CAC 2025 San Luis

XXIV CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

LIBRO DE TRABAJOS CIENTÍFICOS

neu NUEVA EDITORIAL UNIVERSITARIA

29 al 31 de octubre de 2025
San Luis, Argentina

INTEQUI
Universidad Nacional de San Luis
CONICET
Grupo de Catálisis e Ingeniería de Procesos
SACat SOCIEDAD ARGENTINA DE CATALISIS

XXIV Congreso Argentino de Catálisis : libro de trabajos científicos / Bibiana Patricia Barbero... [et al.]; Compilación de Bibiana Patricia Barbero; Mariana Noelia Barroso; María Laura Rodríguez. - 1a ed. - San Luis : Nueva Editorial Universitaria - U.N.S.L., 2025.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-987-733-471-5

1. Catálisis. I. Barbero, Bibiana Patricia II. Barbero, Bibiana Patricia, comp. III. Barroso, Mariana Noelia, comp. IV. Rodríguez, María Laura, comp.
CDD 612.015

Universidad Nacional de San Luis
Rector: Dr. Raúl Andrés Gil
Vicerrectora: Mgtr. María Claudia M. Brusasca

Nueva Editorial Universitaria
Avda. Ejército de los Andes 950
Tel. (+54) 0266-4424027 Int. 5197 / 5110
www.unslneu@gmail.com
E mail: neu@unsl.edu.ar

Secretaría de Imagen y Comunicación Institucional
Téc. Ramiro Gabriel Rezzano Klement

Coordinador General de la NEU
Esp. Mariano Daniel Pérez

Dpto. de Diseño:
Tec. Enrique Silvage

COMPILADORAS
Bibiana Patricia Barbero, Mariana Noelia Barroso y María Laura Rodríguez

DIAGRAMACIÓN
María Laura Rodríguez y Agustín Galetti

DISEÑO TAPA
María de los Ángeles Lista Marin

ISBN 978-987-733-471-5
Queda hecho el depósito que marca la ley 11.723
© 2025 Nueva Editorial Universitaria
Avda. Ejército de los Andes 950 - 5700 San Luis

RED DE EDITORIALES DE UNIVERSIDADES NACIONALES

NUEVA EDITORIAL UNIVERSITARIA

Universidad Nacional de San Luis

PREFACIO

El XXIV Congreso Argentino de Catálisis se celebró del 9 y el 31 de octubre de 2025 en el Centro Cultural de la Universidad Nacional de San Luis. La organización estuvo a cargo del Grupo de Catálisis e Ingeniería de Procesos del Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI) junto a la Sociedad Argentina de Catálisis (SACat).

Este libro reúne los 154 trabajos científicos presentados durante el congreso, los cuales se encuadran en las distintas áreas temáticas que abarca la disciplina: Aspectos fundamentales en catálisis (17,5%); Reacciones, reactores y procesos catalíticos (9,8%); Catálisis para la producción de combustibles y energía (21,4%); Catálisis para la obtención de productos químicos específicos (22,7%) y Catálisis para la preservación del medioambiente (28,6%).

Además, el evento contó con la presentación de conferencias plenarias por parte de prestigiosos científicos de la comunidad catalítica argentina: Dr. Adrián L. Bonivardi (INTEC, UNL-CONICET), Dra. Laura E. Briand (CINDECA, UNLP-CONICET) y Dr. Juan Manuel Zamaro (INCAPE, UNL-CONICET). También expusieron los premiados por la SACat en reconocimiento a la trayectoria en catálisis y procesos catalíticos: Ing. Laura M. Cornaglia (INCAPE, UNL-CONICET) y Dr. Luis E. Cadús (INTEQUI, UNSL-CONICET), y la mejor tesis doctoral en catálisis en el bienio 2023-2024: Dr. Federico A. Piovano (INCAPE, UNL-CONICET).

Para debatir sobre temas de sumo interés actual, se realizó una mesa redonda en torno a los desafíos y oportunidades que plantean los combustibles del futuro. Para esto, se contó con las disertaciones de la Dra. María A. Jaworski (YPF Tecnología, Y-TEC), el Dr. Marcelo E. Domine (ITQ, UPV-CSIC), el Dr. Nicolás M. Bertero (INCAPE, UNL-CONICET) y el Dr. Eduardo López (PLAPIQUI, UNS-CONICET).

Durante los días previos al congreso, el 27 y 28 de octubre, se desarrolló la Escuela Argentina de Catálisis (EAC 2025). En esta ocasión, tanto tesistas doctorales como jóvenes investigadores tuvieron la oportunidad de capacitarse sobre “Técnicas de caracterización de catalizadores: Principios básicos de DRX, XPS, SBET Y SEM”. Las clases teórico-prácticas estuvieron a cargo de expertos en dichas técnicas: el Dr. Jorge González (INTEQUI-UNSL), el Dr. Octavio Furlong (INFAP-UNSL), el Dr. Karim Sapag (INFAP-UNSL) y el Biol. Esteban Crespo (FQBYF-UNSL). Esta actividad fue protocolizada como curso de posgrado por la Universidad Nacional de San Luis.

Es importante mencionar que este congreso fue realizado gracias al financiamiento de la Fundación Williams y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), sumado al valioso apoyo de la Universidad Nacional de San Luis, la Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias, la Universidad de La Punta, y el aporte del sector privado. Asimismo, se debe destacar el enorme esfuerzo de toda la comunidad catalítica que, junto a los comités organizador y científico, participó con gran dedicación y compromiso para lograr el éxito de este XXIV Congreso Argentino de Catálisis.

Dra. Bibiana Barbero
Presidenta del Comité Científico

AUSPICIO Y APOYO ECONÓMICO

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente:

Dr. Cadús, Luis

Secretaria:

Dra. Morales, María Roxana

Tesorero:

Dr. Belzunce, Pablo

Vocales:

Dra. Agüero, Fabiola
Dra. Duran, Flavia
Dra. Rodriguez, María Laura
Dra. Villagrán Olivares, Alejandra
Dr. Rinaudo, Matías
Dr. Galetti, Agustín
Dr. Larrégola, Sebastián
Lic. Lista Marin, María
Ing. Mufari, Abigail
Ing. Orozco, María José
Lic. Romero, Leticia
Lic. Ramírez, Rocío
Lic. Tagua, Belén
Lic. Escudero, Dahiana
Dra. Amaya, Gabriela
Lic. Fixman, Esther
Qco. Velásquez, Cristian
Qco. Lavarra, Francisco

COMITÉ CIENTÍFICO

Presidenta:

Dra. Barbero, Bibiana

Vicepresidentas:

Dra. Barroso, Mariana Noelia

Dra. Rodríguez, María Laura

Vocales:

Dra. Acosta, Delicia
Dra. Farfán Torres, Elsa Mónica
Dra. Dieuzeide, María Laura
Dr. Mariño, Fernando Javier
Dra. Briand, Laura Estefanía
Dr. Pompeo, Francisco
Dra. Lick, Ileana Daniela
Dr. Mariani, Néstor Javier
Dr. Rengifo Herrera, Julián Andrés
Dr. Santori, Gerardo Fabián
Dra. Casuscelli, Sandra Graciela
Dra. Eimer, Griselda Alejandra
Dra. Crivello, Mónica Elsie
Dra. Elías, Verónica
Dra. Saux, Clara
Dr. Múnera Agudelo, John Fernando
Dr. Banús, Ezequiel David
Dr. Bertero, Nicolás Maximiliano
Dra. Bocanegra, Sonia Alejandra
Dra. Boix, Alicia Viviana
Dr. Bortolozzi, Juan Pablo
Dr. Dalla Costa, Bruno Oscar
Dra. Díez, Verónica Karina
Dr. Meyer, Camilo Ignacio
Dra. Milt, Viviana Guadalupe
Dr. Zamaro, Juan Manuel
Dr. Collins, Sebastián Enrique
Dra. Calaza, Florencia Carolina
Dra. Pedernera, Marisa Noemí
Dr. López, Eduardo
Dra. Tonetto, Gabriela Marta
Dra. Adrover, María Esperanza
Dra. Álvarez, Mariana
Dra. Di luca, Carla
Dra. Okulik, Nora Beatriz

CONFERENCIAS PLENARIAS

Dr. Adrián Lionel Bonivardi

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

"De los Espectros al Mecanismo: Decodificando la Catálisis sobre Óxidos mediante IR y DFT"

Dra. Laura Estefanía Briand

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA)

"Valorización quimio-enzimática de residuos de origen urbano e industrial"

Dr. Juan Manuel Zamaro

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" (INCAPE)

"Preparación de películas catalíticas: criterios de planificación y fundamentos experimentales"

CONFERENCIAS PREMIOS SACat

Ing. Laura María Cornaglia

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" (INCAPE)

"Estrategias y catálisis para la producción de energía con bajas emisiones de carbono"

Dr. Luis Eduardo Cadús

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI)

"Dinámica y estados transitorios en la generación de los sitios activos en múltiples reacciones heterogéneas catalizadas"

Dr. Federico Andrés Piovano

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" (INCAPE)

"Valorización de derivados biomásicos de salvado de trigo con catalizadores basados en circonia nanoporosa"

MESA REDONDA

¿Qué desafíos y oportunidades plantean los combustibles del futuro?

Dra. María A. Jaworski

YPF TECNOLOGÍA (Y-TEC), YPF-CONICET

"El rol del SAF de origen biológico y sintético en la descarbonizacion del sector aéreo. Perspectivas y desafíos a futuro"

Dr. Marcelo E. Domine

Instituto de Tecnología Química (ITQ, UPV – CSIC)

"Nuevas estrategias y procesos catalíticos en desarrollo en Europa para la producción de combustibles renovables"

Dr. Nicolás M. Bertero

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET

"Avances, desafíos y perspectivas en la producción catalítica de biocombustibles valéricos"

Dr. Eduardo López

Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), UNS – CONICET

"Intensificación de procesos en la producción de combustibles renovables: reactores multifuncionales y plantas modulares"

ÁREAS TEMÁTICAS

A. Aspectos fundamentales en catálisis

- Diseño racional de materiales catalíticos: sólidos nano/micro/meso porosos, materiales híbridos, nanopartículas, complejos organometálicos, etc.
- Innovación en la preparación de catalizadores: nuevos métodos de preparación, nuevos métodos de activación, etc.
- Avances en las técnicas de caracterización de materiales catalíticos: métodos in-situ, espectroscopías operando, etc.
- Preparación y caracterización de catalizadores estructurados.
- Catálisis computacional.
- Desactivación y regeneración de catalizadores.

B. Reacciones, reactores y procesos catalíticos

- Cinética catalítica.
- Mecanismos de reacción.
- Diseño y simulación de reactores catalíticos.
- Intensificación de procesos catalíticos.
- Desarrollo de procesos catalíticos sustentables.
- Tecnología de las biotransformaciones.

C. Catálisis para la producción de combustibles y energía

- Producción, almacenamiento y utilización de hidrógeno.
- Obtención de biocombustibles.
- Conversión de biomasa.
- Procesos GTL.
- Catálisis en refinerías y biorefinerías.
- Conversión de la energía. Procesos Power to X: e-metanol, e-metano, e-ammonia, e-fuels.

D. Catálisis para la obtención de productos químicos específicos

- Catálisis para química fina.
- Catálisis ácido-base.
- Catálisis por metales.
- Catálisis enzimática.
- Catálisis para la síntesis de polímeros u otros materiales.

E. Catálisis para la preservación del medioambiente

- Tratamientos del aire: eliminación de CO, SO_x, NO_x, COVs, partículas, microorganismos, etc.
- Tratamientos del agua: eliminación de compuestos orgánicos, nitratos, metales pesados, microorganismos, etc.
- Conversión de CO_2: activación y valorización.
- Conversión y valorización catalítica de residuos.

ÍNDICE DE TRABAJOS

ID	TITULO TRABAJO | AUTORES
27-D	Oxidación de alcohol bencílico sobre catalizadores basados en Au soportado. Efecto de la naturaleza del soporte y la carga de Au Zelin, J., Luggren, P. J., Duarte, H. A., Sad, M. E., Díez, V. K.
28-D	Optimización de catalizadores Sn/Al_2O_3 para la valorización de triosas derivadas de biomasa en medio acuoso Romero, S. Z., Luggren, P. J., Díez, V. K.
29-D	Síntesis catalítica de 3,4-dihidropirimidinonas a través de la reacción multicomponentes one-pot de Biginelli García Fontana, J., Díez, V. K., Ferretti, C. A.
31-D	Síntesis de lactato de etilo en medio orgánico utilizando CALB inmovilizada en soporte magnético Nicolás, P., Lassalle, V. L., Ferreira, M. L.
33-A	SBA 15 sulfónica con propiedades anfifílicas: estudio del efecto de la hidrofobicidad en la esterificación del glicerol con ácidos grasos Tonutti, L. G., Maquirriain, M. A., Pisarello, M. L., Querini, C. A., Dalla Costa, B. O.
34-D	Acetalización de furfural utilizando catalizadores a base de carbón ácido Chiosso, M. E., Francisco, E. J., Casella, M. L., Alejandre, J. G., Merlo, A. B.
35-D	Evaluación de biocarbones ácidos como catalizadores en la esterificación de glicerol crudo Perez, F. M., Gatti, M. N., Saux, C., Renzini, M. S., Pompeo, F.
36-D	Oxidación de glicerol en fase líquida utilizando catalizadores homogéneos de heteropolitungstatos complejos (PW9M) Sánchez, P. A., Faroppa, M. L., Caggiano, C. G., Musci, J. J., Egusquiza, M. G., Muñoz, M., Casella, M. L.
37-B	Dispersión axial en lechos fijos promovida por el perfil radial de velocidad y la interacción del soluto con el relleno Luzi, C. D., Martínez, O. M., Barreto, G. F.
38-C	Producción autotérmica de H_2 por CLR: efecto de las condiciones de reacción empleando $NiWO_4$ López van der Horst, J. L., Pompeo, F.
39-D	Hidrólisis enzimática de aceite usado en cocción Mateos, P. S., Ponzinibbio, A., Briand, L. E.
40-D	Valorización de glicerol a alcohol alílico sobre catalizadores metálicos soportados vía reacción de desoxideshidratación Castellanos, N. S., Luggren, P. J., Díez, V. K.
41-B	Hidrogenólisis de glicerol a bio-propanol: Modelo cinético para un catalizador de Ni/C modificado con $Al(H_2PO_3)_3$ Gatti, M. N., Perez, F. M., Santori, G. F., Pompeo, F.
43-C	Síntesis de materiales carbonosos a partir de polianilina para electrocatalizadores anódicos en DEFC Azcoaga Chort, M. F. A., Rodríguez, V. I., Veizaga, N. S.
44-E	Estudio termogravimétrico de la co-pirólisis de cáñamo industrial y residuos plásticos Permuy Vidal, M., Colman Lerner, J., Sambeth, J. E.
45-E	Remoción de colorantes en un efluente textil simulado utilizando hematin soportado en quitosano-nanomagnetita como catalizador Rial, J. B., Ferreira, M. L.
46-E	Impresión 3D para la fabricación de catalizadores estructurados basados en arcilla y su aplicación en la combustión de hollín Courtalón, N. L., Milt, V. G., Miró, E. E., Banús, E. D., Bortolozzi, J. P.
47-A	Proceso FCC: Zeolitas HY micro-mesoporosas para la maximización de LCO Maestre, E., Pujro, R., García, J. R., Falco, M., Sedran, U.
48-D	Sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos para la síntesis de plastificantes biorrenovables Acuña, Y. M., Legnoverde, M. S., Padró, C. L., Okulik, N. B.
49-E	Desarrollo de un catalizador efectivo para la remoción de glifosato a partir de cáscara de maní Ortiz Marín, A. D., Peraza García, E., Leal Marchena, C., Saux, C.
50-C	Modelado basado en datos de la reacción de metanación de CO_2 en reactores de lecho fijo Ilincheta, E., Moreno, M. S., Blanco, A. M., López, E.
51-C	Síntesis de sílices mesoporosas bifuncionales para la obtención de ésteres valéricos a partir de γ-valerolactona. Nicollier, R., Mendow, G., Sánchez, B.

52-E	Degradación de Amoxicilina por el uso de esferas de Quitosano-Almidón-Magnetita y Quitosano-Almidón-Magnetita-Cu Cuevas, R. J., Ferreira, M. L.
54-E	Obtención de carbones activados a partir de cáscara de semilla de girasol como materiales bifuncionales para la adsorción y fotodegradación de fenol Castaño Rodriguez, V. A., Alvear Daza, J. J., Celzard, A., Fierro, V., Pizzio, L. R., Rengifo-Herrera, J. A.
55-C	Estudio del $LaNiO_3$ como catalizador anódico para celdas SOFC alimentadas con biogás Volpe Giangiordano, M. F., Toscani, L. M., Pompeo, F.
56-A	Preparación de un nanocatalizador biobasado: síntesis nanopartículas de plata sobre nanocristales de celulosa Carballo, Y., Zabala, G. V., Serradell, M. A., Peruzzo, P. J., Bolla P.
57-E	Oxidación catalítica de propeno en catalizadores basados en Cu-$ZnAl_2O_4$ modificados con metales nobles. Ocsachoque, M. A., Leguizamón Aparicio, M. S., Casella, M. L., Lick, I. D.
58-E	Licores de pirólisis catalítica de Polietileno de alta densidad. Potenciales aplicaciones en la industria petroquímica Piqueras, M., Permuy Vidal, M., Rodriguez Garrido, G., Volpe, M., Sambeth, J.
60-E	Heteroestructuras de Au-ZnO y su uso en remediación ambiental Melia, L., Ventre, J., Candreva, A., Juncal, L., Prieto, E., Gallegos, M. V., Ibañez F. J., Damonte, L.
61-B	Oxidación selectiva de glicerol a ácidos carboxílicos mediante catalizadores de Au y Pd soportados en CeO_2 Bianchi, G.S., Meyer, C.I., Duarte, H.A., Regenhardt, S.A.
62-B	Reformado de etanol con captura simultánea de CO_2, sobre materiales híbridos de Ni-Mg-Al, modificados con CaO Avendaño, R., Navarrón, M. P., González, M., Lloreda Jurado, P. J. L., Tejeda, R., Amadeo, N., Sepúlveda, R., Dieuzeide, M. L.
63-D	Catalizadores de óxidos mixtos cuaternarios de Ni-Zn-Mg-Al: impacto de sus propiedades básicas y ácidas en la producción de carbonato de glicerol Argüello, D. S., Heredia, A. C., Bálsamo, N. F., Eimer, G. A., Rodríguez-Castellón, E., Crivello, M. E.
64-C	Producción del biodiésel de segunda generación valerato de butilo sobre Pt/SiO_2-Al_2O_3 a partir de gama-valerolactona, butanol e H_2 Martínez, F. A., Vecchieti, M. J., Segobia, D. J., Bertero, N. M.
65-C	Conversión de gama-valerolactona en el biocombustible valerato de pentilo sobre Pt/SiO_2-Al_2O_3 Martínez, F. A., Vecchieti, M. J., Segobia, D. J., Bertero, N. M.
67-C	Empleo de un catalizador de Co en la transformación de furfural derivado de biomasa a compuestos combustibles en fase líquida Gimenez, J. M., Bertero, N., Ferretti, C., Neyertz, C., Zanuttini, M. S.
68-C	Producción de compuestos de alto peso molecular como precursores para jetfuel Gimenez, J. M., Tonutti, L., Ferretti, C., Querini, C., Zanuttini, M. S.
69-D	Oxidación aeróbica de ciclohexeno utilizando catalizadores tipo perovskitas ($LaCoO_3$, $LaFeO_3$ y $LaNiO_3$) Cepeda-Gómez, J. Y., Musci, J. J., Rodríguez-Castellón, E., Lick, I. D., Casella, M. L., Spodine, E., Cancino, P.
71-E	Valorización sostenible de baterías de ion-litio agotadas: Catalizadores basados en netales recuperados para el reformado seco de metano Dubois, F., Volpe, M., Pompeo, F., Peluso, M. A., Sambeth, J.
72-E	Exploración de celulasas nativas argentinas para la sacarificación de residuos lignocelulósicos urbanos Sampaolesi, S., Toledo, M. V., Gamba, R., Saparrat, M., Briand, L. E.
73-E	Síntesis de nanopartículas de MnOx mediante el método de spray-precipitación: influencia del solvente y agente precipitante Godoy, M. L., Milt, V. G., Miró, E. E., Banús, E. D.
74-C	Efecto de la porosidad de la zeolita ZSM-11 en la valorización pirolítica de strech film de descarte. Bonetto, L., Rocha, M. V., Renzini, M. S., Saux, C.
75-C	Producción de H_2 mediante la reacción del gas de agua empleando catalizadores Ni/zeolita ZSM-5 obtenidos por incorporación directa Ordoñez Ramos, F., Munera, F. J., Tarditi M. A.
76-D	Zeolitas ZSM-11 modificadas para su aplicación en la valorización de glicerol mediante oxidación catalítica selectiva. Perez Torrez, J. R., Diguilio, E., Renzini, M. S.
77-E	Evaluación de las propiedades de sorbentes basados en Ca y Zr para la captura de CO_2 a alta temperatura Peltzer, D., Arneodo Larochette, P., Gennari, F. C., Cornaglia, L., Múnera, J.
78-A	Estudio de los cambios producidos a nivel molecular de heteropolisales con estructura de Wells Dawson por tratamiento térmico en ambiente controlado Matkovic, S. R., Rodríguez, R. P., Bañares, M. A., Briand, L. E.

79-E	Catalizadores estructurados de Ni/CeZr para Metanación de CO_2: Efecto de la Velocidad espacial Lista, M. A., Agüero, F., Cadús, L., Durán, F.
80-D	Síntesis de aluminosilicatos ácidos a partir de precursores renovables para ser aplicados en la condensación de Knoevenagel Palacios, M., Vaschetto, E. G., Sathicq, A. G., Romanelli, G., Carraro, P. M., Eimer, G. A.
82-E	Efecto del contenido de Fe en nanomateriales biogénicos MCM-41 sintetizados a partir de cáscara de arroz para aplicaciones en fotocatálisis Carraro, P. M., Urzúa Ahumada, J., Poon, P. S., Eimer, G. A., Benzaquén, T. B., Matos, J.
83-A	Influencia de la carga de Mn en el desarrollo de especies oxidantes en fotocatalizadores mesoporosos bimetálicos Viale, F. E., Winkler, E. L., Lima, E. G., Goya Rossetti, G. F., Benzaquén, T. B., Elías, V. R., Eimer, G. A., Ferrero, G. O.
84-C	Metanación de CO_2 empleando catalizadores Ni/Al_2O_3 promovidos por óxidos de tierras raras Amica, G., Fernández Albanesi, L. F. F., Gennari, F. C.
85-E	Degradación de 2-clorofenol bajo radiación visible LED, empleando catalizadores de TiO_2 obtenidos a partir de diferentes rutas de síntesis Ochoa Rodríguez, P., Brunetti, V., Mutal, R., Eimer, G., Elías, V.
86-C	Coproducción de biodiésel de segunda generación y aditivos combustibles sobre catalizadores bifuncionales M/SiO_2-Al_2O_3 Martínez, F. A., Segobia, D. J., Bertero, N. M.
87-B	Diseño de un reactor de placas paralelas para la reacción de Fischer Tropsch de alta temperatura a partir de dióxido de carbono Izurieta, E. M., Pedernera, M. N., López, E.
88-C	Catalizadores basados en óxido de cerio para la valorización de furfural y 5-Hidroximetil furfural obtenidos del orujo de manzana Piqueras, C. M., Volpe, M. A.
89-B	Diseño y modelado de un reactor de membrana con gas de arrastre para la producción de hidrógeno puro a partir de amoníaco Corchete, M., Izurieta, E. M., Adrover, M. E.
90-E	Diseño y evaluación de un catalizador $Cu\text{-}ZnO/Al_2O_3$ para la valorización de CO_2 a metanol Naranjo, J., Cañete, B., Tonetto, G., Pedernera, M.
92-A	Catalizadores de óxido de cobalto soportado en circonia mediante la técnica de Deposición de Capa Atómica (ALD) Brussino, P., Fontanini, M. M., Miró, E. E., Milt, V. G., Bortolozzi, J. P.
93-D	Conversión de fructosa a ácido levulínico utilizando carbón activado derivado de cáscara de arroz Azcoaga Chort, M. F., Pestana Cartaya, G. L. M., Grau, J. M., Rodríguez, V. I., Veizaga, N. S.
94-E	Fotodegradación de tetraciclina mediante fibras de dióxido de titanio electrohiladas en un microrreactor Benzaquén, T. B., Carraro, P. M., Eusebi, A. L., Martín, M. V., Fuentes-García, J. A., Goya, G. F., Eimer, G. A., Satuf, M. L.
95-D	Síntesis de MOF UiO-66 asistida por microondas: Efecto del tiempo y la agitación Savarino, E., Bálsamo, N., Mendoza, S., Crivello, M., Heredia, M. A.
96-A	Síntesis de catalizadores FDU-12 funcionalizados con grupos ácidos para su uso en diferentes reacciones de Biorefinería Vergara, L., Mendow, G., Decolatti, H., Sánchez, B.
97-D	Síntesis biogénica de nanopartículas de plata: actividad catalítica en la hidrogenación quimioselectiva de nitroarenos Huggias, S., Bolla, P. A., Serradell, M. A., Casella, M. L.
98-A	Hidrólisis de bis(2-hidroxietil)tereftalato e inmovilización simultánea de lipasa B de Candida antárctica. Llerena Suster, C. R. L., Gallegos, M. V., Collins, S. E., Briand, L. E.
99-C	Deshidrogenación directa no-oxidativa de n-decano sobre catalizadores de Pt, PtIn y PtGe soportados en nanotubos de carbono Ramos Montero, G., Ballarini, A., de Miguel, S., Bocanegra, S., Zgolicz, P.
101-E	Catalizadores heterogéneos innovadores basados en Zn para la reacción de despolimerización de PET Fernandez, M. B., Zanuttini, M. S., Gross, M. S., Zgolicz, P. D., Ballarini, A. D., Bocanegra, S. A.
102-E	Catalizadores preparados por deposición de Fe o Mn mediante plasma de arco deslizante sobre fibras biomórficas de Zr aplicados a la eliminación de contaminantes del aire Leonardi, S. A., Rodriguez, M., Gaigneaux, E. M., Miró, E. E., Milt V. G.
103-C	Exsolución de níquel desde estructuras tipo fluorita dopadas: Desarrollo de catalizadores estables para el reformado con vapor de etanol Correa Muriel, D., Osorio Vargas, P., Lick, I. D., Casella, M.

104-E	Recuperación de zinc de pilas agotadas: Desarrollo de compuestos con actividad antimicrobiana y fotoactiva para la eliminación de microorganismos López, G., Peluso, M. A., Belloti, N.
105-E	Óxidos mesoporosos de Fe, Fe/Ni y Fe/Co para la degradación de 2-clorofenol Fornasin, E. G., Cuello, N. I., Ochoa Rodríguez, P. A., Oliva, M. I., Eimer, G. A., Elías, V. R.
106-B	Reformado catalítico de etanol con captura simultánea de CO_2 para la producción de H_2: Estudio de las condiciones operativas Alvarez, F., Avendaño, R., Amadeo, N., Dieuzeide, M. L.
107-C	Pirólisis catalítica de granos de destilería (DDGS) mediante zeolita ZSM-11 impregnada con metales de transición Bianco, G., Ortenzi, G., Saux, C., Leal Marchena, C.
108-C	Impacto de la temperatura de reacción sobre distribuciones de productos y calidad de la gasolina en el craqueo catalítico FCC de gasoils de vacío de crudos de origen no convencional Dietta, L. E., García, J. R., Falco, M., Sedran, U.
109-C	Revalorización sostenible de salvado de trigo para la obtención de compuestos plataformas Retamar, L. E., Piovano, F., Boix, A. V., Aspromonte, S. G.
110-C	Reformado combinado de metano sobre catalizadores de Ni soportados sobre CeO_2 y CeO_2 modificada con Zr y La Guerra, A., Escalante, Y., Keim, G., Mariño, F., Dieuzeide, M. L.
111-C	Conversión de biomasa lignocelulósica de residuos de Setaria itálica (moha) usando pirólisis y pirólisis catalítica Villalba Rodriguez, Y. J., Buitrago, J. L., Musci, J. J., Ocsachoque, M. A., Mendez, L. J., Lick, I. D., Casella, M. L.
112-E	Esterificación de ácido Cítrico sobre SO_4-Zr/SBA-15: Producción de bioplastificante Aguzín, F., Martínez, M. L., Beltramone, A., Padró, C., Okulik, N.
113-A	Evolución del crecimiento de películas de nano-óxidos obtenidas a temperatura ambiente sobre sustratos de aleación Cu-Zn-Ni Franco Murcia, M. A., Ulla, M. A., Zamaro, J. M.
114-A	MOF-808 modificado con $La(CH_3COO)_3$: aplicación de una estrategia de ingeniería de defectos y evaluación de su efecto sobre la capacidad de captura de CO_2 Ortega Moreno, G. A., Díaz Amado, L., García Sánchez, J. T., Lozano, L. A., Baldovino-Medrano, V. G., Zamaro, J. M.
115-C	Compositos Carbono@CuBDC obtenidos mediante síntesis asistida por microondas con potencial aplicación en capacitores electroquímicos Rodríguez, S. L., Fernández, J. L., Zamaro, J. M.
116-C	Producción de H_2 mediante reformado de etanol con vapor acoplado a la captura de CO_2 (SE-ESR) Jaramillo Baquero, M., Dieuzeide, M. L., Múnera, J., Cornaglia, L.
117-E	Seguimiento en tiempo real de la carbonatación de Li_3BO_3 mediante difracción de rayos X Orozco, M. J., Grasso, M. L., Sánchez, P. A., Cova, F., Rodriguez, M. L., Blanco M. V., Gennari F. C.
118-C	Evaluación de catalizadores de Ni altamente dispersos para la producción de H_2: Estudio de la reacción del reformado de etanol mediante DRIFT in-situ Jaramillo Baquero, M., Múnera, J., Cornaglia, L.
119-C	Valorización de residuos de Cannabis sativa L. via procesos termoquímicos: caracterización de tar derivado de pirólisis Saires, P., Bertero, M., Sedran, U.
120-D	Obtención de 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) mediante pirólisis de residuos de manzana Guiñazú, O. N., Bustamante, J., Poncio, C. E., Moyano, L. E.
121-A	Efecto de la deposición de CeO_2 por ALD en catalizadores mesoporosos de Ni para el reformado seco de metano Ramirez,R. B., García Blanco, A. A., Barroso, M. N.
122-D	Obtención de ácidos láctico y glicólico a partir de azúcares usando ZnO-BaO sobre circonia hidratada mesoporosa Piovano, F. A., Aspromonte, S. G., Boix, A. V.
123-A	Influencia del tamaño de partícula Ni en catalizadores soportados en sílice sobre la selectividad en la hidrogenación de furfural Deferrari, N., Meyer, C., Zelin, J.
124-E	Desarrollo de sorbentes de Ca para la captura de CO_2 a alta temperatura a partir de escorias siderúrgicas Peltzer, D., Costa, J. I., Cornaglia, L., Múnera, J.
125-D	Influencia de la acidez de Bronsted y Lewis en arcillas modificadas con aluminio y vanadio en la oxidación del alcohol bencílico Sabre, E. V., Cortés Corberán, V., Casuscelli, S. G., Cánepa. A. L.

126-C	Deslignificación de aserrín de eucalipto y producción de ácido levulínico Campagna, P. D., Dagnino, P., Tourn, S., Falco, M., Bertero, M.
127-C	Estudio de la C-O hidrogenólisis de Eritritol empleando un reactor trifásico continuo y catalizadores bimetálicos soportados Virgilio, E. M., Padró, C. L., Sad, M. E.
128-A	Obtención de acetil-ZSM-5 a partir de reacciones de transferencia de grupos acetilos por métodos computacionales Medina Alarcón, R. A., Corregidor, P. F.
129-A	Síntesis de zeolitas MFI modificadas con Ti para su aplicación en reacciones de valorización de biomasa Chorvat, L. N., Pereira, E., Sad, M. E., Martins, L., Padró, C.
130-D	Síntesis de flavonoides con actividad antioxidante utilizando óxidos mixtos como catalizadores Fassola, E. G., Cánepa, A. L., Modesti, M. R., Alvarez, D. M. E., Mendieta, S. N.
131-D	Síntesis de butadieno a partir de etanol con catalizadores de Cu/MgO/SiO_2: efecto del Intercambio Iónico en medio amoniacal como método de síntesis Cantero Verni, C., Miranda, J. F., Bonini, N. A., Cuesta, P.
132-A	Materiales compuestos TiO_2@PCN preparados por impregnación con urea y su actividad en reacciones fotocatalíticas reductivas Manrique Holguín, M., Irvicelli, K., Donadelli, A., Rengifo, J. A., Pizzio, L. R.
133-E	Oxidación de Naranja II en medio acuoso catalizada por Cu/Nb_2O_5 Costilla, I. O., Ferreira, M. L., Tonetto, G. M.
134-A	Materiales de Cu/MgO/SiO_2 obtenidos por intercambio iónico: Efecto del contenido de Mg en su comportamiento catalítico frente a bioetanol Cantero Verni, C., Miranda, J. F., Villagra, F., Hernandez, C., Bonini, N., Cuesta, P.
135-A	Desarrollo de espumas cerámicas como catalizadores estructurados para proceso Fenton heterogéneo aplicado a la degradación del herbicida 2,4-D. Tagua, D. B., González, J. A., Barbero, B. P.
136-B	Modelado y simulación de una columna adiabática de lecho fijo para la absorción reactiva de CO_2 utilizando Li_4SiO_4 Orozco, M. J., Gennari, F. C., Rodríguez, M. L.
137-B	Formación de formiato de metilo bajo condiciones de carbonilación oxidativa de metanol sobre delafosita de Cu^+ y Ga^{3+} Dalotto, F., Fornero, E. L., Lustemberg, P. G., Bosco, M. V., Ganduglia-Pirovano, M. V., Bonivardi, A. L.
138-F	Estudio de γ-Al_2O_3 comerciales para la producción de bioetileno por deshidratación catalítica de etanol en fase gaseosa Licona, W., Tejeda, R., Dieuzeide, M. L., Mariño, F.
139-D	Inmovilización de proteasas del látex de Araujia sericifera: la importancia de los espaciadores. Sánchez, D. A., Ferreira, M. L.
140-E	Óxidos mixtos de Fe-Co-Mg-Zn aplicados al tratamiento de efluentes de la industria olivícola: sistema foto-Fenton heterogéneo Santos, K., Labuckas, D., Crivello, M., Mendoza, S., Mendieta, S., Alvarez, E.
141-E	Estudio de catalizadores estructurados Cu/caolín obtenidos por impresión 3D en la degradación de Naranja II en presencia de H_2O_2 Costilla, I. O., Tonetto, G. M., López, E.
142-D	Obtención de 1,3-butadieno por deshidratación en fase gaseosa de 1,4-butanodiol Vallejo Orrego, A., Sad, M. E., Padró, C.
143-A	Caracterización textural y redox de catalizadores basados en cobre soportados sobre CeO_2 nanoestructurada Rodríguez Bonet, S., Fornero, E., Bonivardi, A. L., Calaza, F. C.
144-D	Síntesis de levulinato de etilo catalizada por un líquido iónico ácido soportado sobre gel de sílice Bayona Solano, J. E., Sánchez, D. A., Mendez, L. J., Lick, I. D., Tonetto, G. M., Casella, L. M.
145-D	Mejora de la estabilidad de biocatalizadores derivados del látex de Araujia sericifera Bayona Solano, J. E., Tonetto, G. M., Sánchez, D. A.
146-E	Desarrollo de catalizadores de calcio y cobalto a partir de cáscara de huevo empleados en reacciones de oxidación Deharbe, M. M., Gómez, L., Serra, R., Boix, A.
147-A	Síntesis y caracterización de catalizadores micromesoporosos basados en zeolita beta Aramayo, T. J., Cuesta, P. M., Corregidor, P. F.
148-D	Hidrogenación selectiva de benzonitrilo a imina secundaria sobre catalizadores de Ni soportados en sílice: efecto del método de preparación Agüero, M., Segobia, D., Bertero, N., Trasarti, A.

149-D	Obtención de iminas por hidrogenación de benzonitrilo seguida de aminación de alcoholes sobre Co/SiO_2 en proceso one-pot: influencia de las condiciones operativas Agüero, M., Segobia, D., Bertero, N., Trasarti, A.
151-A	Hidrogenación de aldehídos insaturados sobre centros de Cu^+/Cu^0 altamente dispersos Miranda, J. F., Cuesta, P. M., Wierna, V., Gonzo, E. E., Bonini, N. A.
152-B	Reformado de etanol, y sus subproductos, con vapor de agua sobre Ni/CeO_2: Impacto sobre la estabilidad catalítica Fornero, E. L., Barbagelata, I., Vecchietti, J., Bonivardi, A. L.
153-E	Captura eficiente de CO_2 mediante absorción reactiva con sólidos: Integración energética y estrategias de compresión en aplicaciones postcombustión Belzunce, P. S., Francesconi, J., Gennari, F. C., Rodríguez, M. L.
154-A	Síntesis de catalizadores de alúmina soportados en espumas de circonia para la conversión de almidón-glucosa en un reactor discontinuo agitado Mizger, J. A., Retamar, L. E., Tiscornia, I. S., Aspromonte, S. G.
155-E	Heteroestructuras porosas de arcilla (PCH) como soporte catalítico en procesos Fenton para eliminar contaminantes emergentes Méndez, N., De León, A.
156-A	Valorización de cáscara de huevo mediante molienda de alta energía. Síntesis de soportes catalíticos basados en polimorfos de $CaCO_3$ Rinaudo, M. G., Collins, S. E., Cadús, L. E., Morales, M. R.
157-D	Desempeño de catalizadores basados en HPA soportado para su empleo en reacciones de esterificación Petrovich, A., Bedogni, G., Martínez, M. L., Padró, C., Okulik, N.
158-C	Influencia de las propiedades morfológicas, texturales y estructurales sobre la mejora en la conductividad eléctrica de un composite NiO-CGO nanocristalino mesoporoso sintetizado en nuestro laboratorio con respecto al disponible en el mercado Dominguez, R., Montenegro Hernández, A., Napolitano, F., Chanquía, C.
159-E	Modelado de la desorción de CO_2 desde absorbentes a base de litio según el modelo de núcleo decreciente Linares, K. M., Orozco, M. J., Rodríguez, M. L.
160-D	Diseño de catalizadores monometálicos de Ru para la hidrogenación selectiva de benceno Delconte, S., Busto, M., Badano, J. M.
161-D	Hidrogenación estereoselectiva de alquinos para la obtención de Z-alquenos. Efecto del soporte en catalizadores Pd/Al_2O_3 Agudelo Jimenez, I., Cordoba, M., Betti, C., Badano, J., Romanelli, G., Lederhos, C.
163-E	Reducción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO_2 soportado sobre partículas de magnetita recubiertas con óxidos $SiO_2 – TiO_2$ Montañez, J. P., Altamirano, N. A., Farfán Torres, E. M.
165-B	Modelado y simulación de un reactor de membrana para la síntesis de amoniaco Díaz Mendivil, J. F., Adrover, M. E., Giunta, P. D.
166-B	CO-PROX en un milireactor fabricado por impresión 3D: diseño del reactor y prueba de concepto Oddi, J., Izurieta, E., López, E.
167-B	Transformación de etanol sobre la superficie de níquel soportado en nanocubos de ceria Vecchietti, J., Dayer, V., Fornero, E. L., Bonivardi, A. L.
168-E	Remoción de tetraciclina mediante la utilización de H_2O_2/Nb_2O_5 Nievas, M. A., Springer, V. H., Tonetto, G. M.
169-A	Nanofacetado de CeO_2 para la síntesis directa de dimetilcarbonato a partir de CO_2 y metanol Soares Costa, M., Collins, S. E., Vecchietti, J., Bonivardi, A. L.
170-D	Esterificación del ácido 2-furoico con etanol Acevedo, M. D., Aguzín, F., Martínez, M. L., Padró, C. L., Okulik, N. B.
171-E	Catalizadores inversos $CeOx/Cu@Cu_2O$: síntesis, caracterización y desempeño catalítico para la hidrogenación directa de CO_2 a metanol Piña Marcos, S., Fornero, E., Giombi, J. L., Ferri, D., Bonivardi, A., Collins, S. E.
172-C	Desarrollo de catalizadores estructurados basados en níquel y silicio recuperado de residuos agroindustriales empleados en reacciones de utilización de CO_2 López Vargas, C., Cornaglia, L., Faroldi, B.
173-A	Estudio QTAIM del efecto de la modificación con azufre de la superficie beta-Mo_2C (0 0 1) en la HDS de tiofeno Velásquez, M., Del Toro, R. S., Rodríguez, J., Coll, D. S.
174-E	Síntesis de silicato de litio con diferentes contenidos de Li_2SiO_3 y su desempeño en la captura de CO_2 a altas temperaturas Imbachi Gamba, C., Cornaglia, L., Faroldi, B.

175-E	Fabricación de pellets de silicato de litio para su uso en la captura de CO_2 en bajas concentraciones Imbachi Gamba, C., Faroldi, B., Cornaglia, L.
176-C	Síntesis de olefinas livianas a partir de ABE e IBE (acetona o isopropanol-butanol-etanol) sobre óxidos mixtos Zn-Zr. Fonseca Benítez, C. A., Luggren, P. J.
177-C	Influencia de la incorporación de Ce en carbonos mesoporosos ordenados en la obtención de 2,5-dimetilfurfural Fraire, M. V., Cabral Boquet, L., Ledesma, B. C. S., Beltramone, A.
178-E	Catalizadores nanoestructurados de Pd/CeO_2/MgO para la hidrogenación directa de CO_2 a metanol Cabello, A. P., Fornero, E., Calvino, J., Collins, S.
180-E	Aprovechamiento del CO_2 para la producción de metanol e hidrocarburos mediante la reacción de hidrogenación Toncón Leal, C., Villarroel Rocha, J., Romero Castro, L., Montiel-Centeno, K., Barrera, D., Munera, J., Sapag, K.
181-A	Nuevo método de síntesis verde del MOF MIL-88B(Fe) y exploración de la actividad catalítica en la reacción Fenton Escudero, N. D., Bernini, M. C., Barbero, B. P.
182-A	Películas de CeO_2 nanoestructuradas para monolitos metálicos: Síntesis hidrotermal in situ y estudio redox por XPS Villagran Olivares, A. C., Nazzarro, M., Furlong, O., Barroso, M. N.
183-E	Evaluación de materiales carbonosos derivados de neumáticos para la degradación del colorante Azul 21 mediante carbocatálisis Ardila, A. N., Ruiz Zapata, L. A., Ortiz Quiceno, M., Arriola Villaseñor, E., Galindo Acosta, V. M.
184-D	Uso de baterías ion – litio gastadas para la preparación de catalizadores soportados a base de cobalto Bedoya Betancur, S., Arriola Villaseñor, E., Ardila, A. N., Ocampo-Carmona, L. M.
185-C	Valorización del grafito y del cátodo de baterías de ion-litio: efecto de las impurezas sobre la estabilidad de materiales tipo grafeno y su actividad catalítica Arriola Villaseñor, E., Betancur, S. A., Ardila, A. N., Arango Arias, M., Ocampo-Carmona, L. M.
186-E	Estabilización en superficie de TiO_2-II mediante Molienda Mecánica de Alta Energía: Mejora en la actividad catalítica de fotoreducción de CO_2 Mufari, A., Capelupi, T., Saleta, M., Zelaya, E., Furlong, O., Zanoni Boldrin, V., Cadús, L., Ferreira de Brito, J., Larrégola S. A.
188-D	Impacto de la funcionalización de MWCNTs en la interacción Cu–soporte y su efecto en la hidrogenólisis de glicerol. Morales Giurato, J. S., Rinaudo, M. G., Parreño Romero, M., Domine, M. E., Morales, M. R.
189-C	Catalizadores bimetálicos Fe-Ni soportados en carbón para la descomposición de etanol y síntesis de nanomateriales Galetti, A. E., Fixman, E., Villagran-Olivares, A. C., Barroso, M. N.
198-E	Estudio cinético de la reducción de isómeros de nitrofenol utilizando Ag/g-C_3N_4 como catalizador Sosa, B. M., Ferretti, C. A., Vaillard, S. E.
202-C	Bi-reformado de metano sobre catalizadores de cobalto soportados en CeO_2 y óxidos de Ce modificados con Zr y La Escalante, Y., Múnera, J., Keim, G., Mariño, F., Tarditi, A. M., Dieuzeide, M. L.
204-E	Estudio de las condiciones de la reacción tipo foto-Fenton mediada por cromo para la degradación de ácido gálico Del Pópolo Grzona, M., Orden, A. A., Leite Lima, K. V., Ferreira De Jesus, J. H., Leporati, J. L., Pupo Nogueira, R. F., Barbero, B. P.
205-C	Perovskitas como precursores de catalizadores de ni usados en la metanación de CO_2 Pedrozo Alfonso, J. C., Duran, F., Cadús, L. E., Agüero, F. N.
209-A	Influencia de la molienda previa en las propiedades texturales y superficiales de biocarbones obtenidos a partir de bagazo cervecero Rinaudo, M. G., Flores Mangoni, A., Martínez, M. L., Morales, M. R.
213-B	Efecto del tratamiento con agua sobre la actividad catalítica de nanopartículas de Pt soportadas sobre Al-SBA-15 en la oxidación preferencial de CO López, E., Giunta, P. D., Tonetto, G., Adrover, M. E.

ÍNDICE DE AUTORES

	AUTOR	ID TRABAJOS
A	Acuña, Y. M.	48-D
	Adrover, M. E.	89-B, 165-B, 213-B
	Agüero, F.	79-E, 205-C
	Agüero, M.	148-D, 149-D
	Agudelo Jimenez, I.	161-D
	Aguzín, F.	112-E, 170-D
	Acevedo, M. D.	170-D
	Albanesi, L. F. F.	84-C
	Alvarez, D. M. E.	130-D, 140-E
	Alvarez, F.	106-B
	Alvear Daza, J. J.	54-E
	Amadeo, N.	62-B, 106-B
	Amica, G.	84-C
	Ardila, A. N.	183-E, 184-D, 185-C
	Argüello, D. S.	63-D
	Arneodo Larochette, P.	77-E
	Arriola Villaseñor, E.	183-E, 184-D, 185-C
	Aspromonte, S. G.	109-C, 122-D, 154-A
	Avendaño, R.	62-B,106-B
	Azcoaga Chort, M. F.	43-C, 93-D
B	Badano, J.	160-D, 161-D
	Ballarini, A.	99-C, 101-E
	Bálsamo, N.	63-D, 95-D
	Bañares, M. A.	78-A
	Banús, E. D.	46-E, 73-E
	Barbagelata, I.	152-B
	Barbero, B. P.	135-A, 181-A, 204-E
	Barreto, G. F.	37-B
	Barroso, M. N.	121-A, 182-A, 189-C
	Bayona Solano, J. E.	144-D, 145-D
	Bedogni, G.	157-D
	Beltramone, A.	112-E, 177-C
	Benzaquén, T. B.	82-E, 83-A, 94-E
	Bertero, M.	119-C, 126-C
	Bertero, N. M.	64-C, 65-C, 67-C, 86-C, 148-D, 149-D
	Betti, C.	161-D
	Bianchi, G.S.	61-B
	Bianco, G.	107-C
	Blanco, A. M.	50-C
	Blanco, M. V.	117-E
	Bocanegra, S.	99-C, 101-E

	Boix, A.	109-C, 122-D, 146-E
	Bolla, P. A.	56-A, 97-D
	Bonetto, L.	74-C
	Bonini, N. A.	131-D, 134-A, 151-A
	Bonivardi, A.	137-B, 143-A, 152-B, 167-B, 169-A, 171-E
	Bosco, M. V.	137-B
	Briand, L. E.	39-D, 72-E, 78-A, 98-A
	Brunetti, V.	85-E
	Brussino, P.	92-A
	Buitrago, J. L.	111-C
	Busto, M.	160-D
	Bustamante, J.	120-D
C	Cabello, A. P.	178-E
	Cabral Boquet, L.	177-C
	Cadús, L.	79-E, 156-A, 186-E, 205-C
	Calaza, F. C.	143-A
	Calvino, J.	178-E
	Campagna, P. D.	126-C
	Cánepa, A. L.	125-D, 130-D
	Cantero Verni, C.	131-D, 134-A
	Capelupi, T.	186-E
	Carballo, Y.	56-A
	Carraro, P. M.	80-D, 82-E, 94-E
	Castaño Rodriguez, V. A.	54-E
	Casella, M.	34-D, 36-D, 57-E, 69-D, 97-D, 103-C, 111-C, 144-D
	Casuscelli, S. G.	125-D
	Cepeda-Gómez, J. Y.	69-D
	Chanquía, C.	158-C
	Chiosso, M. E.	34-D
	Chorvat, L. N.	129-A
	Collins, S. E.	98-A, 156-A, 169-A, 171-E, 178-E
	Corchete, M.	89-B
	Cornaglia L.	77-E, 116-C, 118-C, 124-E, 172-C, 174-E, 175-E
	Correa Muriel, D.	103-C
	Corregidor, P. F.	128-A, 147-A
	Cortés Corberán, V.	125-D
	Costa, J. I.	124-E
	Costilla, I. O.	133-E, 141-E
	Courtalón, N. L.	46-E
	Crivello, M.	63-D, 95-D, 140-E
	Cuesta, P.	131-D, 134-A, 147-A, 151-A
	Cuello, N. I.	105-E
D	Dagnino, P.	126-C
	Dalla Costa, B. O.	33-A

	Dayer, V.	167-B
	Deferrari, N.	123-A
	Deharbe, M. M.	146-E
	De León, A.	155-E
	Delconte, S.	160-D
	Del Pópolo Grzona, M.	204-E
	Del Toro, R. S.	173-A
	Díaz Amado, L.	114-A
	Díaz Mendivil, J. F.	165-B
	Dieuzeide, M. L.	62-B, 106-B, 110-C, 116-C, 138-F, 202-C
	Díez, V. K.	27-D, 28-D, 29-D, 40-D
	Diguilio, E.	76-D
	Dominguez, R.	158-C
	Donadelli, A.	132-A
	Duarte, H. A.	27-D, 61-B
	Dubois, F.	71-E
	Durán, F.	79-E, 205-C
E	Eimer, G.	63-D, 80-D, 82-E, 83-A, 85-E, 93-D, 105-E
	Elías, V.	83-A, 85-E, 105-E
	Escalante, Y.	110-C, 202-C
	Escudero, N. D.	181-A
F	Falco, M.	47-A, 108-C, 126-C
	Farfán Torres, E. M.	163-E
	Faroppa, M. L.	36-D
	Faroldi, B.	172-C, 174-E, 175-E
	Fassola, E. G.	130-D
	Ferreira, M. L.	31-D, 45-E, 52-E, 133-E, 139-D
	Ferreira de Brito, J.	186-E
	Ferreira De Jesus, J. H.	204-E
	Ferretti, C.	198-E
	Ferri, D.	171-E
	Fierro, V.	54-E
	Fixman, E.	189-C
	Fonseca Benítez, C. A.	176-C
	Fornero, E.	137-B, 143-A, 152-B, 167-B, 171-E, 178-E
	Fornasin, E. G.	105-E
	Fraire, M. V.	177-C
	Francesconi, J.	153-E
	Franco Murcia, M. A.	113-A
	Furlong, O.	182-A, 186-E
G	Gaigneaux, E. M.	102-E
	Galetti, A. E.	189-C
	Gallegos, M. V.	60-E, 98-A

	Gamba, R.	72-E
	García, J. R.	47-A, 108-C
	García Blanco, A. A.	121-A
	García Fontana, J.	29-D
	García Sánchez, J. T.	114-A
	Gatti, M. N.	35-D, 41-B
	Gennari, F.	77-E, 84-C, 117-E, 136-B, 153-E
	Gimenez, J. M.	67-C, 68-C
	Giombi, J. L.	171-E
	Giunta, P. D.	165-B, 213-B
	Godoy, M. L.	73-E
	Gonzo, E. E.	151-A
	González, J. A.	135-A
	González, M.	62-B
	Grau, J. M.	93-D
	Gross, M. S.	101-E
	Guerra, A.	110-C
	Guiñazú, O. N.	120-D
H	Heredia, A.	63-D, 95-D
	Hernandez, C.	134-A
	Huggias, S.	97-D
I	Ilincheta, E.	50-C
	Imbachi Gamba, C.	174-E, 175-E
	Irvicelli, K.	132-A
	Izurieta, E.	87-B, 89-B, 166-B
J	Jaramillo Baquero, M.	116-C, 118-C
	Juncal, L.	60-E
K	Keim, G.	110-C, 202-C
L	Labuckas, D.	140-E
	Lassalle, V. L.	31-D
	Leal Marchena, C.	49-E, 107-C
	Lederhos, C.	161-D
	Ledesma, B. C. S.	177-C
	Legnoverde, M. S.	48-D
	Leguizamón Aparicio, M. S.	57-E
	Leonardi, S. A.	102-E
	Lick, I. D.	57-E, 69-D, 103-C, 111-C, 144-D
	Licona, W.	138-F
	Lima, E. G.	83-A
	Linares, K. M.	159-E
	Lista, M. A.	79-E

	Llerena Suster, C. R. L.	98-A
	López, E.	50-C, 87-B, 141-E, 166-B, 213-B
	López, G.	104-E
	López van der Horst, J.	38-C
	López Vargas, C.	172-C
	Luggren, P. J.	27-D, 28-D, 40-D, 176-C
	Lustemberg, P. G.	137-B
	Luzi, C. D.	37-B
M	Manrique, M.	132-A
	Maquirriain, M. A.	33-A
	Mariño, F.	110-C, 138-F, 202-C
	Martínez, F. A.	64-C, 65-C, 86-C
	Martínez, M. L.	112-E, 157-D, 170-D, 209-A
	Martínez, O. M.	37-B
	Martins, L.	129-A
	Mateos, P. S.	39-D
	Matkovic, S. R.	78-A
	Méndez, N.	155-E
	Mendieta, S.	130-D, 140-E
	Mendow, G.	51-C, 96-A
	Mendoza, S.	95-D, 140-E
	Meyer, C.	61-B, 123-A
	Milt, V. G.	46-E, 73-E, 92-A, 102-E
	Miranda, J. F.	131-D, 134-A, 151-A
	Miró, E. E.	46-E, 73-E, 92-A, 102-E
	Mizger, J. A.	154-A
	Modesti, M. R.	130-D
	Montañez, J. P.	163-E
	Montenegro Hernández, A.	158-C
	Morales, M. R.	156-A, 188-D, 209-A
	Morales Giurato, J. S.	209-A
	Moyano, L. E.	120-D
	Mufari, A.	186-E
	Múnera, J.	77-E, 116-C, 118-C, 124-E, 202-C
	Musci, J. J.	36-D, 69-D, 111-C
	Mutal, R.	85-E
N	Napolitano, F.	158-C
	Naranjo, J.	90-E
	Nazzarro, M.	182-A
	Neyertz, C.	67-C
	Nicollier, R.	51-C
	Nicolás, P.	31-D
	Nievas, M. A.	168-E

O

Ocsachoque, M. A. 57-E, 111-C
Ochoa Rodríguez, P. 85-E, 105-E
Okulik, N. 48-D, 112-E, 157-D, 170-D
Ordoñez Ramos, F. 75-C
Orozco, M. J. 117-E, 136-B, 159-E
Ortega Moreno, G. A. 114-A
Ortenzi, G. 107-C
Osorio Vargas, P. 103-C
Ortiz Marín, A. D. 49-E
Ortiz Quiceno, M. 183-E

P

Padró, C. 48-D, 112-E, 127-E, 129-A, 142-D, 157-D, 170-D
Palacios, M. 80-D
Pedernera, M. N. 87-B, 90-E
Pedrozo Alfonso, J. C. 205-C
Peltzer, D. 77-E, 124-E
Peluso, M. A. 71-E, 104-E
Perez, F. M. 35-D, 41-B
Perez Torrez, J. R. 76-D
Permuy Vidal, M. 44-E, 58-E
Petrovich, A. 157-D
Piña Marcos, S. 171-E
Piovano, F. 109-C, 122-D
Piqueras, M. 58-E, 88-C
Pisarello, M. L. 33-A
Pompeo, F. 35-D, 38-C, 41-B, 55-C, 71-E
Poncio, C. E. 120-D
Ponzinibbio, A. 39-D
Pujro, R. 47-A

Q

Querini, C. 33-A, 68-C

R

Ramirez, R. B. 121-A
Ramos Montero, G. 99-C
Regenhardt, S. A. 61-B
Rengifo Herrera, J. A. 54-E, 132-A
Renzini, M. S. 35-D, 74-C, 76-D
Retamar, L. E. 109-C, 154-A
Rial, J. B. 45-E
Rinaudo, M. G. 156-A, 188-D, 209-A
Rodríguez, J. 173-A
Rodríguez, M. 102-E
Rodríguez, M. L. 117-E, 136-B, 153-E, 159-E
Rodríguez, S. L. 115-C
Rodríguez, V. I. 43-C, 93-D
Rodríguez Bonet, S. 143-A

	Rodríguez-Castellón, E.	63-D, 69-D
	Rodriguez Garrido, G.	58-E
	Romanelli, G.	80-D, 161-D
	Romero, S. Z.	28-D
	Romero Castro, L.	180-E
	Rocha, M. V.	74-C
S	Sabre, E. V.	125-D
	Sad, M. E.	27-D, 127-E, 129-A, 142-D
	Saires, P.	119-C
	Sambeth, J.	44-E, 58-E, 71-E
	Sampaolesi, S.	72-E
	Sánchez, B.	51-C, 96-A
	Sánchez, D. A.	139-D, 144-D, 145-D
	Sánchez, P. A.	36-D, 117-E
	Santori, G. F.	41-B
	Santos, K.	140-E
	Saparrat, M.	72-E
	Sathicq, A. G.	80-D
	Saux, C.	35-D, 49-E, 74-C, 107-C
	Savarino, E.	95-D
	Sedran, U.	47-A, 108-C, 119-C
	Segobia, D.	64-C, 65-C, 86-C, 148-D, 149-D
	Serra, R.	146-E
	Serradell, M. A.	56-A, 97-D
	Soares Costa, M.	169-A
	Sosa, B. M.	198-E
	Spodine, E.	69-D
	Springer, V. H.	168-E
T	Tagua, D. B.	135-A
	Tarditi, A. M.	75-C, 202-C
	Tejeda, R.	62-B, 138-F
	Tonetto, G.	90-E, 133-E, 141-E, 144-D, 145-D, 168-E, 213-B
	Tonutti, L.	33-A, 68-C
	Toscani, L. M.	55-C
	Tourn, S.	126-C
	Trasarti, A.	148-D, 149-D
U	Ulla, M. A.	113-A
V	Vallejo, A.	142-D
	Vaschetto, E. G.	80-D
	Vecchietti, J.	64-C, 65-C, 152-B, 167-B, 169-A
	Veizaga, N. S.	43-C, 93-D
	Ventre, J.	60-E

	Vergara, L.	96-A
	Viale, F. E.	83-A
	Villagra, F.	134-A
	Villagran Olivares, A. C.	182-A, 189-C
	Villalba Rodriguez, Y. J.	111-C
	Virgilio, E. M.	127-E
	Volpe, M.	58-E, 71-E, 88-C
	Volpe Giangiordano, M. F.	55-C
W	Wierna, V.	151-A
	Winkler, E. L.	83-A
Z	Zabala, G. V.	56-A
	Zamaro, J. M.	113-A, 114-A, 115-C
	Zanoni Boldrin, V.	186-E
	Zanuttini, M. S.	67-C, 68-C, 101-E
	Zelin, J.	27-D, 123-A
	Zgolicz, P.	99-C, 101-E

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Conferencia

De los Espectros al Mecanismo: Decodificando la Catálisis sobre Óxidos mediante IR y DFT

Adrián Lionel Bonivardi

INTEC, CONICET-UNL

Para diseñar racionalmente catalizadores basados en óxidos con un desempeño optimizado, es fundamental conocer profundamente los mecanismos de reacción. Este conocimiento puede lograrse eficazmente integrando la espectroscopia infrarroja (IR) in situ y operando con cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT), un enfoque que decodifica el comportamiento catalítico a partir de las huellas espectroscópicas.

Aplicada a procesos industrialmente relevantes, esta metodología combinada IR+DFT ha permitido descubrir detalles mecánicos críticos: (i) especies formiato identificadas como intermediarios clave en la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO_2 en catalizadores de Pd-Ga y en la reacción de desplazamiento del gas de agua en materiales basados en ceria; (ii) el dopado de ceria con Ga ha demostrado que promueve la formación de hidruros, mejorando la actividad para la hidrogenación selectiva de acetileno; (iii) las distintas configuraciones de etoxi y sus transformaciones sobre las caras de nanocubos y nanooctaedros de CeO_2 han mostrado que influyen de manera crítica en la selectividad durante el reformado de etanol con vapor, con tendencias similares observadas para los catalizadores basados en ceria-galia y Co; y (iv) las especies dicarbonilo geminales en $Cu^{\delta+}$ ($0 < \delta < 1$) fueron identificadas como la configuración activa responsable de la superior actividad para la oxidación de CO sobre delafosita de $CuGaO_2$ reducida en comparación con su forma oxidada.

Estos hallazgos resaltan la solidez del marco IR+DFT para dilucidar mecanismos de reacción racionales, traduciendo la información espectroscópica en una representación precisa de la función catalítica.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Conferencia

Valorización quimio-enzimática de residuos de origen urbano e industrial

Laura E. Brian

CINDECA, CONICET-UNLP

El fuerte crecimiento de las agroindustrias, así como la expansión urbana asociada al desarrollo económico, aparejan la generación de una gran cantidad de residuos que pueden clasificarse en i) residuos industriales, resultantes de procesos de fabricación, transformación, uso, limpieza y mantenimiento de industrias; y ii) residuos urbanos, generados en los domicilios particulares, comercios y vía pública. Dentro de ambas categorías, los residuos orgánicos son plausibles de ser recuperados, reutilizados y valorizados. Particularmente, aquellos desechos compuestos por biomasas celulósicas, lignocelulósicas y amiláceas, y el aceite vegetal usado en cocción son de interés para la biorrefinería, concepto que incorpora a los procesos fisicoquímicos y bioquímicos integrados que logran la conversión de biomasa en bioproductos. En este contexto, se aborda el desarrollo de metodologías para el tratamiento químico y enzimático de varias corrientes de desechos y la recuperación de moléculas plataforma con potencial reinserción en el ciclo productivo y de comercialización. Adicionalmente, el tratamiento enzimático del monómero de tereftalato de polietileno PET (componente principal de los recipientes plásticos) resulta en un soporte viable para la inmovilización de lipasas dando lugar a un biocatalizador que se inserta en los procesos de hidrólisis de residuos y en la esterificación de las sustancias recuperadas.

Finalmente se presentan los estudios tendientes a la obtención de cócteles enzimáticos con actividad celulolítica a partir de cultivos de hongos nativos aislados de la selva misionera argentina con potencial en la sacarificación de biomasa.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Conferencia

Preparación de películas catalíticas: criterios de planificación y fundamentos experimentales

Juan Manuel Zamaro

INCAPE, CONICET-UNL

Un catalizador sólido es el componente esencial de un proceso de catálisis heterogénea, dado que determina el camino hacia el producto deseado. Por ello, simultáneamente a la evolución de la catálisis lo fue haciendo la ciencia de preparación de catalizadores, la cual está atravesada por diversas disciplinas como química, ciencia de materiales, ingeniería y fisicoquímica, entre otras. Una herramienta más a la que se puede recurrir para el desarrollo de catalizadores sólidos, es su configuración en forma de película, lo cual puede otorgarle nuevas cualidades. Por ejemplo, permite su aplicabilidad en procesos, facilita su recupero del sistema de reacción, incrementa la eficiencia y/o estabilidad en reacción, modifica sus propiedades respecto a los análogos en polvo o permite integrar el catalizador en dispositivos que intensifiquen el proceso. No obstante, la obtención de películas catalíticas presenta grandes desafíos, fundamentalmente en lo que respecta a la manipulación de variables preparativas, propias de cada método, con lo cual se pueden controlar parcialmente sus características tales como microestructura y composición final. Por otro lado, para la caracterización de las propiedades por lo general se requiere de variantes o adecuaciones de las técnicas de caracterización convencionales. El manejo criterioso de procedimientos de preparación de películas, permite obtener en dicho formato cualquier tipo de catalizador sólido convencional, pero requiere de la compresión y manipulación racional de variables preparativas.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Conferencia

Estrategias y catálisis para la producción de energía con bajas emisiones de carbono

Laura Cornaglia

INCAPE, UNL-CONICET

Actualmente, los combustibles fósiles suministran más del 85% de la energía empleada en el mundo, siendo una de las principales causas del aumento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera. El objetivo general de las líneas de investigación fue la producción limpia de energía, abordando el estudio de la producción de un combustible limpio como es el hidrógeno acoplada con la captura y utilización de dióxido de carbono.

Para cumplir con este objetivo se presentarán diferentes estrategias: i) Producción de hidrógeno acoplada a la separación de H_2 en reactores de membrana ii) Utilización de CO_2 acoplada a la captura de CO_2 y iii) Captura de CO_2 acoplada a reacciones productoras de hidrógeno. Además, se plantea el aprovechamiento de residuos o subproductos de la industria regional para el desarrollo de materiales con mayor valor agregado para diferentes aplicaciones.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Conferencia

Dinámica y estados transitorios en la generación de los sitios activos en múltiples reacciones heterogéneas catalizadas

Luis E. Cadús

INTEQUI, CONICET-UNSL

En la conferencia se traza una línea de investigaciones durante 40 años de trayectoria atravesadas por los conceptos fundamentales del estudio de la dinámica de la arquitectura superficial de los catalizadores, la importancia de los estados transitorios en condiciones de reacción y de las interacciones centro catalítico soporte. De esta manera se abordaron los considerados problemas planteados por la catálisis heterogénea, resumidos en:

Requerimientos de los catalizadores

- Sensibilidad estructural de las reacciones
- Estabilidad-desactivación: cambios en el estado sólido y/o sinterizado
- Calidad de contacto entre los centros activos y el soporte en centros metálicos o su entorno en centros de óxidos
- Calidad de los contactos entre metales u óxidos metálicos en sistemas bimetálicos
- Definición del tamaño de los centros catalíticos

Frente a estas preguntas el desafío científico a lo largo de toda la trayectoria se ha centrado en:

- Conocer la arquitectura de la superficie de los catalizadores con un énfasis especial en los factores que la definen y estabilizan
- Intentar diseñar catalizadores con una arquitectura estable y de acuerdo a los requerimientos de las moléculas reaccionantes:
    - Catalizadores creados in situ
    - Catalizadores masivos (bulk): Sinergia o centros invisibles?
    - Catalizadores masivos de óxidos: papel de los estados inestables o transientes en ambiente de reacción (LUMO-HOMO entre estados oxidados y reducidos)
    - Catalizadores soportados: control de la arquitectura y estructura por medio de control de la superficie del soporte y su relación con la carga/no carga del catión impregnado
    - Catalizadores masivos de óxidos: juego de los dominios de corto alcance
    - Control de la estructura de los soportes-catalizadores por medio de mecano síntesis
    - Catalizadores masivos: Diseño de la arquitectura superficial por control de la exsolución de cationes en atmósferas controladas

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Conferencia

Valorización de derivados biomásicos de salvado de trigo con catalizadores basados en circonia nanoporosa

Federico Andrés Piovano

INCAPE, CONICET-UNL

En las últimas décadas, la biomasa lignocelulósica se ha convertido en una de las materias primas más atractivas para sustituir a los yacimientos fósiles en la producción de combustibles y plataformas químicas valiosas. Su aprovechamiento forma parte de las nuevas políticas de muchos países desarrollados y emergentes para diversificar la matriz energética y desarrollar una bioeconomía circular que acompañe al incremento de la población mundial.

Durante el transcurso de esta Tesis Doctoral se sintetizaron catalizadores heterogéneos multifuncionales y se aplicaron a la conversión hidrotérmica de azúcares derivados de lignocelulosa. El objetivo se enfocó en la producción de ácidos láctico y glicólico. Estos hidroxiácidos tienen innovadoras aplicaciones en la industria cosmética y farmacéutica, así como en la manufactura de biosolventes y plásticos biodegradables, como el PLGA.

Inicialmente, se desarrolló un método de síntesis sol-gel simple y eficiente de materiales nanoporosos basados en circonia hidratada, con elevada área superficial. Los catalizadores sintetizados fueron más selectivos hacia la producción de ácido láctico que el resto de los catalizadores comerciales estudiados. Se utilizaron herramientas estadísticas y un algoritmo basado en la metodología de superficie de respuesta (RSM) para optimizar las condiciones de operación. Más adelante, se estudió el efecto sinérgico de diferentes óxidos metálicos básicos sobre la superficie de la circonia para controlar la fuerza ácida y mitigar un reconocido obstáculo en el campo de la transformación catalítica de biomasa: la desactivación por deposición de huminas.

Los mejores sistemas catalíticos fueron empleados en la conversión de fuentes de biomasa reales. Se planteó la puesta en valor del salvado de trigo debido a que es un subproducto agropecuario muy abundante en nuestra región y solo una pequeña parte tiene aplicaciones en suplementos dietéticos y alimentación animal. Se estudiaron pretratamientos físico-químicos sencillos, seguidos del fraccionamiento mecánico y la

aplicación de un sistema catalítico diferencial para cada fracción obtenida, lo que permitió maximizar los rendimientos másicos hacia ácidos láctico y glicólico.

A raíz de los resultados prometedores obtenidos durante la Tesis Doctoral, en nuestro grupo se continúa investigando este proceso incorporando nuevas líneas de trabajo: i) el fraccionamiento hidrotermal y oxidativo del salvado de trigo; ii) el estudio de líquidos iónicos como solventes de las fracciones celulósicas; iii) el uso de espumas cerámicas soportadas para mejorar la recuperación del catalizador; y iv) la síntesis de catalizadores más eficientes basados en ZnO-ZrO_2 mesoestructurada, tanto en forma de polvos como de films delgados.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Oxidación de alcohol bencílico sobre catalizadores basados en Au soportado. Efecto de la naturaleza del soporte y la carga de Au.

Juan Zelin, Pablo J. Luggren, Hernán A. Duarte, María E. Sad, Verónica K. Díez*

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE (UNL- CONICET), Ruta Nacional N° 168 Paraje "El Pozo", (3000), Santa Fe, Argentina. E-mail: verodiez@fiq.unl.edu.ar.

Palabras Claves: Síntesis de benzaldehído, alcohol bencílico, catalizadores soportados basados en Au, reacción de oxidación

Resumen

Se investigó la síntesis selectiva de benzaldehído a partir de alcohol bencílico utilizando catalizadores de Au soportados sobre γ-Al_2O_3, TiO_2, ZnO y O_2 como oxidante. La γ-Al_2O_3 comercial se modificó con especies de oro depositadas mediante el método de deposición-precipitación para producir una serie de sólidos *x*Au/Al_2O_3 (*x* = 0,2-0,9 % en peso de Au). Los catalizadores se caracterizaron mediante fisisorción de N_2, XRD, ICP, XPS, HRTEM, EDS y TPD de CO_2 y NH_3.

El rendimiento catalítico de los sólidos basados en Au soportados sobre diferentes óxidos dependió de sus propiedades ácido-base. El catalizador con el mayor número de sitios ácidos y una alta contribución de sitios ácidos con fuerza débil y moderada (0.8Au/Al_2O_3) resultó ser el más eficaz de los catalizadores comerciales durante la síntesis de benzaldehído.

También se investigó el efecto del contenido de Au del catalizador. Los valores iniciales de la velocidad de reacción aumentan con el incremento de x, mientras que el *turnover frequency* (*TOF*) alcanza un máximo con el uso de 0.4Au/Al_2O_3 (2206.5 h^{-1} a 373 K).

Abstract

Selective synthesis of benzaldehyde from benzyl alcohol was investigated using Au-based catalysts supported on γ-Al_2O_3, TiO_2, ZnO and O_2 as oxidant. Commercial γ-Al_2O_3 was modified with gold species deposited by deposition-precipitation method to produce a series of *x*Au/Al_2O_3 solids (*x* = 0.2-0.9 wt.% Au). Catalysts were characterized using N_2 physisorption, ICP, XPS, HRTEM, EDS, and CO_2 and NH_3 TPD.

Catalytic performance of Au-based solids supported on different oxides depended on its acid-base properties. Thus, the catalyst possessing the highest acid site number and a high contribution of acid sites with weak and moderate strength (0.8Au/Al_2O_3) resulted the most effective of commercial catalysts during benzaldehyde synthesis.

The effect of catalyst Au content was also investigated. Initial reaction rate values increase with increasing *x* while the turnover frequency (TOF) passes through a maximum when 0.4Au/Al_2O_3 was used (2206.5 h^{-1} at 373 K).

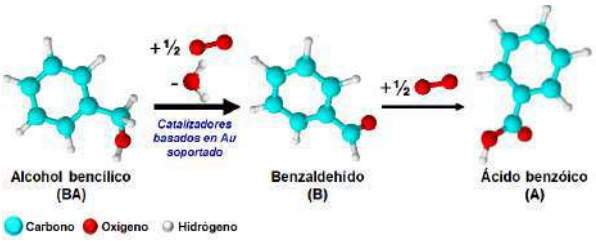
Introducción

Los métodos convencionales para oxidar alcoholes a aldehídos, como aquellos que emplean agentes oxidantes (permanganato, cromato o hipoclorito), resultan peligrosos y energéticamente costosos. La oxidación del alcohol bencílico (BA) a benzaldehído (B) es una reacción fundamental en química orgánica debido a su importancia industrial y en laboratorios, para la producción de numerosos productos químicos, sabores y fragancias valiosos.

El benzaldehído se utiliza en la industria de las fragancias por su aroma a almendras, así como en las industrias farmacéutica, alimentaria y agroquímica, pero los métodos de producción convencionales presentan desafíos ambientales y tecnológicos. En consecuencia, se han dedicado considerables esfuerzos de investigación al desarrollo de enfoques alternativos para abordar las deficiencias de las técnicas de oxidación tradicionales.

Los metales de transición como Cu y Ag, se han utilizado en estas reacciones debido a su capacidad para activar el oxígeno molecular y facilitar los procesos de transferencia de electrones. Sin embargo, la actividad catalítica del oro en este contexto se ha convertido en un área de exploración notable y fructífera, lo que ha llevado a nuevas investigaciones sobre sus propiedades. Del mismo modo, la influencia del soporte en los catalizadores de Au para las reacciones de oxidación de alcoholes es un factor crítico que determina su rendimiento catalítico debido a que influye en el tamaño y dispersión de las nanopartículas de oro. Opciones como óxidos metálicos (TiO_2, CeO_2), materiales de carbono (carbón activado, nanotubos de carbono) y zeolitas, se han explorado para optimizar estas características.

En un estudio previo [11], informamos sobre la síntesis de B a partir de BA utilizando catalizadores $Zn/MnCO_3$, con un rendimiento máximo del 70 % para una carga de 15.4% de Zn después de 6 h de reacción. Se atribuyó este resultado a una sinergia entre Zn y Mn. En este trabajo, continuamos investigando la síntesis de B por oxidación de BA, centrándonos en la aplicación de catalizadores basados en metales nobles, como los de Au soportado, y utilizando O_2 como oxidante (Esquema 1).



Esquema 1. Conversión de BA sobre catalizadores basados en Au soportado.

Experimental

Se emplearon los catalizadores comerciales $1.0Au/TiO_2$, $1.0Au/ZnO$ y $0.8Au/Al_2O_3$, provistos por Strem Chemicals Inc. (AUROlite™) para determinar el efecto de la naturaleza del soporte. Los mismos se llamaron 1.0AuTi-c, 1.0AuZn-c y 0.8AuAl-c. Se prepararon catalizadores de Au/Al_2O_3 con diferente contenido metálico usando un método de deposición-precipitación (DP) [2]. Los catalizadores finales se llamaron 0.2AuAl, 0.4AuAl y 0.9AuAl.

El contenido de Au en los sólidos *x*AuAl se determinó por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Las superficies específicas BET (S_g) se midieron por fisisorción de N_2 a 77 K en un sortómetro Micromeritics modelo ASAP 2020. Las propiedades estructurales se analizaron por difracción de rayos X (XRD) en un equipo Shimadzu XD-D1 con un ánodo de Cu con radiación CuKα filtrada con Ni (λ = 1.5405 Å).

El estado de oxidación de los elementos químicos en los sólidos basados en Au y su composición superficial se analizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en un instrumento Specs Multitechnical que opera bajo ultra alto vacío. Las energías de enlace (*BE*) se referenciaron al componente espectral de C1s adventicio con una BE a 284.6 eV. Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) con un equipo JEOL modelo JEM-2100 plus. El análisis de Au, O, Al, Ti y Zn se realizó por espectoscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) en el modo de barrido del instrumento. El número total de sitios ácidos (n_a) se determinó por desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 preadsorbido a 373 K. La temperatura se incrementó a 10 K/min hasta 1073 K. La concentración de NH_3 en el efluente del reactor se analizó en un detector de espectrómetro

de masas (MS) de una unidad QGA de Hiden Analytical. El número total de sitios básicos (n_b) se midió por TPD de CO_2 preadsorbido a 298 K. La temperatura se incrementó a 773 K con una rampa de 10 K/min. El CO_2 desorbido se convirtió en CH_4 y se analizó en un FID.

Los catalizadores basados en Au soportado se evaluaron en la oxidación de BA a B. La reacción se llevó a cabo a 373 K en un reactor de vidrio a presión atmosférica durante 6 h. Se utilizó tolueno como solvente (n^0_{Tol}/n^0_{BA} molar = 48.9) y O_2 como oxidante. Se empleó n-dodecano como estándar externo para cuantificar el BA no reaccionado y los productos, utilizando un GC Shimadzu 2014 con detector FID y una columna capilar Innowax de 30 m.

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores.

Los catalizadores *x*AuAl preparados por DP y los catalizadores comerciales 0.8AuAl-c, 1.0AuTi-c y 1.0AuZn-c se analizaron empleando diversas técnicas para estudiar sus propiedades químicas, texturales, estructurales y ácido-básicas. Los resultados se resumen en la Tabla 1. Las muestras comerciales exhiben baja área superficial (S_g), excepto el catalizador 0.8AuAl. Los sólidos *x*AuAl exhiben valores de S_g inferiores a los del soporte de γ-Al_2O_3 (230 m²/g). Esto se debe probablemente a un bloqueo parcial de los poros por especies de oro durante el método de síntesis. Los valores de S_g para estas muestras, varían entre 182 y 186 m²/g.

La morfología de las muestras se caracterizó por HRTEM utilizando técnicas de campo claro y campo oscuro. Las imágenes obtenidas con campo claro se muestran en la Figura 1*a*, 1*b*, 1*c* para los catalizadores de Au comerciales. Los resultados muestran que, independientemente del soporte empleado, todos los sólidos exhiben nanopartículas de oro pequeñas, esféricas y aisladas. Para estimar el tamaño promedio de partícula de Au (valor *d* en Tabla 1), se midió un número de entre 200 y 350 partículas de Au para cada muestra 0.8AuAl-c, 1.0AuZn-c y 1.0AuTi-c, y se obtuvieron los correspondientes histogramas (no mostrados aquí). Estos sólidos exhiben tamaños de partícula de Au uniformes, con valores de *d* entre 4.0 y 5.0 nm. Además, la muestra 1.0AuTi-c exhibe una distribución de tamaño de partícula muy estrecha mientras que sobre 1.0AuZn-c las nanopartículas de Au están altamente dispersas, presentando una amplia distribución de tamaño de partícula. 0.8AuAl-c presenta partículas de Au con morfología cuasi-esférica y solo el 58% de las mismas son menores de 5 nm (*d* = 5.00 nm).

Sobre imágenes HRTEM de campo oscuro seleccionadas aleatoriamente de las muestras 0.8AuAl-c, 1.0AuZn-c y 1.0AuTi-c se realizó también EDS para determinar la distribución de los diferentes elementos. Los resultados confirmaron que estos sólidos presentan una distribución homogénea de nanopartículas de oro en toda la arquitectura de la muestra; solo en el catalizador 0.8AuAl-c se detectaron algunas áreas enriquecidas en Au, alcanzando contenidos locales de Au del 1.3 % en peso.

La técnica HRTEM también se empleó para analizar el efecto del contenido de Au sobre las propiedades morfológicas y la distribución de tamaño de partícula de Au de los sólidos xAuAl. Los resultados obtenidos se presentan en las Fig. 1*d*, 1*e* y 1*f*. Estos sólidos exhiben nanopartículas de oro pequeñas y aisladas. Además, los resultados revelan que el contenido

Tabla 1. Caracterización química, textural, estructural y ácido base de catalizadores basados en Au.

Catalizador	Contenido de Au, *x*	S_g	Tamaño de partícula de Au, *d* [c]	Propiedades ácido-básicas		Contribución de distintas especies de Au [f]	
				n_a [d]	n_b [e]	Au^0	Au^+
	(% en peso)	(m^2/g)	(nm)	(μmol/g_{cat})	(μmol/g_{cat})	(%)	(%)
1.0AuTi-c	1.00 [a]	44 [a]	4.04	43.4	3.5	86.2	13.8
1.0AuZn-c	1.00 [a]	45 [a]	4.96	56.0	16.0	-	-
0.8AuAl-c	0.80 [a]	200 [a]	4.97	154.6	7.0	88.3	11.7
0.9AuAl	0.90 [b]	184	5.00	-	-	-	-
0.4AuAl	0.40 [b]	182	6.40	-	-	-	-
0.2AuAl	0.23 [b]	186	6.45	-	-	-	-

[a] datos del proveedor, [b] por ICP; [c] por HRTEM; [d] por TPD de NH_3; [e] por TPD de CO_2; [f] por XPS.

de Au no influye significativamente en la forma en que las partículas de Au se aglomeran sobre la alúmina. Los histogramas obtenidos para estos catalizadores muestran distribuciones de tamaño de partícula relativamente estrechas. Los valores promedio de *d* aumentan ligeramente de 5.00 a 6.45 nm a medida que el contenido de Au disminuye de 0.90 a 0.23 % en peso (Tabla 1).

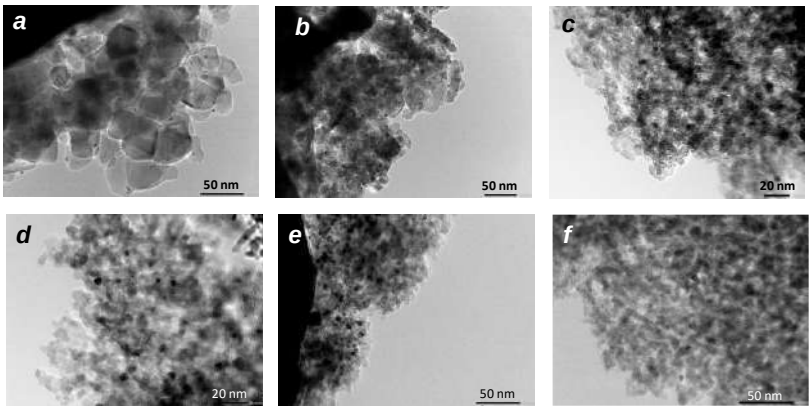


Figura 1. Caracterización por HRTEM para los sólidos 1.0AuTi-c (*a*), 1.0AuZn-c (*b*), 0.8AuAl-c (*c*), 0.9AuAl (*d*), 0.4AuAl (*e*) and 0.2AuAl (*f*).

Se realizaron estudios de XPS para investigar la composición metálica superficial y los estados de oxidación en 1.0AuTi-c, 1.0AuZn-c y 0.8AuAl-c. La Figura 2 muestra los espectros XPS en las posiciones Au4f, Ti2p, Al2p y Zn3p. Los espectros para la muestra 1.0AuTi-c en las posiciones Au4f y Ti2p, respectivamente, se presentan en las Figuras 2*a* y 2*b*. El espectro en el rango de Ti2p exhibe dos picos a 458.6 ($2p_{3/2}$) y 464.3 eV ($2p_{1/2}$), consistente con lo reportado para Ti^{4+} en TiO_2. Por otro lado, el espectro en la posición Au4f reveló dos picos a 83.1 y 86.8 eV correspondientes a $Au4f_{7/2}$ y $Au4f_{5/2}$, respectivamente. Las dos señales de Au4f fueron deconvolucionadas en dos contribuciones y los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Fig. 2*a*. Los máximos aparecen a 83.1 y 86.8 eV para $Au4f_{7/2}$ y $Au4f_{5/2}$, respectivamente y se asignaron a especies de Au^0. El pico centrado en valores de *BE* de 84.7 y 88.4 eV se atribuye a especies de Au^+ superficiales. Se realizaron cálculos de áreas de las señales XPS de las contribuciones de especies Au^0 y Au^+ (Tabla 1). Los resultados obtenidos confirman que los átomos de Au superficiales están mayoritariamente en estado metálico.

El espectro XPS de 0.8AuAl-c (Fig. 2*c*) en el rango de *BE* de 68-90 eV muestra un único pico atribuido a Al2p a 74.1 eV. Además, se presenta un detalle, ampliado en tamaño, de este espectro en el rango *BE* de Au4f (80-92 eV) (inserto en la Fig. 2*c*). Se realizó la deconvolución y el cálculo de áreas de las señales de Au. Estas señales asociadas a especies de oro metálicas y oxidadas confirman que la especie principal de Au en la superficie del sólido es Au^0 con una contribución del 88 % (Tabla 1). Finalmente, el XPS para 1.0AuZn-c (Fig. 2*d*) muestra el espectro típico en la región de *BE* Zn3p-Au4f. En el rango Zn3p exhibe un pico y un hombro a 88.0 y 91.0 eV, que corresponden a señales de $Zn3p_{3/2}$ y $Zn3p_{1/2}$, respectivamente. Estas señales de Zn se superponen a las señales de Au4f (80-92 eV), pero a pesar de este solapamiento, las intensidades de los picos de Au pudieron estimarse mediante el ajuste de picos y valores teóricos fijos para las razones de área de los picos y la

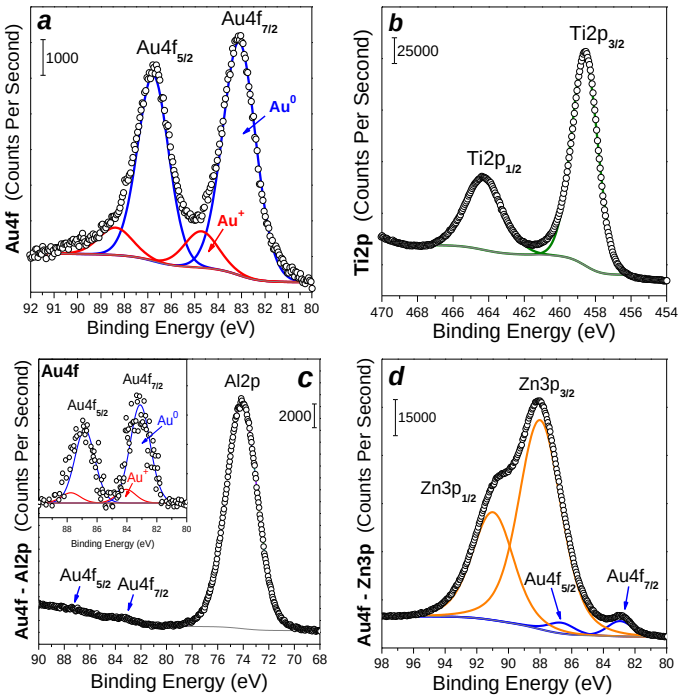


Figura 2. Espectros XPS de (*a*) *BE* de Au4f para 1.0AuTi-c, (*b*) *BE* de Ti2p para 1.0AuTi-c, (*c*) *BE* de Au4f y Al2p para 0.8AuAl-c y (*d*) *BE* de Au4f y Zn3p para 1.0AuZn-c.

separación de picos de ambos dobletes. De hecho, la señal de $Au4f_{7/2}$ aparece como un pequeño hombro de picos de Zn3p alrededor de 83 eV.

Las propiedades ácidas y básicas superficiales de las muestras 0.8AuAl-c, 1.0AuZn-c y 1.0AuTi-c se evaluaron mediante perfiles de TPD de NH_3 y TPD de CO_2. 1.0AuTi-c desorbe CO_2 entre 325-450 K, con un pico a 378 K, indicando la presencia de sitios básicos débiles. 1.0AuZn-c mostró un perfil más amplio de desorción entre 325-575 K. La muestra 0.8AuAl-c exhibió dos picos, el más grande a 367 K, evidenciando la presencia de sitios básicos más fuertes. Los valores de número total de sitios básicos (n_b), determinado por integración de los perfiles de TPD de CO_2, resultaron en general bajos siendo 1.0AuZn-c la que presentó el valor más alto (16 μmol/g_{cat}). En cuanto a los perfiles de TPD de NH_3, 1.0AuTi-c tuvo un único pico a 545 K, mientras que 1.0AuZn-c mostró dos picos a 470 K y 985 K, indicando sitios ácidos débiles y fuertes, respectivamente. El sólido 0.8AuAl-c mostró picos a 495 K y 623 K, correspondientes a sitios ácidos de baja y moderada intensidad. El número total de sitios ácidos (n_a) fue mayor para 0.8AuAl-c (154.6 μmol/g_{cat}).

Conversión de alcohol bencílico a benzaldehído sobre catalizadores basados en Au.

La oxidación del alcohol bencílico (BA) se estudió a presión atmosférica en presencia de oxígeno. En ensayos catalíticos típicos de 6 h a 373 K y utilizándose relaciones n_s/n_{BA} = 48.9 (mol de disolvente/mol inicial de BA) y W/n_{BA} = 155 g_{cat}/mol de BA, en general, las conversiones de BA a t = 6 h resultaron superiores al 73%, siendo el benzaldehído (B) el producto principal. La formación del ácido benzoico por oxidación del B fue baja, obteniéndose un rendimiento máximo de ácido del 5.2 % tras 6 h de reacción.

La evolución temporal de la conversión de BA (X_{BA}) de los sólidos 1.0AuTi-c, 1.0AuZn-c y 0.8AuAl-c se presenta en la Figura 3, en la que también se muestran los resultados obtenidos sobre 0.9AuAl preparado por DP con fines comparativos. El comportamiento catalítico de ambos catalizadores de Au/Al_2O_3 resultó similar, aunque la velocidad inicial de conversión de BA (r^0_{BA}) fue ligeramente superior para el catalizador 0.9AuAl (Tabla 2). Aunque la reacción no está limitada por el equilibrio termodinámico, se observa que la conversión completa de BA se logró dentro de las 6 h de reacción solo para los catalizadores Au/Al_2O_3. Los valores finales de X_{BA} obtenidos sobre 1.0AuTi-c y 1.0AuZn-c fueron 58.7% y 75.9%, respectivamente. En todos los casos, el B y el ácido benzoico fueron los únicos productos y sus rendimientos finales se muestran en la Tabla 2. La selectividad a B (S_B) fue siempre superior al 94%, sugiriendo que, independientemente del soporte utilizado, la reacción es selectiva hacia el producto deseado (B). Los valores de r^0_{BA} obtenidos a partir de las curvas de la Fig. 3 se muestran en la Tabla 2, así como los valores de *turnover frequency* (*TOF*) calculados considerando la cantidad de Au superficialmente expuesto (filas 1-3 y 6). Se observa que tanto la r^0_{BA} como el *TOF* resultaron máximos para 0.9AuAl. Se puede concluir que el soporte influye en la actividad del catalizador y que los mejores resultados obtenidos corresponden al catalizador de Au soportado sobre Al_2O_3 preparado en nuestros laboratorios, siendo el rendimiento máximo hacia el producto de interés del 94.7 %.

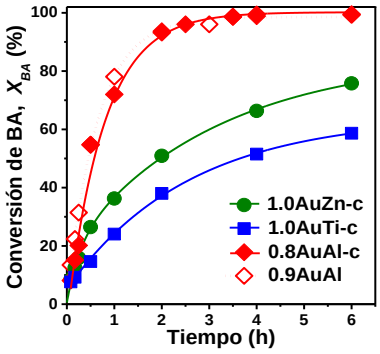


Figura 3. Evolución de X_{BA} (%) con *t* (h) para sólidos de Au soportado sobre óxidos.

Este comportamiento puede explicarse considerando el mecanismo que proponemos para la oxidación del BA, basándonos en los resultados catalíticos y de caracterización obtenidos. En el Esquema 2 se postula un mecanismo de reacción superficial para la conversión de BA sobre catalizadores basados en Au. Los pares de oxígeno-sitios ácidos de Lewis M^{n+}-O^{2-} (M^{n+} = Al^{3+}, Zn^{2+}, Ti^{4+}) interactúan con BA produciendo especies de alcóxidos metálicos con la subsiguiente formación de protones (H^+). Estos alcóxidos metálicos sufren un desplazamiento de hidruro hacia especies Au^+ que según resultados de XPS (Tabla 1) podrían estar presentes en la superficie, y formarían concertadamente intermediarios de hidruro metálico (Au^+—H^-). Luego, debido a un reordenamiento electrónico, se forma el B que desorbe de la superficie del sólido. Finalmente, se produce la reoxidación del hidruro a partir de especies Au^+—H^- con

Tabla 2. Resultados catalíticos durante la oxidación de BA.

Catalizadores	r^0_{BA} (mmol/h g_{cat})	*TOF* inicial (h^{-1})	Resultados a t = 6 h X_{BA} (%)	Y_B (%)	Y_A (%)
1.0AuTi-c	3.4	230.9	58.7	57.6	1.1
1.0AuZn-c	5.4	450.7	75.9	72.9	3.0
0.8AuAl-c	6.8	712.4	99.5	94.3	5.2
0.2AuAl	4.5	2129.2	73.3	69.7	3.6
0.4AuAl	8.2	2206.5	97.0	90.1	6.9
0.9AuAl	9.8	916.6	99.9	94.7	5.2

O_2, con la posterior formación de H_2O recuperándose los sitios Au^0.

El mejor rendimiento de los catalizadores basados en Ausoportado sobre Al_2O_3, ya sea comercial (0.8AuAl-c) o preparado en el laboratorio por DP (0.9AuAl), puede atribuirse al mayor número de sitios ácidos de Lewis, como se evidencia en la Tabla 1 (valor de n_a para 0.8AuAl-c). Por otro lado, la muestra de 0.8AuAl-c es el único catalizador que presenta sitios básicos de fuerza moderada con un valor de n_b de 7.0 μmol/g_{cat}. Estos sitios básicos involucran aniones de oxígeno en pares Al^{3+}-O^{2-}, considerados sitios activos clave en el mecanismo propuesto en el Esquema 2, favoreciendo la ruptura coordinada del enlace O-H del alcohol aromático.

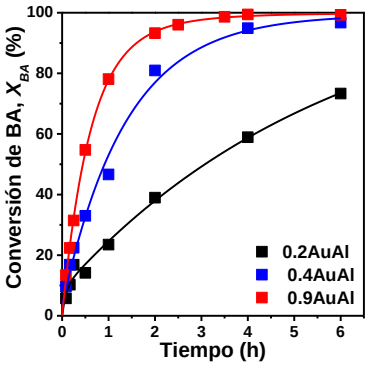
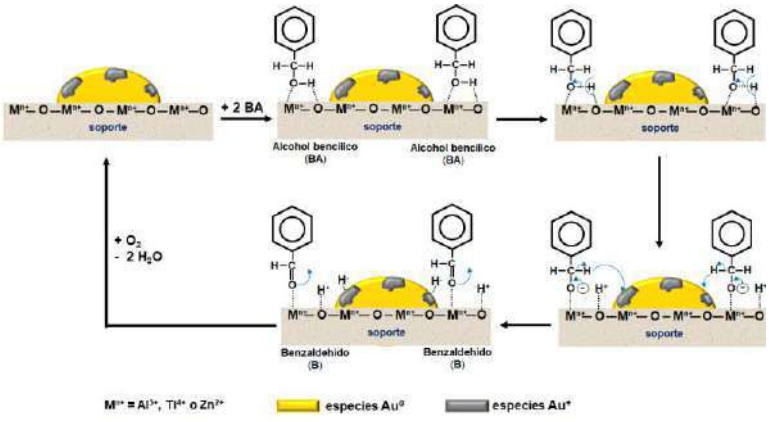


Figura 4. Efecto de *x* en la evolución de X_{BA} con el tiempo de reacción.

Teniendo en cuenta el buen rendimiento catalítico de los sólidos Au/Al_2O_3, y para analizar el efecto del contenido de Au sobre el rendimiento a B, se investigaron otros sólidos *x*AuAl, pero con menor contenido de Au (*x* = 0.23 y 0.40 % en peso). La Figura 4 muestra la evolución de la X_{BA} con el tiempo sobre estos sólidos. El catalizador con mayor contenido de Au alcanzó una conversión total en un tiempo más corto que aquellos con menor carga de Au. El catalizador 0.2AuAl no fue capaz de convertir todo el BA en 6 h de reacción, obteniendo un valor de X_{BA} = 73.3 %, como se informa en la Tabla 2 (filas 4-6). Los valores de r^0_{BA} aumentan con *x* mientras que el *TOF* pasa por un máximo para un contenido de Au de 0.40 % en peso. El máximo valor de *TOF* a 373 K fue de 2206.5 h^{-1} sobre 0.4AuAl.



Esquema 2. Mecanismo de reacción sobre sólidos basados en Au.

Conclusiones

Se estudió el desempeño catalítico de sólidos comerciales de Au soportado en ZnO, Al_2O_3 y TiO_2, en la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído. La naturaleza del soporte influye sobre la actividad inicial y a 6 h de reacción. El sólido $0.8Au/Al_2O_3$ presentó la mayor velocidad inicial de reacción (6.8 mmol/hg_{cat}) y el mayor rendimiento final a benzaldehído (94.3%). Se investigaron catalizadores *x*AuAl (*x* = 0.23-0.90% en peso), revelando que el contenido de Au no afecta ni la aglomeración de partículas de Au ni las propiedades texturales. Sin embargo, a medida que *x* aumenta, mejora la conversión de alcohol bencílico y el rendimiento final a benzaldehído, atribuyéndose esto a una mayor cantidad de especies activas sobre el soporte. Se postuló un mecanismo de reacción que explica los resultados catalíticos y de caracterización obtenidos.

Referencias

[1] P.J. Luggren, H.A. Duarte, J. Zelin, M.E. Sad, V.K. Díez, J.I. Di Cosimo, Mat. Sci. and Eng.: B 289 (2023) 116251.
[2] M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, T. Venkov, H. Klimev, J.A. Odriozola, J. Mol. Catal. A: Chem. 252 (2006) 142-149.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Optimización de catalizadores Sn/Al_2O_3 para la valorización de triosas derivadas de biomasa en medio acuoso.

Sandra Z. Romero, Pablo J. Luggren, Verónica K. Díez *

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, CONICET-UNL). Predio CONICET, Colec. RN N°168 Km 0, (3000) Santa Fe, Argentina. verodiez@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: Dihidroxiacetona, Ácido láctico, Catalizadores resistentes al agua, Trimetilclorosilano.

Resumen

Se sintetizaron catalizadores sólidos a base de Sn soportados sobre Al_2O_3 empleando impregnación a humedad incipiente. Posteriormente, los sólidos fueron sililados con trimetilclorosilano (TMCS) para modificar su superficie con el fin de mejorar su resistencia a la presencia de agua. Se analizaron las propiedades texturales, estructurales y de resistencia al agua empleando diferentes técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas (fisisorción de N_2, XRD, FTIR, TPD de NH_3, TPO y medición de ángulos de contacto). Se confirmó por FTIR la presencia de especies superficiales derivadas del TMCS, cuya intensidad disminuye tras tratamiento térmico. Se evaluó la actividad catalítica de los sólidos sililados y no sililados durante la conversión de dihidroxiacetona a ácido láctico en medio acuoso. Se optimizaron variables como la temperatura de reacción y la carga de Sn. Los catalizadores sin modificar presentaron menor actividad que los tratados con TMCS. Estos últimos mostraron mayor estabilidad y selectividad hacia ácido láctico, permitiendo alcanzar rendimientos a ácido láctico de hasta 87 %.

Abstract

Solid Sn-based catalysts supported on Al_2O_3 were synthesized using incipient wetness impregnation. Subsequently, the solids were silylated with trimethylchlorosilane (TMCS) to modify their surface in order to improve their water-resistance. Textural, structural, and water-resistance properties were analyzed using different physicochemical and spectroscopic techniques (N_2 physisorption, XRD, FTIR, NH_3 TPD, TPO, and contact angle measurements). FTIR analysis confirmed the presence of surface species derived from TMCS, whose intensity decreased after thermal treatment. The catalytic activity of both silylated and non-silylated solids was evaluated during dihydroxyacetone conversion to lactic acid in aqueous medium. Reaction temperature and Sn loading were optimized. The unmodified catalysts exhibited lower activity than those treated with TMCS. The latter showed higher stability and selectivity toward lactic acid, achieving lactic acid yields of up to 87%.

Introducción

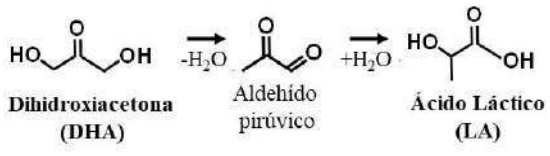
El interés en la producción de químicos a partir de biomasa experimenta un gran crecimiento, impulsado por la necesidad de avanzar hacia un modelo sustentable. Los materiales celulósicos derivados de biomasa son particularmente prometedores para su conversión en compuestos de alto valor ya que pueden descomponerse en azúcares mediante hidrólisis. Posteriormente, estos azúcares pueden transformarse vía reacciones de deshidratación, hidrogenación, hidrogenólisis, condensación retroaldólica y oxidación, para generar compuestos plataforma, claves en la obtención de derivados C3-C6 de alto valor agregado [1]. Un compuesto plataforma destacado es la dihidroxiacetona (DHA), una triosa que puede transformarse en otros productos valiosos como el ácido láctico (LA).

El LA posee numerosas aplicaciones, destacándose particularmente en la manufactura de plásticos biodegradables, como el ácido poliláctico y en la producción de solventes (alquil-lactatos) más amigables con el medio ambiente. Se puede obtener mediante rutas enzimáticas las cuales son selectivas, pero presentan desventajas como la baja velocidad de reacción y el alto costo de las enzimas. Alternativamente, se ha estudiado la ruta química mediante el empleo de catalizadores. Rasrendra y col. [2] han investigado la síntesis de LA a partir de triosas (DHA) mediante el uso de catalizadores homogéneos que involucraban soluciones acuosas de sales de metales multivalentes (Co, Cr, Sn, Fe, Ni y Al). Los resultados más favorables los obtuvieron con sales de Cr y de Al, indicando un buen desempeño de los catalizadores con sitios ácidos de Lewis para la obtención de LA. No obstante, las sustancias químicas empleadas basadas en Cr resultan corrosivas y su recuperación implica costos elevados. Por ello, la tendencia actual se orienta hacia el diseño de catalizadores sólidos, ya que facilitan su recuperación y reutilización.

En los últimos años, se han investigado catalizadores sólidos que mostraron buenos rendimientos a ácido láctico, como zeolitas comerciales, metales soportados sobre diferentes óxidos y óxidos metálicos con morfologías modificadas. Sin embargo, la síntesis de estos materiales demanda largos tiempos y altos costos, debido al empleo de altas temperaturas y presiones [1].

En estudios previos [3], investigamos catalizadores basados en estaño soportados sobre alúmina, para la obtención de lactato de etilo (EL) a partir de DHA y etanol. Se alcanzaron rendimientos a EL de ~70% en condiciones suaves (353 K y presión autógena). Se confirmó que las especies de Sn generan sitios ácidos de Lewis en la superficie, los cuales juegan un rol clave en las etapas cinéticamente relevantes de la reacción.

Partiendo de estos antecedentes, en este trabajo nos propusimos estudiar la producción de LA a partir de DHA utilizando agua como co-reactivo en lugar de etanol. El Esquema 1 muestra el camino de reacción más citado en la literatura [1]. La conversión de DHA en LA requiere de un catalizador capaz de resistir la presencia de agua, ya que el agua puede desactivarlo debido a su alta polaridad. Para subsanar este problema, se prepararon, caracterizaron y ensayaron catalizadores de Sn/Al_2O_3 funcionalizados superficialmente con trimetilclorosilano (agente sililante), para mejorar su resistencia al agua.



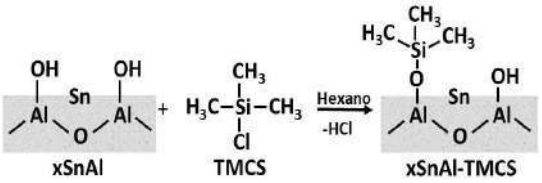
Esquema 1. Conversión de DHA a LA.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

Se sintetizaron catalizadores de Sn soportados sobre Al_2O_3 mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Se utilizó γ-Al_2O_3 CK 300 como soporte previamente tratado térmicamente a 773 K, en flujo de aire (60 mL/min) durante 3 h. Se prepararon tres soluciones de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98%) para obtener catalizadores con contenidos metálicos teóricos de 2.0, 4.0 y 10.0 % en peso de Sn. Los mismos se denotan como *x*SnAl,

donde *x* representa el contenido de Sn (% en peso). Luego de la impregnación, los sólidos se secaron a 363 K por 24 h y se calcinaron a 573 K en aire durante 6 h. Posteriormente, como se muestra en la Esquema 2, se realizó la funcionalización superficial de *x*SnAl empleando como agente sililante el trimetilclorosilano (TMCS). Para ello, a 5 g de *x*SnAl se le añadió una solución de TMCS en hexano para obtener 1 mmol TMCS/g catalizador. La mezcla se agitó a 298 K durante 24 h, se centrifugó, se lavó tres veces con hexano y se secó en estufa a 363 K. Los catalizadores resultantes se denotan como *x*SnAl-TMCS.



Esquema 2. Método de sililación con TMCS.

Caracterización de los catalizadores

Las superficies específicas BET de los sólidos se determinaron mediante fisisorción de N_2 a 77 K. El contenido de Sn se analizó utilizando la técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Las propiedades estructurales se estudiaron mediante difracción de rayos X (XRD), mientras que los cambios químicos superficiales tras el tratamiento con TMCS se evaluaron mediante espectroscopía infrarroja (FTIR). La resistencia al agua se evaluó cuantitativamente midiendo ángulos de contacto con una gota de agua utilizando un goniómetro Ramé Hart 200.

El carbón depositado en la superficie del catalizador durante la reacción se caracterizó mediante oxidación a temperatura programada (TPO). Se analizó 15 mg de catalizador usado en una atmosfera oxidante (2 % O_2/N_2). La temperatura se incrementó hasta 923 K a 10 K/min. El CO_2 generado se convirtió a CH_4 en un metanador y se analizó con un detector de ionización de llama (FID).

El número de sitios ácidos (n_a, μmol/g_{cat}) se determinó mediante desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3. Las muestras (15 mg) se expusieron a una mezcla 1.0 % NH_3/He, a 373 K durante 0.5 h, para permitir la saturación de la superficie con NH_3. Luego, para la desorción de NH_3, la temperatura se incrementó hasta 593 K a 10 K/min y se mantuvo constante durante 0.7 h. La evolución de NH_3 (*m/z* 16) desorbido se registró mediante espectrometría de masas (QGA, Hiden Analytical).

Ensayos catalíticos

La reacción de conversión de DHA en agua ([DHA] = 0.4 M) sobre 1.0 g de catalizador, se llevó a cabo a diferentes temperaturas (353, 373 y 383 K) y a presión autógena (~3 bar), en un reactor discontinuo (marca Parr) durante 7 h. Los productos de reacción se cuantificaron mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu-2014, equipado con FID y columna capilar Restek Stabilwax (30 m x 0.32 mm ID x 0.5 μm df).

La conversión de DHA (X_{DHA}) y las selectividades (S_i) y rendimientos (Y_i) a productos se calcularon mediante las ecuaciones 1, 2 y 3, respectivamente. Donde n^0 y n^t son los moles de DHA a t = 0 y a un tiempo *t*, respectivamente y C_i la concentración molar del producto *i*.

$$X_{DHA} = (n^0 - n^t) * 100/n^0 \quad (1)$$

$$S_i = C_i/\Sigma C_i \quad (2)$$

$$Y_i = S_i * X_{DHA} \quad (3)$$

Además, se calcularon las velocidades iniciales de conversión de DHA (r^0_{DHA}, mmol/h g_{Sn}) y de formación de LA (r^0_{LA}, mmol/h g_{Sn}), a partir de la pendiente inicial de las curvas X_{DHA} e Y_{LA} vs. tW/n^0_{DHA} (tiempo corregido), respectivamente, donde *t* es el tiempo de reacción, *W* es la masa de catalizador y n^0_{DHA} son los moles de DHA alimentados inicialmente.

Resultados y discusión

El contenido de Sn en los catalizadores *x*SnAl se determinó mediante ICP, cuyos valores fueron de 2.1%, 3.9% y 8.5%. Los sólidos sililados exhiben una disminución de ~20% de Sn, sin embargo, se denominaron con los mismos valores de *x* que su par sin sililar como *x*SnAl-TMCS.

El análisis textural por fisisorción de N_2 mostró que los catalizadores *x*SnAl exhiben

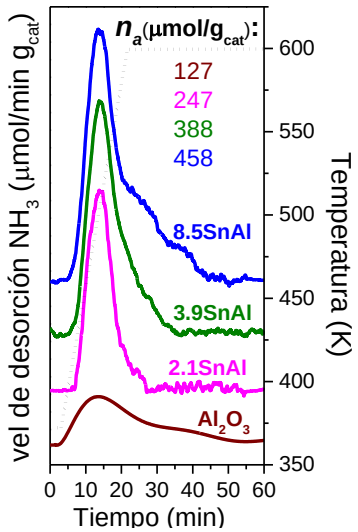


Figura 1. Perfiles de TPD de NH_3 para catalizadores *x*SnAl y Al_2O_3 pura.

superficies específicas (SA) similares a las del soporte, lo que sugiere que el Sn no obstruye los poros de Al_2O_3. Luego de la sililación, los valores de SA disminuyen ~20 % debido a la incorporación de TMCS en la superficie. Empleando XRD se observó que todas las muestras presentan la fase γ-Al_2O_3, sin evidencias de fases cristalinas de Sn. Esto sugiere, una alta dispersión de las especies de Sn sobre la superficie del soporte.

El carácter ácido de Lewis de los catalizadores *x*SnAl se confirmó en trabajos previos mediante la técnica FTIR [2]. En este trabajo, se cuantificó el número de sitios ácidos (n_a) mediante TPD de NH_3. Los resultados se muestran en la Figura 1, se observan picos de desorción de NH_3 amplios con máximos centrados entre 500 y 513 K, asociados a sitios ácidos débiles, acorde con el carácter ácido de Lewis observado previamente. Los valores de n_a de *x*SnAl fueron superiores a los de la Al_2O_3. El aumento de 0.0 a 8.5 % en peso de Sn provoca un aumento de 3.4 veces en los valores de n_a, (Fig. 1), sugiriendo que las especies de Sn serían las responsables de generar nuevos sitios ácidos de mayor fuerza (hombros en los perfiles a mayor temperatura de desorción).

La presencia de TMCS en los sólidos sililados se confirmó por espectros FTIR tomados en el rango de señal entre 2000-1000 cm^{-1}. La Figura 2 muestra los espectros obtenidos para los catalizadores con 3.9% en peso de Sn. Se identifica un pico a 1150 cm^{-1} atribuido a los estiramientos O-Si-C, lo cual confirma la interacción del TMCS con los sitios OH^- superficiales del soporte a través del Si. Los grupos metilo incorporados con el agente sililante, -$Si(CH_3)_3$, podrían mejorar la resistencia al agua de estos materiales. Por otro lado, se observó que un aumento de los valores de *x* parece desfavorecer la interacción de estas especies, ya que el pico característico es más pequeño en la muestra 8.5SnAl-TMCS (dato no mostrado). Esto puede ser debido a que valores mayores de Sn dejan una menor cantidad de grupos OH^- disponibles para interactuar con el TMCS.

El espectro de la muestra calcinada en flujo de aire a 373 K durante 1 h, muestra una disminución en la banda correspondiente a los estiramientos O-Si-C, lo que indica una posible degradación de dichas especies. Debido a esto, los catalizadores *x*SnAl-TMCS se ensayaron en la conversión de DHA a LA sin tratamiento térmico previo.

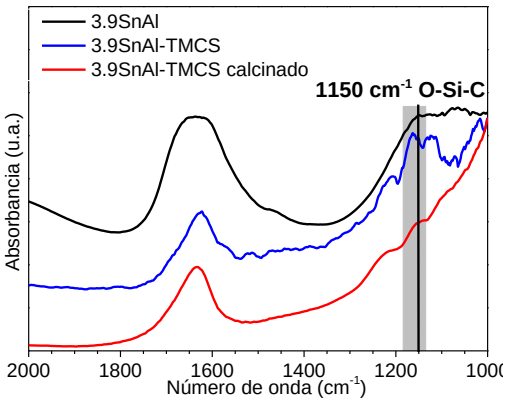


Figura 2. Análisis de los sólidos por FTIR.

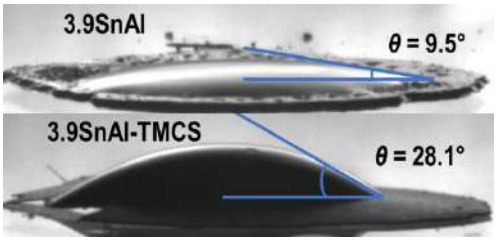


Figura 3. Medición de ángulos de contacto en 3.9SnAl sililado y no sililado.

Las propiedades de resistencia al agua en los catalizadores con TMCS se evaluaron mediante la medición de ángulos de contacto (θ). En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores con 3.9% en peso de Sn. El ángulo θ está definido con la tangente de la interfaz sólido-agua y agua-aire, cuando una gota de agua se deposita sobre una superficie lisa del catalizador. Su valor permite clasificar los sólidos en hidrofílicos ($\theta < 90°$) e hidrofóbicos ($\theta > 90°$). Es decir, a mayor ángulo, menor es la interacción del material con el agua. Analizando los resultados obtenidos sobre 3.9SnAl y el resto de los catalizadores *x*SnAl (no mostrados aquí), se puede concluir que todos los sólidos son hidrofílicos ya que θ tiene valores inferiores a 90°. En particular, los catalizadores *x*SnAl presentan un θ que oscila entre 8.1° y 11.5°, mientras que, en los sólidos sililados oscila entre

Tabla 1. Resultados catalíticos obtenidos durante la conversión de DHA a diferentes temperaturas.

Catalizador	3.9SnAl				3.9SnAl-TMCS			
T_r (K)	X_{DHA} (%)	Y_{LA}	r^0_{DHA} (mmol/h g_{Sn})	r^0_{LA}	X_{DHA} (%)	Y_{LA}	r^0_{DHA} (mmol/h g_{Sn})	r^0_{LA}
353	0.0	0.0	0.0	0.0	18.4	8.3	1.9	1.9
373	66.9	48.5	58.7	26.7	78.3	64.1	105.6	35.5
383	89.6	75.8	144.6	103.9	95.2	80.0	198.9	127.2
393	100.0	70.0	484.6	271.0	100.0	76.9	451.9	387.3

26.9° y 28.1°, dependiendo del contenido de Sn. Es decir que, el tratamiento con TMCS produce una modificación superficial que se traduce en un aumento de tres veces del valor de θ para los catalizadores sililados, disminuyendo su interacción con el agua.

Una vez caracterizados, se evaluó el desempeño de todos los catalizadores sintetizados durante la conversión de DHA a LA en medio acuoso. Empleando el sólido con 3.9 % en peso de Sn, se investigó inicialmente la variación de la temperatura de reacción. Los datos de conversión de DHA (X_{DHA}) y de rendimiento a LA (Y_{LA}) luego de 7 h de reacción y las velocidades iniciales de reacción (r^0_{DHA} y r^0_{LA}, mmol/h g_{Sn}) calculados por cantidad de sitios activos, a diferentes temperaturas, se resumen en la Tabla 1.

Como se mencionó en la introducción, previamente se investigó la conversión de DHA a EL a 353 K sobre la serie de catalizadores *x*SnAl, utilizando etanol como co-reactivo. Dichos sólidos resultaron activos y selectivos hacia EL, alcanzando altos rendimientos. Sin embargo, cuando los catalizadores *x*SnAl se evaluaron para la conversión de DHA a LA en medio acuoso a 353 K, no se registró actividad catalítica. Luego de funcionalizados con TMCS, se observaron valores finales de X_{DHA} y Y_{LA} de ~18.4% y ~8.3%, respectivamente. Se puede inferir que la sililación modifica la superficie del sólido otorgándole una mayor resistencia al envenenamiento por agua, pero al mismo tiempo permite la interacción del sitio activo con la DHA y el agua para catalizar su conversión a LA. Por otro lado, se observa que al aumentar la temperatura de reacción se incrementan tanto X_{DHA} como Y_{LA}, lo que indica una mayor eficiencia de los catalizadores a temperaturas más elevadas. No obstante, aumentar la temperatura de reacción produce un cambio de color en la mezcla reaccionante, el cual se atribuye a la formación de productos de policondensación [2]. La formación de estos subproductos disminuye el rendimiento de LA durante la reacción, los mismos se depositan en la superficie del catalizador disminuyendo su actividad catalítica.

Los perfiles de TPO (Figura 4) muestran que el material fresco sililado presenta un pico débil a 756 K, atribuido a los grupos -CH_3 del agente sililante. Los catalizadores usados presentan un pico intenso a 600 K y un hombro a 720 K, sugiriendo la formación de depósitos carbonosos que contribuyen a la desactivación catalítica, estos valores aumentan con la temperatura de reacción (datos no mostrados). Además, los perfiles de TPO son similares en ambos catalizadores usados, con incremento en el contenido de carbono presente en el sólido sililado, posiblemente al desprendimiento de los grupos -CH_3 del agente sililante y a la mayor X_{DHA} alcanzada en la reacción.

Con fines comparativos, el sólido 3.9SnAl también se evaluó a mayores temperaturas de reacción. Este sólido presentó altos valores finales de X_{DHA} y Y_{LA} a 373, 383 y 393 K. Para ambos tipos de muestras, sililada y no sililada, se observa que la síntesis de LA se favorece con el aumento de temperatura siendo el valor óptimo 383 K, donde se genera mayor rendimiento a LA y por ende menor cantidad de subproductos.

El efecto de la sililación se evidencia en una mejora en los resultados de la conversión y el rendimiento final al producto deseado. La adición de una cantidad mínima de TMCS (1 mmol de TMCS por gramo de catalizador) permite incrementar estos valores en al menos un 5 %.

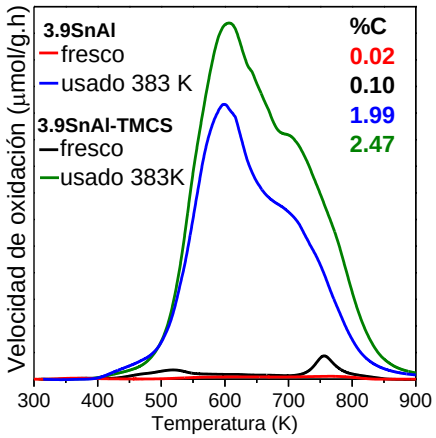


Figura 4. Perfiles de TPO obtenidos sobre catalizadores 3.9SnAl frescos y usados en reacción.

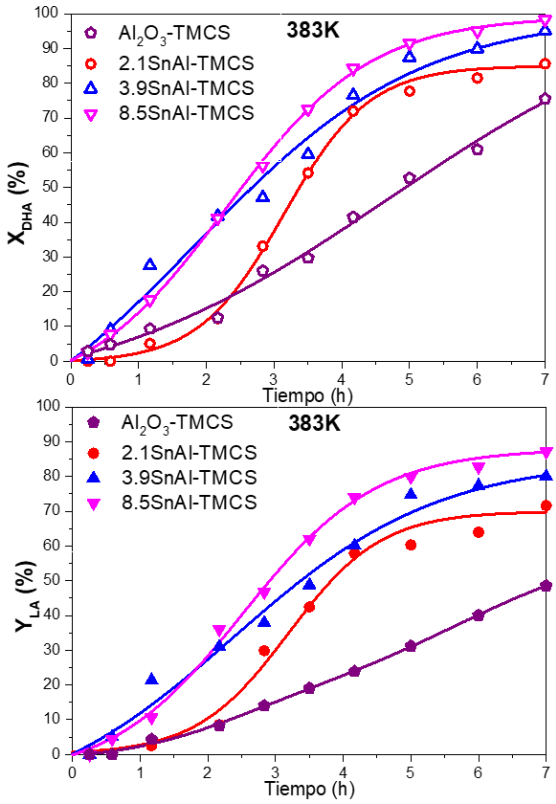


Figura 5. Evolución de la X_{DHA} y el Y_{LA} con el tiempo a 383 K para muestras *x*SnAl-TMCS.

Además, al comparar las velocidades de reacción iniciales, se observa que el catalizador 3.9SnAl-TMCS exhibe valores superiores que 3.9SnAl. Esta mayor velocidad inicial es favorable porque indica una mayor eficiencia catalítica en las primeras etapas de la reacción, lo que puede reducir los tiempos de operación y minimizar la formación de subproductos no deseados, favoreciendo un proceso más selectivo y controlado.

Una vez optimizada la temperatura de reacción, se investigó el efecto del contenido de Sn a 383 K sobre los catalizadores *x*SnAl-TMCS y sobre el soporte sililado (Al_2O_3-TMCS). Los resultados se presentan en la Figura 5, la cual ilustra la evolución X_{DHA} y Y_{LA} con el tiempo de reacción. La muestra Al_2O_3-TMCS mostró ser menos activo y selectivo a LA, que las muestras de *x*SnAl-TMCS. Como se destacó anteriormente, la alúmina posee propiedades ácidas débiles y bajo valor de número de sitios ácidos (n_a). Aunque actúan como sitios ácidos de Lewis, los cationes Al^{3+} no poseen las propiedades ácidas requeridas para convertir significativamente el DHA en LA. Por otro lado, la presencia de Sn sobre la Al_2O_3 y el aumento del contenido de *x* afecta significativamente a la X_{DHA} y el Y_{LA}, ya que ambos incrementan con el aumento del contenido de Sn. La conversión final de DHA aumenta del 85.6 al 98.3 % y el rendimiento del 71.6 al 87.1 % a medida que el contenido de Sn aumenta de 2.1 a 8.5 % en peso de Sn.

A partir de las curvas de X_{DHA} y el Y_{LA} obtenidas a 383 K y graficadas en función del tiempo en la Fig. 5, se calcularon para las muestras *x*SnAl-TMCS los valores r^0_{DHA} y r^0_{LA} en mmol/h g_{Sn}. Los resultados obtenidos (no mostrados aquí), muestran valores de r^0_{DHA} y r^0_{LA} similares para muestras con diferente *x*. Esto refuerza la afirmación previa de que las especies superficiales de Sn son los sitios activos responsables de la conversión eficiente de DHA en LA en medio acuoso, lo que resulta en valores de actividad inicial independientes de *x*.

Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores sólidos de Sn sobre Al_2O_3, con diferente contenido metálico y se funcionalizaron con trimetilclorosilano para aumentar su resistencia al agua. El análisis por FTIR confirmó la interacción del trimetilclorosilano con la superficie del catalizador demostrándose que la cantidad de especies superficiales de silicio disminuye luego del tratamiento térmico. La resistencia al agua se corroboró midiendo ángulos de contacto.

Durante los ensayos catalíticos se evaluó el efecto de la temperatura de reacción, observándose un mayor rendimiento a ácido láctico al incrementarla. La temperatura óptima fue 383 K. Los catalizadores sililados mostraron mejores rendimientos y velocidades iniciales de formación al producto deseado. Además, se analizó el efecto del contenido de Sn, obteniéndose mejores resultados al incrementar la carga de Sn. Esto sugiere que las especies Sn^{4+} altamente dispersas y con acidez Lewis, son las responsables de promover la formación eficiente de LA. El mayor rendimiento (~ 87%) se logró con 8.5SnAl-TMCS tras 7 h a 383 K.

Referencias

[1] X. Liu, Q. Zhang, R. Wang; Curr. Green Chem. 7 (3) (2020) 282–289.
[2] C. Rasrendra, B. Fachri, I. Makertihartha; ChemSusChem. 4(6) (2011) 768–777.
[3] E. Pighin, V. Díez, J. Di Cosimo; Appl. Catal. A Gen. 517 (2016) 151–160.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis catalítica de 3,4-dihidropirimidinonas a través de la reacción multicomponentes *one-pot* de Biginelli

Jaqueline García Fontana[1], Verónica K. Díez[2]*, Cristián A. Ferretti[1]

[1] Laboratorio Fester, Química Orgánica, Instituto de Química Aplicada del Litoral - IQAL- (UNL-CONICET). Santiago del Estero 2829, (3000) Santa Fe, Argentina.

[2] Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE- (UNL-CONICET). Predio CCT CONICET SANTA FE "Dr. Alberto Cassano", Colectora Ruta Nacional 168, Km 0, Paraje "El Pozo", (3000) Santa Fe, Argentina.

**E-mail: verodiez@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: 3,4-dihidropirimidinonas, reacción de Biginelli, óxidos mixtos Al_2O_3-SiO_2, calentamiento por microondas

Resumen

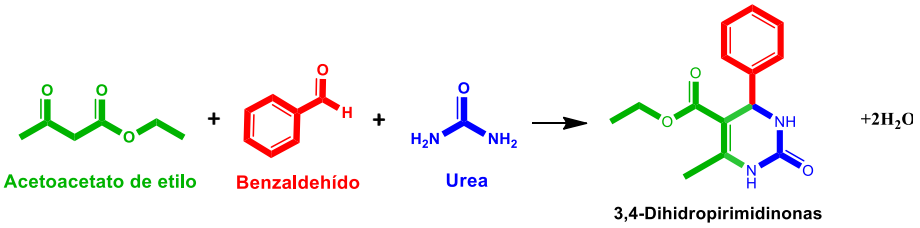
Las 3,4-dihidropirimidinonas (DHMPs) son compuestos con importantes propiedades terapéuticas, incluyendo efectos antimicrobianos, antiinflamatorios, antihipertensivos y antitumorales. Su síntesis se facilita vía la reacción de Biginelli, una reacción de multicomponentes que combina un aldehído aromático, un β-cetoéster y úrea en un solo paso (*one-pot*). En este trabajo se investigó la síntesis de DHMPs empleando catálisis ácido-básica heterogénea para determinar los requerimientos de sitios activos de esta reacción. Se diseñaron, prepararon y caracterizaron catalizadores con propiedades ácido-básicas, los cuales se evaluaron en la reacción de Biginelli. Se determinó que la mejor síntesis de DHMPs se lograba con benzaldehído, acetoacetato de etilo y úrea, utilizando etanol como solvente a temperaturas entre 373-393 K. Se compararon métodos de calentamiento convencionales y por irradiación con microondas, encontrando que este último acelera considerablemente la reacción y mejora los rendimientos a DHMP. Se desarrolló un método de análisis por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) para cuantificar reactivos y productos, confirmando la formación de DHPM. Se observó que los catalizadores sólidos con acidez Lewis como los óxidos mixtos Al_2O_3-SiO_2, exhibieron los mayores rendimientos (~80 %).

Abstract

3,4-Dihydropyrimidinones (DHMPs) are compounds with significant therapeutic properties, including antimicrobial, anti-inflammatory, antihypertensive, and anti-tumor effects. Their synthesis is facilitated by the Biginelli reaction, a multi-component reaction that combines an aromatic aldehyde, a β-ketoester, and urea in a one-pot process. This work investigated the synthesis of DHMPs using heterogeneous acid-base catalysis to determine the active site requirements of this reaction. Catalysts with acid-base properties were designed, prepared, and characterized, and were subsequently evaluated in the Biginelli reaction. It was determined that the optimal synthesis of DHMPs was achieved using benzaldehyde, ethyl acetoacetate, and urea, with ethanol as the solvent at temperatures ranging from 373-393 K. Conventional heating methods were compared to microwave irradiation heating, finding that the latter significantly accelerates the reaction and improves DHMP yields. An analytical method using high-performance liquid chromatography (HPLC) was developed to quantify reactants and products, confirming the formation of DHPM. It was observed that solid catalysts with Lewis acidity, such as mixed oxides Al_2O_3-SiO_2, exhibited the highest yields (~80%).

Introducción

Las 3,4-dihidropirimidinonas (DHMPs) son compuestos con reconocidas propiedades terapéuticas y farmacológicas, destacándose por sus efectos antimicrobianos, antiinflamatorios, antihipertensivos y antitumorales [1]. Una de las rutas de síntesis clave empleadas para la obtención de estos compuestos es la reacción de Biginelli, una reacción multicomponente en un único paso en el que se produce la condensación de un aldehído aromático, un β-cetoéster y urea. Las reacciones multicomponentes han adquirido una creciente importancia en los campos de la química orgánica y medicinal. Estas reacciones, también conocidas como reacciones de un solo paso (*one-pot reactions*), implican la mezcla simultánea de reactivos y catalizadores en un único reactor, y su posterior desarrollo bajo las mismas condiciones de reacción. Este proceso conduce a la formación de productos que contienen partes de las moléculas de los distintos reactivos. Por lo general, estos reactivos denominados componentes, son de fácil obtención, ya sea a través de fuentes comerciales o mediante síntesis sencillas, abarcando un amplio espectro de variaciones estructurales.



Esquema 1: Síntesis de 3,4-dihidropirimidinonas vía la reacción de Biginelli.

En este trabajo, se estudió la síntesis de DHMPs mediante la ciclocondensación de acetoacetato de etilo, benzaldehído y urea, utilizando etanol como solvente, como se muestra en el **Esquema 1**. Se investigó la síntesis de DHMPs utilizando catálisis ácido-básica heterogénea, con el objetivo de identificar los requerimientos de sitios activos necesarios para promover la síntesis del compuesto de interés. Se emplearon como catalizadores óxidos comerciales (SiO_2, Al_2O_3) puros y funcionalizados y se sintetizaron y caracterizaron compositos tipo SiO_2-Al_2O_3 con diferente composición.

Experimental

Los catalizadores comerciales con propiedades ácido-básicas utilizados fueron sílice (SiO_2, Merck, 60), alúmina (Al_2O_3, Sigma-Aldrich, 70-290 malla), resina Amberlyst-36 (RA, Sigma-Aldrich), óxido de niobio (Nb, Sigma-Aldrich), y $Ca(OH)_2$

Además, en nuestros laboratorios se sintetizaron por diferentes métodos sílice funcionalizada con grupos sulfonatos mediante tratamiento directo con ácido sulfúrico (SiO_2-S), sílice funcionalizada con 3-aminopropilsilano y posterior sulfonación de la amina con ácido clorosulfónico (SiO_2-AS), alúmina funcionalizada con grupos sulfonatos por tratamiento directo con ácido sulfúrico (Al_2O_3-S), alúmina funcionalizada con 3-aminopropilsilano y posterior sulfonación de la amina con ácido clorosulfónico (Al_2O_3-AS), alúmina tratada con un solución conteniendo cationes Zn^{2+} (Al_2O_3-Zn), composito con 80% de alúmina y 20% de sílice (AlSi-80:20), composito con 80% de sílice y 20% de alúmina (AlSi-20:80) y la sal césica del ácido tungstofosfórico (Cs-HPA) preparada por precipitación empleando Ce_2CO_3 y ácido tungstofosfórico (HPA). Los compositos de Al_2O_3 y SiO_2 se prepararon adicionando a 10 g de óxido puro mayoritario en la composición una solución de $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) o isopropóxido de aluminio ($Al(OCH(CH_3)_2)_3$) según corresponda. Luego de sonicar la mezcla y mantener bajo agitación, se evaporó el solvente y el material fue secado en estufa a 393 K.

Las propiedades ácido-básicas de todos los catalizadores se determinaron por el método de pH en solución resultante de una suspensión del catalizador en agua destilada [2], el método de indicadores de Hammett [3] y por valoración ácido-base por retorno de una solución de NaOH que previamente fue puesta en contacto con el catalizador sólido, con una solución de HCl [4].

Durante las experiencias de Biginelli se empleó comparativamente calentamiento térmico tradicional por convección y calentamiento asistido por irradiación con microondas empleando temperaturas que oscilaron entre 373-393 K. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en reactores herméticos de 5 mL con sistemas de control de temperatura y velocidad de agitación. Se emplearon mezclas molares de los reactivos benzaldehído (B), acetoacetato de etilo (AE) y urea (U) de B:AE:U = 2:2:3. La masa de catalizador empleada fue del orden de 10-20 % en peso respecto de la masa total de reactivos, se utilizó etanol como solvente y agitación magnética (600 RPM). El análisis y la cuantificación de reactivos y productos se realizó por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) y cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (GC-MS).

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Las propiedades ácido-base de los catalizadores fueron evaluados por diferentes procedimientos reportados en la bibliografía y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 1**. En base a la evaluación del pH resultante de una suspensión del catalizador en agua destilada y de acuerdo a los criterios propuestos por Yang [2], se pudo clasificar a los mismos en catalizadores ácidos y básicos.

A su vez, por el método de los indicadores de Hammett fue posible evaluar la fuerza ácida y/o básica de los mismos. Considerando el criterio de Hammett [3] y basándonos en el valor de la función de acidez (H_o), fue posible clasificar los catalizadores en:

a) Sólidos con alta fuerza ácida ($2.8 < H_0 < 4.8$): como SiO_2-S, SiO_2-AS, Al_2O_3-S, Al_2O_3-AS, RA.

b) Sólidos con baja fuerza ácida, ($H_0 < 4.8$): SiO_2, Al_2O_3, Al_2O_3-Zn, Nb, AlSi-80:20, AlSi-20:80 y Cs-HPA.

c) Sólidos con fuerza básica ($18.4 < H_0 < 26.5$): $Ca(OH)_2$.

Por medio de las valoraciones ácido-base fue posible establecer el título de los catalizadores en término de acidez y basicidad. Los catalizadores funcionalizados con grupos sulfonatos, son catalizadores ácidos con acidez alta, con valores de título entre 1.48 - 2.61 mmol/g, la cual corresponde mayoritariamente a acidez del tipo Brønsted. Por otro lado, los catalizadores que presentan mayoritariamente sitios ácidos de Lewis, exhiben valores de acidez determinada de esta forma más bajos que varían en el rango entre 0.16 – 0.72 mmol/g. Finalmente, el $Ca(OH)_2$ es una base fuerte, con una basicidad de 1.76 mmol/g.

Además, para la determinación de los sitios ácidos totales de los catalizadores de baja acidez con sitios ácidos de Lewis, es decir, los derivados de sílice y alúmina, se evaluó la acidez empleando el método reportado por Alshorifiti [5] que consta de una valoración

Tabla 1. Evaluación de las propiedades ácido-base de los catalizadores.

Catalizador	Denominación	pH [a]	Fuerza ácida o básica [b]	Título [c] (mmol/g)
SiO_2	SiO_2	6.7	$H_0 < 4.8$	0.25
SiO_2-S	SiO_2-S	4.2	2.8 < Ho < 4.8	2.61
SiO_2-AS	SiO_2-AS	3.5	$H_0 < 4.8$	2.42
Al_2O_3	Al_2O_3	7.6	$H_0 < 4.8$	0.67
Al_2O_3-S	Al_2O_3-S	4.3	$2.8 < H_0 < 4.8$	2.40
Al_2O_3-AS	Al_2O_3-AS	3.8	$H_0 < 4,8$	2.14
Al_2O_3-Zn	Al_2O_3-Zn	7.7	$H_0 < 4,8$	0.72
Resina Amberlyst-36	RA	4.3	$2.8 < H_0 < 4.8$	1.48
Nb_2O_5	Nb	6.4	$H_0 < 4.8$	0.58
Al_2O_3 80%SiO_2 20%	AlSi-80:20	7.3	$H_0 < 4.8$	0.21
SiO_2 80%Al_2O_3 20%	AlSi-20:80	7.1	$H_0 < 4.8$	0.25
Cs-HPA	Cs-HPA	7.4	$H_0 < 4.8$	0.24
$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	12.3	$18.4 < H_0 < 26.5$	12.3

[a] pH en solución resultante de una suspensión del catalizador en agua destilada; [b] por método de Hammett; [c] por valoración por retorno de una sol. de NaOH previamente contactada con el catalizador.

potenciométrica con una solución de n-butilamina en acetonitrilo. Los valores de acidez obtenidos por este procedimiento, expresados como números de sitios ácidos totales fueron de 1.4, 1.0, 2.0, y 2.4 μg/mg para SiO_2, Al_2O_3, AlSi-80:20, AlSi-20:80, respectivamente.

Puesta a punto inicial del sistema de reacción.

Se realizaron ensayos catalíticos iniciales a 373 K durante 6 h de reacción, bajo calentamiento convencional por convección para preseleccionar los catalizadores que resultaran más promisorios para llevar a cabo la síntesis de DHMP. Del análisis cromatográfico de las muestras, fue posible identificar dos productos de reacción, uno correspondiente a la DHMP y otro secundario, al que se llamó P2, correspondiente a 2,4,6-trimetil-1,4-dihidropiridin-3,5- dicarboxilato de dietilo. Este producto secundario es una dihidropiridina formada a partir de los reactivos mediante la reacción de Hantzsch [6].

Los resultados obtenidos empleando los catalizadores sólidos seleccionados se presentan en la Tabla 2. Las mejores conversiones de benzaldehído (X_B) y los rendimientos más altos a los productos DHPM (Y_{DHMP}) y P2 (X_{P2}) se obtuvieron sobre Al_2O_3 y SiO_2 puros. Esto se atribuye a la presencia de sitios ácidos de Lewis en estos catalizadores. Además, aquellos catalizadores que exhiben un predominio de sitios ácidos de Brønsted, no resultaron activos.

Posteriormente se realizaron nuevos ensayos a 393 K ajustando las condiciones de reacción en base a los ensayos preliminares. Durante estas experiencias se ensayaron los catalizadores que en los ensayos preliminares presentaron las mejores conversiones de B y se incorporaron otros, que por sus propiedades ácido-básicas podrían presentar buen desempeño catalítico. Los resultados de la Tabla 2 muestran una mejora sustancial en los valores de X_B y de Y_{DHPM} y Y_{P2}. Estos resultados sugieren que aumentando solo 20 K la temperatura de reacción en relación a los ensayos preliminares, tanto empleando SiO_2 como Al_2O_3 como catalizador, mejoran su desempeño catalítico. En efecto, los valores de X_B y Y_{DHPM} se triplicaron sobre Al_2O_3 y se cuatriplicaron sobre SiO_2, demostrando que la temperatura es una variable sensible que favorece el desarrollo de la reacción hacia la producción de DHPM. Además, se observó que la combinación de óxidos de alúmina y sílice (catalizadores SA) mejora aún más los niveles de conversión de benzaldehído y los rendimientos a los productos. Por otro lado, el $Ca(OH)_2$, un catalizador básico, no mostró ser activo durante la reacción de Biginelli. Estos resultados en conjunto, nos permiten concluir que los catalizadores sólidos con propiedades ácidas de Lewis son los que favorecen la síntesis de DHPM.

Optimización de las condiciones de reacción.

Con el objeto de promover mayores conversiones de benzaldehído a menores tiempos de reacción, se consideró investigar la síntesis de DHPM empleando calentamiento térmico

Tabla 2. Resultados catalíticos obtenidos en los ensayos realizados con calentamiento convencional por convección (CC) y calentamiento asistido por irradiación con microondas (MWI)

Catalizador	Ensayos preliminares con CC			Ensayos con CC			Ensayos con MWI		
	X_B (%)	Y_{DHPM} (%)	Y_{P2} (%)	X_B (%)	Y_{DHPM} (%)	Y_{P2} (%)	X_B (%)	Y_{DHPM} (%)	Y_{P2} (%)
SiO_2	2.0	1.5	0.5	9.0	7.2	1.8	46.6	44.2	2.4
SiO_2-S	1.0	0.6	0.4	-	-	-	26.6	24.8	1.8
SiO_2-AS	1.7	1.5	0.2	-	-	-	27.7	25.4	2.3
Al_2O_3	4.0	3.4	0.6	10.2	8.3	1.7	58.5	56.9	1.6
Al_2O_3-S	1.0	0.8	0.2	-	-	-	27.8	25.7	2.1
Al_2O_3-AS	0.7	0.5	0.2	-	-	-	28.8	27.2	1.6
Al_2O_3-Zn	0.7	0.4	0.3	-	-	-	18.7	16.9	1.8
RA	1.0	0.6	0.4	-	-	-	20.0	18.6	1.4
Nb	1.0	0.8	0.2	-	-	-	31.0	29.4	1.6
AlSi-80:20	-	-	-	25.6	22.4	3.2	80.0	78.6	1.5
AlSi-20:80	-	-	-	18.0	15.8	2.2	57.0	55.5	1.5
Cs-HPA	-	-	-	7.8	6.1	1.7	24.0	22.5	1.5
$Ca(OH)_2$	-	-	-	0	0.0	0.0	10	-	-

asistido por irradiación con microondas. En estos ensayos, se procedió de manera similar a la descripta previamente, pero a una temperatura de 393 K, empleando una carga de catalizador de 10 % en peso y 0.5 h de tiempo de reacción.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2. Comparando los métodos de calentamiento térmico tradicional por convección con el asistido por irradiación con microondas (MWI) aplicados a la reacción de Biginelli, se observa con este último una mejora significativa en la conversión de benzaldehído.

El método térmico tradicional, que requiere un tiempo de reacción de 6 h, muestra una menor eficiencia en comparación con el uso de microondas que solo requiere 0.5 h para alcanzar resultados similares e incluso mejores. El catalizador básico $Ca(OH)_2$ solo favoreció la conversión del benzaldehído a productos no deseados obtenidos mediante la reacción de Cannizzaro [7], los cuales fueron alcohol bencílico y ácido benzoico.

Por otro lado, los catalizadores ácidos de Lewis son los que mejores resultados han permitido alcanzar. El incremento en los valores de X_B, Y_{DHPM} y Y_{P2} al emplear calentamiento asistido por MWI con los catalizadores ácidos, destaca las ventajas de esta técnica, incluyendo una mayor eficiencia a tiempos de reacción más cortos. Por lo tanto, el calentamiento asistido por irradiación con microondas representa una mejora notable desarrollada para la metodología de la reacción de Biginelli, promoviendo reacciones más rápidas y efectivas. Teniendo en cuenta que los resultados catalíticos más favorables para la obtención de DHPM se obtuvieron sobre AlSi-80:20 (Tabla 2), se seleccionó este composito como catalizador para investigar la cinética de la reacción de Biginelli.

Análisis de los requerimientos ácido-básicos de la reacción de Biginelli.

En base a los resultados obtenidos, se pudo observar que el catalizador con propiedades básicas como $Ca(OH)_2$, no resultó eficiente durante la conversión de benzaldehído a DHPM. Como se mencionó anteriormente, el empleo de este catalizador en la reacción favoreció la obtención de productos secundarios, como los derivados de la reacción de Cannizzaro, indicando que los sitios básicos no son adecuados para promover la formación de DHPM por la reacción de Biginelli.

Por otro lado, los catalizadores ácidos de Brønsted, como Cs-HPA y RA mostraron bajas conversiones y rendimientos durante la formación de DHPM. Aunque estos catalizadores promueven la conversión de benzaldehído, no conducen selectivamente al producto deseado (DHPM). Finalmente, los catalizadores con propiedades ácidas de Lewis, es decir los derivados de sílice y alúmina, se destacaron como los más eficientes, logrando los mayores rendimientos a DHPM. La alta capacidad de estos materiales para aceptar pares de electrones, favorecerían la interacción entre los reactivos catalizando la síntesis eficiente de DHPM.

Los resultados de caracterización ácido-base de los catalizadores derivados de sílice y alúmina, sugieren que estos óxidos presentan sitios ácidos de Lewis y que poseen una baja acidez total. Estos sitios ácidos de Lewis, son los que promoverían la síntesis de DHPM, como se puede observar en los datos catalíticos reportados en la Tabla 2. Además, tanto bajo condiciones de reacción realizadas con calentamiento térmico convencional como con calentamiento asistido por MWI, se observa la misma tendencia. El mejor catalizador en todos los casos resultó el composito AlSi-80:20 y por ello fue seleccionado para realizar estudios cinéticos.

Evaluación cinética durante la síntesis de DHPM

Se llevó a cabo un estudio cinético para analizar la evolución en el tiempo de la reacción de síntesis de DHPM. Los ensayos se realizaron tanto bajo condiciones térmicas convencionales (CC) como bajo condiciones de calentamiento asistido por MWI. Para realizar el estudio por CC, se realizó un ensayo a 373 K sobre el catalizador AlSi-80:20 durante 4 h, tomando muestras de la mezcla reaccionante a intervalos de tiempo determinados, con el objeto de monitorear la evolución de la conversión de benzaldehído y los rendimientos a los productos a lo largo del tiempo. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 1.A y muestran un incremento en la conversión de benzaldehído durante las etapas iniciales de la

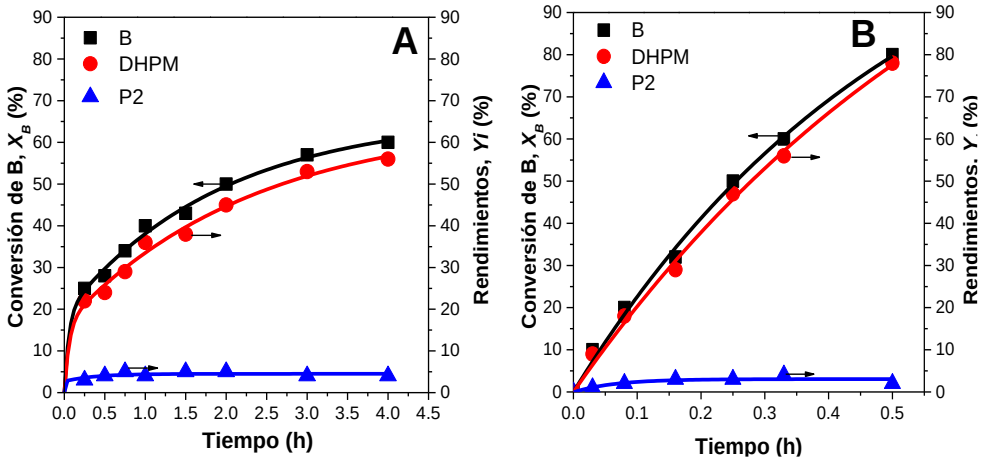


Figura 1. Resultados obtenidos durante los estudios cinéticos realizados sobre el sólido AlSi-80:20 con calentamiento convencional (A) y con calentamiento asistido por irradiación con microondas (B).

reacción, alcanzando una conversión máxima de benzaldehído del 60 % después de 4 h, llegando a rendimientos del 56 % para DHPM y 4 % para P2.

En el caso de los ensayos con calentamiento asistido por irradiación con microondas, se realizaron en forma individual seis ensayos diferentes con distintos tiempos finales de reacción, todos a 393 K. La experiencia más larga duró 0.5 h. Los ensayos fueron realizados en forma individual, ya que, por el tipo de reactor y sistema de reacción, no resultaba posible realizar la toma de muestra durante los ensayos catalíticos en función del tiempo. Luego de completar cada ensayo, se tomó una muestra de cada experimento y se analizó su composición. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 1.B, donde puedo observarse que la conversión de benzaldehído llegó a un valor máximo del 80 % en 0.5 h, junto con un rendimiento del 78 % a DHPM y un rendimiento del P2 del 2 %. Esta mejora en la conversión se atribuye a la naturaleza específica de la irradiación de microondas, que permite un control más preciso de los parámetros de reacción.

Conclusiones

Los resultados obtenidos durante las experiencias de preparación, caracterización y aplicación en la reacción de Biginelli de catalizadores sólidos ácidos permitieron concluir que:

- Se logró sintetizar DHPM a partir benzaldehído, acetoacetato de etilo y urea utilizando etanol como solvente, a temperaturas entre 373-393 K y empleando catalizadores ácidos sólidos. Durante las experiencias se investigaron tanto el método de calentamiento convencional como el de calentamiento asistido por irradiación con microondas. El empleo de calentamiento asistido por irradiación con microondas no solo acelera la reacción, sino que también permite obtener mayores rendimientos en tiempos de reacción menores en comparación con el método de calentamiento convencional.
- Se determinó que la naturaleza ácido-básica del catalizador tiene un impacto significativo en la conversión de los reactivos y en la selectividad hacia el producto deseado. Los catalizadores sólidos con acidez de Lewis presentaron los mejores rendimientos, mientras que los ácidos de Brønsted mostraron rendimientos bajos, y los catalizadores básicos no fueron activos en esta reacción. El óxido mixto AlSi-80:20 se destacó como el de mejor desempeño, alcanzando con calentamiento asistido por irradiación con microondas, una conversión de benzaldehído del 80%, con rendimientos del 78% y el 2 % a DHPM y P2, respectivamente.

Referencias

[1] K. Kumar, M.K. Gupta, R. Kaur, R.K. Rawal, S. Chaudhary, Eur. J. Med. Chem. 132 (2017) 108-134.
[2] J.Yang, Y. Guan,T. Verhoeven, R. Van Santen,J. Hensen, Green Chem. 11 (2009) 322–325.
[3] K. Tanabe, Solid Acids and Bases Their Catalytic Properties, Academic Press, Elsevier Inc. (1970).
[4] C. Hayagreevan, Intern. Journal of Hydrogen Energy 46 (2021) 33849-63.
[5] F. Alshorifiti, D. Tobbala, S. El-Bahy, M. Nassan, Catal.Comm. 169 (2022) 106479.
[6] H. Mirzaei, A. Davoodnia, Chin. J. of Catal. 33 (2012) 1502-1507.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de lactato de etilo en medio orgánico utilizando CALB inmovilizada en soporte magnético

Paula Nicolás[1,2*], Verónica L. Lassalle[2,3], María Luján Ferreira[1,2]

[1]PLAPIQUI-UNS-CONICET, Camino La Carrindanga km 7, 8000, Bahía Blanca, Argentina paula.nicolas@uns.edu.ar

[2]Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Avda. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

[3]INQUISUR-UNS-CONICET, Avda. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina

Palabras Claves: lactato de etilo, esterificación, lipasa, magnetita, biocatálisis

Resumen

La síntesis enzimática de compuestos valiosos como el lactato de etilo contribuye al desarrollo de procesos químicos sustentables. Este estudio evaluó la actividad de la lipasa B de *Candida antarctica* (CALB) inmovilizada en nanopartículas magnéticas en la síntesis discontinua de lactato de etilo en hexano. Experimentos iniciales con CALB libre y Novozym435 comercial resultaron ineficientes debido a la desnaturalización de la enzima y la inestabilidad del soporte, respectivamente. El complejo comportamiento del ácido láctico en el medio de reacción impide realizar una exacta titulación del ácido remanente para calcular conversión. Igualmente, la reducción de la acidez titulable sugirió una relación molar óptima de ácido láctico a etanol de 1/10. El análisis por HPLC reveló que el biocatalizador magnético mantuvo una actividad constante hasta -al menos- 17 mg de sustrato/mL a 45 °C, con una conversión superior al 60 % en 5 horas. La velocidad de reacción inicial se estimó en 3,8 mM/h. El biocatalizador magnético mostró una actividad y estabilidad prometedoras para la síntesis de lactato de etilo, especialmente con grandes cargas de sustrato, lo que facilita su optimización y aplicación en la producción sostenible.

Abstract

The enzymatic synthesis of valuable compounds such as ethyl lactate contributes to the development of sustainable chemical processes. This study evaluated the activity of *Candida antarctica* lipase B (CALB) immobilized on magnetic nanoparticles in the batch synthesis of ethyl lactate in hexane. Initial experiments with free CALB and commercial Novozym 435 proved inefficient due to enzyme denaturation and support instability, respectively. The complex behavior of lactic acid in the reaction medium prevents the accurate titration of the remaining acid to calculate conversion. Nevertheless, the reduction in titratable acidity suggested an optimal molar ratio of lactic acid to ethanol of 1/10. HPLC analysis revealed that the magnetic biocatalyst maintained constant activity up to at least 17 mg of substrate/mL at 45 °C, with a conversion greater than 60% in 5 hours. The initial reaction rate was estimated at 3.8 mM/h. The magnetic biocatalyst showed promising activity and stability for the synthesis of ethyl lactate, especially at high substrate loadings, facilitating its optimization and application in sustainable production.

Introducción

La creciente demanda de procesos químicos sostenibles impulsa el interés en catalizadores enzimáticos para la síntesis orgánica. El lactato de etilo es un compuesto valioso en farmacéutica y cosmética, como precursor de lactida y como solvente verde [1]. Tradicionalmente este éster se sintetiza a partir de ácido láctico y etanol con catalizadores ácidos como Amberlyst [2,3] que pueden sufrir degradación, requieren diseños de reactores complejos y tienen un alto costo. Además, se ha reportado que estos catalizadores provocan la oligomerización del ácido láctico dando lugar a una mezcla de ésteres [4].

Las enzimas, en cambio, ofrecen especificidad y menor impacto ambiental. La lipasa inmovilizada comercial Novozym435 demostró una alta actividad catalítica en la síntesis de lactato de etilo en diferentes solventes orgánicos como terbutanol [5]. La lipasa B de *Candida antarctica* (CALB) inmovilizada covalentemente en partículas magnéticas, preparada en nuestro laboratorio, ya había demostrado ser capaz de esterificar ácidos grasos con gran efectividad y estabilidad [6]. En este trabajo se pretende evaluar la actividad de la CALB (tanto libre como inmovilizada) en la síntesis en batch de lactato de etilo en diferentes solventes orgánicos a baja temperatura. Los resultados obtenidos contribuyen a la valorización del ácido láctico como punto de partida para la obtención de productos de química fina.

Experimental

Con el método de coprecipitación se sintetizó magnetita (Fe_3O_4) nanoparticulada. Posteriormente se estas partículas se funcionalizaron con lisina (H_2N-$(CH_2)_4$-$CHNH_2$-COOH, para proveer grupos amino) y luego se activó con glutaraldehído (HCO-$(CH_2)_3$-COH) para finalmente inmovilizar la lipasa. Esta síntesis ha sido reportada en detalle previamente [6].

El catalizador (normalmente 30 mg), el ácido láctico comercial 85% (5-25 µL), el etanol absoluto (33-328 µL) y el solvente (1-4 mL) se pesaron por separado en un vial de vidrio (de 1,5-10 mL de capacidad) con agitador magnético. El vial se selló con film de polietileno (PE), se cerró con un tapón de rosca perforado y se colocó en un baño de agua a 45 °C. Las mezclas de reacción se agitaron durante 5 horas a 400 rpm. El catalizador se decantó magnéticamente hacia el fondo del vial de reacción para facilitar el muestreo del medio de reacción.
Se aplicaron diferentes procedimientos de muestreo según la técnica empleada para determinar la conversión: Disminución de la acidez titulable y Concentración de AL libre.

Disminución de la acidez titulable (DAT)

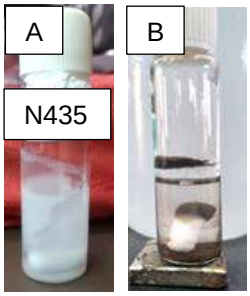
Manteniendo el catalizador decantado con un imán, toda la fase líquida se transfirió a un nuevo vial sellado utilizando una jeringa y una aguja a través del tapón perforado del vial. El catalizador sólido se lavó tres veces con 1 ml de etanol medicinal y los lavados se combinaron en el mismo vial con la mezcla de reacción. Cada lavado se pesó con precisión. Se tomaron alícuotas de este segundo vial para la titulación, con agitación rápida, para asegurar una muestra representativa sin catalizador, y se pesaron en un matraz Erlenmeyer sellado con film de PE. Las muestras se titularon frente a NaOH acuoso, utilizando fenolftaleína como indicador y biftalato de potasio como estándar primario.

Concentración de AL libre

Se realizó un conjunto diferente de reacciones y el catalizador se separó de la mezcla de reacción y se lavó como antes, pero los segundos viales se dejaron abiertos bajo una campana de extracción a temperatura ambiente para evaporar el hexano y el etanol. El residuo viscoso se redispersó en volúmenes específicos de agua destilada. Las muestras de estas soluciones se analizaron por HPLC. (Varian modelo 210 (EE. UU.), Columna Tracer Excel 120 ODSA, 150 mm × 4,6 mm, tamaño de partícula 5 µm, detector UV a 200 nm, volumen inyectado 20 µL, fase móvil 88 % H_3PO_4 0,03 M/12 % acetonitrilo).

Resultados y discusión

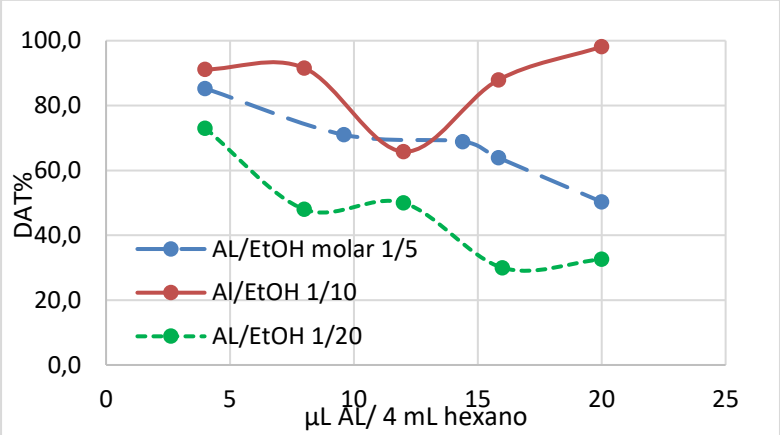
La lipasa comercial en su forma libre y sin purificar presenta la complejidad de que los aditivos del caldo (sorbitol, benzoato de sodio y otros) interfieren como sustratos secundarios y se obtiene una mezcla de productos difícil de separar. Por esta razón, en la síntesis de lactato de etilo se propuso utilizar la lipasa purificada. Para ello se realizó una extracción agitando una alícuota de la solución comercial con heptano. El sistema bifásico heptano/caldo se decantó y la fase orgánica se utilizó como fuente de lipasa para la reacción de esterificación. La transferencia efectiva de CALB hacia el heptano se confirmó mediante espectroscopia UV-Vis. La CALB libre en heptano no logró reducir la acidez titulable al hacer reaccionar AL y etanol en tres disolventes diferentes: heptano, etanol y tolueno. Esto probablemente se deba a la desnaturalización de la lipasa durante el proceso de extracción.



El catalizador comercial Novozym435 sí logró una DAT cercana al 100% cuando el solvente usado fue el hexano. Sin embargo, se observó una disgregación prácticamente total, contaminando el medio de reacción (Figura 1-A). Esto se debe a que el material de soporte (polimetil-metaacrilato) tiene baja resistencia al etanol y a la agitación. En cambio, la CALB inmovilizada en magnetita puede decantarse fácilmente con un imán (Figra 1-B).

Figura 1. A-Catalizador Novozym435 desintegrado en el medio de reacción. B- CALB inmovilizada en magnetita, decantado.

La CALB inmovilizada en magnetita también resultó activa en hexano. Se probaron las relaciones molares AL/EtOH 1/5, 1/10 y 1/20. En la Figura 2 se muestra la variación de la DAT con la cantidad de AL.

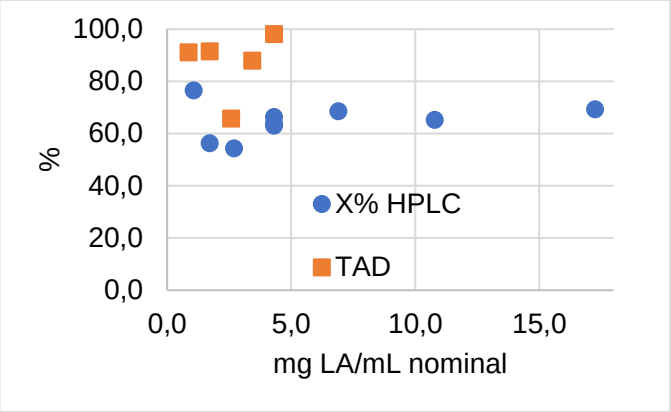


La DAT% resultó mayor para la relación molar LA/EtOH media (1/10) en prácticamente todo el rango de concentración de AL, en concordancia con el trabajo de Zhao *et al.* [5]. A bajas concentraciones de alcohol, se espera que la reacción avance más lentamente. Al superar un valor máximo, la concentración de etanol provoca una caída abrupta del DAT%.

Figura 2. Disminución de la acidez titulable vs. µL de AL comercial utilizado.

El AL también tiene un efecto inhibidor sobre la CALB inmovilizada. Al ser un ácido polar corto, el AL se concentra en la microcapa acuosa que rodea a la enzima y reduce el pH hasta valores perjudiciales.

Para analizar el efecto de la concentración de AL de forma sistemática en un rango más amplio de concentración de sustrato, se planificó un segundo conjunto de reacciones seleccionando volúmenes fijos de AL comercial y de hexano, todos para una relación molar de AL/EtOH de 1/10. Las combinaciones de AL/hexano se configuraron con el software Statgraphics Centurion, para un rango de concentración de AL hasta 17 mg/mL. La concentración de AL final se determinó por HPLC. Los resultados se muestran en la Figura 3. De hecho, la titulación subestimó la concentración de AL, arrojando conversiones mayores que las calculadas mediante determinaciones por HPLC. A pesar de esta discrepancia entre las técnicas, se mantiene la tendencia de un porcentaje menor a 2,5 mg/mL.



Además, cabe destacar que la conversión se mantiene constante al aumentar la concentración de AL. Es decir, a partir de 4,5 mg/mL se alcanza el mismo X% para una mayor cantidad inicial de sustrato. Esto significa que 27 mg del biocatalizador pueden convertir hasta 12 mg de LA dentro del rango de concentración explorado (4,3-17,3 mg/mL).

Figura 3. Conversión de AL medida por HPLC. Se incluye el %DAT para comparación.

Conclusiones

En la síntesis discontinua de lactato de etilo en hexano, la CALB libre y Novozym435 resultaron infructuosos debido a la desnaturalización enzimática y la inestabilidad del soporte, respectivamente. Para el monitoreo de la reacción, la titulación resultó poco fiable debido al complejo equilibrio del AL en el medio de reacción. Sin embargo, las mediciones de disminución de acidez titulable (DAT) sugirieron una relación molar óptima AL/EtOH de 1/10 para el biocatalizador magnético. El análisis por HPLC reveló que, si bien la titulación sobreestimó la conversión, la tendencia a una conversión más baja a concentraciones muy bajas de AL fue consistente. En general, el biocatalizador magnético mostró una actividad y estabilidad prometedoras para la síntesis de lactato de etilo.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado con fondos del CONICET, Agencia I+D+i y UNS.

Referencias

[1] M.S.T. Arantes, T.M.P. Miranda, N.P. Lima, F.M. Passareli, W.L.E. Magalhães, M.L. Corazza, L.R.S. Kanda, V.R. da Silva; Chem Eng Technol 48 (2025) e12005
[2] E. Okon, H. Shehu, E. Gobina; Int J Hydrogen Energy 43 (2018) 7703–7712.
[3] P. Delgado, M.T. Sanz, S. Beltrán, L.A. Núñez; Chemical Engineering Journal 165 (2010) 693–700.
[4] R. A. Tusso-Pinzón, A. Castillo-Landero, L.G. Matallana-Pérez, A. Jiménez-Gutiérrez; Chem Eng Process 154 (2020) 108041.
[5] Z. Tiantao, G. Jing, Z. Lijie, Q. Xuejun; Chinese Journal of Catalysis 27 (2006) 537–540.
[6] P. Nicolás, V. Lassalle, M.L. Ferreira; Bioprocess Biosyst Eng 41 (2017) 171–184.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

SBA 15 sulfónica con propiedades anfifílicas: estudio del efecto de la hidrofobicidad en la esterificación del glicerol con ácidos grasos.

Tonutti, Lucas G., Maquirriain, Maira A., Pisarello Maria L., Querini, Carlos A. Dalla Costa, Bruno O.*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE – UNL/CONICET). Predio CCT CONICET Santa Fe. Colectora Ruta Nac. Nº 168 Km. 0 - Paraje El Pozo, C.P. 3000, Santa Fe, Argentina.

**E-mail: bdallacosta@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: esterificación de glicerol, ácidos grasos, SBA15 anfifílica

Resumen

La esterificación de ácidos grasos (FFA) con glicerol (GOH) es una reacción bifásica, donde los reactivos se encuentran en diferentes fases. Los ácidos grasos junto a los glicéridos formados conforman la fase no polar, y la glicerina junto al agua formada, la fase polar. Por ello, el comportamiento anfifílico de los catalizadores juega un papel clave en su distribución entre ambas fases, lo cual impacta en su actividad. En este trabajo, se estudiaron catalizadores heterogéneos con propiedades anfifílicas para la esterificación de glicerina con ácidos grasos, con el objetivo de desarrollar materiales que se localicen preferentemente en la interfaz entre reactivos inmiscibles y, por lo tanto, sean potencialmente más activos que un catalizador concentrado en la mayor parte de una de las fases. Esto se probó utilizando SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos, así como con grupos metilo u octilo para proporcionar el carácter anfifílico. Los catalizadores más hidrofóbicos presentaron mayor afinidad por la interfaz y condujeron a velocidades de reacción más altas.

Abstract

The esterification of fatty acids (FFA) with glycerol (GOH) is a biphasic reaction, where the reactants are located in different phases. The fatty acids together with the glycerides formed make up the non-polar phase, and the glycerol together with the water formed, the polar phase. Therefore, the amphiphilic behavior of the catalysts plays a key role in their distribution between both phases, which affects their activity. In this work, heterogeneous catalysts with amphiphilic properties were studied for the esterification of glycerol with fatty acids, with the aim of developing materials that are preferentially located at the interface between immiscible reactants, and thus, potentially more active than a catalyst concentrated in the bulk of one of the phases. This was tested using SBA-15 functionalized with sulfonic groups, as well as methyl or octyl groups to provide the amphiphilic character. Catalysts with higher hydrophobicity presented higher affinity for the interface and led to higher reaction rates.

Introducción

SBA-15 es un tipo de sílice mesoporosa que se caracteriza por tener poros grandes y bien ordenados (4-14 nm) y paredes relativamente gruesas (3-6 nm). Además, el material puede incorporar diversos grupos funcionales y preservar su estructura, lo que lo convierte en un buen candidato para diversas aplicaciones de adsorción y catálisis [1].

Estas características lo hacen especialmente adecuado como catalizador para la esterificación de glicerina con ácidos grasos. El grosor de la pared es clave para mantener la estabilidad en las condiciones de reacción, mientras que el tamaño de poro permite la difusión de reactivos y productos relativamente grandes. Asimismo, la incorporación de diferentes grupos funcionales permite ajustar la acidez del catalizador (los sitios activos de esta reacción) y la hidrofobicidad de las partículas (aumentando así la afinidad por los reactivos). Se ha descrito que varios heteroátomos y grupos funcionales anclados aportan acidez al SBA-15, como átomos de aluminio; grupos sulfónicos [2], fosfónicos y carboxílicos; heteropoliácidos; zirconia y ceria sulfatadas; y resina de Nafion, entre otros. Se ha demostrado que los catalizadores SBA-15 funcionalizados con grupos propilsulfónicos presentan un buen rendimiento en cuanto a actividad, estabilidad y reutilización. La incorporación del grupo funcional es sencilla, permitiendo ajustar la cantidad de sitios ácidos en un rango de hasta 1,5 mmol g^{-1} [1].

La sílice mesoporosa presenta silanoles superficiales (≡Si-O-H), por lo que es inherentemente hidrofílica y tiende a dispersarse en fases polares cuando se coloca en un sistema catalítico bifásico [3]. El ajuste de la hidrofobicidad se ha probado con diferentes grupos alquilo, demostrando que la hidrofobicidad aumenta considerablemente con el incremento de las cadenas alquílicas del ligando incorporado [4-6].

La esterificación de glicerina con ácidos grasos mediante catalizadores ácidos se ha estudiado con el objetivo de reducir la acidez de los aceites vegetales [7,8] y obtener aceites vegetales de segunda generación [9], y con ello, biodiésel de segunda generación [10]. Esta reacción se produce entre glicerina, que forma una fase polar, y ácidos grasos, que forman una fase apolar. Utilizando catalizadores líquidos como los ácidos sulfúrico, metanosulfónico y p-toluenosulfónico, se ha propuesto que la mayor actividad de este último se debe a sus propiedades anfifílicas [11]. La disminución de la tensión superficial observada con el ácido p-toluenosulfónico fue la mayor entre estos tres catalizadores. Esto demostró su tendencia a localizarse en la interfase y, dado que en esta zona ambos reactivos pueden interactuar y reaccionar, este catalizador fue el más eficaz. Nuestro grupo exploró más a fondo este concepto utilizando SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos [3]. En este caso, la hidrofobicidad superficial se logró mediante la adición de metoxitrimetilsilano durante la síntesis. Se observó que a mayor anfifilicidad, mejor actividad del catalizador sólido.

En este trabajo, se presenta una comparación sistemática entre la sílice mesoporosa SBA-15 preparada con diferentes cargas de grupos ácidos (propilsulfónico) y grupos hidrofóbicos (metilo y octilo). De esta manera, se analiza la influencia de la cantidad de estos grupos funcionales en las propiedades texturales y ácidas de los sólidos, los cambios producidos en su hidrofobicidad y afinidad por las fases polares y apolares, y el impacto global de estas propiedades en la actividad catalítica para la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos, en condiciones seleccionadas para la obtención de glicéridos en el contexto de una biorrefinería.

Experimental

Síntesis del catalizador

Los materiales mesoporosos, sílices tipo SBA-15, fueron sintetizadas de acuerdo a procedimientos de síntesis directa [6,7], partiendo de HCl 1,9 N como medio, Pluronic©123 (P123) como surfactante, tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, mercaptopropiltrimetoxisilano (SHSi) como precursor funcional de la acidez, metoxitrimetilsilano (Me_3Si) u octiltrimetoxisilano (OcSi) como precursores hidrofóbicos y H_2O_2 como oxidante. Previo a la síntesis, se disolvió P123 en HCl a 40 °C. Bajo agitación, se agregó

el TEOS y se dejó 1 h de prehidrólisis. Luego, se agregaron SHSi, Me_3Si/OcSi y H_2O_2 y se dejó madurar por 4 h. Se prosiguió con un tratamiento hidrotérmico de 2 h a 130 °C en horno microondas y, finalmente, una extracción del surfactante con etanol en un aparato Soxhlet.

Las cantidades de TEOS, SHSi, Me_3Si y OcSi se ajustaron, totalizando entre ellos 0,046 mol cada 4,5 g de P123, y variando su proporción para lograr diferentes cargas de sitios ácidos e hidrofóbicos. Los materiales se etiquetaron como S(X)Me(Y) o S(X)Oc(Y), donde Me y Oc denotan el precursor hidrofóbico empleado (Me_3Si u OcSi) y X e Y representan el procentaje molar de SHSi y Me_3Si (u OcSi), respectivamente, referido a la cantidad total de precursores, y oscilaron entre 5 y 10. El catalizador de referencia sin grupos hidrofóbicos se etiquetó como S(X).

Caracterización del catalizador

Las propiedades texturales se midieron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2. La superficie específica y volumen de micro- y mesoporos fueron estimadas por los métodos BET y t-plot y la distribución del tamaño de poro empleando el método BdB. Los contenidos de S y Si en los sólidos se midieron mediante fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (ED-XRF). La cantidad de sitios ácidos se determinó mediante valoración potenciométrica con butilamina empleando acetonitrilo como solvente.

El comportamiento anfifílico se observó en un microscopio confocal invertido Leica (TCS SP8), equipado con un láser con longitudes de onda de 488 nm, 514 nm, 552 nm y 638 nm. Se utilizó la técnica de detección de fluoróforos, empleando rodamina como colorante fluorescente. Los catalizadores se cargaron (1,2 % en peso) en un vial con glicerina y n-dodecano (relación molar 1:1), se mezclaron y se cargó una porción en el microscopio. Además, se determinó el ángulo de contacto estático (AC) del agua sobre la superficie de los sólidos. Para ello, se prensó una pequeña pastilla de catalizador, se depositó una gota de agua destilada sobre su superficie y se capturó una imagen en ángulo rasante. El AC se obtuvo mediante el método LBADSA implementado con el software ImageJ [22].

Experiencias de Reacción Heterogénea

Las experiencias de reacción se realizaron empleando una mezcla de ácidos grasos (FFA) de soja, obtenidos en laboratorio, con una acidez de 98,1% y glicerina (GOH) anhidra (99,5% pro-análisis, Cicarelli). Los ácidos grasos obtenidos tienen una distribución promedio C16:0 12%; C18:1 23%; C18:2 55%; C18:3 7%; C20:0 0,4%; C20:1 0,3%; C22:0 0,3%.

Las experiencias de reacción se llevaron a cabo en forma batch, en un reactor de vidrio, en un baño termostatizado, con agitación magnética, aplicando un vacío de 60 cm Hg durante las primeras 2 h y vacío total (76 cm Hg) el resto del tiempo. Se tomaron alícuotas de muestras en el tiempo a las cuales se les realiza una etapa de centrifugado a fin de separar el catalizador y la glicerina de la fase oleosa, que contiene los ácidos grasos y los glicéridos formados, para su posterior análisis y caracterización.

La reacción fue evaluada a 160 ºC, una relación molar ácidos grasos glicerina 1:1 y una carga de catalizador sólido del 1,2 %p/p, tomada en masa total de catalizador por unidad de masa del sistema reaccionante.

Caracterización productos de reacción

Para evaluar el avance de la reacción se cuantifican tanto los glicéridos formados como los ácidos grasos que desaparecen. Para ello se determina la acidez de la fase oleosa (según EN ISO 660), mientras que el contenido de glicéridos formados (mono- (MG), di- (DG) y triglicéridos (TG)) se analiza mediante cromatografía gaseosa según normas ASTM D 6584 y UNE-EN 14105 adecuadas al rango de concentraciones requeridas en este caso.

Resultados y discusión

Caracterización del catalizador

En la Tabla 1 se resumen las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados. Se observa que al incrementar la carga y la hidrofobicidad de los precursores, disminuyen los

tamaños y volúmenes de poro, además de la acidez. A pesar de ello, los valores resultan aceptables para este tipo de catalizadores. Los bucles de histéresis en la sortometría de nitrógeno (no mostrados) corroboran la obtención de poros cilíndricos uniformes.

Tabla 1: Composición de los catalizadores.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_P (nm)	Acidez [a] (mmol/g)	S/Si (%mol)
S(10)	747	1,10	9,1	1,5	0,058
S(10)Me(5)	582	0,94	9,1	1,2	0,053
S(10)Oc(5)	591	0,78	7,6	1,2	0,050
S(10)Me(7,5)	740	0,86	7,5	1,1	0,078
S(10)Oc(7,5)	633	0,62	5,6	1,0	0,047

[a] Sitios ácidos por unidad de masa, determinados por titulación.

Experiencias de Reacción Heterogénea

La Figura 1A muestra la conversión de FFA en función del tiempo al probar catalizadores SBA-15, con y sin hidrofobicidad, utilizando dos grupos hidrofóbicos diferentes. Como se observa, la modificación de la hidrofobicidad del catalizador mejoró significativamente la conversión. S(10)Oc(5) mostró la mejor actividad, alcanzando una conversión del 93% en 180 min, mientras que valores similares de conversión se obtuvieron luego de 240 min con S(10)Me(5) y más de 300 min de reacción para S(10). Esto concuerda con el hecho de que este último presenta mayor afinidad con la fase de glicerina y, en consecuencia, se concentra mayormente en ella. Por lo tanto, al modificar la hidrofobicidad del sólido, es posible obtener un carácter anfifílico, ubicar el catalizador en la interfase y mejorar la velocidad de reacción. Además, el uso de un precursor de mayor longitud de cadena alquílica, como OcSi en comparación con Me_3Si, aumenta el carácter anfifílico, lo que se refleja en la conversión final.

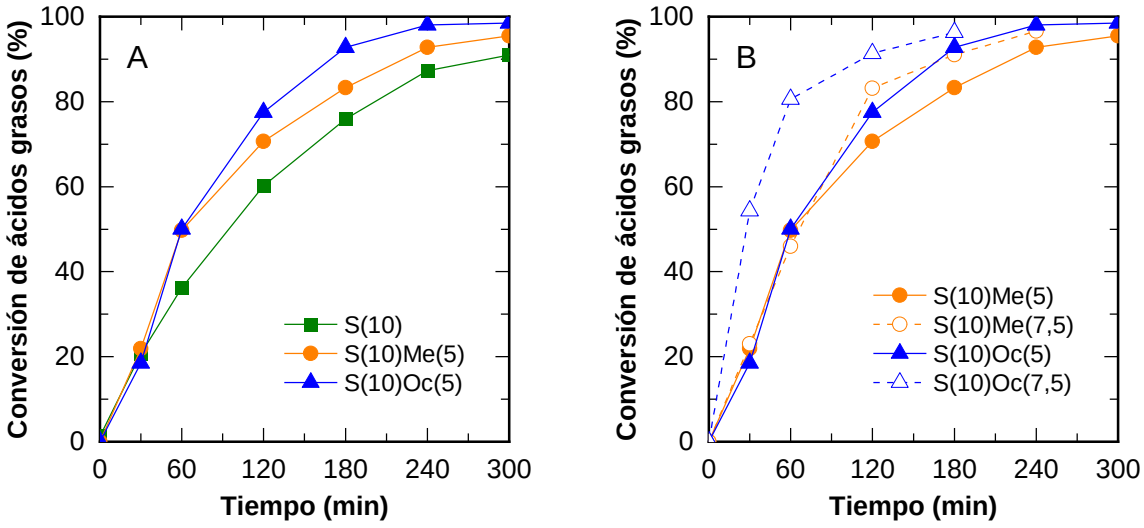


Figura 1. Conversiones en función del tiempo para el catalizador SBA-15, **A:** con y sin hidrofobicidad, utilizando dos grupos hidrofóbicos diferentes; **B:** con distintas cargas del grupo funcional hidrofóbico.

Se ensayaron catalizadores con mayores cargas de precursores hidrofóbicos para estudiar el efecto de la hidrofobicidad en la actividad catalítica. Para ello, se probaron dos catalizadores con 7,5% molar de Me_3Si u OcSi, manteniendo la misma cantidad de sitios ácidos: S(10)Me(7,5) y S(10)Oc(7,5). Estos resultados se comparan en la Figura 1B con los obtenidos con catalizadores con una carga del 5% molar de precursores hidrofóbicos. El aumento del carácter hidrofóbico mejoró significativamente la actividad catalítica, reduciendo en 60 minutos el tiempo de reacción necesario para obtener una conversión cercana al 90%. Al emplear

S(10)Me(7,5), se logró una conversión del 91% en 180 min, contra 240 min para obtener una conversión del 93% con S(10)Me(5). Además, al aumentar la carga de grupos octilo a 7,5 mol % la conversión final fue del 91% a los 120 min, en comparación con los 180 min para una conversión similar con una carga de 5 mol%. Cabe destacar que el comportamiento de S(10)Me(7,5) resultó similar al de S(10)Oc(5). En conclusión, la incorporación de 7,5 mol% de grupos hidrófobos mejoró el desempeño de los catalizadores, en comparación con las preparaciones con 5 mol%. Además, las velocidades de reacción iniciales indican que S(10)Oc(7,5) es el catalizador más activo.

La Figura 2A muestra fotografías de mezclas de dodecano-glicerina con S(10), S(10)Me(7,5) y S(10)Oc(7,5). Se observa claramente que el catalizador estándar, S(10), migró en mayor parte a la fase glicerina, mientras que el catalizador con grupos metilo se acumuló en la interfase, con mayor tendencia a estar en la fase de glicerina. Por su parte, el sólido funcionalizado con grupos octilo se ubicó perfectamente en la interfase, reduciendo significativamente la curvatura del menisco interfacial. Estas fotografías respaldan la discusión previa.

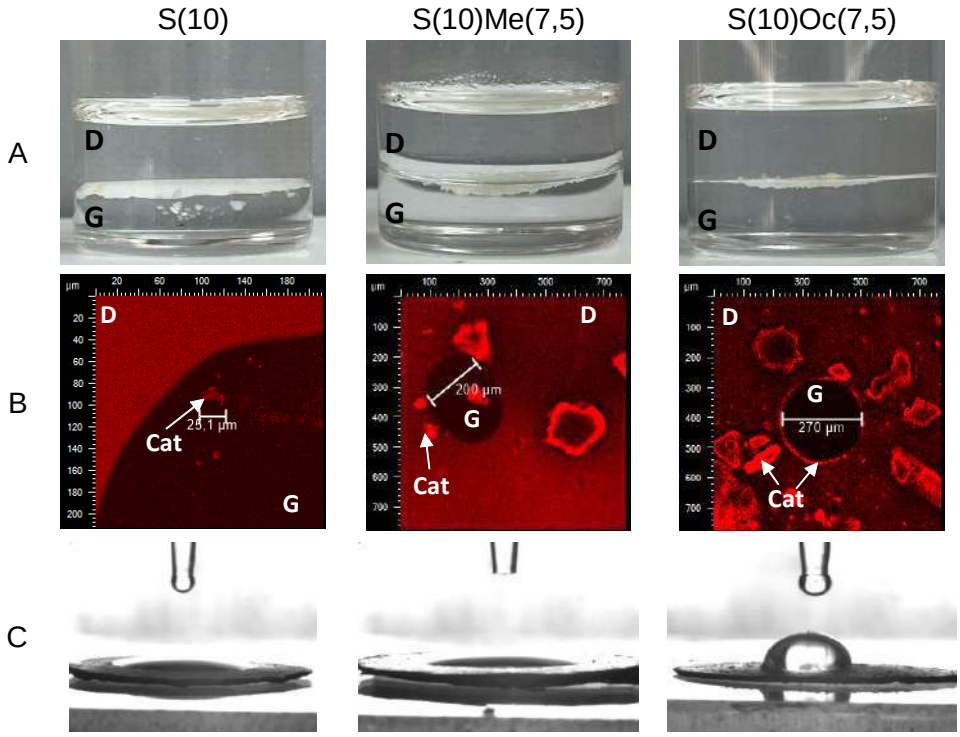


Figura 2: A: Fotografías de mezclas de dodecano(D)-glicerina(G) con catalizadores(Cat) S(10), S(10)Me(7,5) y S(10)Oc(7,5). **B:** Imágenes obtenidas mediante microscopía confocal de las tres mezclas anteriores. **C:** Medida de ángulo de contacto de los catalizadores.

La Figura 2B muestra imágenes obtenidas mediante microscopía confocal para los tres catalizadores. Se empleó rodamina como compuesto fluoróforo, por lo que el dodecano se observa como una fase continua de color rosa claro, mientras que las partículas irregulares rosadas o rojas corresponden al catalizador. Puede verse claramente que las partículas de los catalizadores hidrofóbicos se ubicaron en las interfases, mientras que las partículas del catalizador S(10) se ubicaron mayormente en la fase polar. Además, cuando se utilizó el catalizador con grupos octilo, se pudo observar una gota de glicerina completamente rodeada por partículas de catalizador. Por otro lado, al utilizar grupos metilo, se observaron partículas tanto por encima como por debajo de la fase polar, sin que se obtuviera la misma interacción con la interfase de gotas de glicerina que con S(10)Oc(7,5). Estas diferencias se asocian con las diferentes propiedades anfifílicas que se obtienen al utilizar uno u otro precursor. Esta evidencia respalda las diferencias observadas previamente en el comportamiento catalítico.

Complementariamente, se midió el ángulo de contacto (AC) de muestras representativas para evaluar la hidrofobicidad alcanzada con diferentes grupos funcionales. La Figura 2C muestra imágenes de gotas de agua en contacto con una oblea de catalizador. Las medidas de AC fueron de 12,3°, 18,5° y 90° para S(10), S(7,5)Me(7,5) y S(7,5)Oc(7,5), respectivamente. S(7,5)Oc(7,5) presentó el AC más alto, formando una gota de agua sobre la superficie en forma de semiesfera. Estos resultados concuerdan con todo lo antes mencionado.

Conclusiones

Se sintetizó una serie de catalizadores ácidos mesoporosos SBA-15 con comportamiento anfifílico modificado. La acidez se obtuvo con grupos propilsulfónicos, y la hidrofobicidad fue proporcionada por trimetilsilanos (Me_3Si) u octilsilanos (OcSi). En general, cantidades mayores de estos grupos funcionales resultaron en una pérdida de ordenamiento y de sitios ácidos, debido a interferencias de estos precursores en el proceso sol-gel que da origen al material. Al comparar los precursores hidrófobos, el OcSi resultó más desestabilizante para la estructura del material que cargas iguales de Me_3Si. Los materiales con OcSi presentaron paredes más gruesas y poros más pequeños.

Los materiales se probaron para la esterificación de glicerina con ácidos grasos libres (FFA), una reacción bifásica. El catalizador sulfónico tiene mayor afinidad con la fase de glicerina y, en consecuencia, se concentra mayormente en esta fase. Por otro lado, los catalizadores que incorporan Me_3Si y OcSi se posicionan preferentemente en la interfase. La propiedad anfifílica lograda con el uso de OcSi es más fuerte.

Ambos precursores dieron lugar a catalizadores con velocidades de reacción más altas que el catalizador no modificado. En particular, el S(10)Oc(7,5) funcionalizado con OcSi alcanzó una conversión del 90% en 120 min, mientras que el S(10)Me(7,5) funcionalizado con Me_3Si alcanzó la misma conversión en 180 min. Esto significa que los catalizadores con grupos octilo acortan el tiempo de reacción en un 33% en comparación con los catalizadores con grupos metilo.

Agradecimientos

Se agradece a los entes que financian los proyectos: CONICET, ANPCyT, ASaCTeI y Universidad Nacional del Litoral.

Referencias

[1] G. Mohammadi Ziarani, N. Lashgari, A., J Mol Catal A Chem 397 (2015) 166–191.
[2] J. Melero, L. Bautista, J. Iglesias, R. Sánchez-Vázquez, J Chem Eng 161 (2010) 323–331.
[3] M. Maquirriain, L. Tonutti, C. Querini, B. Dalla Costa, M.L. Pisarello, Appl Catal A Gen 650 (2023) 119014.
[4] I. Mbaraka, B. Shanks, J Catal 229 (2005) 365–373.
[5] F. Bernardoni, A.Y. Fadeev, J Colloid Interface Sci 356 (2011) 690–698.
[6] J.P. Dacquin, H.E. Cross, D.R. Brown, T. Düren, J.J. Williams, A.F. Lee, K. Wilson, Green Chemistry 12 (2010).
[7] D.B. de Rezende, M.P. de O. Rocha, V.M.D. Pasa, Bra J of Chem Eng 36 (2019) 1195–1204.
[8] S. Singh, R.P. Singh, J Oleo Sci 58 (2009) 53–56.
[9] N.A. Mostafa, A. Maher, W. Abdelmoez, Adv Biosci Biotechnol 04 (2013) 900–907.
[10] E. Anderson, M. Addy, Q. Xie, H. Ma, Y. Liu, Y. Cheng, N. Onuma, P. Chen, R. Ruan, Bioresour Technol 200 (2016) 153–160.
[11] M.A. Maquirriain, C.A. Querini, M.L. Pisarello, Chem Eng Research and Design 171 (2021).

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Acetalización de furfural utilizando catalizadores a base de carbón ácido

María Eugenia Chiosso[1,2], Enrique Juárez Francisco[3], Mónica L. Casella[1,4], Juventino García Alejandre[3], Andrea B. Merlo[4]*

[1]Departamento de Ciencias Básicas y Experimentales – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (UNNOBA), Roque Sáenz Peña 456, 6000, Junín, Argentina

[2]Centro de Investigaciones y Transferencia del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (CITNOBA) - UNNOBA-UNSAdA-CONICET, Monteagudo 2772, 2700, Pergamino, Argentina.

[3]Facultad de Química – Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Circuito Interior, 04510, Ciudad de México, México.

[4]Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) - CCT-CONICET La Plata- Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 Nº 257, 1900, La Plata, Argentina.

**andreamerlo@quimica.unlp.edu.ar*

Palabras Claves: acetalización, furfural, carbón sulfonado, furfuraldietilacetal.

Resumen

El furfural (FFR) es un intermediario químico de gran interés para la obtención de compuestos de mayor valor agregado, con diversas aplicaciones industriales. Una ruta prometedora para su transformación es la acetalización sobre catalizadores heterogéneos, donde la presencia de sitios ácidos específicos en el sólido resulta fundamental para la actividad catalítica. En este trabajo se estudió la conversión catalítica de FFR, utilizando dos carbones sulfonados (Ccs y Cst-$PhSO_3H$) obtenidos en el laboratorio y con bajo costo. Ambos sistemas fueron caracterizados mediante diferentes técnicas con el objetivo de determinar su área superficial, la concentración de sitios ácidos y confirmar la presencia de grupos sulfónicos. Se evaluó su performance a 25ºC con distintos alcoholes (etanol, propanol, i-propanol, butanol, i-butanol y t-butanol). Cuando se trabajó con etanol, se obtuvo una conversión de FFR de 90% y 85%, para el Ccs y Cst-$PhSO_3H$ respectivamente, y 100% de selectividad al furfuraldietilacetal (FDEA). La reacción resultó sensible a la estructura del alcohol, ya que la conversión de FFR fue disminuyendo a medida que aumentó la complejidad de los mismos. Se evaluó también la reutilización del Ccs con etanol, el cual se comportó en forma estable y mostró un alto rendimiento catalítico durante cuatro ciclos.

Abstract

Furfural (FFR) is an interesting chemical intermediate for obtaining higher value-added compounds with various industrial applications. A promising pathway for its transformation is acetalization over heterogeneous catalysts, where the presence of specific acidic sites on the solid surface is essential for catalytic activity. In this work, the catalytic conversion of FFR was studied using two sulfonated carbons (Ccs and Cst-$PhSO_3H$) synthesized in the laboratory with low cost. Both systems were characterized using various techniques to determine their surface area, the concentration of acidic sites, and to confirm the presence of sulfonic groups. Their performance was evaluated at 25 °C using different alcohols (ethanol, propanol, i-propanol, butanol, i-butanol and t-butanol). When ethanol was used, FFR conversions of 90% and 85% were obtained for Ccs and Cst-$PhSO_3H$, respectively, with 100% selectivity toward furfural diethyl acetal (FDEA). The reaction was sensitive to the structure of the alcohol, as FFR conversion decreased with increasing alcohol complexity. The reusability of Ccs with ethanol was also evaluated, showing stable behaviour and high catalytic performance for FFR acetalization over four cycles.

Introducción

El furfural (FFR), compuesto derivado de la biomasa, es una excelente plataforma molecular para la producción sustentable de varios compuestos de gran demanda en la industria química. El FFR puede emplearse en una gran cantidad de reacciones, incluyendo hidrogenación, oxidación, aminación reductiva, descarboxilación, nitración, eterificación, acetalización, etc. La acetalización del furfural (para producir acetales) puede ser una herramienta sintética versátil para crear nuevos productos químicos, que a su vez está integrada en el concepto de biorrefinería. Es una ruta que permite obtener biocompuestos de alto valor agregado como el furfuraldietilacetal (FDEA). Este producto se puede emplear en la industria de sabores y fragancias, como potenciador de aromas, y como aditivo para combustibles [1, 2].

Generalmente las reacciones de acetalización se han llevado a cabo en presencia de ácidos de Brønsted líquidos como catalizadores; sin embargo, estos procesos homogéneos tienen serios inconvenientes, entre los que se encuentran: la generación de residuos durante las etapas de purificación de productos, la recuperación de los catalizadores y corrosión de equipos. Para superar estos inconvenientes, se ha centrado la atención en el desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos, que resulten más amigables con el medio ambiente [2].

Se encontró en la bibliografía distintos trabajos donde se usan catalizadores sólidos para la acetalización de FFR, y, como se muestra en la Tabla 1, en algunos de ellos se utilizan catalizadores metálicos soportados o soportes ácidos complejos.

Tabla 1. Rendimiento catalítico de diferentes catalizadores para la conversión de FFR en acetal (FDA).

Catalizador	**T** (ºC)	**P**	**t** (min)	**Alcohol**	**%Conv. FFR**	**%SFDA****	**Ref.**
γ-Al_2O_3	60	atmosf.	120	EtOH	14	>99	[2]
Ni_3/γ-Al_2O_3	60	atmosf.	120	EtOH	33	>99	[2]
$Ni_{1.5}Rh_{1.5}$/γ-Al_2O_3	60	atmosf.	120	EtOH	73	>99	[2]
$Ni_{1.5}Pt_{1.5}$/γ-Al_2O_3	60	atmosf.	120	EtOH	30	>99	[2]
$SnCl_2$*	25	atmosf.	240	EtOH	80	100	[3]
$SnCl_4$*	25	atmosf.	240	EtOH	80	100	[3]
$SnCl_2$*	25	atmosf.	240	MeOH	100	100	[3]
$SnCl_2$*	25	atmosf.	240	i-PrOH	22	100	[3]
Zeolita beta quiral (HB-1)	25	atmosf.	120	EtOH	77	100	[4]
Zeolita beta comercial (CB-1)	25	atmosf.	120	EtOH	58	100	[4]
Zeolita beta comercial (CB-2)	25	atmosf.	120	EtOH	71	100	[4]
$H_3PW_{12}O_{40}$	25	atmosf.	30	MeOH	>90	100	[5]
$H_3PMo_{12}O_{40}$	25	atmosf.	30	MeOH	>90	100	[5]
APAI-85/15-A-773	25	atmosf.	30	EtOH	90	>99	[6]
Ir/C	35	6 bar (H_2)	250	i-PrOH	50	>99	[7]
Fe_3O_4@SiO_2/Al_2O_3–800	60	atmosf.	300	MeOH	99	97	[8]

* catálisis homogénea;

**acetal correspondiente (EtOH: furfuraldietilacetal, MeOH: furfuraldimetilacetal, i-PrOH: furfuraldiisopropilacetal).

El objetivo de este trabajo es evaluar la acetalización del furfural con diferentes alcoholes alquílicos empleando como catalizadores materiales carbonosos funcionalizados con grupos sulfónicos (Ccs y Cst-$PhSO_3H$), fáciles de obtener y de bajo costo. La reacción se llevará a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura. Se analizará la estabilidad del material con mejor desempeño catalítico en sucesivos ciclos de reacción.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se obtuvieron a partir de métodos ya reportados por nuestro grupo de trabajo. El carbón ácido denominado Ccs se sintetizó y funcionalizó en un solo paso a partir de ácido 4-hidroxibenzenesulfónico y dextrosa [9].

El material carbonoso denominado Cst-$PhSO_3H$ se obtuvo a partir de una carbonización lenta de dextrosa sobre un "template" de $NaSiO_2$, que luego se removió con NaOH 3M. Posteriormente, se lo funcionalizó mediante la reducción de una sal de diazonio con H_3PO_2 como agente reductor [10].

Los sólidos sintetizados fueron molidos y tamizados con el fin de obtener un tamaño de partícula adecuado para los ensayos.

Caracterizaciones

La densidad de sitios ácidos de los materiales se determinó mediante titulación por retorno con NaOH (0,01 M) o $NaHCO_3$ (0,05 M) dependiendo de los sitios ácidos a cuantificar. El exceso de álcali se valoró con HCl (0,01 M) [11]. El contenido de azufre se obtuvo mediante análisis elemental y se confirmó la presencia de los grupos sulfónicos por espectroscopía infrarroja (FTIR) en un equipo PerkinElmer Frontier con reflectancia total atenuada (ATR).

Las propiedades texturales de los materiales se analizaron mediante adsorción/ desorción de N_2 a -196°C en un sortómetro Micromeritics ASAP 2020. El área superficial se calculó con el método BET. La morfología de los sólidos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se realizó un análisis espectroscópico de dispersión de energía de rayos X (EDX) y mapeo de las superficies para confirmar la presencia de azufre en los catalizadores.

Ensayo catalítico

Las reacciones de acetalización se llevaron a cabo en un matraz Schlenk de 50 mL con válvula Rotaflo y agitación magnética. Se trabajó a temperatura ambiente (25°C) y a presión atmosférica. La mezcla de reacción formada por 5 mmol de FFR (Sigma, 99%) y 15 mL de alcohol, se homogeneizó y se completó con 100 mg de catalizador. Se trabajó con diferentes alcoholes de grado analítico y sin tratamiento previo: etanol (EtOH), propanol (PrOH), isopropanol (i-PrOH), butanol (BuOH), isobutanol (i-BuOH) y tert-butanol (t-BuOH).

Los ensayos en blanco se realizaron sin el agregado de catalizador.

Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron mediante cromatografía de gases. Las muestras de reacción se centrifugaron y luego analizaron en un cromatógrafo gaseoso acoplado a un detector masas Agilent 7892A equipado con una columna HP-1 (25 m; 0,2 mm; 0,11 μm).

Resultados y discusión

Resultados de las caracterizaciones

La presencia de sitios ácidos resulta fundamental para llevar a cabo la reacción de acetalización, por lo tanto, se determinó la densidad de dichos sitios en ambos carbones funcionalizados (Tabla 2). El total de sitios ácidos se obtuvo al valorar con NaOH, mientras que en la valoración con $NaHCO_3$ se determinó la concentración de grupos -COOH y -SOH_3. La diferencia obtenida entre ambas determinaciones sugiere, que además de estos últimos grupos funcionales, los materiales presentan otros grupos con características ácidas como hidroxilos y lactonas. En el Ccs estos sitios ácidos podrían ser producto del p-HBSA polimerizado [12], y en el Cst-$PhSO_3H$ esta variedad de grupos funcionales puede ser originada en el proceso de carbonización, lento y a temperaturas moderadas (200 y 450°C) [13].

El contenido de azufre procedente de los grupos fenilsulfónicos fue determinado por análisis elemental, y confirmó que la funcionalización aplicada a los carbones, durante su

síntesis o posterior a esta, resultó efectiva para la incorporación de estos grupos y es proporcional a la acidez de los sólidos sintetizados (Tabla 2).

La presencia de los diferentes grupos ácidos también fue validada mediante el análisis de los espectros infrarrojos (FTIR-ATR) presentados en la Figura 1. Se observaron las bandas características de los grupos -SO_3H (575, 800, 1040 y 1175 cm^{-1}) y las bandas de estiramiento de los grupos carboxílicos y/o carbonilos generados por el proceso de carbonización (1710 cm^{-1}) [14].

Tabla 2: Resultados de caracterizaciones

Catalizador	**δ sitios ácidos** (mmol H^+/ g)		S_{BET} (m^2/ g)	**%S***
	Total	-COOH y -SO_3H		
Ccs	6,4	4,2	2,6	8,45
Cst-PhSO_3H	2,0	1,3	10	1,78

* contenido de S determinado mediante análisis elemental.

La Tabla 2 muestra las áreas superficiales del Ccs y Cst-PhSO_3H, los valores obtenidos son bajos. En el caso del Ccs se debe a la falta de un “template” en la ejecución de la síntesis, mientras que en el Cst-PhSO_3H se puede atribuir el resultado a un bloqueo y colapso de la estructura durante la etapa de funcionalización.

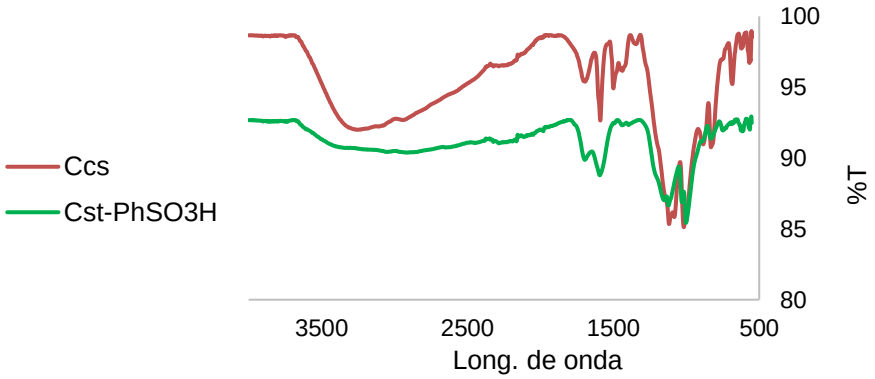
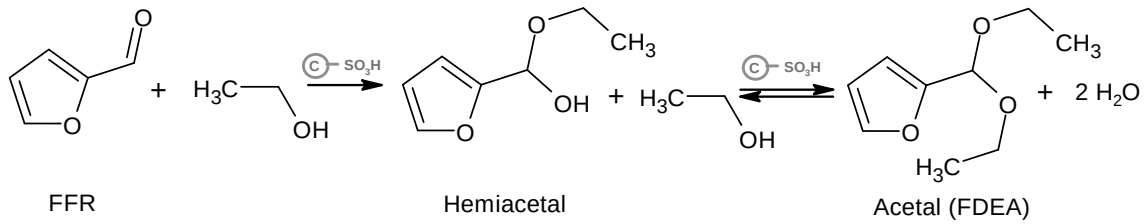


Figura 1. Espectros FTIR-ATR de los catalizadores.

La morfología de los materiales se analizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) (las figuras no se incluyen). El análisis EDX también confirmó la presencia de azufre (S), y los mapeos correspondientes mostraron que este elemento se encuentra homogéneamente distribuido sobre la superficie. En el caso del catalizador Cst-PhSO_3H, se detectaron trazas de silicio (Si) y fósforo (P), atribuibles al proceso de síntesis y funcionalización, en el que se emplearon $NaSiO_2$ y luego H_3PO_2 como agente reductor.

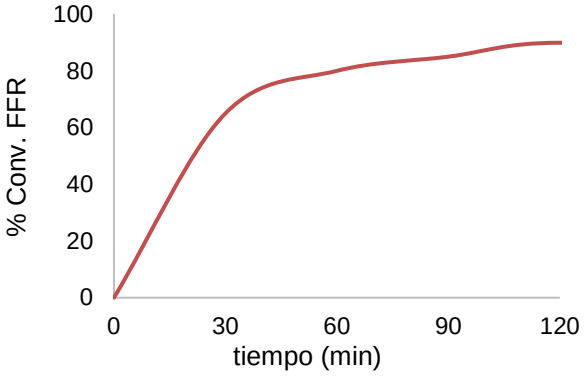
Resultados de los ensayos catalíticos



Esquema 1. Formación del acetal (FDEA) a partir de furfural (FFR) con etanol.

En la acetalización, el FFR reacciona con una molécula de alcohol para formar el correspondiente hemiacetal, y luego con una segunda molécula del alcohol para formar el respectivo acetal (Esquema 1). En la primera etapa, se forma una especie intermedia, que no llega a identificarse, mediante la protonación del grupo carbonilo del FFR sobre los centros

ácidos del precursor catalítico. Posteriormente se realiza un ataque nucleofílico por parte del alcohol al grupo carbonilo protonado, seguido de una adición nucleofílica al grupo carbonilo mediante catálisis ácida [1]. Los resultados obtenidos para los ensayos en blanco (no se observó conversión) confirman que las reacciones de acetalización requieren la presencia de un catalizador ácido para que puedan llevarse a cabo.



El tiempo de reacción fue determinado en el estudio realizado con FFR y etanol, utilizando Ccs como catalizador. Se tomaron muestras durante 360 min para hacer un seguimiento de la conversión del FFR (Figura 2). Se observó que a los 120 min se alcanza el valor máximo de conversión y el único producto de reacción es el acetal.

Figura 2. Conversión de FFR vs. tiempo. FFR: 5 mmol (0,48 g), EtOH: 15 mL, mCcs: 100 mg, T: 25ºC, P: atmosférica.

Por otra parte, dado que la reactividad de los alcoholes se ve afectada tanto por el tamaño de la cadena carbonada como por el impedimento estérico en el grupo hidroxilo [5], la acetalización fue estudiada con distintos alcoholes de 2 a 4 C, y con diferentes disposiciones. El valor de conversión de FFR observado fue disminuyendo a medida que aumentó el número de carbonos de la cadena del alcohol, entrada N° 1 (EtOH), 2 (PrOH) y 4 (BuOH) de la Tabla 3. También se observó una diferencia en la conversión dependiendo del isómero utilizado como demostraron los ensayos para PrOH e i-PrOH (entrada N° 2 y 3, Tabla 3), y para el BuOH y sus isómeros (entrada 4, 5 y 6, Tabla 3). La menor reactividad puede explicarse por el impedimento estérico en el grupo hidroxilo [5]. En todos estos ensayos, el único producto identificado fue el respectivo acetal.

Tabla 3. Resultados de la reacción de acetalización de FFR con distintos alcoholes (ROH).

N°	Catalizador	ROH	%Conv. FFR	%S Acetal
1	Ccs	EtOH	90	100
2		PrOH	51	
3		i-PrOH	37	
4		BuOH	28	
5		i-BuOH	10	
6		t-BuOH	2	
7	Cst-$PhSO_3H$	EtOH	85	100

Condiciones de reacción: FFR: 5 mmol (0,48 g), ROH: 15 mL; m cat: 100 mg, t: 120 min, T: 25ºC, P: atmosférica.

En la Tabla 3, entrada N°7 se muestra también los valores de conversión y selectividad obtenidos para la acetalización de FFR con etanol, utilizando Cst-$PhSO_3H$ como catalizador. Los resultados indican que el cambio en el método de obtención del carbón, Ccs vs. Cc-$PhSO_3H$, no genera una variación significativa ni en la conversión (90% vs. 85%, respectivamente), ni en la selectividad al FDEA que fue del 100%. La diferencia en la acidez de ambos materiales es muy marcada (6,4 y 2,0 mmol H^+/ g, respectivamente), sin embargo, resulta evidente que los sitios ácidos del catalizador Cc-$PhSO_3H$ son eficientes. Los protones (H^+) del grupo -$PhSO_3H$ están disponibles para la protonación del grupo carbonilo del FFR, el cual será atacado por el EtOH para formar el FDEA [10].

Para evaluar la estabilidad del catalizador Ccs, se llevaron a cabo sucesivas reacciones de reutilización. Después de cada ciclo, se recuperó el material, se lavó con el alcohol de la reacción (EtOH) y se secó a 105 °C antes de iniciar el siguiente ensayo catalítico. En la Figura 3 se observan los resultados obtenidos para cuatro ciclos consecutivos. La conversión final disminuyó solo un 10%, entre el primer y cuarto ciclo, y la selectividad se mantuvo en un 100% para el FDEA.

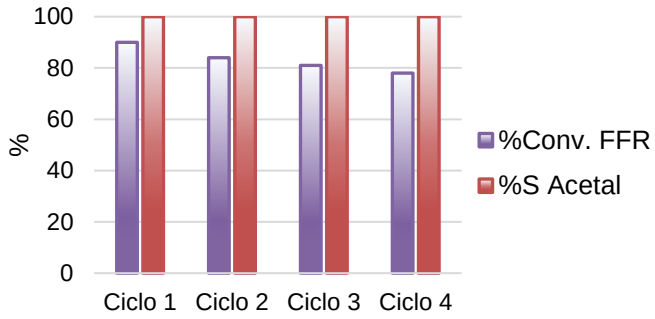


Figura 3. Resultados de estabilidad del Ccs en la acetalización. (FFR: 5 mmol, EtOH: 15 mL; t: 120 min, T: 25ºC, P: atmosférica).

Conclusiones

La acetalización de FFR catalizada por materiales carbonosos con características ácidas pudo llevarse a cabo exitosamente a 25 °C, presión atmosférica y en 120 min de reacción, observándose la formación del acetal como único producto.

Se estudió la influencia del tamaño de la cadena carbonada del alcohol y el impedimento estérico del grupo hidroxilo, obteniéndose el siguiente orden de reactividad: etanol > propanol > isopropanol > butanol > isobutanol > tert-butanol.

El catalizador Ccs fue fácilmente recuperado y reutilizado (sin tratamiento de reactivación) en tres ciclos consecutivos, sin mostrar un cambio significativo en la conversión y manteniendo un 100% de selectividad al FDEA.

Estos resultados son muy prometedores para el aprovechamiento de moléculas derivadas de la biomasa y la obtención de productos de mayor valor agregado. Además, superan a los reportados en la bibliografía, ya que se emplean sistemas de fácil obtención y bajo costo.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la UNLP (Proyecto X996), por ANPCyT (PICT 2019-1962) y la UNAM (PAIIP 9040). A la USAII-FQ-UNAM por los análisis elementales y de microscopia electrónica.

Referencias

[1] S. J. Benavides Pastas. Tesis Doctoral, UNAD, Colombia.
[2] N. Castellanos-Blanco, G. Taborda, M. Cobo; ChemSelect. 5 (2020) 3458 –3470.
[3] M.J. da Silva, M. Galdino Teixeira, R. Natalino; New J. Chem. (2019) 1-8.
[4] I.D. Kopa, R.Yu Barakov, S.O. Sotnik, N.D; Mater. Today: Proceedings 62 (2022) 7686–7690.
[5] M. Galdino Teixeira, R. Natalino, M.J. da Silva; Catal. Today 344 (2020) 143–149.
[6] J. Ratthiwal, N. Lazaro, A.A. Romero Reyes, S.M. Osman, P. Reubroycharoen, R. Luque; Fuel 332 (2023) 126049.
[7] R. Kosydar, E. Lalik, J. Gurgul, T. Szumełda, A. Drelinkiewicz; Int. J. Hydrog. Energy. 60 (2024) 293-307.
[8] Y. Zhang, Q. Zou, R. Fang, H. Tan, H. Ji, Y. Li; Catal. Comm. 187 (2024) 106900.
[9] M. E. Chiosso, M. L. Casella, A. B. Merlo, Catal. Today. 372 (2021) 107–114.
[10] M. E. Chiosso, I. D. Lick, M. L. Casella, A. B. Merlo; Braz. J. Chem. Eng. 37 (2020) 129–137.
[11] H. P. Boehm; Carbon. 32 (1994) 759–769.
[12] Y. Zhao, H. Wang, Y. Zhao, J. Shen; Catal. Commun. 11 (2010) 824-828.
[13] X. Mo, D.E. López, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., C. Lu; J. Catal. 254 (2008) 332–338.
[14] M.E. Chiosso, M.L. Casella, A.B. Merlo; Latin Am. Appl. Res. 53 (1) (2023) 19.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Evaluación de biocarbones ácidos como catalizadores en la esterificación de glicerol crudo

Federico M. Perez[1,2], Martín N. Gatti[1,2], Clara Saux[3,4], M. Soledad Renzini[3,4], Francisco Pompeo[1,2 *]

[1] CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. CCT La Plata- CONICET, 47 N.º 257, 1900 La Plata, Argentina

[2] Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 esq. 47, 1900 La Plata, Argentina

[3] Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

[4]Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.

[*] fpompeo@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: carbones, funcionalización, biomasa, glicerol crudo, catálisis heterogénea

Resumen

En este trabajo, se evaluaron carbones obtenidos a partir de cáscara de maní (C), activados con KOH (CA) y funcionalizados con H_2SO_4 (C-F y CA-F, respectivamente) como catalizadores en la esterificación de glicerol crudo con ácido acético para obtener mono-, di- y triacetil glicerol. La caracterización reveló que tanto C-F como CA-F tienen elevadas áreas superficiales específicas y sitios ácidos muy fuertes debido a la presencia de grupos -HSO_3. La actividad de ambos catalizadores se evaluó utilizando glicerol crudo proveniente de la síntesis de biodiesel. El catalizador CA-F fue más activo que el C-F debido a la combinación de su acidez superficial y sus propiedades texturales. Tras 5 ciclos de reacción a 120°C, utilizando una relación molar ácido acético/glicerol de 6 y una relación másica catalizador/ glicerol de 0,25, el sólido CA-F mostró una disminución del área superficial específica y del volumen de poros debido a la adsorción del Na_2SO_4 presente en el glicerol crudo. Sin embargo, fue capaz de mantener niveles de actividad con una conversión de glicerol del 100% y una selectividad a mono-, di- y triacetilglicerol del 55%, 35% y 10%, respectivamente.

Abstract

In this work, carbons obtained from peanut shells (C), activated with KOH (CA) and functionalized with H_2SO_4 (C-F and CA-F, respectively) were evaluated as catalysts in the esterification of crude glycerol with acetic acid to obtain mono-, di- and triacetyl glycerol. Characterization revealed that both C-F and CA-F have high specific surface areas and very strong acid sites due to the presence of -HSO_3 groups. The activity of both catalysts was evaluated using crude glycerol from biodiesel synthesis. The CA-F catalyst was more active than C-F due to the combination of its surface acidity and textural properties. After 5 reaction cycles at 120°C, using an acetic acid/glycerol molar ratio of 6 and a catalyst/glycerol mass ratio of 0.25, the CA-F solid showed a decrease in specific surface area and pore volume due to adsorption of Na_2SO_4 present in the crude glycerol. However, it was able to maintain activity levels with 100% glycerol conversion and selectivity to mono-, di- and triacetylglycerol of 55%, 35% and 10%, respectively.

Introducción

La producción de biodiésel genera aproximadamente 1 kg de glicerina como subproducto por cada 10 kg de biocombustible producido. Su amplia disponibilidad y relativo bajo costo han convertido al glicerol en una materia prima económica para la producción de diversos productos químicos de alto valor agregado [1], lo que permitiría el desarrollo de biorrefinerías alrededor de las plantas de biodiésel mediante la integración tecnológica con los procesos ya instalados en estas plantas. En particular, la esterificación del glicerol con ácido acético ha cobrado gran importancia en los últimos años. Esta reacción produce monoacetato de glicerol (1-MAG y 2-MAG), diacetato de glicerol (1,2-DAG y 1,3-DAG) y triacetato de glicerol (TAG) (Esquema 1).

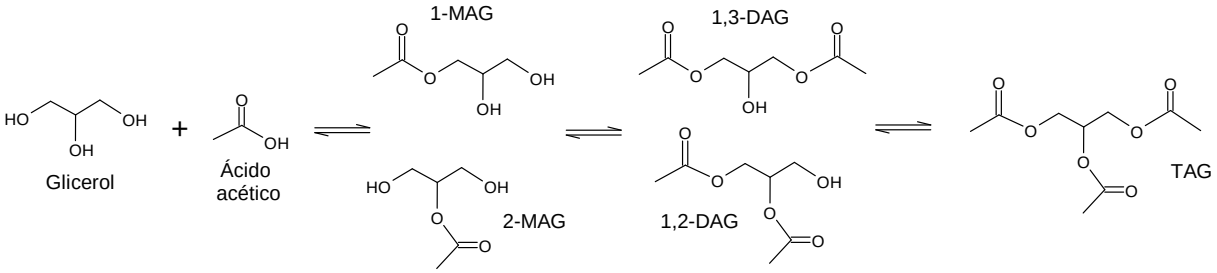


Figura 1. Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

Los MAG se utilizan como aditivos en las industrias farmacéutica y alimentaria y en la fabricación de explosivos. Los DAG se encuentran en la manteca de cacao y se utilizan como intermediarios en la síntesis estructural de lípidos. En cuanto a los TAG, se ha reportado su uso en la producción de cosméticos, plastificantes y disolventes, y como agentes aromatizantes, humectantes y disolventes en alimentos. En particular, la elevada relación O/C en las moléculas de DAG y TAG los convierte en aditivos prometedores para los combustibles [2].

Varios sólidos han sido empleados como catalizadores en la reacción [3]. Entre ellos, los carbones derivados de la biomasa representan una alternativa amigable con el medio ambiente y, en particular, los que provienen de residuos, como cáscaras de semillas y granos, son los más interesantes, ya que su transformación a través del proceso de pirólisis ofrece un medio para eliminar estos residuos y, al mismo tiempo, permite sintetizar compuestos de valor agregado [4].

La mayoría de los artículos publicados recientemente sobre catalizadores basados en carbones derivados de biomasa han reportado una actividad satisfactoria en la reacción, pero todos ellos emplean glicerol de grado analítico como reactivo. Investigar el rendimiento de los catalizadores empleando glicerol crudo resulta un desafío de gran importancia, ya que su refinación puede acarrear costos sustanciales que pueden repercutir negativamente en la rentabilidad del proceso y en el precio final del producto. En este contexto, el objetivo de este trabajo es evaluar carbones obtenidos a partir de biomasa residual de alto volumen de producción (cáscaras de maní, generados en la provincia de Córdoba, Argentina) como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol crudo con ácido acético.

Experimental

Los carbones utilizados como catalizadores en el proceso de esterificación se obtuvieron a partir de cáscaras de maní provistas por la empresa Lorenzati, Ruetsch y Cía S.A. (Córdoba, Argentina). La biomasa fue previamente lavada con agua y secada en estufa a 105°C hasta peso constante, a fin de eliminar cualquier impureza. Luego, se sometió a un proceso de pirólisis a 500 °C en un reactor de lecho fijo bajo flujo de N_2 (60 mL min^{-1}) durante 10 min. El producto sólido de este procedimiento se denominó carbón pirolítico C.

Para aumentar su área superficial y el diámetro de sus poros, este material se sometió a un proceso de activación fisicoquímica. Éste consistió en una mezcla de C con KOH (relación

másica C: KOH de 1:3), seguida de calentamiento a 550 °C bajo flujo de N_2 y posterior lavado con agua destilada hasta pH neutro. Este material se denominó CA.

Como último paso los sólidos se funcionalizaron con H_2SO_4 para dotarlos de sitios ácidos. Para ello, 1 g de carbón (C y CA) se mezcló con 25 ml de H_2SO_4 (98% en peso) bajo agitación continua a 140°C durante 24 h. Posteriormente, los sólidos se lavaron con agua destilada hasta pH neutro y se secaron en estufa durante 24 h a 110°C. Los materiales finalmente obtenidos se denominaron C-F y CA-F.

Todos los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante adsorción-desorción de N_2 para evaluar sus propiedades texturales, Difracción de Rayos X para determinar la presencia de impurezas adsorbidas, titulación potenciométrica para determinar la cantidad y fuerza de sitios ácidos y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X para analizar los grupos funcionales generados durante la activación y funcionalización.

Por su parte, los ensayos de reacción se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de acero inoxidable BR-100 marca Berghof de 100 ml. La agitación magnética se fijó en 1000 rpm para garantizar el control cinético en todos los ensayos. En un experimento típico, se cargaron en el reactor glicerol crudo proveniente de una empresa ubicada en la provincia de Bs. As (SEIBO-Ingeniería S.A), ácido acético y el catalizador, utilizando una relación molar de ácido acético/glicerol de 6. A continuación, el reactor se presurizó a 2 MPa con N_2 y se calentó a 120°C. La identificación y cuantificación de los productos de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases empleando un cromatógrafo marca Shimadzu GCMS QP5050A equipado con una columna capilar PE-Elite-Wax (30 m × 0,25 mm × 0,5 µm) y un detector FID MS, utilizando n-propanol como patrón externo.

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

El tratamiento de activación produjo un aumento significativo del área superficial del CA con respecto al C (692 y 215 $m^2\ g^{-1}$, respectivamente). Esto puede atribuirse al desbloqueo de los poros estructurales debido al efecto del KOH y al tratamiento térmico aplicado. Además, los materiales funcionalizados presentan una mayor superficie específica que los materiales de partida, lo que indica que el tratamiento ácido genera nuevos poros y libera algunos poros ocluidos del sólido carbonoso. Este fenómeno puede ser el resultado de la ruptura del enlace glicosídico de la celulosa y la hemicelulosa en el sólido CA durante la sulfonación, lo que conduce a un aumento de la superficie específica en el CA-F [5].

Tabla 1. Propiedades texturales y acidez de los sólidos.

Catalizador	Propiedades texturales				Titulación potenciométrica	
	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_p ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3\ g^{-1}$)	E_i (mV)	NS (mmol g^{-1})
CA	692	0,32	0,25	0,07	25,0	0,40
C-F	448	0,17	0,15	0,02	375,4	1,10
CA-F	918	0,36	0,30	0,06	387,4	0,95
CA-F usado	307	0,12	0,10	0,02	255,1	0,94

S_{BET}: Superficie específica, V_p: volumen total de poros, V_{micro}: volumen de microporo, V_{meso}: volumen de mesoporo, E_i: potencial inicial, NS: número total de sitios ácidos.

Por otra parte, los resultados de la técnica de titulación potenciométrica con N-butilamina se muestran en la Tabla 1. El potencial de electrodo inicial (E_i) indica la fuerza ácida de los sitios, de acuerdo con la siguiente escala: muy fuerte, Ei>100 mV; fuerte, $0<E_i<100$ mV; débil $-100<E_i<0$ mV, y muy débil, $E_i<-100$ mV. En primer lugar, los catalizadores C y CA presentan un número similar de sitios ácidos (0,43 y 0,40 mmol g^{-1}, respectivamente) y ambos poseen sitios ácidos fuertes. Cuando estos sólidos son tratados con H_2SO_4, se observa un aumento significativo del número total de sitios y del potencial inicial, lo que indica un aumento en la fuerza de los sitios ácidos (sólidos C-F y CA-F).

La Figura 2 muestra los espectros de XPS de la región S2p, C1s y O1s para las muestras funcionalizadas C-F y CA-F.

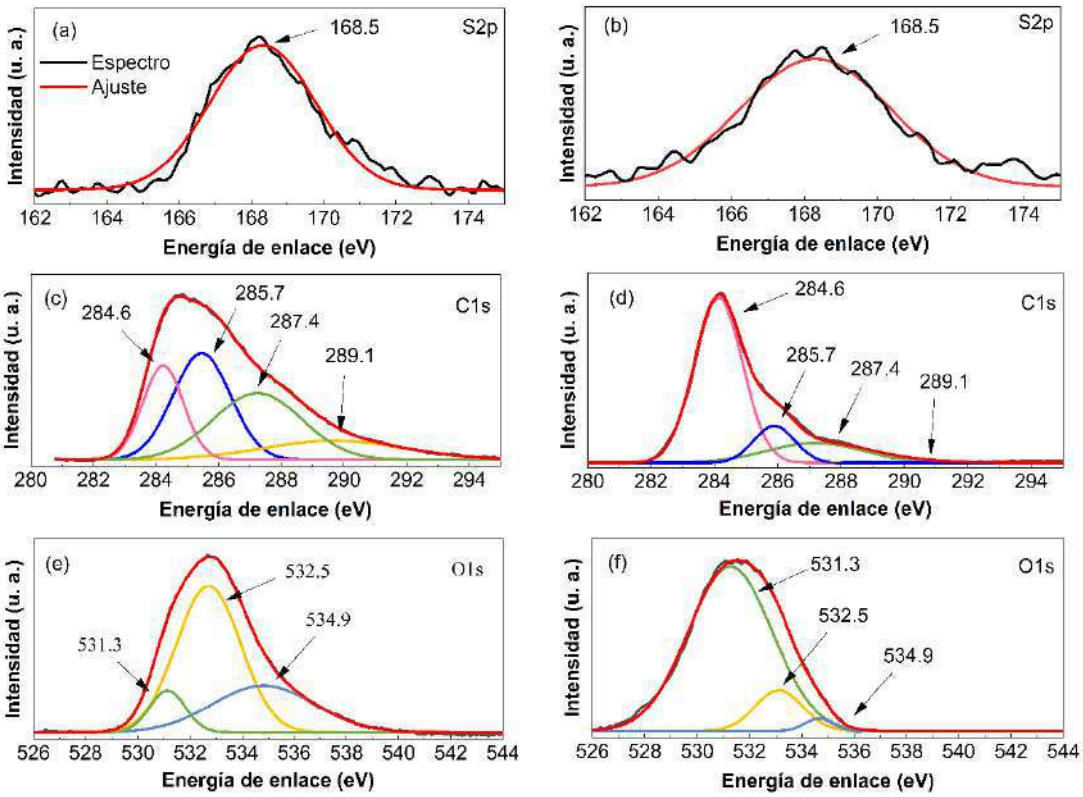


Figura 2. Espectros XPS de los sólidos. (a) Región S2p del C-F, (b) Región S2p del CA-F, (c) Región C1s del C-F, (d) Región C1s del CA-F, (e) Región O1s del C-F, (f) Región O1s del CA-F.

En ambas muestras se observa una señal a 168,5 eV (Figuras 2 (a) y 2 (b)), indicando la presencia de azufre en su forma oxidada (-SO_3H), confirmando la presencia de grupos sulfónicos [6]. Con respecto a la región C1s (Figuras 2 (c) y 2 (d)), se observa un pico principal centrado en 284,6 eV, que corresponde al carbono grafítico hibridado sp2 (grupos C=C/C-C) [7]. Además, el pico a 285,7 eV puede asignarse a grupos -C-O (C asociado a enlace éter en lactona/ésteres y C unido a hidroxilo) [8], mientras que el pico a 287,4 eV puede atribuirse a grupos C=O (grupos carbonilo y carbonos unidos a dos grupos éter/hidroxilo) [9]. El pico a 289,1 eV corresponde a grupos O-C=O en grupos carboxilo o éster [7]. Con respecto a la región O1s (Figuras 2 (e) y 2 (f)), los picos a 531,3, 532,5 y 534,9 eV corresponden a grupos C=O (oxígenos carbonílicos de quininas), -C-O (grupos éter e hidroxilo unidos a grupos alifáticos y carbonilos agitados) y O=C-O (átomos de oxígeno en grupos carboxilo), respectivamente [7]. Comparando la contribución de las áreas de pico correspondientes a las regiones C1s y O1s, se observa que la activación del sólido con KOH y su posterior funcionalización genera una disminución en la contribución de los grupos -C-O y O=C-O, mientras que aumenta la contribución de los grupos C=O.

Actividad catalítica

Los resultados de conversión y selectividad de productos para los sólidos C-F y CA-F se muestran en la Figura 3. El balance de carbono en todos los casos se sitúa en el intervalo 85-100%.

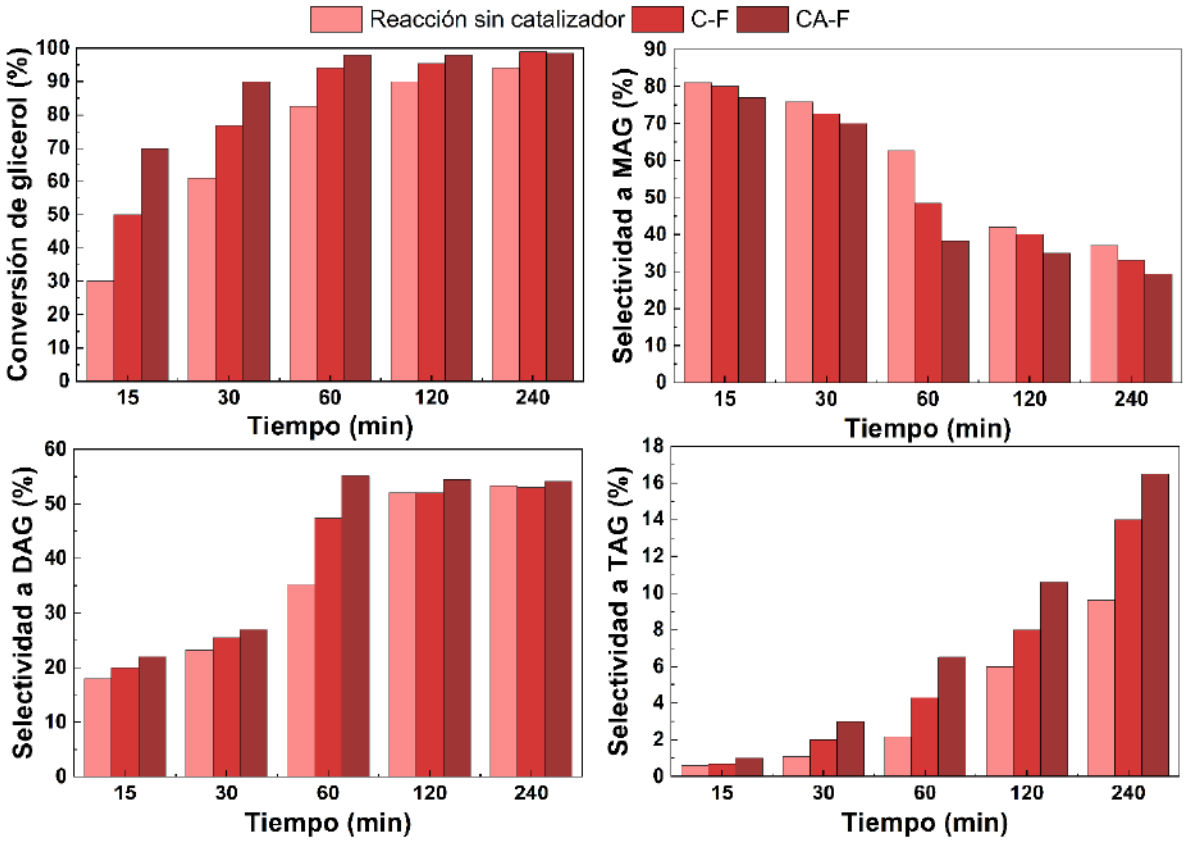


Figura 3. Actividad catalítica de los catalizadores C-F y CA-F. Condiciones de reacción: T=120°C, PN_2=2 MPa, relación molar AA/G=6, relación másica catalizador/glicerol=0,25.

Los resultados de la Figura 3 (a) muestran que, en comparación con la reacción sin catalizador, ambos sólidos muestran mayores conversiones, siendo CA-F ligeramente más activo que C-F. Este comportamiento puede atribuirse a la combinación de la acidez de los sólidos y sus propiedades texturales. Ambos sólidos poseen sitios ácidos muy fuertes (E_i > 100 mV), mientras que el catalizador CA-F presenta una superficie específica significativamente mayor, lo que podría favorecer el mecanismo de esterificación [10]. La selectividad hacia los productos de reacción sigue la misma tendencia: cuanto mayor es la conversión de glicerol, mayor es la selectividad a los compuestos más sustituidos (DAG y TAG) y menor la selectividad al MAG.

Para estudiar el reúso del catalizador CA-F, se llevaron a cabo ciclos de reacción sucesivos de 120 min cada uno a 120°C, utilizando una relación molar AA/G = 6 y una relación másica C/G = 0,25. Después de cada ciclo, y antes de uno nuevo, el catalizador solamente se lavó con agua destilada varias veces y se secó en estufa a 105°C durante 24 h. Los resultados de actividad se muestran en la Figura 4. Como se observa, el catalizador mantiene su actividad tras cinco ciclos de reacción, con ligeros cambios en la selectividad hacia los productos más

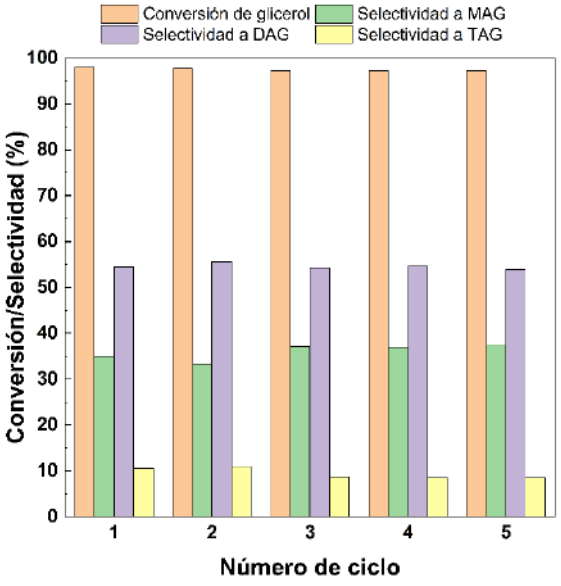


Figura 4. Resultado del reúso del catalizador CA-F. Condiciones de reacción: T=120°C, t=120min, PN_2=2 MPa, relación molar AA/G=6, relación másica catalizador/glicerol=0,25.

sustituidos. Dado que se observó un aumento de la masa de sólido seco entre el primer y el tercer ciclo de reacción y la solución del producto se volvió incolora después de cada ciclo, se realizaron análisis de DRX, BET y titulación potenciométrica a la muestra usada para corroborar la presencia de impurezas adsorbidas. Los resultados de adsorción-desorción de N_2 indicaron una disminución de la superficie específica del carbono de 918 $m^2\ g^{-1}$ a 307 $m^2\ g^{-1}$, con una disminución del volumen total de poros de 0,36 $cm^3\ g^{-1}$ a 0,12 $cm^3\ g^{-1}$(Tabla 1), lo que indicaría un cubrimiento superficial del carbono y un bloqueo parcial de los poros. El análisis de DRX determinó la presencia de picos característicos de Na_2SO_4 (no mostrado aquí), indicando que el carbono adsorbió esta impureza, lo que sería responsable de la disminución de la superficie específica y del bloqueo de poros observado. Por su parte, los resultados de la titulación potenciométrica (Tabla 1) mostraron una leve disminución del número total de sitios ácidos, que explicaría la ligera disminución de la selectividad hacia el DAG y el TAG observada tras los primeros ciclos de reacción. Sin embargo, los resultados de actividad son prometedores e indican que, tras cinco ciclos de reacción, los sitios ácidos siguen siendo muy fuertes y el número total de sitios varía ligeramente, lo que demuestra la estabilidad del catalizador.

Conclusiones

En este trabajo, carbones obtenidos a partir de pirólisis de cáscaras de maní y funcionalizados con H_2SO_4 fueron evaluados como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol crudo con ácido acético. Los sólidos preparados (C-F y CA-F) presentan una mayor superficie específica y un mayor volumen total de poros que los materiales de partida (C y CA, respectivamente). Además, mediante análisis de XPS se confirmó la presencia de grupos $-HSO_3$ producto de la funcionalización. Estos sólidos activados y funcionalizados fueron evaluados como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol crudo con ácido acético. Ambos resultaron activos en la reacción, obteniendo mayores conversiones que en ausencia de catalizador. El sólido CA-F condujo a mejores resultados de actividad que el sólido C-F, lo que se atribuyó a la combinación de la acidez y propiedades texturales: ambos sólidos tienen sitios ácidos muy fuertes, pero el catalizador CA-F tiene una superficie específica significativamente mayor que el sólido C-F. Además, el catalizador CA-F demostró ser estable luego de 5 ciclos de reacción, con una leve baja en la selectividad a TAG luego del segundo ciclo. Este comportamiento fue atribuido a la presencia de Na_2SO_4 adsorbido en el catalizador, impureza presente en el glicerol crudo, que genera una baja en la superficie específica y en la fuerza ácida de los sitios activos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias al financiamiento recibido por CONICET (PIP 0386), por la Universidad Nacional de La Plata (I248) y la Universidad Tecnológica Nacional (MSTCCO0008681TC).

Referencias

[1] C. Carlucci, Catalysts 11 (2021), 280.
[2] X. Liao, Y. Zhu, S. G. Wang, H. Chen, Y. Li, Appl. Catal. B Environ. 94 (2010) 64-70.
[3] F. M. Perez, M. N. Gatti, G. F. Santori, F. Pompeo, Reactions 4 (2023), 569-634.
[4] T. Jagadish, M. P. Ramudu, S.a Swapna, P. Challa, M. V. Rao, G. Vinod, D. Mallesh, A. Udayasri, P. S. Manjari. Journal of Molecular Liquids 424 (2025) 127039.
[5] Z. Lu, H. Zhang, A. Shahab, K. Zhang, H. Zeng, A. Bacha, I. Nabi, H. Ullah, J. Cleaner Production 303 (2021) 127046.
[6] L. J.Konwar, Mäki-Arvela, J. Mikkola, Chemical Reviews 119 (2019) 11576-11630.
[7] Y. Zhao, D. Feng, Y. Zhang, Y. Huang, S. Sun, Fuel Processing Technology 141 (2016) 54–60.
[8] M. Smith, L. Scudiero, J. Espinal, J. McEwen, M. Garcia-Perez, Carbon 110 (2016) 155-171.
[9] C. S. Fermanelli, A. Córdoba, L. B. Pierella, C. Saux, Waste Management 102 (2020) 362-370.
[10] F. M. Perez, M. N. Gatti, N. N. Nichio, F. Pompeo, Results in Engineering 15 (2022) 100502.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Oxidación de glicerol en fase líquida utilizando catalizadores homogéneos de heteropolitungstatos complejos (PW_9M).

Pablo Axel Sánchez[1], María Laura Faroppa[1,*], Claudia Gabriela Caggiano[1], Juan José Musci[1,2], María Gabriela Egusquiza[3], Mercedes Muñoz[3], Mónica Laura Casella[1,3]

[1]Departamento de Ciencias Básicas y Experimentales – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (UNNOBA), Roque Sáenz Peña 456, 6000, Junín, Argentina

[2]Centro de Investigaciones y Transferencia del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (CITNOBA) - UNNOBA-UNSAdA-CONICET, Monteagudo 2772, 2700, Pergamino, Argentina.

[3]Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) - CCT-CONICET La Plata- Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 Nº 257, 1900, La Plata, Argentina.

**mlfaroppa@comunidad.unnoba.edu.ar*

Palabras Claves: oxidación, glicerol, catalizadores homogéneos, heteropolitungstatos.

Resumen

En el presente trabajo se estudian heteropolitungstatos complejos de Mn, Cu y Co (PW_9M) como catalizadores homogéneos para la reacción de oxidación de glicerol (GLY) en fase líquida. El objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia del metal sobre la conversión y selectividad, para la obtención de productos como dihidroxiacetona (DHA) y ácido glicérico (GlyA), derivados de alto valor agregado. Luego de 4h de reacción, utilizando el precursor de los heteropolitungstatos (Δ-PW_9) como catalizador se alcanzó una conversión de GLY de 6,4% mientras que las máximas conversiones alcanzadas por los catalizadores homogéneos de Mn, Cu y Co fueron de 35,0% para PW_9Co, de 31,1% para PW_9Cu y de 30,2% para PW_9Mn. Con respecto a las selectividades encontradas, pudo observarse una diferencia en cuanto a los productos obtenidos, ya que mientras el catalizador PW_9Co dio una selectividad de 75,0% a GlyA, el catalizador PW_9Cu dio un 53,2% de DHA y un 36,8% de GlyA y el catalizador PW_9Mn dio un 71,6% de DHA.

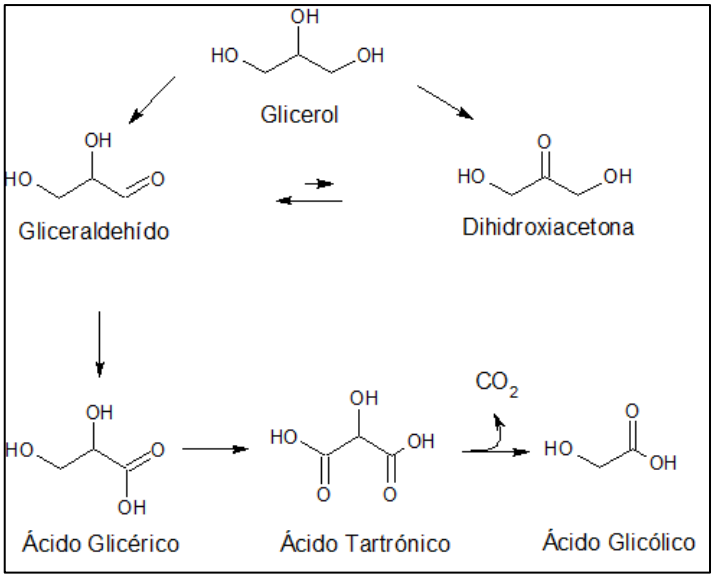
Abstract

In the present work, homogeneous catalysts of complex heteropolytungstates of Mn, Cu and Co (PW_9M) and the precursor Δ-PW_9 are studied for the oxidation reaction of glycerol (GLY) in the liquid phase. The objective of this work is to study the variation in conversion and selectivity of the catalysts, for the production of valuable derivative products such as dihydroxyacetone (DHA) and glyceric acid (GlyA). After 4 h of reaction, the heteropolytungstate Δ-PW_9 reached a GLY conversion of 6,4%, while the maximum conversions reached by the homogeneous catalysts of Mn, Cu and Co were 35,0% for PW_9Co, 31,1% for PW_9Cu and 30,2% for PW_9Mn. Regarding the selectivity found, a difference could be observed in the products obtained, since while the PW_9Co catalyst gave a selectivity of 75,0% to GlyA, the PW_9Cu catalyst gave 53,2% of DHA and 36,8% of GlyA and the PW_9Mn catalyst gave 71,6% of DHA.

Introducción

La transesterificación de triglicéridos extraídos de semillas oleaginosas (soja, colza, etc.) con metanol produce biodiesel. El principal subproducto de este proceso es el glicerol crudo, el cual representa aproximadamente un 10 % en peso del aceite vegetal. El glicerol de alta pureza es un producto industrial de elevada importancia encontrando aplicaciones en las industrias alimenticia, farmacéutica, cosmética, etc. Sin embargo, la refinación del glicerol crudo es costosa y depende de la economía de la escala de producción y/o de las facilidades disponibles para su purificación [1]. Teniendo en cuenta que la producción argentina de biodiesel creció un 40% en 2024 respecto al 2023, se deben encontrar nuevos procedimientos eficientes para la transformación del glicerol en derivados valiosos [2]. Una de ellas es la oxidación del glicerol, por medio de la cual pueden obtenerse productos como dihidroxiacetona (DHA), gliceraldehído (GlyAld), ácido glicérico (GlyA), ácido tartrónico (TA), ácido glicólico (GlyCA), etc. según puede observarse en el Esquema 1.

Así, la oxidación catalítica del glicerol se presenta como una alternativa ambientalmente amigable para lograr la obtención de algunos de estos productos selectivamente, ya que estas reacciones se realizan a bajas temperaturas y no utilizan condiciones de pH extremas [3]. La oxidación de glicerol se realiza en fase líquida, empleando catalizadores homogéneos o heterogéneos y aire, oxígeno o peróxido de hidrógeno, en condiciones suaves de presión. Se han estudiado varios sistemas catalíticos monometálicos que oxidan el grupo hidroxilo primario de glicerol que conduce a ácido glicérico [4]. El ácido glicérico actualmente es utilizado como materia prima para la síntesis de isómeros ópticos para obtener aminoácidos como L-serina, cisteína y glicina. En particular, se han investigado partículas de paladio, platino y oro en diversos materiales utilizados como soporte [4]. Por otra parte, catalizadores bimetálicos tales como Pt-Bi y Pt-Sn se han mencionado como catalizadores selectivos para la formación de dihidroxiacetona, un principio activo utilizado en formulaciones de autobronceado.



Esquema 1 Rutas de oxidación del glicerol.

En el presente trabajo, se plantea estudiar la conversión del glicerol y la selectividad hacia los diferentes productos utilizando heteropolitungstatos complejos derivados Keggin de Mn, Cu y Co (PW_9M) como catalizadores homogéneos utilizando peróxido de hidrógeno a presión atmosférica. De obtenerse un producto de mayor valor agregado, se podrá mejorar la ecuación económica de la producción del biodiesel.

Experimental

Preparación y caracterización de los catalizadores:

Preparación del precursor (Δ-$Na_8HPW_9O_{34}.19H_2O$): esta técnica fue reportada por Massart y col [5] donde se disuelve $Na_2WO_4.2H_2O$ (Anedra, p.a.) en agua destilada, a esta solución se agrega H_3PO_4 al 85% (Mallinckrodt, p.a.) seguida de ácido acético glacial (Anedra, p.a.) para alcanzar el pH adecuado. De esta manera se obtiene un precipitado blanco, el cual se filtra y lava. Este precipitado corresponde mayoritariamente a la estructura isomérica denominada Δ-PW_9. Luego, se le realiza una termólisis parcial que conduce al

precursor necesario para la síntesis de los heteropolianiones $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ (Δ-PW_9).

La preparación de las sales potásicas de los distintos heteropolitungstometalatos $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ (M= Co, Cu y Mn): se llevó a cabo por disolución en agua destilada de 1,4 mmol de la sal del metal divalente. A estas soluciones se le agregaron 0,72 mmol del precursor Δ-PW_9, tratado térmicamente, calentando a aproximadamente 100 ºC, agitando. Luego, se agrega un exceso de KCl (4g) para obtener el precipitado de la sal potásica tras lo cual se deja enfriar en reposo. Una vez enfriada la mezcla hasta temperatura ambiente, se filtró con Büchner y se lavó con agua. Los productos se purificaron por recristalización. Las sales divalentes utilizadas para cada caso fueron $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (Anedra, p.a.), $(CH_3COO)_2Mn.nH_2O$ (Mallinckrodt, p.a.), $CuCl_2$ (Anedra, p.a.).

Los catalizadores fueron analizados por reducción a temperatura programada con una alimentación de 10% de H_2 - 90% de N_2 a un caudal de 60 cm^3/min y una velocidad de calentamiento de 10°C min^{-1}, desde los 100ºC hasta 1000°C. El consumo de H_2 durante la reducción se analizó en línea con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-8 A con un detector de conductividad térmica (TCD). La morfología de las fases cristalinas puras se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido Philips 505 equipado con un sistema de microanálisis EDAX 9100. Por dicho método se realizaron análisis semicuantitativos utilizando un algoritmo de corrección por número atómico, absorción y fluorescencia, (método ZAF). Los catalizadores fueron analizados por espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (XPS) que se realizó en un equipo Leybold Heraeus LHS-10 usando radiación Kα de Al (1486,6 eV) en modo FAT y paso de energía 50eV. Para los valores de energía de enlace se utilizó como referencia el pico a 285,0 eV correspondiente al C1s.

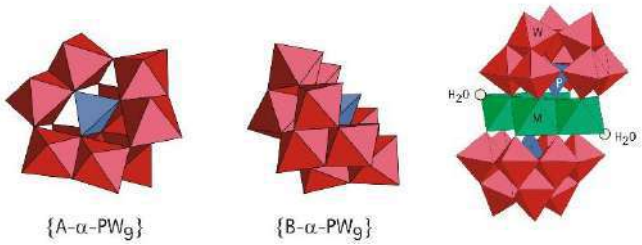
Ensayos catalíticos

Para la determinación de la actividad catalítica se realizaron reacciones de oxidación de glicerol en fase líquida, utilizando un reactor de vidrio de 250 mL de capacidad. A las reacciones se las sometió a una agitación de 600 rpm, una temperatura óptima de trabajo de 60ºC, un pH inicial de 5, con una cantidad de H_2O_2 (Química Wasser, 130 vol) para obtener una concentración de 10v de O_2, 75 mg de catalizador y una cantidad glicerina (Cicarelli, 99.5%)hasta obtener una concentración 0.2 M. Las condiciones en las que se realizó el trabajo son las óptimas halladas por este grupo de trabajo [6].

Periódicamente, se tomaron muestras que fueron analizadas con un equipo de cromatografía líquida (HPLC) utilizando un equipo UHPLC DIONEX UltiMate 3000 con detectores de UV a 210 nm e índice de refracción (RI) después de la separación en una columna de exclusión iónica PhenoSphere 5µSax 80 A (250x4,6mm) a 50ºC. La composición de la fase móvil fue 5 mM H_2SO_4 a un caudal de 0.6 mL/min. Los productos fueron identificados por comparación con patrones puros (Sigma Aldrich). La conversión y la selectividad a los diferentes productos se calcularon de acuerdo a las referencias [4].

Resultados y discusión

Los catalizadores evaluados presentan una estructura Keggin lacunar que se puede describir como un “sandwich” en el que se condensan dos fragmentos poliméricos del precursor Δ-PW_9 a través de la intercalación de un grupo tetranuclear de un metal divalente (heteroátomo) coordinado octaédricamente al oxígeno. Los iones metálicos divalentes forman así una especie molecular planar en el cual los octaedros MO_6 se unen a través de sus aristas, tal como se observa en la Figura 1.



(a) (b)

Figura 1: (a) Estructura de los isómeros del precursor (Δ-$Na_8HPW_9O_{34}.19H_2O$) y (b) de $K_{10}[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$.$20H_2O$ con M: Co(II), Mn(II), y Cu(II).

Del análisis de reducción a temperatura programada se obtuvo el valor de la temperatura en la zona entre 800º y 950° C que son típicos de especies W(VI), según se observa en la Figura 2. La misma corresponde a la última etapa de la reducción de W(VI) → W(V) → W^0. Sin embargo es evidente que el cluster de metal divalente juega un importante rol en la estabilidad del W en atmósfera reductora, afectando las condiciones en que se reduce térmicamente. Por debajo de 700° C algunas señales de baja intensidad pueden ser asociadas a la mayor reducibilidad del metal divalente si tenemos en cuenta los valores del potencial electroquímico de los elementos del cluster: Eº Mn(II)/Mn = -1,029 V; Eº Co(II)/Co = -0,28 V y EºCu(II)/Cu = 0,158 V. Es por esto, que en la señal de reducción más fuerte se ve un corrimiento de 200ºC para las fases que contienen las especies divalente más reducibles (Cu y Co) respecto al menos reducible Mn.

En el análisis del precursor, se observa una rápida reducción de W(VI). La señal neta a 680°C se puede atribuir a la formación de algunas especies reducidas W(V). En los sistemas PWM, la señal satélite a 850ºC en el PWMn sólo se puede atribuir a la incipiente reducción de W(VI). Contrariamente, no se observa en el $CoWO_4$ debido a que el Co(II) se reduce a 500° C.

Los catalizadores también fueron analizados por SEM. Las microfotografías se muestran en la Figura 3 (A-D) las mismas se pueden observar cristales de forma alargada y con tendencia al maclado para todas las fases. En el margen inferior derecho se muestran los espectros EDS-EDAX correspondientes a la cuantificación de los elementos presentes en cada una de las fases.

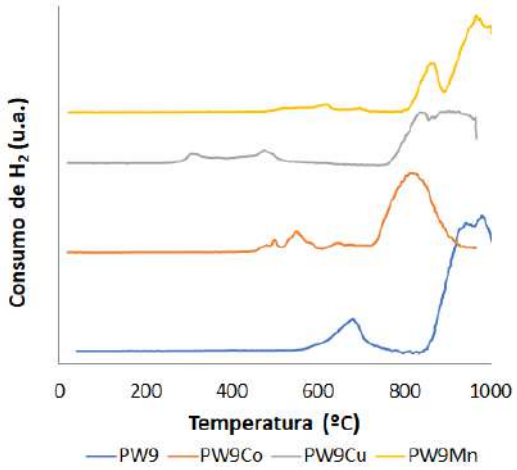


Figura 2: curvas de TPR para los catalizadores estudiados.

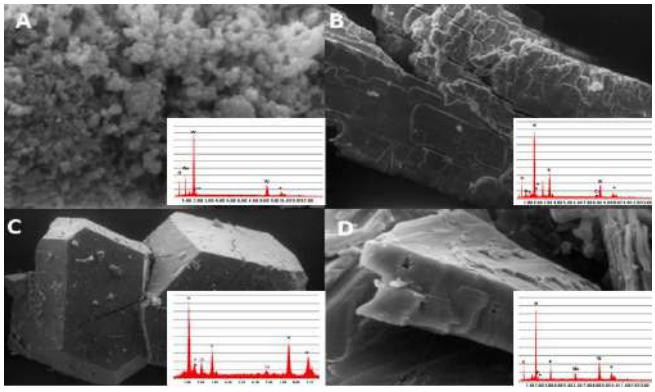


Figura 3: Microfotografías SEM de los catalizadores A Δ-PW_9, B PW_9Cu, C PW_9Co, D PW_9Mn.

Del análisis de los espectros de fotoelectrones de rayos X se puede concluir que todos los catalizadores presentan al W como VI ya que presentan una BE del nivel $4f_{7/2}$ entre 35,3 y 36,0 eV siendo el valor de referencia 35,8 eV. El catalizador PW_9Mn en la región Mn2p muestra una banda asimétrica: el pico $Mn2p_{3/2}$ a 641,8 eV, que correspondería a la especie

Mn(III). Esto puede observarse en la Figura 4 A, donde se muestra el espectro de XPS de la fase PW_9Mn en la región Mn2p. Sin embargo, dicha región se puede descomponer en dos dobletes con $Mn2p_{3/2}$ a 641,0 eV y a 642,8 eV y un componente de menor intensidad a 645,9 eV. El pico a 641,0 eV se puede asignar a Mn(II) debido a la presencia de un pico satélite relacionado alrededor de 5 eV del pico principal (645,9 eV) y el pico a 642,8 eV se puede asignar a Mn(IV) [7]. La fracción Mn(II) es del 70% aproximadamente de la intensidad total.

En la Figura 4 B se muestra el espectro XPS de la fase PW_9Co en la región $2p_{3/2}$ para el cobalto. Donde puede observarse que el Co está presente como Co(II) presentando una BE en dicho nivel de 781,6 eV siendo su valor de referencia 781,2 eV. El Cu en el catalizador PW_9Cu está presente como Cu(II) presentando una BE del nivel $2p_{3/2}$ de 934,3 eV siendo su valor de referencia 934,2 eV.

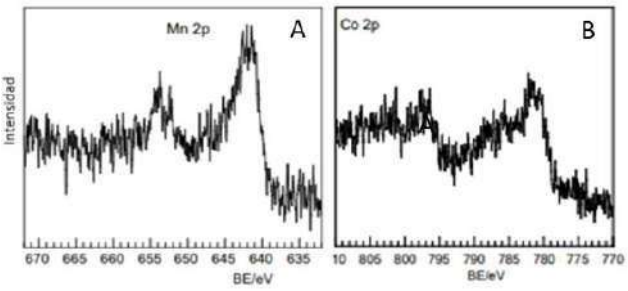


Figura 4: A) Espectro de XPS PW_9Mn en la región Mn2p y B) Espectro de XPS PW_9Co en la región $Co2p_{3/2}$.

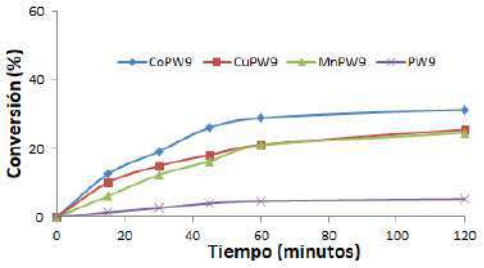


Figura 5: Curva de conversión en función del tiempo para todos los catalizadores.

Se realizaron las reacciones de conversión del glicerol con todos los catalizadores. En la Figura 5 se observa las curvas de conversión para dichos catalizadores. Las máximas conversiones observadas a 4h de reacción fueron de un 6,4% para el precursor y entre un 30% y un 35% para todos los catalizadores homogéneos modificados con un metal divalente según se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Conversión y selectividad de los catalizadores homogéneos.

Catalizador	Conv. (%)	Selectividad (%)[a]				
		DHA	GlyA	TA	GlyHD	Otros
PW_9Co	35,0	27,4	72,0	-	-	0,61
PW_9Cu	31,1	53,2	36,8	-	9,6	0,40
PW_9Mn	30,2	71,6	19,3	-	8,5	0,60

[a] selectividad hallada a 4 horas de reacción.

Con respecto a las selectividades, como se puede observar en la Tabla 1, fueron diferentes según el metal del cluster en el catalizador. Puede verse que el catalizador con Co como heteroátomo obtuvo un 72,0% de ácido glicérico indicando que dicho metal favorece la oxidación del oxhidrilo primario. En cuanto al catalizador con Mn se pudo comprobar que obtuvo preferentemente DHA alcanzando un 71,6% de dicho producto y por último con el catalizador con Cu puede observarse que se obtuvo tanto DHA y como ácido glicérico. Esto indica que dicho metal favorece la oxidación del oxhidrilo primario como secundario del glicerol, obteniéndose un 53,2% de DHA y un 36,8% de ácido glicérico.

La fase conteniendo Co como heteroátomo demostró que el producto principal fue ácido glicérico, esto coincide con la bibliografía consultada donde Xin Jin y colaboradores [8] han obtenido preferentemente en la reacción de oxidación del glicerol como productos mayoritarios, ácido tartrónico (TA), ácido oxálico y ácido glicérico utilizando catalizadores con Co. La oxidación primaria de GLY conduce a la formación de GlyA, en presencia de los catalizadores de Co, y posteriormente ocurre la oxidación a TA, como puede observarse en el Esquema 1.

En cuanto a los resultados hallados con el catalizador modificado con Cu, se observó como producto mayoritario DHA y de los análisis de XPS se pudo observar la presencia de Cu(II). Esto no coincide con los resultados hallados por este grupo de trabajo [9] donde se comprobó la obtención mayoritariamente de ácido glicérico coincidiendo con la presencia de Cu(II) observado en los análisis de TPR del catalizador de Pt modificado con Cu y soportado en alúmina, tal vez la geometría del polianión complejo lleva hacia la oxidación del oxhidrilo secundario principalmente en vez del primario.

En cuanto al catalizador modificado con Mn se obtuvo preferentemente DHA, este resultado coincide con el trabajo de Shul'pin [10] y colaboradores que expresan que su catalizador homogéneo forma un complejo con dos cationes de Mn(IV) que realiza la oxidación selectiva del hidroxilo secundario sobre el primario. Esto coincide con los resultados obtenidos en este trabajo donde se ha observado que el catalizador homogéneo con Mn ha sido eficaz en la oxidación de GLY para producir DHA como principal producto. Por otro lado, se ha comprobado por XPS la presencia de la especie Mn(IV) y por TPR se puedo comprobar la baja reducibilidad de dicho metal.

Conclusiones

Pudo comprobarse que el precursor (Δ-PW_9) de heteropolitungstatos complejos (PWM) no es activo para la oxidación del glicerol en fase líquida utilizando H_2O_2 y condiciones suaves de presión y temperatura. Cuando se condensan dos fragmentos poliméricos del precursor Δ-PW_9 a través de la intercalación de un grupo tetranuclear de un metal divalente, ya sea Cu, Co o Mn se pudo verificar que dichos catalizadores homogéneos son activos y selectivos en la oxidación del glicerol.

Los catalizadores homogéneos de heteropolitungstatos complejos (PW_9M) modificados con metales como Co, Cu y Mn que han sido propuestos pueden eliminar las desventajas de la oxidación estequiométrica convencional mediante ácidos minerales, así como la necesidad de catalizadores costosos para la conversión oxidativa de materias primas de biomasa, en el caso de este trabajo el glicerol.

Teniendo en cuanta las ventajas de las catálisis heterogéneas se está estudiando la factibilidad de poder soportar estas fases sobre diferentes materiales sólidos (quitosano, tierra de diatomeas, etc.).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la UNNOBA (Proyecto SIB 2022 – EXP: 1664/2022) y por CONICET (PIP Nº 0134). Además agradecemos al Consejo Interuniversitario Nacional por otorgar la Becas de Estímulo a las Vocaciones Científicas (becas EVC-CIN - 2024) de PAS.

Referencias

[1] N. Pachauri, B. He, ASABE Annual Inter. Meet., Pórtland, Oregon, USA, (2006), Paper Nº 066223.
[2] G. D'Angelo, J. Calzada, G. Sinópoli Bolsa de comercio de Rosario. (2025) ISSN 2796-7824.
[3] S. Gil, M. Marchena, C. M. Fernández, L. Sánchez-Silva, A. Romero, J. L. Valverde; Appl. Catal., A 450 (2013) 189-203.
[4] M. L. Faroppa, J. J. Musci, M. E. Chiosso, Claudia G. Caggiano, H. P. Bideberripe, J. L. García Fierro, G. J. Siri, M. L. Casella, Chinese J. Catal. 37 (2016) 1982-1990.
[5] Massart, R.; Contatn, R.; Fruchart, J.M.; Ciabrini, J.P.; Fournier, M., Inorg. Chem., 16 (1977) 2916
[6] M. Faroppa, J. Alcorta, H. P. Bideberripe, G. Siri, M. Casella; An. As. Quí. Arg. 105 (2018) 57-68.
[7] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, (1979) Perkin-Elmer corporation, pag 74
[8] X. Jin, M. Zhao, C. Zeng, W. Yan, Z. Song, P. Thapa, R. Chaudhari. 6 (2016) ACS Catalysis, 4576–4583.
[9] Tesis doctoral M. L. Faroppa. Valorización de biomasa. Desarrollo de catalizadores heterogéneos para la oxidación del glicerol crudo obtenido en el proceso de producción de biodiesel (2023)
[10] G. Shul'pin, Y. Kozlov, L. Shul'pina, T. Strelkova, & D. Mandelli, Cata. Lett. 138 (2010) 193–204.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Dispersión axial en lechos fijos promovida por el perfil radial de velocidad y la interacción del soluto con el relleno

Carlos D. Luzi[1, 2*], Osvaldo M. Martínez[3, 4], Guillermo F. Barreto[3, 4]

[1] Dpto. Fisicoquímica de Materiales, Centro Atómico Bariloche-CNEA-CONICET, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

[2] Instituto Balseiro (Universidad Nacional de Cuyo y CNEA), Centro Atómico Bariloche, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

[3] Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata, Argentina.

[4] Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J. J. Ronco" (CINDECA) CCT La Plata, CONICET – CIC – UNLP, La Plata, Argentina.

[*] carlos.luzi@ib.edu.ar

Palabras Claves: Lechos fijos, perfil radial de porosidad, perfil radial de velocidad, dispersión axial, adsorción.

Resumen

El transporte de un soluto en gases o líquidos a través de lechos rellenos ha sido motivo de estudio durante décadas, siendo los fenómenos de dispersión asociados a dicho transporte de particular interés. Este tipo de sistema presenta variaciones macroscópicas de velocidad entre las regiones cercanas a la pared del tubo y el resto del lecho, que implican una diferencia en la velocidad de transporte del soluto, contribuyendo a su dispersión axial. En trabajos recientes hemos presentado una formulación y estimación del impacto que este fenómeno puede tener sobre la dispersión axial para rellenos de esferas no-porosas e inertes. La presente contribución amplia el estudio considerando un material poroso y un fenómeno de adsorción del soluto sobre el sólido, según una isoterma lineal de tipo Henry. Los resultados encontrados indican que la adsorción magnifica fuertemente la dispersión axial ocasionada por las desviaciones de velocidad y que resulta una contribución significativa frente al aporte intrínseco. Se espera que los resultados sean de relevancia también para sistemas catalíticos, donde la interacción reactivo-superficie interna del sólido está siempre presente.

Abstract

The transport of a solute in gases or liquids through packed beds has been extensively studied, with dispersion phenomena being a key area of focus. These systems exhibit macroscopic velocity variations between the near-wall regions and the bulk of the bed. This leads to different transport velocities between regions, contributing to axial dispersion. In previous works we have presented a formulation and assessment of the expected impact of these phenomena for an inert and non-porous spheres packing. The present contribution seeks to expands the prior analysis by considering a porous and adsorbent packing in which the solute undergoes adsorption according to a linear isotherm of Henry type. Our findings indicate that the adsorption strongly enhances the dispersion due to velocity deviations, and this mechanism significantly contributes to axial dispersion when compared to the intrinsic axial dispersion. These results are expected to be relevant for catalytic systems, where the interaction between reactants and the internal solid surface is always present.

Introducción

Los efectos de dispersión de un soluto en el flujo de gases o líquidos a través de medios porosos son de gran importancia en una vasta variedad de procesos, tanto tecnológicos como medioambientales [1], entre los que pueden señalarse los procesos catalíticos y de separación. Particularmente para lechos rellenos y una sola fase fluida, la presencia la pared impone un marcado ordenamiento del relleno a una distancia de algunos diámetros de pastilla desde la pared y genera un perfil radial de porosidad que se homogeniza hacia el centro del tubo [2,3]. Esto conlleva a la formación de un perfil radial de velocidad (ver, *e.g.*, [4]), cuyas desviaciones sistemáticas respecto al valor medio promueven la dispersión de un soluto. Tal efecto es conocido como *dispersión trans-columna*, y puede ser cuantificado con un coeficiente de dispersión D_v. Si bien en muchos estudios es despreciado frente al coeficiente de dispersión axial intrínseco, D_{ax} ([5,6]), es usualmente reconocido en otros ámbitos como la cromatografía [7–9]. El mismo fue discutido y cuantificado previamente [10,11] para un lecho relleno de esferas inertes de un único tamaño. Los autores concluyeron que su valor asintótico, D_v^∞, puede superar en varias veces a la dispersión axial intrínseca, pero que el efecto de la relación entre el diámetro del tubo y del relleno, $a = d_t/d_p$, resulta complejo y posiblemente permite explicar la controversia respecto de su significancia: D_v^∞ crece con a hasta alcanzar un valor límite (a partir de $a \approx 500$), pero su velocidad de desarrollo disminuye con a. Tales conclusiones indican que en lechos relativamente cortos sería esperable que su efecto no fuera relevante. No obstante, teniendo en cuenta que los autores consideraron un lecho inerte no-poroso, surge la pregunta de cómo se modifica frente a la presencia de un relleno poroso con el cual el soluto interaccione, tal como en presencia de un catalizador o un sólido adsorbente.

El objetivo del presente trabajo es intentar discernir la pregunta establecida en el párrafo anterior. A tal fin, se considerará que el relleno es poroso y que posee una gran capacidad de adsorción. Consideraremos además que el soluto se adsorbe sobre la superficie interna del sólido, en una adsorción en equilibrio y sin reacción química. Las conclusiones serán naturalmente aplicables a fenómenos de adsorción, pero establecen también una cota superior al efecto que pueda tener cuando el relleno es estrictamente catalítico, pues en última instancia el reactivo debe adsorberse sobre la superficie interna del catalizador.

Formulación

Se considera un lecho relleno de esferas de un único tamaño, con una porosidad global ε y con una configuración tal que una descripción axial-simétrica sea satisfactoria. Se consideran las siguientes hipótesis de trabajo para el planteo de un modelo para la estimación de D_v^∞:

- La estructura del lecho se puede caracterizar adecuadamente por medio de un perfil radial de porosidad, $\varphi(\rho)$, donde $\rho = 2r/d_t$ es la coordenada radial adimensional.
- El flujo en el lecho, con una velocidad intersticial media $\bar{v}$, se encuentra desarrollado, por lo que puede caracterizarse por medio de un único componente de velocidad intersticial en la dirección axial, dependiente de ρ, *i.e.*, $v(\rho)$.
- No existen efectos térmicos apreciables y las propiedades del fluido no varían con la composición.
- La dispersión axial intrínseca puede despreciarse a los efectos de evaluar D_v^∞, mientras que la dispersión radial puede modelarse de acuerdo con una ecuación constitutiva tipo Fick, con un coeficiente de dispersión D_{rad}.
- El sólido es adsorbente y el fenómeno de adsorción-desorción es lo suficientemente rápido para poder considerarlo en equilibrio instantáneo con el seno del fluido. A tal fin, se considera que el fenómeno responde a una isoterma lineal del tipo Henry, según $Q = KC$, siendo Q el número de moles adsorbidos por unidad de volumen de sólido, C la concentración del adsorbato en la fase fluida y K la constante de equilibrio de adsorción.

De acuerdo con la descripción anterior, se plantea el siguiente modelo bidimensional para el soluto en el fluido:

$$\Psi(\rho)\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{4}{d_t^2}\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho D_{rad}(\rho)\frac{\partial C}{\partial \rho}\right) - \frac{\varphi(\rho)v(\rho)}{d_p}\frac{\partial C}{\partial x}; \qquad \left.\frac{\partial C}{\partial \rho}\right|_{\rho=0,1} = 0 \tag{1}$$

donde

$$\Psi(\rho) = \varphi(\rho) + K[1-\varphi(\rho)] \tag{2}$$

es la capacidad local de retención total del adsorbato, cuyo valor promedio en la sección transversal es $\overline{\Psi} = 2\int_0^1 \Psi(\rho)\rho d\rho = \varepsilon + K(1-\varepsilon)$, y la coordenada axial x se adimensionalizó con el diámetro de pastilla. La Ec. (1) permite definir dos velocidades características para el soluto:

$$v^*(\rho) = \varphi(\rho)v(\rho)/\Psi(\rho) \tag{3}$$

$$\bar{v}^* = \frac{2}{\overline{\Psi}}\int_0^1 \Psi(\rho)v^*(\rho)\,\rho d\rho = \varepsilon\bar{v}/\overline{\Psi} \tag{4}$$

Estas velocidades pueden interpretarse como los frentes ideales de adsorbato que se formarían en los casos extremos en que $D_{rad} \to 0$ y $D_{rad} \to \infty$, respectivamente. Se considerará que el lecho se extiende infinitamente en x y que en un instante dado se introduce por única vez una dada cantidad de moles en el sistema, con una concentración inicial axial-simétrica, $C_I(x,\rho)$. De esta forma, es posible emplear el *método de los momentos espaciales de Taylor-Aris*, tal como se describe en [11]. El coeficiente de dispersión trans-columna se obtiene por analogía con la conocida relación entre la varianza, σ_z^2, y el coeficiente de dispersión axial del *modelo estándar de dispersión axial* (o también llamado modelo de flujo pistón con dispersión axial). Es decir, $D_v(t) = (\overline{\Psi}/2)[d(\sigma_z^2)/dt]$.

Se hace notar que el planteo resulta equivalente al del trabajo citado, intercambiando en este último $\varphi(\rho)$ por $\Psi(\rho)$ y $v(\rho)$ por $v^*(\rho)$ (junto con los correspondientes promedios). Los detalles pueden seguirse de [11]. El valor asintótico de $D_v(t)$, es decir D_v^∞, resulta:

$$X_v^\infty = \frac{a^2}{2X_R}\int_0^1 \frac{[V^*(\rho)]^2}{\rho\xi_{rad}(\rho)}d\rho \tag{5a}$$

$$V^*(\rho) = \int_0^\rho \frac{\Psi(\rho')}{u}[v^*(\rho') - \bar{v}^*]\;\rho' d\rho' \tag{5b}$$

donde $X_v^\infty = D_v^\infty/(ud_p)$ y $X_R = D_R/(ud_p)$ es la inversa del número de Péclet radial intrínseco considerando un coeficiente de dispersión radial uniforme, D_R, $\xi_{rad}(\rho) = D_{rad}(\rho)/D_R$.

Es importante mencionar dos aspectos de la Ec. (5b). Por un lado, se verifica que $V^*(1) = 0$, en virtud de la Ec. (4). Por otro lado, la forma indicada es de interés conceptual, puesto que la diferencia de velocidades $v^*(\rho) - \bar{v}^*$ del adsorbato es la fuerza impulsora para la dispersión trans-columna. No obstante, se puede verificar que $\Psi(\rho)[v^*(\rho) - \bar{v}^*]/u = \varphi(\rho)v(\rho)/u - \Psi(\rho)/\overline{\Psi}$. Luego, el efecto de la adsorción queda claramente acotado a la relación $\Psi(\rho)/\overline{\Psi}$. Para $K = 0$, $\Psi(\rho)/\overline{\Psi} = \varphi(\rho)/\varepsilon$, que corresponde al caso de un relleno inerte no-poroso, discutido en [10]. Para $K \to \infty$, $\Psi(\rho)/\overline{\Psi} = [1-\varphi(\rho)]/(1-\varepsilon)$, que corresponde al límite que se obtendría para un relleno con una capacidad de absorción muy elevada.

Modelo de dos zonas y marco de referencia para establecer posibles valores de X_v^∞

La cuantificación de X_v^∞ de acuerdo con las Ecs. (5) requiere del conocimiento de los perfiles radiales de porosidad, velocidad y del coeficiente de dispersión radial intrínseca. Estos perfiles presentan fuertes variaciones en la cercanía a la pared, por lo que su determinación resulta muy dificultosa, especialmente para $D_{rad}(\rho)$, *i.e.*, $\xi_{rad}(\rho)$ (see, *e.g.*, [12]). El *Modelo de dos zonas* o MDZ, tal como se describe en [10,11], permite sortear tal inconveniente, dividiendo la sección transversal en dos zonas. La primera corresponde a la *zona de pared*, y se extiende desde la pared del tubo hasta medio diámetro de pastilla desde allí (coordenada radial $\rho_c = (d_t/2 - d_p/2)/(d_t/2) = 1 - 1/a$. En esta zona, $\varphi(\rho)$ y $v(\rho)$ son reemplazados por sus valores promedios, mientras que la dispersión radial se reemplaza por una resistencia a la transferencia de materia entre las dos regiones, concentrada en el límite entre ellas y caracterizada por un coeficiente de transferencia k. La segunda abarca todo el resto del lecho y es identificada como *zona central*. Mantiene la descripción distribuida de las propiedades $\varphi(\rho)$ y $v(\rho)$, pero se asume un valor uniforme de $D_{rad}(\rho)$ igual a D_R (*i.e.*, $\xi_{rad}(\rho) = 1$).

Nuevamente se dejan los detalles para consultar en [11]. La Ec. (5) se reescribe en términos de esta descripción según:

$$X_v^\infty = \frac{a^2}{2X_R}\left[\frac{2[V^*(\rho_c)]^2}{(a-1)Bi_p} + \int_0^{\rho_c}\frac{[V^*(\rho)]^2}{\rho}d\rho\right] \quad (6)$$

donde $Bi_p = kd_p/D_R = (k/u)/X_R$ es el número de Biot.

Respecto al marco de referencia para poder estimar valores de X_v^∞, se siguen los mismos lineamientos dados en [11], excepto para el perfil de porosidad. Para este último, se toma la correlación de de Klerk [3] como punto de partida, pero se introduce una modificación, tal como se indica en las Ecs. (7) debajo:

$$\varphi(y) = 0.3752 + 0.3e^{-0.6y}\{\cos[2.3\pi(y-0.16)] - f(x)\} + 0.142e^{-0.9y} \quad (7a)$$

$$y = (a/2)(1-\rho) \quad (7b)$$

donde $f(x)$ es una función de corrección, que, basada en el comportamiento del coseno que establece las ondas de $\varphi(y)$, puede escribirse como:

$$f(x) = Ax^{1.5}(1-x)^{2.5}, \qquad x = \frac{1}{\pi}\text{acos}\{\cos[2.3\pi(y-0.16)]\} \quad (7c)$$

$$\begin{cases} A = 3 & \text{if} \quad \sin[2.3\pi(y-0.16)] < 0 \\ A = 8 & \text{if} \quad \sin[2.3\pi(y-0.16)] \geq 0 \end{cases} \quad (7d)$$

La razón de estas modificaciones serán discutidas en un trabajo posterior, pero esencialmente se deben a diferencias observadas entre la correlación original y distintos perfiles de porosidad obtenidos por la simulación del llenado del lecho (ver, por ejemplo, [13]). Por razones de espacio, para el resto de las expresiones de referencia se remite al lector al trabajo ya citado [11], mencionando no obstante que los resultados que se discutirán quedan acotados al *régimen Darcy*.

Resultados y discusión

Dado que la diferencia de velocidad $v^*(\rho) - \bar{v}^*$ es la fuerza impulsora para X_v^∞, y que la misma se modifica con K a través de $\Psi(\rho)/\bar{\Psi}$, en la Figura 1 se muestran ambos perfiles, el segundo relativo a su valor medio. Se puede apreciar que a medida que K aumenta, la capacidad de retención (Figura 1a) queda dominada por el sólido —notar la inversión en las ondas para $K > 1$—. Esto se traduce en una amplificación en la velocidad relativa del soluto (Figura 1b). Luego, es esperable que el valor de X_v^∞ se magnifique al aumentar K.

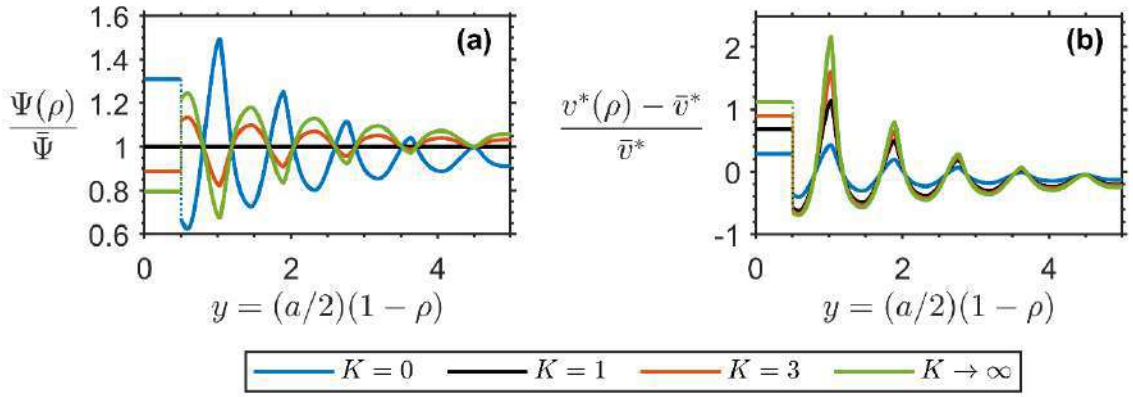


Figura 1. Perfiles relativos de capacidad de retención (a) y velocidad (b) del soluto. $a = 15$.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos de X_v^∞ para diferentes valores de a, para el caso límite de un sólido con una muy elevada capacidad de adsorción ($K \to \infty$). A tal fin, se empleó $X_R = 1/9$, valor correspondiente a la dispersión intrínseca dominada por la dispersión mecánica (*i.e.*, a altos números de Péclet moleculares), de acuerdo con la clasificación dada por Delgado [14]. Además, para dicha condición, se tiene para el equivalente axial, $X_{ax} = D_{ax}/(ud_p) = 1/2$, valor que ha de considerarse como referencia para evaluar la significancia de X_v^∞. En este sentido, se puede apreciar que los valores de X_v^∞

resultan marcadamente superiores al valor de referencia. Además, si se compara con el caso de un relleno inerte y no poroso ($K = 0$), la presencia de un adsorbente aumenta considerablemente la dispersión promovida por el perfil radial de velocidad (última columna en la Tabla 1). El factor de magnificación varía entre ≈3.5 a ≈7, siendo el efecto más importante para bajos valores de la relación a. Esto último se debe al doble efecto de la zona de la pared: la velocidad allí es más alta debido a la menor porosidad, mientras que esto último también implica una capacidad de retención más baja que el resto del lecho cuando K es grande (ver Figura 1a). Por otro lado, la tendencia general es similar al caso de un relleno inerte y no poroso: X_v^∞ crece sostenidamente con el aumento de a, hasta un valor de $a \approx 50$. A partir de dicho valor, X_v^∞ continúa aumentando, pero a un ritmo cada vez más pequeño, alcanzando un valor límite de alrededor de 2.7. Específicamente para el caso con $K = 0$, Luzi y col. [10] encontraron que existe una fuerte interacción entre diferentes fenómenos individuales que contribuyen a la dispersión trans-columna, con un marcado efecto sinérgico entre sí y que permite explicar las tendencias observadas. Además, pudieron identificar dos parámetros como los más importantes para entender los resultados, asociados al exceso de moles que circulan en determinadas regiones y tienden a desplazarse con velocidades más altas o más bajas que el valor promedio, efecto que debe ser contrarrestado por la dispersión radial. El análisis se puede extender al caso con $K > 0$, encontrando conclusiones similares (no se presenta acá).

Tabla 1. Resultados para X_v^∞, de acuerdo con el MDZ y el marco de referencia indicado en la Sección "Formulación".

a	ε_c	ε	Bi_p	X_v^∞	$(X_v^\infty)_{K\to\infty}/(X_v^\infty)_{K=0}$
5	0.3824	0.4320	0.5840	1.267	6.749
10	0.3807	0.4072	0.5885	1.782	5.313
25	0.3772	0.3884	0.5974	2.363	4.313
50	0.3762	0.3819	0.6002	2.558	3.918
100	0.3757	0.3785	0.6015	2.629	3.707
500	0.3753	0.3759	0.6025	2.664	3.529
1000	0.3752	0.3755	0.6026	2.667	3.507

Adicionalmente, valores bajos de K en la formulación presentada —específicamente aquellos menores a la unidad— pueden también interpretarse simplemente como la porosidad de la pastilla para un relleno inerte pero poroso. Para ello, se debe notar que, en ausencia de resistencias internas a la transferencia de materia, el término del lado izquierdo en la Ec. de balance (1) puede entenderse como la acumulación total, *i.e.*, en el fluido que circula entre las pastillas y en el fluido dentro de los poros de la pastilla. Este aspecto resulta de interés por representar un caso intermedio entre dos casos ideales, pastillas inertes no-porosas ($K = 0$) y pastillas porosas con una muy elevada capacidad de adsorción ($K \to \infty$). Los resultados de X_v^∞, para valores de $K \leq 0.4$ se presentan en la Tabla 2, junto a los valores para $K = 0$ y $K \to \infty$.

Tabla 2. Influencia de K sobre la dispersión trans-columna, X_v^∞, a bajos valores de K.

K	$a = 10$	$a = 25$	$a = 75$	$a = 250$
0	0.3353	0.5478	0.6903	0.7435
0.1	0.4555	0.7196	0.8851	0.9435
0.2	0.5612	0.8660	1.048	1.109
0.3	0.6535	0.9908	1.185	1.248
0.4	0.7341	1.0976	1.301	1.365
$\to \infty$	1.782	2.363	2.608	2.658

Se puede apreciar que el efecto de la acumulación en los poros es también significativo. Para valores de K entre 0.2 y 0.3, típicos de porosidades de pastillas, X_v^∞ resulta entre 50 a

68% superior al caso de pastillas inertes y no-porosas, alcanzando incluso valores del doble para $a = 5$. Además, aun siendo muy inferiores a los valores correspondientes a $K \to \infty$, X_v^∞ para $0.1 \leq K \leq 0.4$ resulta significativo frente a X_{ax}.

Conclusiones

En el presente trabajo se analizó la dispersión axial promovida por desviaciones sistemáticas en el perfil radial de velocidad, cuando se conjuga con la adsorción del soluto en el relleno. Siguiendo los lineamientos discutidos en contribuciones anteriores, se presentó una formulación para la estimación del valor del coeficiente de dispersión trans-columna asintótico, evaluado como $X_v^\infty = D_v^\infty/(ud_p)$. Tal expresión requiere del conocimiento de los perfiles radiales de porosidad, velocidad y dispersión radial intrínseca. Empleando posteriormente el *Modelo de dos zonas*, y utilizando un marco de referencia discutido en trabajos previos y que permite obtener valores razonables para el flujo en régimen Darcy en lechos rellenos, se establecieron posibles valores para X_v^∞ en presencia de un sólido con una muy elevada capacidad de adsorción, cubriendo relaciones $a = d_t/d_p$ desde $a = 5$ hasta $a = 1000$. Los resultados muestras que X_v^∞ es siempre significativo frente al valor de referencia correspondiente a la dispersión axial intrínseca dominada por la dispersión mecánica ($X_{ax} = 1/2$). Para a alrededor de 5 a 10, pueden esperarse valores de X_v^∞ entre 2 a 3 veces superiores X_{ax} y para a suficientemente grande, podrían alcanzarse valores de alrededor de 5-6 veces X_{ax}. Estos valores se ven disminuidos para rellenos con una capacidad de adsorción finita.

Finalmente, si bien el planteo se basó estrictamente en un fenómeno de adsorción, se espera que sean de utilidad si el lecho es catalítico, dado que la interacción del soluto con la superficie interna de los poros del relleno es un paso imprescindible en el fenómeno reactivo. Más aún, las evaluaciones para $0.1 \leq K \leq 0.4$, caso en el cual K puede interpretarse como la porosidad de la pastilla y el efecto corresponde entonces a la acumulación en los poros del relleno inerte, sugieren que X_v^∞ sería aún significativo frente a X_{ax}.

Agradecimientos

Los autores agradecen el aporte financiero de las siguientes instituciones ANPCyT, CONICET, CNEA-FB, UNLP.

Referencias

[1] M. Sahimi en Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock, 2da Ed. Wiley-VCH (2011).
[2] N.J. Mariani, O.M. Martínez, G.F. Barreto, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 5693–5707.
[3] A. De Klerk, AIChE Journal 49 (2003) 2022–2029.
[4] C.D. Luzi, N.J. Mariani, D.A. Asensio, O.M. Martinez, G.F. Barreto, Chem. Eng. Res. Des. 150 (2019) 153–168.
[5] D.J. Gunn, Chem. Eng. Sci. 42 (1987) 363–373.
[6] R.S. Abdulmohsin, M.H. Al-Dahhan, Ann. Nucl. Energy 88 (2016) 100–111.
[7] R.S. Maier, D.M. Kroll, R.S. Bernard, S.E. Howington, J.F. Peters, H.T. Davis, Phys. Fluids 15 (2003) 3795–3815.
[8] R.S. Maier, M.R. Schure, J.P. Gage, J.D. Seymour, Water Resour. Res. 44 (2008).
[9] S. Khirevich, High-Performance Computing of Flow, Diffusion, and Hydrodynamic Dispersion in Random Sphere Packings, Philipps University of Marburg, (2011).
[10] C.D. Luzi, O.M. Martinez, G.F. Barreto, Braz. J. Chem. Eng. 38 (2021) 865–885.
[11] C.D. Luzi, O.M. Martinez, G.F. Barreto, Phys. Fluids 35 (2023) 033604.
[12] A.G. Dixon, N.J. Medeiros, Fluids 2 (2017) 56.
[13] J. Von Seckendorff, K. Achterhold, F. Pfeiffer, R. Fischer, O. Hinrichsen, Powder Technol. 380 (2021) 613–628.
[14] J.M.P.Q. Delgado, Chem. Eng. Res. Des. 85 (2007) 1245–1252.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Producción autotérmica de H_2 por CLR: efecto de las condiciones de reacción empleando $NiWO_4$

Juliana López van der Horst*, Francisco Pompeo

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, Calle 50 Nº 184, CP 1900, La Plata, Argentina.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Calle 47 Nº 257, CP 1900, La Plata, Argentina.

email: juliana.lopez@ing.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Hidrógeno, CLR, autotérmico, $NiWO_4$

Resumen

En este trabajo se evaluó la viabilidad del $NiWO_4$ como transportador de oxígeno para la producción de hidrógeno mediante un esquema de Chemical Looping Reforming (CLR). El objetivo fue identificar las condiciones de operación que optimicen simultáneamente el rendimiento a H_2 y el desempeño energético del proceso. Se realizó un análisis termodinámico del equilibrio para estudiar el efecto de la temperatura y la relación CH_4:$NiWO_4$ sobre la composición de productos. También se analizó la oxidación del sólido agotado empleando aire, observándose regeneración completa con O_2 estequiométrico. Finalmente, mediante balances de energía, se evaluó la posibilidad de operación sin aporte externo de calor. Se determinó que es necesario un exceso de $NiWO_4$ para evitar la formación de carbón, mientras que la relación estequiométrica CH_4:$NiWO_4$ = 4:1 permite maximizar el rendimiento a H_2, alcanzando un 98 % a 1000 °C. En contraste, el rendimiento energético mejora con menores temperaturas y mayor cantidad de $NiWO_4$, generando un excedente de hasta 77,3 kJ/mol CH_4, aunque a costa de una reducción del rendimiento a H_2 al 76 %. Bajo condiciones autotérmicas, se obtuvo un rendimiento a H_2 máximo del 88 % para CH_4:$NiWO_4$ = 4:1,25 y temperaturas de 775 °C (reducción) y 500 °C (oxidación), con un excedente de 4,5 kJ/mol CH_4.

Abstract

This work evaluated the viability of $NiWO_4$ as an oxygen carrier for hydrogen production via a Chemical Looping Reforming (CLR) scheme. The objective was to identify the operating conditions that simultaneously optimize H_2 yield and the energy performance of the process. A thermodynamic equilibrium analysis was conducted to study the effect of temperature and the CH_4:$NiWO_4$ ratio on product composition. The oxidation of the reduced solid using air was also analyzed, showing complete regeneration under stoichiometric O_2 conditions. Finally, energy balances were used to assess the possibility of operation without external heat input. It was found that an excess of $NiWO_4$ is necessary to avoid carbon formation, while the stoichiometric CH_4:$NiWO_4$ ratio of 4:1 allows for maximum H_2 yield, reaching 98 % at 1000 °C. In contrast, energy performance improves with lower temperatures and higher $NiWO_4$ amounts, enabling a thermal surplus of up to 77,3 kJ/mol CH_4, although at the expense of reducing the H_2 yield to 76 %. Under autothermal conditions, a maximum H_2 yield of 88 % was achieved with CH_4:$NiWO_4$ = 4:1.25 at 775 °C (reduction) and 500 °C (oxidation), resulting in an energy surplus of 4,5 kJ/mol CH_4.

Introducción

El chemical looping reforming (CLR) ofrece una ruta alternativa para la producción de hidrógeno a partir de metano, destacándose por su potencial autotérmico. Este proceso emplea un óxido metálico como transportador de oxígeno (TO) y opera en dos etapas: en el reactor de reducción, el CH_4 reacciona con el TO para dar H_2 y CO; y luego, en el reactor de oxidación, el TO reducido es regenerado mediante aire (o agua), para ser recirculado a la primera etapa. De esta manera, el calor generado durante la reacción exotérmica de regeneración permitiría satisfacer la demanda energética de la etapa endotérmica de reducción, evitando así el aporte externo de energía, lo cual significa una importante ventaja frente al reformado convencional.

Los TO deben poseer termodinámica favorable respecto a la reacción con el combustible y el oxidante, selectividad hacia los productos deseados, rápida cinética, alta estabilidad térmica y resistencia mecánica, ya que deben experimentar reacciones redox cíclicas a altas temperaturas sin sufrir aglomeración o sinterizado. Los óxidos metálicos simples presentan múltiples limitaciones, por lo que, teniendo en cuenta que la combinación de iones modifica la movilidad del oxígeno, incrementa la capacidad de almacenamiento y permite mejorar la estabilidad térmica, se ha explorado el efecto de la combinación de diferentes metales. En este sentido, los óxidos metálicos mixtos han sido estudiados para su uso en esquemas chemical looping en la búsqueda de obtener mejores actividades, mayor resistencia mecánica, mayor selectividad a gas de síntesis y minimizar la deposición de carbón [1].

El níquel es el material más extensamente estudiado para el reformado de metano, debido a su elevada reactividad y estabilidad en condiciones severas de reacción. Su excelente actividad se asocia a la capacidad para romper los enlaces C-C, aunque esto puede resultar en gran deposición de carbón sobre la superficie del material [2]. Por otro lado, se ha reportado que los óxidos de tungsteno presentan gran potencial para ser empleados en esquemas chemical looping debido a su abundancia, estabilidad física y elevado potencial anti-sinterización dado el elevado punto de fusión del tungsteno metálico [3]. Estos óxidos tienen una elevada selectividad a gas de síntesis, pero presentan baja reducibilidad y reactividad con el metano, y requieren de elevadas temperaturas de reacción. Sin embargo, la incorporación de otra especie permite modificar el seno y la superficie de estos materiales para debilitar el enlace W-O e incrementar la disponibilidad del oxígeno reticular y la capacidad de activación del metano [4]. En base a esto, se analizó el desempeño del óxido mixto $NiWO_4$ como sólido transportador de oxígeno, con el objetivo de evaluar su viabilidad como material activo.

Es importante destacar que el marco termodinámico desarrollado y los resultados obtenidos representan un límite teórico del sistema, ya que este enfoque no contempla restricciones cinéticas, de transporte ni degradación química o mecánica del material. No obstante, el análisis de este límite permite comprender el impacto de las condiciones de reacción sobre el proceso y definir valores máximos de referencia.

Experimental

La configuración del proceso CLR (Figura 1) puede representarse como dos reactores isotérmicos: uno de reducción y otro de oxidación, cada uno con una etapa de precalentamiento que permite que las corrientes de alimentación 1 (CH_4) y 6 (aire) alcancen la temperatura de reacción, T_{red} y T_{ox} respectivamente, siendo Qp_{red} y Qp_{ox} los calores requeridos para esto. En el reactor de reducción debe suministrarse calor (Q_{red}) dado que allí tiene lugar la reacción endotérmica entre el TO (corriente 5) y el CH_4 (corriente 2), generando una corriente gaseosa rica en H_2 y CO (corriente 3) y una sólida del TO agotado (corriente 4). En la segunda etapa, el TO reducido se regenera con aire (corriente 7) en el reactor de oxidación, generando un calor Q_{ox} debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Los productos

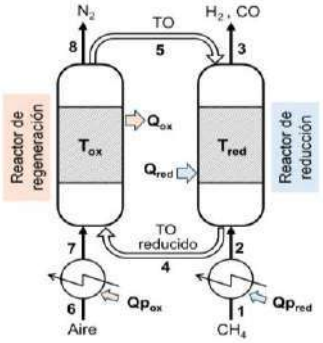


Figura 1. Configuración CLR.

obtenidos son el TO regenerado (corriente 5) que se recircula al reactor de reducción, y la corriente 8 compuesta principalmente por el N_2 del aire.

En primer lugar, se llevó a cabo un análisis termodinámico para determinar las composiciones que permitan posteriormente evaluar el aspecto energético del proceso. Las composiciones de las corrientes se obtuvieron mediante el método de minimización de la energía libre de Gibbs total del sistema [5]. El análisis se aplicó primero al reactor de reducción, y luego se evaluó la regeneración del material utilizando la corriente 4 resultante, considerando únicamente aquellas condiciones que no presentaron formación de carbón.

Para el reactor de reducción, se consideraron para la fase gaseosa H_2, CO, CO_2, H_2O y CH_4, y para la fase sólida $NiWO_4$, W, Ni, NiO, WO_2, WO_3 y C [6]. Las variables analizadas fueron la temperatura de reacción, en el rango de 500 a 1000 °C, y la relación molar CH_4:$NiWO_4$, que se varió entre 4:0,50 y 4:1,50. La relación estequiométrica 4:1 se definió según la reacción principal que tiene lugar en dicho reactor para dar gas de síntesis y el óxido reducido (Ecuación 1).

$$4CH_4 + NiWO_4 \rightleftarrows 8H_2 + 4CO + W + Ni \quad (1)$$

A partir de los resultados obtenidos, se evaluó la regeneración del TO en el reactor de oxidación. Para esta etapa se consideraron O_2 y N_2 como especies gaseosas, y W, Ni, NiO, WO_2, WO_3 y $NiWO_4$ para la fase sólida. En este reactor, la reacción principal consiste en la oxidación de los metales reducidos a partir del O_2 de la corriente de aire, regenerando el $NiWO_4$, conforme a la Ecuación 2.

$$W + Ni + 2\ O_2 \rightarrow NiWO_4 \quad (2)$$

En consecuencia, se analizaron variaciones de ±10, 20 y 30 % en la cantidad de O_2 respecto a la proporción estequiométrica O_2:Ni/W = 2:1, en un rango de temperatura de 500 a 1000 °C. Para el análisis energético posterior, se consideraron únicamente las condiciones que permitieron la regeneración completa del $NiWO_4$.

Con el objetivo de calcular los calores involucrados en cada etapa del proceso, se establecieron los correspondientes balances de energía, considerando que las corrientes de alimentación de CH_4 y aire ingresan a 25 °C. La inclusión de una etapa de precalentamiento posterior permite que ambas corrientes alcancen la temperatura de reacción, la cual también se considera para las corrientes efluentes. De este modo, en la etapa de reducción se cumple $T_{red}=T_2=T_3=T_4$, y en la de oxidación, $T_{ox}=T_7=T_8=T_5$.

Los calores Q_{red}, Q_{ox} Qp_{red} y Qp_{ox} se calcularon mediante los balances de energía, en función de las entalpías de las corrientes de entrada y salida (Ecuación 3). La entalpía de cada corriente se determinó a partir de su composición y de las entalpías individuales de cada especie en función de la temperatura (Ecuación 4), tomando como referencia el compuesto puro a 25 °C y 1 atm.

$$Q = H_s - H_e = \sum_i n_{s,i}\ h_{s,i} - \sum_i n_{e,i}\ h_{e,i} \quad (3)$$

$$h_i = \Delta h^s_{f,i} + \int_{T^s}^{T} cp_i\ dT \quad (4)$$

Finalmente, se calculó el calor neto del proceso mediante el balance energético global (Ecuación 5) para identificar las condiciones de reacción que permiten la operación autotérmica del sistema.

$$Q_{CLR} = Q_{red} + Q_{ox} + Q_{p_{red}} + Q_{p_{ox}} \quad (5)$$

Dado que las etapas de precalentamiento y reducción consumen energía (Q>0), el calor generado durante la regeneración (Q<0) debe ser suficiente para compensar este consumo. Así, para evitar el aporte externo de energía, el balance térmico debe cumplir con $Q_{CLR} \leq 0$.

Resultados y discusión

Los resultados mostraron que tanto la conversión de CH_4 como de $NiWO_4$ aumentan significativamente con la temperatura, en concordancia con la naturaleza endotérmica de las reacciones involucradas [7]. Los máximos valores de conversión de CH_4 se obtienen en exceso de $NiWO_4$, logrando un 100 % a 825 °C, mientras que la conversión completa del TO

se da a partir de 675°C. Además, el incremento de temperatura favorece la formación de especies sólidas más reducidas: si bien el Ni^0 se forma en todo el rango, a bajas temperaturas el W^{6+} se reduce a WO_2 y la reducción completa a W^0 sólo ocurre por encima de 700°C [6].

Se evidenció formación significativa de carbón en gran parte de las condiciones analizadas (Figura 2), alcanzando un máximo del 55 % entre 600 y 700 °C. Este comportamiento se atribuye al aumento de la conversión de CH_4 dentro del rango de temperatura en el que la reducción del $NiWO_4$ aún es limitada, predominando la descomposición térmica del CH_4 para dar H_2 y C [8,9] A mayores temperaturas, prevalece la reacción del CH_4 con el $NiWO_4$, lo cual se evidencia en el aumento de conversión del TO, la selectividad hacia especies sólidas más reducidas y la disminución del C dado que el oxígeno disponible se incorpora a los productos de oxidación gaseosos, generando principalmente CO. Asimismo, en condiciones con mayor cantidad de $NiWO_4$, se observa mayor formación de CO_2 (Figura 3), atribuida a reacciones de oxidación total. Por lo tanto, la formación de C ocurre cuando la oxidación del combustible no puede tener lugar de forma sustancial, es decir, a bajas temperaturas y en defecto de $NiWO_4$. En el último caso, el depósito de C persiste en todo el rango de temperaturas analizado. En cambio, para la relación estequiométrica CH_4:$NiWO_4$ = 4:1, la formación de C se inhibe a partir de 875 °C, y en exceso de $NiWO_4$, desde 700 °C.

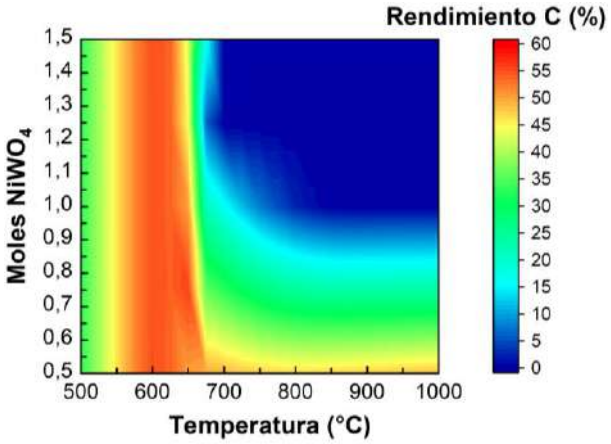


Figura 2. Rendimiento a carbón.

Respecto al rendimiento a H_2 (Figura 3), en defecto de $NiWO_4$ y para la relación estequiométrica de reactivos se observa un claro incremento con la temperatura en todo el rango analizado. En exceso de $NiWO_4$, el rendimiento resultante es menor como consecuencia del aumento de selectividad hacia productos oxidación total, que conduce a la formación de H_2O en detrimento del H_2. Además, éste presenta un valor máximo a 825°C a partir del cual permanece constante o disminuye ligeramente al aumentar la temperatura.

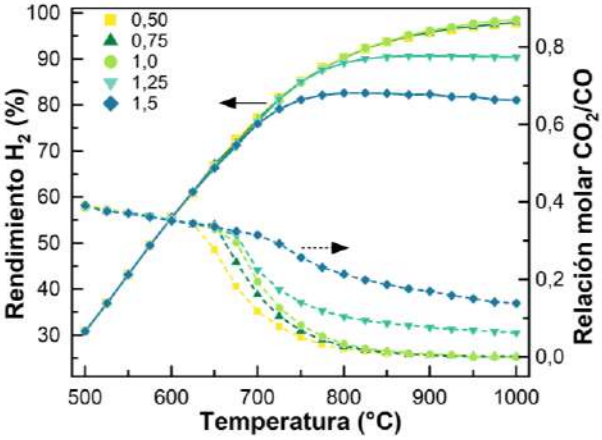


Figura 3. Rendimiento a H_2 y relación molar CO_2/CO.

Se comprueba que la relación 4:1 permite alcanzar el máximo rendimiento a H_2, obteniéndose un valor del 98% a 1000°C, mientras que a la misma temperatura, para las relaciones 4:1,25 y 4:1,5, el rendimiento disminuye hasta el 90% y el 81%, respectivamente.

A continuación, se llevó a cabo la regeneración del TO agotado para las condiciones sin formación de C, correspondientes a CH_4:$NiWO_4$ = 4:1,0 en el rango de 875–1000 °C, y a las relaciones 4:1,25 y 4:1,5 entre 700 y 1000 °C. Bajo estas condiciones, la conversión de $NiWO_4$ fue completa, obteniéndose W y Ni como productos sólidos reducidos en la corriente 4.

Se observó que tanto el porcentaje de TO regenerado como la distribución de productos no dependen de la temperatura. La regeneración fue completa al emplear O_2 en cantidad estequiométrica de acuerdo a la Ecuación 2, mientras que un déficit del 10 % y 20 % redujo la regeneración al 67 % y 43 %, respectivamente, formándose productos parcialmente oxidados como WO_2.

Dado que un exceso de aire incrementa la demanda energética durante el precalentamiento, se definió el uso del mínimo necesario para lograr la regeneración completa de $NiWO_4$, correspondiente a la relación estequiométrica O_2:Ni/W = 2:1.

Con las composiciones de las corrientes de productos, se calcularon los calores involucrados en cada etapa, permitiendo evaluar el balance térmico del proceso.

Respecto a las etapas de precalentamiento, dado que la cantidad de CH_4 se fijó en 4 moles, el valor de Qp_{red} depende solo de T_{red}. En cambio, Qp_{ox} depende tanto de T_{ox} como de la

cantidad de $NiWO_4$, ya que mayor cantidad de TO reducido requiere más aire para su regeneración, incrementando así Qp_{ox}. Los calores de precalentamiento aumentan linealmente con la temperatura de los reactores, pasando de 36 a 59 kJ/mol CH_4 para Qp_{red} y de 68 a 147 kJ/mol O_2 para Qp_{ox} entre 500 y 1000°C.

En la Figura 4 se presentan los valores de Q_{red} por mol de CH_4 alimentado obtenidos para las distintas combinaciones de T_{red} y T_{ox}, donde cada plano representa una cantidad específica de moles de $NiWO_4$. Se observó que el requerimiento energético aumenta con T_{red}, debido a que esta etapa está dominada por reacciones endotérmicas que se ven favorecidas a mayores temperaturas. En contraste, un aumento en T_{ox} disminuye la demanda externa de energía, ya que se incrementa el aporte interno de energía a través del TO proveniente del reactor de oxidación. Finalmente, una mayor cantidad de $NiWO_4$ implica una mayor demanda de energía como consecuencia de los mayores avances de reacción alcanzados.

A continuación, se calculó el calor Q_{ox} generado por la reacción exotérmica de regeneración del TO (Figura 5) por mol de CH_4 alimentado en el reactor de reducción. Este calor es directamente proporcional a la cantidad de $NiWO_4$ reducido, por lo que los casos con más moles de $NiWO_4$ conducen a valores más elevados de Q_{ox}. En cambio, Q_{ox} disminuyó levemente al aumentar T_{ox}, debido a la disminución del ΔH de la reacción a mayores temperaturas. Por su parte, T_{red} no mostró un efecto significativo sobre este parámetro.

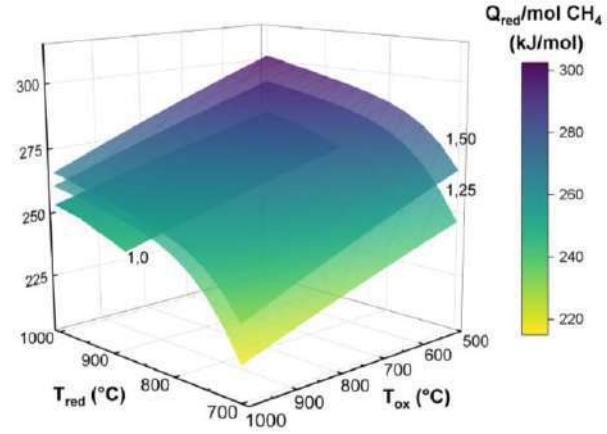


Figura 4. Calor requerido en el reactor de reducción por mol de CH_4.

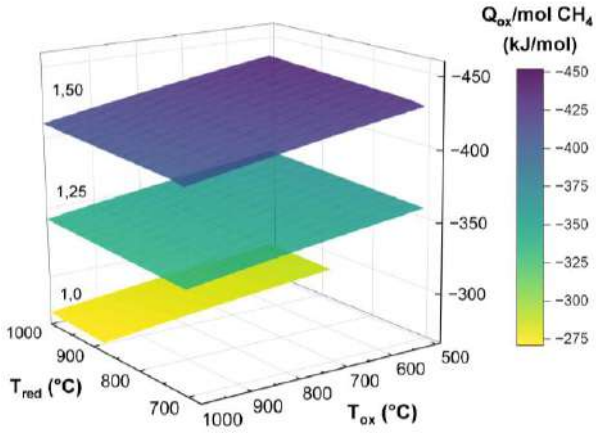


Figura 5. Calor generado en el reactor de oxidación por mol de CH_4.

Finalmente, la Figura 6 muestra los valores de Q_{CLR} por mol de CH_4 en la alimentación, calculado a partir de la Ecuación 5, incluyendo además un plano de referencia gris correspondiente a $Q_{CLR}=0$ que indica la condición de autotermicidad. Valores positivos implican necesidad de aporte externo de energía dado que el calor generado en la oxidación resulta insuficiente para satisfacer el balance térmico, mientras que valores negativos reflejan un excedente de energía.

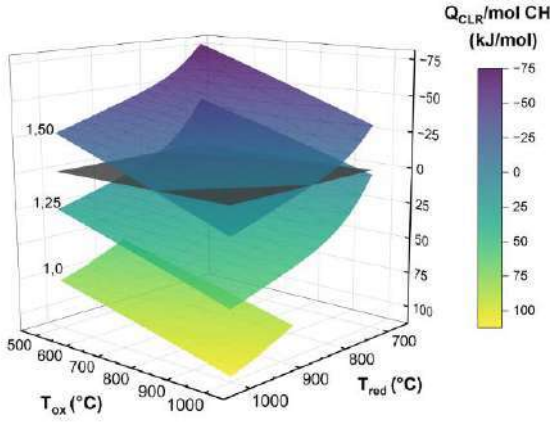


Figura 6. Calor neto del esquema CLR por mol de CH_4.

Se observó que un incremento en la cantidad de $NiWO_4$ tiene un efecto favorable, ya que esto implica un mayor transporte de energía desde el reactor de oxidación hacia el de reducción [10]. Por otra parte, temperaturas de operación más bajas favorecen la condición autotérmica: por un lado, reducen el requerimiento energético en los precalentamientos; por otro, menor T_{red} disminuye Q_{red} como consecuencia de las menores conversiones alcanzadas. Asimismo, menor T_{ox} incrementa la liberación de calor durante la oxidación del sólido y aunque esto eleva el requerimiento energético en el reactor de reducción, la disminución de Qp_{ox} compensa dicho efecto,

mejorando el balance térmico global, lo cual resulta finalmente en un valor más negativo de Q_{CLR}.

A partir de los resultados obtenidos, se deriva que para lograr operación autotérmica es necesario emplear una relación CH_4:$NiWO_4$ superior a la estequiométrica. Así mismo, al comparar los casos de 1,25 y 1,50 moles de $NiWO_4$, se observó que el primero requiere de temperaturas de reacción más bajas y por lo tanto el rango de operación es más acotado.

Este análisis permite establecer que existe una relación de compromiso entre la producción de H_2 y el rendimiento energético del proceso, ya que las condiciones que optimizan el desempeño térmico no coinciden con aquellas que maximizan el rendimiento a H_2. El mayor rendimiento (98 %) se alcanzó para la relación 4:1, pero bajo esta condición el proceso no puede operar de manera autotérmica. Además, un exceso de $NiWO_4$ mejora el transporte de energía entre los reactores, alcanzando un Q_{neto} máximo de -77,3 kJ/mol CH_4 para CH_4:$NiWO_4$=4:1,50 con T_{red}=700°C y T_{ox}=500°C, aunque esto impacta negativamente en el rendimiento a H_2 que se redujo al 76 % por favorecer las reacciones de oxidación total. En cuanto a la temperatura, el rendimiento a H_2 alcanza un máximo alrededor de 825 °C. No obstante, esta condición se contrapone con el objetivo de optimizar el balance energético, ya que operar a menores temperaturas favorece la autotermicidad pero reduce la conversión de CH_4 y, por lo tanto, la producción de H_2. Bajo condiciones autotérmicas, el rendimiento máximo a H_2 fue del 88 % con CH_4:$NiWO_4$ = 4:1,25 y T_{red}=775°C, con una conversión de CH_4 del 97 %. Esta condición, asociada con T_{ox}=500 °C, resultó en un valor de Q_{CLR} = −4,5 kJ/mol CH_4.

Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian que el $NiWO_4$ permite alcanzar un elevado rendimiento a H_2 operando en condiciones autotérmicas. Sin embargo, se identificó una relación de compromiso entre la eficiencia energética y la producción de H_2. El máximo rendimiento a H_2 (98%) se obtuvo con una relación CH_4:$NiWO_4$ = 4:1, pero esta condición no permite una operación autotérmica. El exceso de $NiWO_4$ mejora el balance energético al favorecer el transporte de calor, aunque reduce el rendimiento a H_2 debido a la formación de H_2O. Temperaturas más bajas benefician el balance térmico, pero limitan la conversión de CH_4 y, por ende, la generación de H_2. En particular, el rendimiento máximo a H_2 en estas condiciones fue del 88%, con CH_4:$NiWO_4$ = 4:1,25, T_{red} = 775 °C y T_{ox} = 500 °C, generando un excedente de 4,5 kJ/mol CH_4.

.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación otorgada por CONICET (PIP 0386) y UNLP (I-248).

Referencias

[1] M. Tang, L. Xu, M. Fan, Appl. Energy 151 (2015) 143–156.
[2] R. Ramezani, L. Di Felice, F. Gallucci, J. Phys. Energy (2023).
[3] J.H. Kwak, G.Y. Han, K.J. Yoon, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 8293–8305.
[4] S. Chen, L. Zeng, H. Tian, X. Li, J. Gong, ACS Catal. 7 (2017) 3548–3559.
[5] J. López van der Horst, F. Pompeo, Next Sustain. 3 (2024) 100033.
[6] J.A. Bustnes, D. Sichen, S. Seetharaman, Scand. J. Metall. 29 (2000) 151–155.
[7] J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, L.F. De Diego, Prog. Energy Combust. Sci. 38 (2012) 215–282.
[8] E. Jerndal, T. Mattisson, A. Lyngfelt, C. Combustion, O. After, Chem. Eng. Res. Des. 84 (2006) 795–806.
[9] J. López van der Horst, M.F. Volpe Giangiordano, F. Suarez, F.M. Perez, M.N. Gatti, G.F. Santori, F. Pompeo, Reactions 6 (2025) 1–25.
[10] M. Ortiz, A. Abad, L.F. De Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, J. Adánez, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 9663–9672.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Hidrólisis enzimática de aceite usado en cocción

Paula S. Mateos[1*], Agustín Ponzinibbio[2], Laura E. Briand[1]

[1] CINDECA-CCT La Plata, CONICET, UNLP, CICpBA, Calle 47 No 257, B1900AJK La Plata, Buenos Aires, Argentina, stefaniamateos©quimica.unlp.edu.ar.

[2] CEDECOR, UNLP, CICpBA, Calle 47 y 115, B1900AJK La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Palabras Claves: hidrólisis, aceite usado, Eversa® Transform, lipasa

Resumen

En nuestro país se desechan grandes cantidades de aceite comestible usado los cuales contaminan el medio ambiente, por este motivo, es esencial la revalorización del mismo. En este contexto, se ha estudiado la hidrólisis de este aceite con el objetivo de obtener ácidos grasos libres cuya aplicación es variada. En esta contribución se presenta el estudio de la optimización de las condiciones en la hidrólisis de aceite de girasol usado en cocción utilizando el biocatalizador comercial Eversa® Transform. Para ello, se investigó el efecto de la cantidad de catalizador y agua agregada, así como también el tiempo de reacción.

Las mejores condiciones obtenidas corresponden al uso de un 4% v/p de catalizador, 25% p/p de agua y 4 horas de reacción, llevando a cabo las mismas a una temperatura de 40ºC con una agitación magnética de 500 rpm. A partir de la determinación del índice de acidez se calculó la conversión en cada reacción, la cual alcanzó un 63% en las condiciones óptimas y se determinó la actividad enzimática específica teniendo en cuenta la cantidad de lipasa presente en el biocatalizador comercial.

Asimismo, estos resultados fueron comparados con las reacciones de hidrólisis sin el uso de un catalizador y se observó que el mismo presenta un rol clave en el desarrollo de estas reacciones.

Abstract

In our country, large quantities of waste cooking oil are discarded causing environmental pollution, urging the development of treatment and valorization technologies. In this context, the hydrolysis of this oil has been studied to obtain free fatty acids, a platform molecule with a variety of applications. This contribution presents the study of the optimization of the conditions for the hydrolysis of used sunflower oil using the commercial biocatalyst Eversa® Transform. To this end, the effect of the amount of catalyst and water added, as well as the reaction time, were investigated.

The optimal conditions obtained correspond to the use of 4% v/w catalyst, 25% w/w water, and 4 hours of reaction time, carried out at a temperature of 40 °C with magnetic stirring at 500 rpm. The conversion in each reaction was calculated by determining the acidity index, reaching 63% under optimal conditions and the specific enzymatic activity was determined considering the amount of lipase present in the commercial biocatalyst.

These results were also compared with hydrolysis without the use of a catalyst, and it was observed that the catalyst plays a key role in the development of these reactions.

Introducción

El aceite de girasol es elegido por un 60-70% de las familias argentinas para la cocción de los alimentos, así como también los locales gastronómicos utilizan y descartan grandes cantidades de aceite usado [1,2]. Su descarte inadecuado genera efectos negativos en el medio ambiente como la contaminación de ríos y mares, problemas de oxigenación en la tierra y obstrucciones en las tuberías, por lo tanto, es fundamental su revalorización [3].

Debido a que este aceite está constituido principalmente por triglicéridos que contienen ácido oleico y linoleico, una de las formas de revalorizarlo luego de la cocción es hidrolizarlo para obtener los ácidos grasos libres, los cuales tienen numerosas aplicaciones en la industria farmacéutica, textil, cosmética y alimentaria, entre otras.

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la hidrólisis de aceite usado en cocción utilizando el biocatalizador comercial Eversa® Transform, una formulación líquida que contiene la lipasa fúngica *Thermomyces lanuginosus* (TLL). La catálisis enzimática proporciona una serie de ventajas en este tipo de reacciones debido a que la actividad de la lipasa no se ve perjudicada por la presencia de agua ni de ácidos grasos libres, por este motivo, no requiere del uso de aceites refinados. Asimismo, las enzimas actúan a bajas temperaturas permitiendo un bajo consumo de energía en el proceso [4].

En los últimos años el biocatalizador Eversa® Transform ha sido investigado en la transesterificación de diversos tipos de aceite y ha demostrado presentar actividad en estas reacciones [5,6]. Asimismo, se ha estudiado su aplicación en la hidrólisis de aceites usando distintas condiciones de reacción y se ha encontrado que la temperatura óptima de este catalizador es de alrededor de 40 ºC [7,8]. Sin embargo, no hay estudios que indiquen la cantidad más adecuada de catalizador, agua agregada y tiempo de reacción en la hidrólisis de aceite de girasol usado en cocción, por este motivo se ha llevado a cabo esta investigación a lo largo de este trabajo.

Experimental

Materiales

El aceite de girasol usado en cocción utilizado en los ensayos se preparó a partir de aceite fresco (marca comercial Natura, producido en Córdoba, Argentina), el cual fue sometido a la fritura de comidas caseras a 170 °C en cinco ciclos de cocción. Este aceite fue filtrado para eliminar restos de comida y no fue sometido a ningún tratamiento adicional. El mismo presenta un índice de acidez de 0,6.

Se utilizó el biocatalizador comercial denominado Eversa® Transform compuesto por una solución de la lipasa *Thermomyces lanuginosus* (Novozymes, lote LJP00051). También se utilizaron: hidróxido de potasio (Carlo Erba, 85%), etanol absoluto (Cicarelli 99,5 %), y tolueno (Dorwil, 99,5 %).

Reacciones de hidrólisis de aceite usado

Las reacciones de hidrólisis se llevaron a cabo con 20,0 g de aceite en un balón calefaccionado a 40 ºC dentro de un baño de glicerina, bajo agitación magnética a 500 rpm y provisto con un refrigerante. Se realizaron los ensayos con diferentes cantidades de catalizador Eversa® Transform (0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10 y 14% v/p) usando 5,0 g de agua agregada (25% p/p) y un tiempo de reacción de 4 horas. Al encontrar la cantidad óptima se estudió la influencia de la cantidad de agua agregada, llevando a cabo la reacción con 3,0 y 7,0 g de agua, los cuales corresponden a 15 y 35% p/p respectivamente. Asimismo, se investigó el tiempo óptimo de reacción estudiando su conversión y actividad enzimática específica a 4, 6, 8, 16 y 24 horas.

Para todas las condiciones estudiadas se realizaron reacciones “blanco” donde no se agregó catalizador, con el propósito de estudiar el efecto del mismo en la hidrólisis.

Determinación del índice de acidez

Con el objetivo de calcular la cantidad de ácidos grasos libres formados durante las reacciones de hidrólisis se determinó el índice de acidez usando la Norma Europea EN 14104. Los índices de acidez determinados fueron los del aceite usado en cocción y de las fases oleosas obtenidas luego de las reacciones. Para ello se centrifugaron los medios de reacción luego de las hidrólisis y se separaron las fases oleosas de las acuosas.

Se pesó 1 g de muestra y se disolvió en 10 ml de una solución de etanol-tolueno 1:1 previamente neutralizada, se tituló con una solución etanólica de KOH 0,1 N utilizando fenolftaleína como indicador y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\mathrm{IA} = \frac{\mathrm{M_{KOH}\, V_{KOH}\, C_{KOH}}}{\mathrm{m_{muestra}}} \qquad (1)$$

donde M_{KOH} es el peso molecular del KOH, V_{KOH} el volumen de KOH utilizado durante la titulación, C_{KOH} es la concentración de KOH y $m_{muestra}$ la masa de la muestra.

Debido a que el índice de acidez son los mg de KOH necesarios para neutralizar 1 g de muestra, estos valores permitieron calcular los ácidos grasos libres presentes en la misma, lo que condujo a la determinación de la cantidad de triglicéridos hidrolizados.

Conversión y actividad enzimática específica

A partir de los moles de triglicéridos convertidos, los cuales se determinaron mediante los valores de índice de acidez, y teniendo en cuenta el peso molecular de los triglicéridos que componen el aceite (876 g/mol), así como también del índice de acidez luego de la cocción (0,6), se calculó la cantidad de triglicéridos iniciales y la conversión a partir de la ecuación (2):

$$conversión\ \% = \frac{\mathrm{TG\ convertidos}}{\mathrm{TG\ iniciales}}\ 100 \qquad (2)$$

La actividad enzimática específica se calculó mediante la ecuación (3):

$$Actividad\ enzimática\ específica = \frac{\mathrm{TG\ convertidos}}{(masa\ TLL)\ tiempo} \qquad (3)$$

donde TG convertidos son los micromoles de triglicéridos hidrolizados durante la reacción, masa de TLL es la cantidad de lipasa *Thermomyces lanuginosus* utilizada en miligramos, teniendo en cuenta los mg de enzima presentes en la formulación líquida y t, el tiempo de reacción en horas. La cantidad de lipasa presente en la Eversa® Transform fue analizada mediante estudios por espectroscopia de ICP, los cuales permitieron determinar la presencia de 40,58 mg de lipasa cada 1 g de biocatalizador comercial.

Resultados y discusión

Con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de la hidrólisis de aceite de girasol usado en cocción con el biocatalizador comercial Eversa® Transform se estudió el efecto de la cantidad de catalizador empleada, de agua agregada y el tiempo de reacción. A partir de los valores de índice de acidez del aceite usado y de las fases oleosas obtenidas luego de las reacciones de hidrólisis en las diferentes condiciones estudiadas, se calculó la conversión de triglicéridos presentes, teniendo en cuenta que la hidrólisis de cada triglicérido podría conducir a la formación de 3 ácidos grasos libres.

La Figura 1 muestra la conversión de triglicéridos al usar entre 0,5 y 14% v/p de catalizador donde se observa que la misma alcanza un 63% al utilizar un 4% v/p de Eversa® y un 25% p/p de agua. La menor conversión observada al usar una mayor cantidad de enzima podría

deberse a la disminución en su actividad por aglomeración de la misma como se ha observado en estudios previos [6].

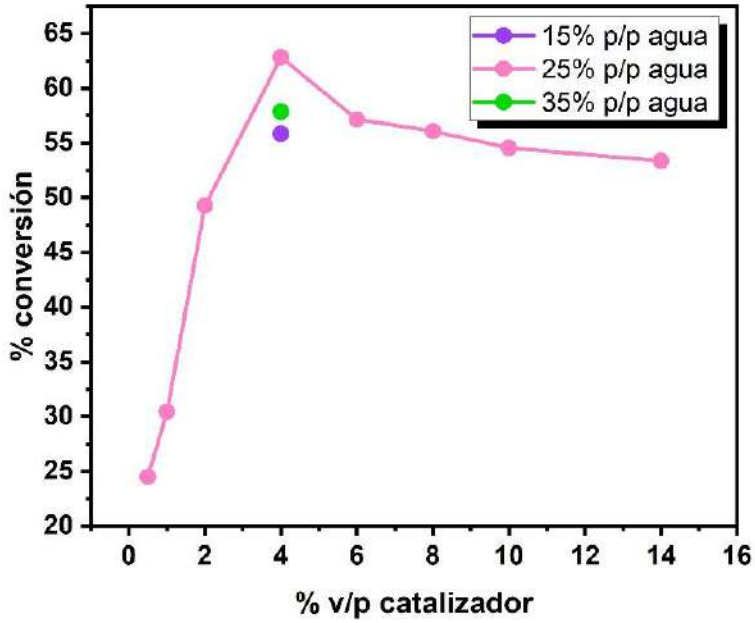


Figura 1. Conversión de triglicéridos utilizando distintas cantidades de catalizador y de agua agregada en la hidrólisis de 20 g de aceite usado en cocción, a 40ºC, 500 rpm y 4 horas de reacción.

Asimismo, se estudió el efecto de la cantidad de agua agregada usando la cantidad óptima de catalizador. Para ello se investigó el uso del agregado de un 15 y un 35% p/p de agua, lo que en la figura se ve representado como los puntos violeta y verde, respectivamente.

Como se ve en el gráfico, la variación de agua agregada que se estudió en este trabajo no conduce a cambios significativos en la conversión.

A partir de estos resultados se continuó con el estudio de la actividad de Eversa® Transform llevando a cabo las reacciones con las cantidades óptimas de biocatalizador y de agua agregada, 4% v/p y 25 % p/p respectivamente. Se realizaron reacciones de hidrólisis entre 4 y 24 horas observando una leve disminución en la conversión de triglicéridos luego de las 4 horas de reacción, como se ve en la Figura 2. Esta observación podría atribuirse a la competencia de los ácidos grasos y los triglicéridos por los sitios activos de la enzima. En este contexto, es conocido que las lipasas catalizan reacciones de esterificación y que los ácidos grasos son capaces de reaccionar con el glicerol, así como también con los mono- y diglicéridos.

Como se puede observar en este mismo gráfico, se encontró que la actividad enzimática específica de esta lipasa alcanza el valor más alto a las 4 horas de reacción (97,6 μmoles. $mg^{-1}.h^{-1}$) y disminuye de manera considerable hacia las 24 horas (14,7 μmoles.$mg^{-1}.h^{-1}$) para la hidrólisis de aceite de girasol usado en las condiciones óptimas encontradas.

A fin de conocer el efecto del biocatalizador en las reacciones de hidrólisis, se calcularon las conversiones de las reacciones “blanco” realizadas en las diferentes condiciones operativas investigadas. Esto dio como resultado conversiones menores al 1% en todos los casos, demostrando que la actividad del catalizador es clave en estas reacciones.

En los últimos años se han reportado estudios que indican el mecanismo de acción de las lipasas, demostrando que presentan una regioselectividad hidrolizando los enlaces de tipo éster presentes en las posiciones sn-1 y sn-3 de los triglicéridos. Esta característica que presenta este tipo de enzimas da lugar a una conversión máxima del 66,7% [6, 9, 10]. Durante este estudio se observó que la conversión alcanzó un 63% en las mejores condiciones, lo cual es una evidencia de la regioselectividad de la lipasa.

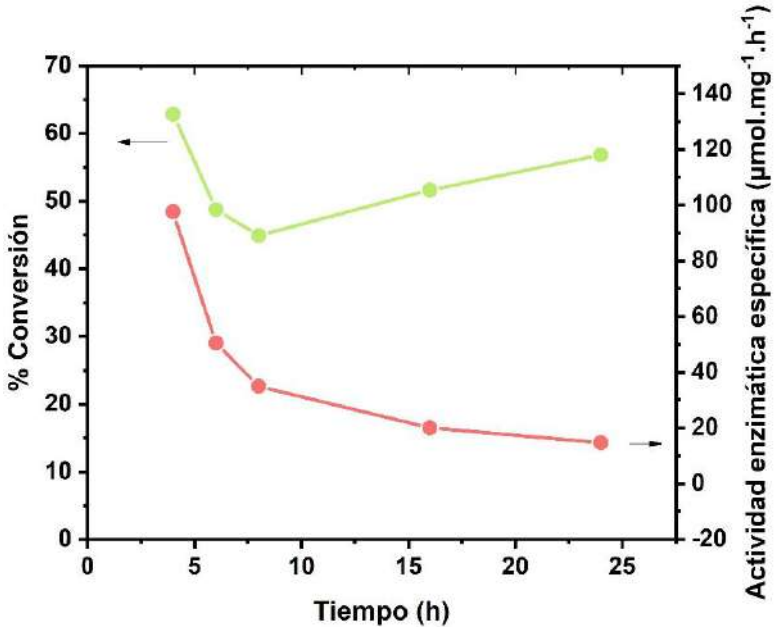


Figura 2. Conversión de triglicéridos (●) y actividad enzimática específica (●) a distintos tiempos de reacción, utilizando 20 g de aceite usado en cocción, 4% v/p de catalizador, 25% p/p de agua agregada a 40ºC y 500 rpm.

Conclusiones

Este trabajo permite concluir que el aceite de girasol usado en cocción puede ser revalorizado mediante la hidrólisis del mismo utilizando como catalizador la formulación líquida Eversa® Transform y que las condiciones óptimas para esta reacción son 4% v/p de biocatalizador, 25% p/p de agua agregada y 4 horas de reacción a 40ºC y una agitación de 500 rpm. Estas condiciones operativas han permitido obtener una conversión del 63% la cual se asimila a la conversión máxima de un 66,7% esperada al utilizar una lipasa que hidroliza las posiciones sn-1 y sn-3 de los triglicéridos presentes en el aceite. Asimismo, al comparar las conversiones con las reacciones llevadas a cabo sin la presencia de un catalizador demuestran la importancia de la actividad de esta enzima en el proceso realizado.

Estos resultados dan lugar al estudio de la obtención de ácidos grasos libres, los cuales tienen múltiples aplicaciones en diversas industrias, a partir de un aceite de desecho que en caso de no ser descartado de manera adecuada conduciría a la contaminación del medio ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la beca posdoctoral otorgada y a la UNLP por el financiamiento a través del Proyecto de Ciencia y Técnica 11/X898.

Referencias

[1] Agrofy. (12 de octubre de 2016). Recuperado en abril de 2025 de https://news.agrofy.com.ar/noticia/161392/aceite-girasol-que-es-mas-elegido

[2] ElDiarioAr. (29 de diciembre de 2023). Recuperado en abril de 2025 de https://www.eldiarioar.com/sociedad/medio-ambiente/no-caneria-beneficios-ambientales-economicos-reciclar-aceite-usado_1_10796051.html
[3] National Geographic (17 de abril de 2024). Recuperado en abril de 2025 de https://www.nationalgeographicla.com/medio-ambiente/2024/04/que-hacer-con-el-aceite-de-cocina-usado-se-puede-reciclar
[4] C. José, G.B. Austic, R.D. Bonetto, R.M. Burton, L.E. Briand; Catal. Today 213 (2013) 73-80.
[5] P.M. Nielsen, A. Rancke-Madsen, H.C. Holm, R. Burton; J Am Oil Chem Soc. 93 (2016) 905–10.
[6] P.S. Mateos, M.L. Casella, L.E. Briand, S.R. Matkovic; J. Am. Oil Chem. Soc. JAOCS 100 (2023) 287-301.
[7] C.H. Su, H.C. Nguyen, M.L. Nguyen, P.T. Tran, F.M. Wang, Y.L. Guan; Biotechnol Prog. 34 (2018) 1129-1136.
[8] J.Y.N.H. Alexandre, F.T.T. Cavalcante, L.M. Freitas, A.P. Castro, P.T. Borges, P.G. de Sousa Junior, M.N.R. Filho, A.A.S. Lopes, A.M. da Fonseca, D. Lomonaco, M.A. de Sousa Rios, J.C. Sousa dos Santos; Catalysts 12 (2022) 1322.
[9] Y. Li, G. Li, H. Sun. Sci Rep 11 (2021) 6913.
[10] J.Y. Park, K.M. Park; J. Chem (2022) 7609019.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Valorización de glicerol a alcohol alílico sobre catalizadores metálicos soportados vía reacción de desoxideshidratación

Nicolás S. Castellanos, Pablo J. Luggren, Verónica K. Díez*.
Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (CONICET-UNL). Predio CONICET Dr. Alberto Cassano, Colectora Ruta Nacional 168 Km 0, Paraje "El Pozo", (3000) Santa Fe, Argentina.
**E-mail: verodiez@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: biomasa, catálisis heterogénea, acidez Lewis, desoxideshidratación de glicerol, alcohol alílico.

Resumen

Se estudió la síntesis selectiva de alcohol alílico a partir de glicerol mediante una reacción de desoxideshidratación. Para ello se prepararon catalizadores metálicos, basados en Re soportado sobre distintos óxidos (Al_2O_3, TiO_2, CeO_2, ZrO_2, SiO_2) y $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (Cs-HPA). Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas que incluyen fisisorción de N_2, ICP, EDX, XRD, HRTEM, TEM-EDS, TPD de CO_2 y TPD de NH_3.

Se optimizó la obtención de alcohol alílico, evaluando el efecto de diferentes variables experimentales, como la temperatura, la naturaleza ácido-base del catalizador y el contenido de Re en los sólidos. Los resultados indican que los catalizadores que poseen acidez Lewis favorecen la síntesis del producto de interés. Se alcanzó una conversión de glicerol de ≈ 99 % con un rendimiento a alcohol alílico de ≈ 60 %, empleando 1 g de 5.2ReAl, a 443 K durante 7 h y metil isobutil carbinol como co-reactivo.

Abstract

The selective synthesis of allyl alcohol from glycerol by a deoxydehydration reaction was studied. For this purpose, metal catalysts based on Re supported on different oxides (Al_2O_3, TiO_2, CeO_2, ZrO_2, SiO_2) and $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (Cs-HPA) were prepared. The catalysts were characterized by different physicochemical and spectroscopic techniques including N_2 physisorption, ICP, EDX, XRD, HRTEM, TEM-EDS, TPD of CO_2, and TPD of NH_3.

In order to optimize the obtaining of allyl alcohol, the effect of different experimental variables, such as temperature, acid-base nature of the catalyst and Re content in the solids, were studied. The results indicate that catalysts with Lewis acidity are favourable in the synthesis of the desired product. A glycerol conversion of ≈ 99% was achieved, with an allyl alcohol yield of ≈ 60% towards allyl alcohol, using 1 g of 5.2ReAl, at 443 K for 7 h and methyl isobutyl carbinol as co-reactant.

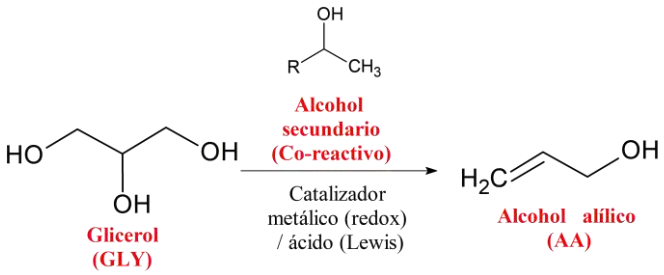
Introducción

En la actualidad, el desarrollo de procesos sostenibles que permitan sustituir progresivamente los combustibles fósiles constituye una prioridad en la industria química. Teniendo en cuenta esto, el glicerol (GLY) que es un subproducto abundante de la transformación de biomasa durante la síntesis de biodiesel, genera un interés considerable como materia prima para su valorización.

Entre los productos de interés, que pueden obtenerse a partir de GLY, el alcohol alílico (AA) se destaca por sus aplicaciones como compuesto plataforma en la síntesis de productos químicos, polímeros y fármacos, así como por su uso como solvente industrial, herbicida y fungicida. El AA se obtiene a partir de GLY vía reacción de desoxideshidratación (DODH), Esquema 1. Dado su valor industrial, la síntesis de AA ha sido objeto de numerosas investigaciones, en las cuales se ha evidenciado la necesidad de emplear catalizadores con propiedades redox y ácidas, y un co-reactivo que actúa como agente reductor capaz de actuar como donador de hidrógeno. Se han reportado resultados promisorios en los que se emplean como co-reactivos alcoholes secundarios de cadena larga [1]. La función que desempeñan es la de interactuar con los hidroxilos terminales del GLY para obtener el AA.

También se han estudiado estrategias para optimizar esta reacción de DODH de GLY, que incluyen reacciones empleando tanto catálisis homogénea como heterogénea, en fase líquida o gaseosa. Se han obtenido rendimientos elevados empleando catalizadores promovidos con renio, tales como ReO_x/Al_2O_3, alcanzando un rendimiento a AA de 91 % a 421 K y 2.5 h, en presencia de 2-hexanol como agente reductor (co-reactivo) [2].

A pesar de los avances alcanzados, la búsqueda de condiciones de reacción que sean técnica y económicamente escalables continúa representando un desafío. En este trabajo nos focalizamos en la obtención de AA en fase líquida empleando catálisis heterogénea. Para ello, se diseñaron, prepararon y caracterizaron catalizadores metálicos soportados, basados en Re con el objetivo de desarrollar materiales activos y selectivos para la obtención de AA. Además, se estudió el efecto de distintas condiciones de reacción, como la temperatura, el contenido de Re y la naturaleza ácido-básica del soporte, sobre el desempeño catalítico de los sistemas desarrollados.



Esquema 1. Obtención de AA a partir de GLY.

Experimental

Materiales

Para la preparación de los catalizadores metálicos soportados basados en renio, se utilizó como fuente de Re el $HReO_4$ (Sigma-Aldrich, 99.9%). Los soportes comerciales empleados fueron γ-Al_2O_3 (CK 300), SiO_2 (UPV), TiO_2 (Degussa-Huls), ZrO_2 (DKKK) y CeO_2 (Rhodia). El soporte sólido $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (Cs-HPA) se sintetizó en el laboratorio por precipitación utilizando como reactivos Cs_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%) y $H_3PW_{12}O_{40}$ (Merck, GR).

Para la reacción catalítica, se utilizó glicerol (Cicarelli, 99.5%) como reactivo, y como co-reactivo metil isobutil carbinol, MIBC (Sigma-Aldrich, 98.0%). Además, se empleó tetrahidrofurano (Cicarelli, 99.0%) como estándar externo.

Síntesis y caracterización de catalizadores

Se llevó a cabo la síntesis de una serie de catalizadores metálicos soportados sobre distintos óxidos MO_x, a los que se incorporaron cationes Re^{7+} por el método de impregnación a humedad incipiente. Antes de la preparación, los soportes fueron tratados térmicamente a las siguientes temperaturas: Cs-HPA a 573 K; CeO_2 a 723 K; SiO_2, Al_2O_3 y TiO_2 a 773 K; ZrO_2

a 823 K. La promoción de los soportes con Re se realizó agregando gota a gota soluciones acuosas con la concentración adecuada del metal. Posteriormente, todas las muestras impregnadas fueron secadas en estufa a 363 K y tratadas en flujo de aire (50 mL/min) a la temperatura de calcinación correspondiente, excepto el catalizador soportado en Cs-HPA que fue tratado en flujo de N_2. Los catalizadores obtenidos fueron denominados como *x*ReM, donde *x* representa el contenido de Re (% en peso) y M identifica el soporte utilizado.

Para caracterizar los materiales se emplearon diversas técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas. La superficie específica (S_g) de los sólidos se determinó por fisisorción de N_2 a 77 K. El contenido metálico de los catalizadores fue analizado por espectroscopía de energía dispersiva (EDX) y plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Las propiedades estructurales fueron evaluadas mediante difracción de rayos X (XRD) utilizando radiación Cu Kα con una longitud de onda de λ = 1,542 Å, en un rango de 2θ entre 10° y 90°. Las propiedades básicas superficiales se determinaron a través de la desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD de CO_2) previamente adsorbido a temperatura ambiente. Por otro lado, las propiedades ácidas superficiales fueron analizadas mediante desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD de NH_3), previamente adsorbido a 373 K. Para el análisis morfológico y elemental de las muestras sólidas, se utilizó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopia por energía dispersiva acoplada a TEM (TEM-EDS).

Ensayos catalíticos

Se realizó la reacción de DODH de GLY en presencia de un alcohol secundario de cadena larga como co-reactivo, el MIBC. Se definieron condiciones iniciales de temperatura de reacción (423 K) y presión (atmosférica), y se utilizó un reactor de vidrio de 25 mL bajo agitación magnética (900 rpm). En cada experiencia, se empleó 1.0 g de catalizador y 14 mmol de GLY. Durante las reacciones se extrajeron 15 muestras de la mezcla reaccionante. Los productos obtenidos se identificaron utilizando un cromatógrafo de gases Trace 1300 GC, equipado con una columna capilar TR-5MS, acoplado a una unidad de espectrometría de masas ISQ QD MS (GC-MS, Thermo Scientific). El GLY no reaccionado y los productos obtenidos fueron analizados y cuantificados por cromatografía gaseosa en un equipo GC 7890A (Agilent Technologies), con detector FID y columna capilar HP1 (50 m x 320 µm x 1.05 µm).

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Se prepararon catalizadores de Re soportado sobre diferentes óxidos metálicos y Cs-HPA (*x*ReM), con similar contenido de Re. Además, se obtuvo una serie de catalizadores de Re soportado sobre γ-Al_2O_3 (*x*ReAl), con distinto contenido de Re. Se evaluaron las propiedades texturales y ácido-básicas de los catalizadores preparados y de los respectivos soportes.

Los resultados de la caracterización de *x*ReM se presentan en la Tabla 1. Los sólidos catalíticos *x*ReM exhiben superficies específicas (S_g) menores que las de los soportes, en un rango de 39 a 257 m²/g, sugiriendo que las especies de Re incorporadas estarían causando un bloqueo de poros. El análisis estructural de los sólidos *x*ReM mediante XRD (difractogramas no mostrados) mostró solo las fases estructurales de los correspondientes soportes (γ-Al_2O_3 cuasi-amorfa, SiO_2 amorfa, CeO_2, ZrO_2 monoclínica, TiO_2 anatasa y Cs-HPA), sin evidenciar fases cristalinas de especies de Re. Esto indica que las especies de Re se encuentran dispersas sobre las superficies de los soportes, incluso para contenidos de Re cercanos al 5.0% en peso.

En estudios previos [3,4], se determinó que los soportes presentan acidez de Lewis, con excepción de Cs-HPA que exhibe acidez Brønsted. La incorporación de cationes Re^{7+} aumenta la acidez de Lewis respecto a la observada para los soportes (número de sitios ácidos n_a, Tabla 1). Por otro lado, los soportes mostraron bajos números de sitios básicos (n_b), siendo apreciable solo para la CeO_2. La incorporación del Re disminuyó notablemente los valores de n_b.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la caracterización de los catalizadores *x*ReAl con distinto contenido de Re. Los catalizadores presentaron características similares en cuanto a superficie específica, número de sitios básicos y dispersión del Re, independientemente del contenido de Re. No obstante, se observó un incremento en los valores de n_a con el contenido de Re. Esta característica es relevante, ya que la acidez del catalizador es un factor clave en las reacciones de DODH en estudio.

Tabla 1. Caracterización de catalizadores de Re soportado sobre óxidos metálicos y Cs-HPA.

Catalizador [a] *x*ReM	Superficie específica BET, S_g [b] (m^2/g)	Propiedades ácido-base		Fases estructurales determinadas por XRD
		n_b [b,c] (µmol/g)	n_a [b,d] (µmol/g)	
3.6ReSi	257 (300)	< 1 (< 1)	258 (18)	SiO_2
3.8ReCe	193 (260)	66 (354)	240 (208)	CeO_2
4.4ReZr	67 (93)	1 (11)	54 (12)	m-ZrO_2
4.6ReTi	39 (54)	< 1 (< 1)	*n.d* (92)	TiO_2
3.5ReAl	200 (230)	< 1 (19)	167 (89)	γ-Al_2O_3
3.5ReCs-HPA	98 (143)	< 1 (< 1)	111 (147)	$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$

[a] contenido de Re (*x*) por ICP o EDX; [b] entre paréntesis se muestran los valores obtenidos para los soportes puros; [c] por TPD de CO_2; [d] por TPD de NH_3.

Por otro lado, se realizó un análisis por HRTEM y TEM-EDS para la serie *x*ReAl. Mediante HRTEM se determinó la presencia de especies de Re oxidadas en la superficie de *x*ReAl (Figura 1), para todos los contenidos de Re estudiados. Los resultados de TEM-EDS confirmaron la dispersión de Re sobre la superficie de la alúmina.

Tabla 2. Caracterización de los catalizadores de Re soportado sobre γ-Al_2O_3

Catalizador [a] *x*ReAl	Superficie específica BET, S_g [b] (m^2/g)	Propiedades ácido-base		Fases estructurales determinadas por XRD
		n_b [b,c] (µmol/g)	n_a [b,d] (µmol/g)	
1.7ReAl	199 (230)	3 (19)	110 (89)	γ-Al_2O_3
3.5ReAl	200 (230)	< 1 (19)	167 (89)	γ-Al_2O_3
5.2ReAl	200 (230)	< 1 (19)	199 (89)	γ-Al_2O_3

[a] contenido de Re (*x*) por ICP o EDX; [b] entre paréntesis se muestran los valores obtenidos para los soportes puros; [c] por TPD de CO_2; [d] por TPD de NH_3.

Síntesis de alcohol alílico por desoxideshidratación de glicerol

Las reacciones de DODH involucran la transferencia de electrones entre el catalizador y los reactivos, dicha transferencia es facilitada por un catión metálico soportado, con propiedades redox. A su vez, la DODH es una reacción sensible a la estructura, por lo tanto, se requiere de una interacción fuerte entre el óxido metálico (soporte) y el catión. Debido a que el Re presenta propiedades redox, y afinidad para interactuar con diferentes óxidos metálicos se eligió como metal para ser soportado. Además, la DODH requiere de propiedades ácidas en la superficie del catalizador para favorecer el mecanismo de reacción

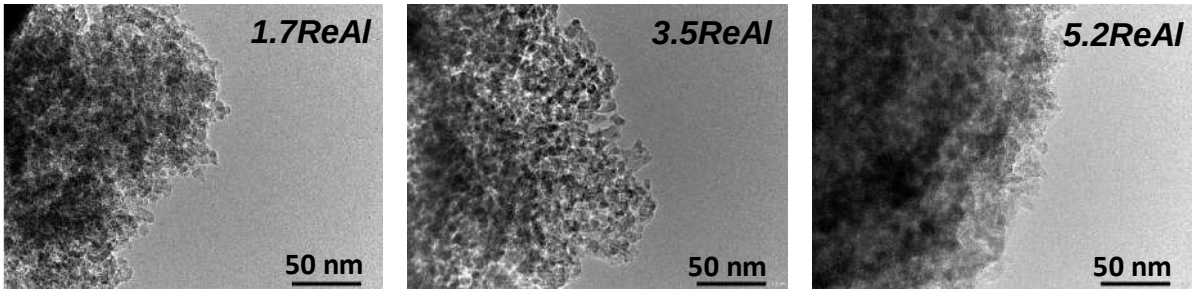


Figura 1. HRTEM micrografías obtenidas para catalizadores *x*ReAl.

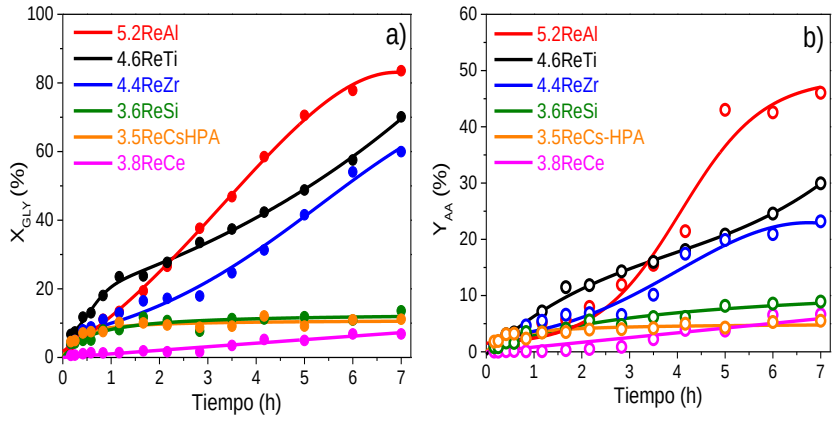


Figura 2. Efecto de la naturaleza del soporte sobre la X_{GLY}, a) y el Y_{AA}, b). [14 mmol de GLY; 1 g de catalizador; GLY/MIBC (molar)= 0.1; T = 423 K; 900 rpm].

deseado, por ello, se eligió una serie de soportes con diferente carácter ácido. Durante la DODH se hace uso de un co-reactivo que actúa como agente reductor, por ejemplo, un alcohol secundario de cadena larga que durante la reacción se oxida para formar la cetona respectiva. Para la síntesis de alcohol alílico se seleccionó metil isobutil carbinol (MIBC) como co-reactivo. El MIBC tiene los requerimientos para funcionar como donante de H y es comercialmente más accesible que otros isómeros como el 2-hexanol, haciendo más sostenible el proceso en estudio.

Se evaluó el efecto de diferentes parámetros experimentales en la DODH de GLY para la obtención de AA. Para evidenciar el efecto de la naturaleza del soporte, los sólidos basados en Re soportados sobre distintos materiales (serie *x*ReM) fueron ensayados en la síntesis de AA. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2, donde se muestra la evolución de la conversión de GLY (X_{GLY}) y el rendimiento a AA (Y_{AA}) con el tiempo de reacción para los distintos sólidos *x*ReM. El menor valor final de X_{GLY} sobre el catalizador 3.8ReCe se debe a que este soporte tiene un alto valor de n_b, además, las propiedades redox del Ce podrían estar modificando el estado de oxidación del Re, lo que no favorece la reacción. Del mismo modo, la superficie amorfa de la sílice y su baja acidez propician que no se tengan requerimientos catalíticos favorables y que el Re no interactúe adecuadamente con este soporte, evidenciando una baja X_{GLY}. Por otro lado, el Y_{AA} se desfavorece sobre sólidos con propiedades ácidas de Brønsted como 3.5ReCs-HPA. Los catalizadores con mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis favorecieron la formación de AA, logrando rendimientos a AA de hasta un 52 % sobre el catalizador 5.2ReAl, después de 7 horas de reacción. El principal subproducto obtenido fue un dioxalano (DIOX), formado vía una reacción de cetalización debido a la interacción entre el GLY y la metil isobutil cetona que se produce debido a la oxidación del co-reactivo en la reacción.

En conclusión, es posible observar que las propiedades ácidas del catalizador y la interacción entre el soporte y el metal promotor tienen un rol importante en el rendimiento catalítico. El catalizador de 5.2ReAl fue el que presentó el mejor desempeño y por ello se seleccionó la Al_2O_3 como soporte para evaluar el efecto de otras condiciones de reacción.

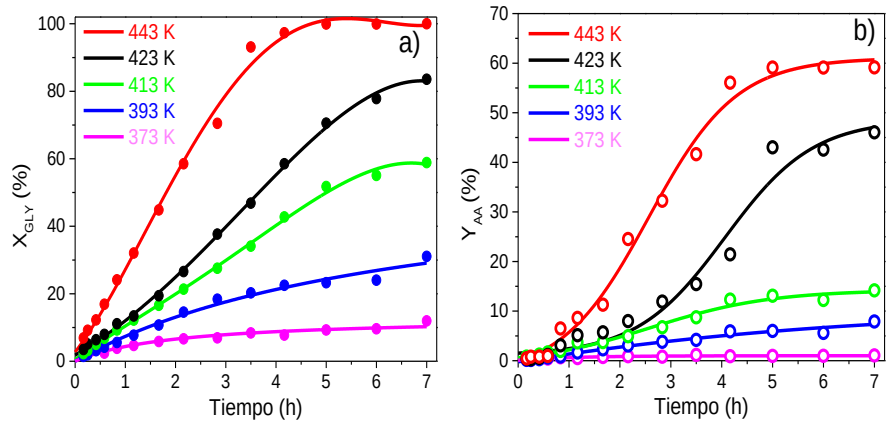


Figura 3. Efecto de la temperatura de reacción sobre la X_{GLY}, a) y el Y_{AA}, b). [14 mmol de GLY; 1.0 g de 5.2ReAl; GLY/MIBC (molar)= 0.1].

De esta manera, se empleó 5.2ReAl para establecer el efecto de la temperatura de reacción durante la

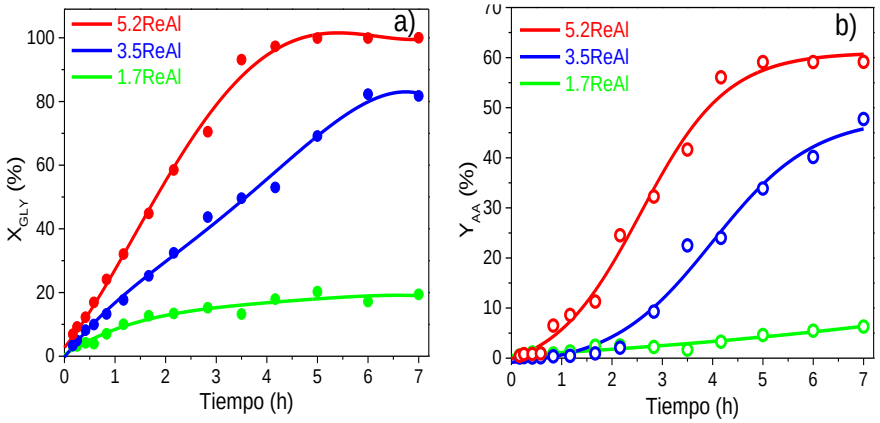


Figura 4. Efecto del contenido de Re sobre la X_{GLY}, a) y el Y_{AA}, b). [14 mmol de GLY; 1.0 g de *x*ReAl; GLY/MIBC (molar) = 0.1; T = 443K].

conversión de GLY. Los resultados obtenidos se resumen en la Figura 3**.** Se observa que a temperaturas altas se favorecen tanto la X_{GLY} como el Y_{AA}. A bajas temperaturas, se da principalmente la formación de acroleína por deshidratación del GLY. A medida que se incrementa la temperatura, aumentan los valores de Y_{AA}, pero también se produce una mayor cantidad del DIOX. Basado en limitaciones experimentales y pensando en la viabilidad técnica y económica del proceso se decide no incrementar la temperatura por encima de 443 K y seleccionar este valor como nuestra temperatura de trabajo.

Luego de seleccionar el soporte (Al_2O_3) y la temperatura de reacción (443 K) adecuados, se evaluó la DODH de GLY sobre los catalizadores *x*ReAl sintetizados con diferentes contenidos de Re y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4. Se observa que, al incrementar la cantidad del metal (Re) sobre el soporte alúmina, se incrementan los valores finales de X_{GLY} y Y_{AA}. La presencia de una mayor cantidad de especies de Re dispersas en la superficie produce un incremento de los sitios ácidos de Lewis (Tabla 2), produciendo una mejora en la actividad catalítica de los *x*ReAl (Figura 4). Se decidió no evaluar contenidos mayores de Re pensando en la economía del proceso. Con base en estos resultados, se concluye que el catalizador más eficiente es el 5.2ReAl evaluado a 443 K. Algunos estudios previos que emplean catálisis heterogénea, han alcanzado valores finales de Y_{AA} más altos y en menor tiempo [1,2]. Sin embargo, en este trabajo se utilizó un co-reactivo más accesible y menores cantidades de catalizador y co-reactivo, con el objeto de diseñar un futuro escalado del proceso más sostenible.

Conclusiones

Se lograron diseñar, preparar y caracterizar sólidos catalíticos basados en Re soportado que cubren los requerimientos de la reacción de desoxideshidratación de glicerol a alcohol alílico. La formación del producto deseado se favorece sobre sitios ácidos de Lewis conferidos por el metal promotor (Re), así como por las características estructurales del soporte (Al_2O_3). La conversión de glicerol se ve favorecida a medida que aumenta el contenido de Re y empleando alcoholes secundarios de alto peso molecular como agentes reductores, como el metil isobutil carbinol.

De esta manera, se logró maximizar la eficiencia del proceso y promover la reacción de desoxideshidratación de glicerol, alcanzando conversiones finales de ≈ 99 % y rendimientos a alcohol alílico de ≈ 60% utilizando 1.0 g de 5.2ReAl, a 443 K luego de 7 h de reacción.

Referencias

[1] Kon, Y., Araque, M., Nakashima, T., Paul, S., Dumeignil, F., Katryniok, B. (2017). Chemistry Select, 2(30), 9864-9868.
[2] Vargas, K. S., Zaffran, J., Araque, M., Sadakane, M., Katryniok, B. (2023). Molecular Catalysis, 535, 112856.
[3] Pighin, E. A., Di Cosimo, J. I., Diez, V. K. (2018). Molecular Catalysis, 458, 189-197.
[4] Virgilio, E. M., Padró, C. L., Sad, M. E. (2021). ChemCatChem, 13(17), 3889-3906.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Hidrogenólisis de glicerol a bio-propanol: Modelo cinético para un catalizador de Ni/C modificado con $Al(H_2PO_3)_3$

Martín N. Gatti [1,2*], Federico M. Perez [1,2], Gerardo F. Santori[1,2], Francisco Pompeo[1,2]

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP)—CONICET, Calle 47, 257, CP 1900, La Plata, Argentina

*2 Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 1 esq. 47, CP 1900, La Plata, Argentina * martin.gatti@ing.unlp.edu.ar*

Palabras Claves: hidrogenólisis de glicerol; bio-propanol; cinética pseudo-homogénea; catalizadores de níquel

Resumen

El objetivo de este trabajo es determinar el efecto de diferentes variables operativas en la hidrogenólisis de glicerol a 1-propanol y desarrollar un modelo cinético que sea útil para el diseño del reactor. Para ello, se empleó un catalizador de Ni soportado sobre un composito a base de carbono con 4 %p/p de $Al(H_2PO_3)_3$ (CPAl). La presencia de fosfatos de aluminio en el catalizador de Ni/CPAl modera la acidez superficial mientras que la formación de Ni_2P genera una alta selectividad hacia 1-propanol. El catalizador Ni/CPAl mostró conversión total de glicerol y una selectividad del 74% a 1-propanol a 260 °C y 2 MPa de presión inicial de H_2, utilizando una solución acuosa de glicerol al 30 %p/p y un tiempo de reacción de 8 h. Con base en estos resultados, se propuso un modelo cinético tipo ley de potencia. Para el consumo de glicerol, se determinaron órdenes parciales de 0,07, 0,68 y -0,98 con respecto al glicerol, H_2 y agua, respectivamente, y se estimó una energía de activación aparente de 89 kJ mol^{-1}. Los resultados obtenidos indican que el modelo se ajusta bien a los valores de concentración experimentales y puede predecirlos con un error promedio inferior al 7%.

Abstract

The objective of this work is to determine the effect of different operating variables on the hydrogenolysis of glycerol to 1-propanol and to develop a kinetic model that is useful for reactor design. For this purpose, a Ni catalyst supported on a carbon-based composite with 4 wt.% $Al(H_2PO_3)_3$ (CPAl) was employed. The presence of aluminum phosphates in the Ni/CPAl catalyst moderates the surface acidity, while the formation of Ni_2P leads to high selectivity towards 1-propanol. The Ni/CPAl catalyst showed complete glycerol conversion and 74% selectivity to 1-propanol at 260 °C and 2 MPa initial H_2 pressure, using a 30 wt.% glycerol aqueous solution and a reaction time of 8 h. Based on these results, a power-law type kinetic model was proposed. For glycerol consumption, partial orders of 0.07, 0.68, and -0.98 were determined for glycerol, H_2, and water, respectively, and an apparent activation energy of 89 kJ mol^{-1} was estimated. The results indicate that the model fits experimental concentration values well and can predict them with an average error of less than 7%.

Introducción

La producción de biodiésel genera aproximadamente un 10 %p/p de glicerol como subproducto. Este compuesto se utiliza ampliamente en la industria química y de alimentos, sin embargo, su reactividad lo convierte en materia prima para la síntesis de otros compuestos químicos, que actualmente se obtienen mediante métodos petroquímicos [1].

En este sentido, la hidrogenólisis del glicerol conduce a la formación de glicoles y propanoles [2]. En particular, el 1-propanol (1-POH) es un producto químico importante que actualmente se obtiene mediante la hidroformilación del etileno [3]. Se utiliza en la producción de tintas de impresión, caucho, pinturas, aceites esenciales, anticongelantes, líquidos de frenos y lociones cosméticas.

La hidrogenólisis del glicerol involucra un conjunto de etapas de reacción en serie-paralelo consistente de reacciones de ruptura C-O, C-C e hidrogenación [4]. El uso de catalizadores bifuncionales permite alcanzar altos rendimientos a 1-POH. En este sentido, los metales nobles como el Ru [5], el Pt [6] y el Pd [7] son muy activos para las reacciones de hidrogenación, pero favorecen la ruptura indeseable del enlace C-C. Debido a su capacidad para romper enlaces C-O y su menor costo, los catalizadores basados en Ni o Cu resultan ser una alternativa interesante [8]. En cuanto al soporte, su presencia juega un papel importante no solo en la dispersión de la fase activa sino también en las propiedades ácidas superficiales adecuadas para esta reacción.

El objetivo de este trabajo es evaluar diferentes variables operativas en la reacción de hidrogenólisis de glicerol, como la presión de H_2, la temperatura, la concentración de glicerol y la concentración de agua, empleando el catalizador de Ni/C modificado con un 4 %p/p de $Al(H_2PO_3)_3$ para producir 1-POH. Por el momento, no existe información sobre modelos cinéticos desarrollados para describir la formación de 1-POH a partir de la hidrogenólisis de glicerol, por lo que esta investigación propone un modelo cinético simple basado en la ley de potencia, útil para el diseño de reactores a escala industrial.

Experimental

El compuesto a base de carbono (C), empleado como soporte, se preparó a partir de TEOS y una resina fenólica, siguiendo un método de preparación ya descrito en un trabajo previo [9]. Posteriormente, el soporte de C se modificó impregnando $Al(H_2PO_3)_3$ (Sigma-Aldrich) para obtener un precursor al 4 %p/p. Finalmente, el soporte modificado (CPAl) se secó a 110 °C durante 24 h y se calcinó en un horno a 400 °C durante 30 min (10 °C min^{-1}). El catalizador se preparó mediante impregnación de humedad incipiente utilizando $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) como fuente de Ni (5 %p/p) y etanol como disolvente. El sólido obtenido, denominado Ni/CPAl, se secó a 110 °C durante 24 h y se activó en H_2 (50 cm^3/min) a 400 °C durante 90 min (10 °C min^{-1}).

El soporte fue caracterizado por adsorción-desorción de N_2 (BET), difracción de rayos X (DRX), reacción test de descomposición de isopropanol (IPA), titulación potenciométrica y resonancia magnética nuclear de sólidos (NMR). Los catalizadores, además, fueron caracterizados por espectroscopía de absorción atómica (AAS) y microscopía de transmisión electrónica (TEM).

La reacción de hidrogenólisis de glicerol se llevó a cabo en fase líquida en un reactor discontinuo tipo batch (Bergohf BR 100) con agitación magnética de 1000 rpm. Para determinar la performance del catalizador de Ni/CPAl en la hidrogenólisis de glicerol se realizaron diferentes pruebas variando el tiempo de reacción (0,5-8 h), la presión de hidrógeno (0,5-4 MPa), la concentración de agua (20-45 %p/p) y de glicerol (30-55 %p/p) y la temperatura (220-260 °C). Para el análisis y cuantificación de productos gaseosos se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-8A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), con una columna Hayesep D 100-120. Para el análisis y cuantificación de productos líquidos se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP5050A equipado con una columna capilar 19091S-001 HP PONA 50 m y con detectores FID y MS.

Se propuso un modelo cinético basado en la ley de potencia para describir las velocidades de formación de cada compuesto j (r_j) (Ecuación 1).

$$r_j = \frac{dC_j}{dt} = k_j C_{gly}^{\alpha_j} C_{H2}^{\beta_j} C_{H2O}^{\gamma_j} \quad (1)$$

En la Ecuación (1), α_j, β_j y γ_j son los órdenes parciales con respecto al glicerol, el hidrógeno y el agua, respectivamente, mientras que k_j es el coeficiente cinético de la velocidad de formación del compuesto j.

La concentración molar de H_2 en la fase líquida (C_{H2}) se estimó empleando la constante de Henry (H_{H2}), considerando únicamente la solubilidad de H_2 en agua. El valor de la constante de Henry se corrigió por la temperatura empleando los valores de H_{H2} (T_o) y ΔH_{sol} a T_o = 298 K obtenidos de la base de datos del NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología).

Las velocidades de formación de cada compuesto j (r_j) se calcularon mediante el método diferencial a partir de los perfiles de concentración (C_j) versus tiempo de reacción (t), ajustando diversas variables operativas, como la presión inicial de hidrógeno y las concentraciones iniciales de agua y glicerol. Los coeficientes cinéticos (k_j) y los órdenes parciales de reacción con respecto al glicerol (α_j), el hidrógeno (β_j) y el agua (γ_j) se calcularon mediante regresión lineal múltiple. Para evaluar la desviación de los parámetros estimados, se estableció un límite de confianza del 95%. La energía de activación aparente (E_{aj}) y el factor de frecuencia (k_{oj}) para la reacción de formación de cada compuesto j se estimaron mediante la linealización de la ley de Arrhenius utilizando los perfiles de concentración frente a temperatura. Una vez determinados los parámetros cinéticos, se integraron numéricamente las ecuaciones de balance utilizando el método de Euler.

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra las propiedades texturales y ácido-base del soporte de CPAl y del catalizador de Ni/CPAl. Mediante la adsorción-desorción de N_2, se determinó que ambos presentan isotermas de tipo IV con bucles de histéresis H3, característicos de los materiales mesoporosos.

Las propiedades ácido-base superficiales del soporte de CPAl se investigaron mediante titulación potenciométrica con n-butilamina y la reacción de descomposición del isopropanol. La Tabla 1 muestra los resultados de la fuerza ácida y el número de sitios ácidos para el soporte de CPAl y el catalizador de Ni/CPAl. Como se puede observar, el CPAl presenta una alta acidez (Ei = 254 mV) debido a la incorporación de especies Al-P. Con respecto al catalizador de Ni/CPAl, se observa una disminución significativa de la acidez, lo cual podría deberse al tratamiento de reducción con flujo de H_2 a 400 °C, que eliminaría los sitios ácidos del catalizador. En la reacción test de descomposición de IPA el soporte de CPAl genera propileno como único producto de reacción, indicando que este material tiene sitios de ácidos fuertes, que pueden ser de Lewis o de Brønsted.

Dado que no fue posible observar las fases asignadas a las especies de P y/o Al en el soporte mediante la técnica de DRX, se realizó espectroscopía de RMN de ^{31}P (P-RMN) y ^{27}Al (Al-RMN) en el soporte de CPAl. Los resultados, no mostrados aquí, muestran una banda a 27 ppm, que puede atribuirse a diferentes especies de ortofosfato de aluminio ($AlPO_x$). La forma de la banda indica que estas especies son principalmente amorfas. Según los resultados de acidez, estas especies de $AlPO_x$ actuarían como sitios ácidos fuertes, que podrían ser sitios de Lewis o Brønsted. Las especies de aluminio no se pueden distinguir en los espectros de RMN de Al debido al bajo contenido de Al.

Mediante análisis de absorción atómica, se determinó que en el catalizador de Ni/CPAl el contenido de Ni era muy cercano al 4,7 % en peso. Los resultados de DRX del catalizador de Ni/CPAl no muestran la presencia de níquel metálico, y la presencia de picos en 2θ = 40,6º, 44,5º, 47,1º y 54,1º corresponde a los planos (111), (201), (210) y (300) de la fase Ni_2P.

Se realizó un análisis TEM para determinar la distribución del tamaño de las partículas metálicas. Los resultados determinaron que el catalizador Ni/CPAl presenta un diámetro volumen/área (d_{va}) promedio de 10,0 nm.

Tabla 1. Propiedades texturales y ácido-base del soporte y del catalizador.

Muestra	BET			Titulación potenciométrica		Descomposición de IPA [f]		
	S_{BET} (m^2g^{-1}) [a]	V_p (cm^3g^{-1}) [b]	V_{meso} (cm^3g^{-1}) [c]	E_i (mV)[d]	NS (mmol n-butylamine g^{-1}) [e]	T (°C)	S_P (%) [g]	S_A (%) [h]
CPAl	331	0.91	0.86	254	0.48	228	100	0
Ni/CPAl	390	0.72	0.64	51	0.35	-	-	-

[a] Área superficial específica [b] Volumen total de poro [c] Volumen de mesoporos [d] Potencial inicial [e] Número de sitios ácidos [f] Condiciones de reacción: 4,5 % IPA en He (40 cm^3 min^{-1}), X_{IPA} = 15 % [g] Selectividad a propileno [h] Selectividad a acetona.

Actividad catalítica

Los productos de reacción identificados en la fase líquida fueron de C3: 1-propanol (1-POH), 1,2-propilenglicol (1,2-PG), acetol (AcOH), acetona (AcO); de C2: etanol (EtOH); y de C1: metanol (MeOH). Además, la conversión a productos gaseosos (principalmente CO_2 y metano) fue muy baja en todos los casos, entre el 0,5 y el 1%, y el balance de carbono en todos los ensayos fue cercano al 98%.

El efecto de la presión inicial de H_2 se estudió en el rango 0,5-4 MPa. Para presiones entre 0,5 y 2 MPa, la presión total inicial se mantuvo en 2 MPa, variando la presión parcial con N_2.

Como se puede observar en la Tabla 2, los resultados indican que la conversión de glicerol y la selectividad a 1-POH aumenta para presiones iniciales de H_2 entre 0,5 y 2 MPa. Este comportamiento se debe a la disponibilidad de H_2 para reaccionar con glicerol y formar 1-POH. Para presiones superiores a 2 MPa, el aumento de la presión de H_2 no tiene un efecto significativo en los parámetros de actividad.

Tabla 2. Efecto de la presión de H_2 sobre la conversión y selectividad a productos líquidos.

p_{H2} (MPa)	Conversión (%)	Selectividad líquidos (%)					
		MeOH	EtOH	AcO	1-POH	AcOH	1,2-PG
0,5	9,6	1,0	3,1	20,7	26,5	26,6	22,1
1,0	20,4	0,5	1,9	13,6	48,3	12,3	23,4
2,0	25,3	0,3	0,9	3,8	66,4	5,0	23,6
3,0	26,4	0,3	1,0	3,9	67,0	4,8	23,0
4,0	26,5	0,4	0,9	4,0	66,9	4,8	23,0

El efecto de la concentración de glicerol se estudió en el rango 30-55 %p/p, correspondiente a contenidos de agua entre 70-45 %p/p, a 260 °C, 2 MPa de presión inicial de H_2 y 2 h, variando la relación másica catalizador/glicerol entre 0,05 y 0,16.

Los resultados mostrados en la Tabla 3, indican que a medida que aumenta la concentración inicial de glicerol, la conversión disminuye. Este comportamiento se atribuye a que, dado que el número de sitios ácidos se mantiene constante, hay menos sitios activos disponibles para catalizar la reacción a medida que aumenta la concentración de glicerol. Con respecto a los productos, se observa un aumento en la selectividad a 1-POH con el aumento de la concentración de glicerol. Este comportamiento se explica por el hecho de que el 1,2-PG generado por la hidrogenólisis del glicerol se consume para producir 1-POH.

El efecto de la temperatura se estudió en el rango de 220 a 260 °C, empleando una presión inicial de H_2 de 2 MPa, una relación másica catalizador/glicerol de 0,16, un 30 %p/p de glicerol en la mezcla de reacción y 2 h. Los resultados, mostrados en la Tabla 4, indican que la conversión de glicerol y la selectividad hacia 1-POH aumentan con el aumento de la temperatura, mientras que la selectividad hacia 1,2-PG disminuye. Esto indicaría que la formación de 1-POH se ve favorecida por la temperatura a expensas del consumo de 1,2-PG.

Tabla 3. Efecto de la concentración de glicerol sobre la conversión y selectividad a productos líquidos.

Concentración de glicerol (% p/p)	Conversión (%)	Selectividad líquidos (%)					
		MeOH	EtOH	AcO	1-POH	AcOH	1,2-PG
30	25,3	0,4	2,5	11,3	57,3	4,7	23,8
45	17,2	0,3	2,1	9,0	79,3	4,9	4,4
55	13,8	0,3	1,5	8,2	79,9	5,7	4,4

Tabla 4. Efecto de la temperatura sobre la conversión y selectividad a productos líquidos.

T (°C)	Conversión (%)	Selectividad líquidos (%)					
		MeOH	EtOH	AcO	1-POH	AcOH	1,2-PG
220	5,0	0,1	1,0	0,3	18,4	0,8	79,4
230	7,1	0,4	1,4	3,3	32,3	2,7	59,9
240	10,8	0,6	1,8	6,2	46,2	4,5	40,7
250	17,3	0,5	2,2	8,8	51,8	4,6	32,1
260	25,3	0,4	2,5	11,3	57,3	4,7	23,8

Modelo cinético

La Tabla 5 muestra los órdenes de reacción parciales con respecto al glicerol (j), el H_2 (j) y el agua (j) para Gly y los productos mayoritarios: 1-POH, AcO, EtOH y MeOH.

Tabla 5. Órdenes de reacción parciales con respecto al glicerol (α_j), H_2 (β_j) y agua (γ_j), energías de activación aparentes (Ea_j) y logaritmo natural del factor de frecuencia (ko_j) para los diferentes compuestos.

Compuesto	Órdenes de reacción parciales				Parámetros de la ley de Arrhenius		
	α	β	γ	R^2	ln (k_o)	E_a (kJ mol^{-1})	R^2
Gly	0.07 ± 0.06	0.68 ± 0.06	-0.98 ± 0.12	0.99	13.54 ± 0.65	89.88 ± 2.79	0.99
1-POH	0.27 ± 0.26	1.40 ± 0.26	-1.05 ± 0.48	0.93	29.84 ± 2.43	151.27 ± 10.34	0.99
AcO	-0.51 ± 0.17	0.55 ± 0.17	-0.22 ± 0.31	0.85	33.31 ± 3.45	198.40 ± 14.67	0.99
EtOH	0.04 ± 0.05	0.46 ± 0.05	-0.32 ± 0.08	0.97	18.02 ± 0.62	138.61 ± 2.62	0.99
MeOH	0.10 ± 0.04	-0.01 ± 0.03	-0.74 ± 0.06	0.99	6.73 ± 1.96	95.44 ± 8.35	0.99

Como se puede observar, todos los órdenes parciales se estimaron con un coeficiente de correlación múltiple (R^2) entre 0,85 y 0,99, lo que indica una buena concordancia de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos. Para algunos parámetros como α (EtOH), β (MeOH) y γ (AcO) se observa un intervalo de confianza mayor que el valor del estimador, lo cual podría indicar que su valor podría no ser significativamente diferente de cero; esto indicaría que las sustancias a las cuales hacen referencia (Gly, H_2, H_2O) no participan de la ecuación cinética. Para algunos compuestos, algunos órdenes parciales arrojaron valores negativos, que podrían deberse a la adsorción fuerte de glicerol, H_2 o agua en los sitios activos, lo cual disminuye los valores de la velocidad de reacción. En particular, para el consumo de glicerol, el orden parcial con respecto al glicerol es de 0,07, lo que sugiere que la reacción global es de orden casi cero. Además, el orden parcial con respecto al agua es de -0,98, lo que sugiere un primer orden negativo.

La Tabla 5 también muestra los factores de frecuencia y las energías de activación aparentes estimadas con la Ley de Arrhenius. Los resultados muestran que la estimación de los parámetros concuerda con los resultados experimentales (R^2 ~1). Para la velocidad de consumo de glicerol, la energía de activación aparente es de 89 kJ mol^{-1}, el valor más bajo obtenido entre todas las energías de activación. Esto indicaría que la molécula de glicerol es más reactiva que cualquiera de las moléculas de los productos líquidos.

La Figura 1 (a) muestra los resultados experimentales (puntos) y las líneas continuas muestran la concentración de glicerol y productos en función del tiempo, según el modelo de

ley de potencia. El gráfico de paridad de las concentraciones predichas y experimentales se muestra en la Figura 1 (b). Como se puede observar en los resultados, los valores experimentales y los estimados mediante el modelo presentan una muy buena concordancia. Los resultados obtenidos indican que el modelo permite estimar la concentración experimental de todos los compuestos con un error promedio inferior al 7%.

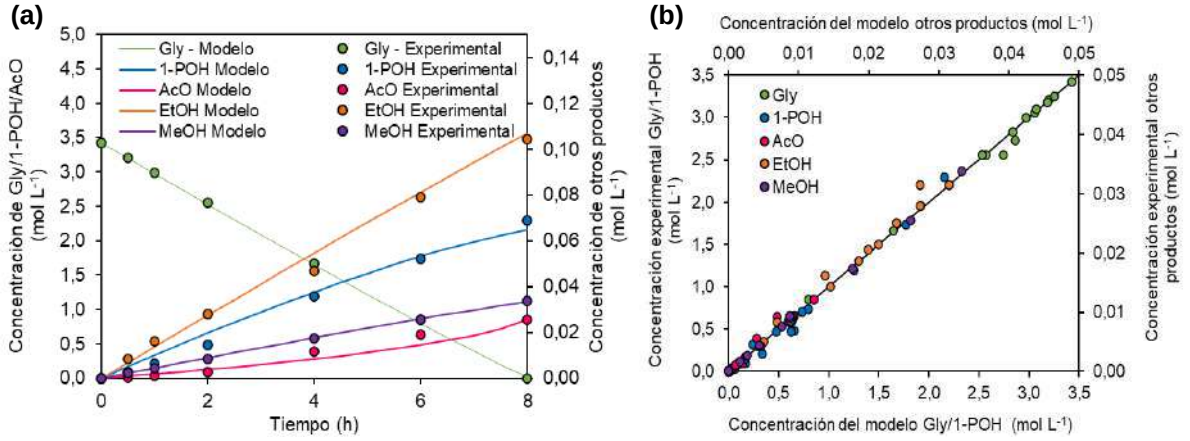


Figura 1. (a) Perfiles de concentración en función del tiempo para glicerol y productos líquidos. Condiciones de reacción: solución acuosa de glicerol al 30 % en peso, relación másica catalizador/glicerol = 0,16, 260 °C, pH_2 = 2 MPa, presión inicial. **(b)** Gráfica de paridad: concentración experimental vs. concentración predicha por el modelo.

Conclusiones

Los resultados de la caracterización del soporte y del catalizador indican que la presencia de $AlPO_x$ modera la acidez superficial y la formación de Ni_2P produce una alta selectividad al 1-propanol en el catalizador de Ni/CPAl. Los resultados catalíticos indican que el catalizador de Ni/CPAl puede lograr una conversión total de glicerol y una selectividad del 74 % al 1-propanol a 260 °C y 2 MPa de presión inicial de H_2 utilizando una solución acuosa de glicerol al 30 %p/p y un tiempo de reacción de 8 h. Empleando un modelo cinético de ley de potencia se determinaron órdenes parciales de 0,07, 0,68 y -0,98 con respecto al glicerol, H_2 y agua, y se estimó una energía de activación aparente de 89 kJ mol^{-1} para el consumo de glicerol. Los resultados obtenidos indican que los valores experimentales y los estimados mediante el modelo de ley de potencia presentan una muy buena concordancia, y las concentraciones experimentales pueden predecirse con un error promedio inferior al 7 %.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación recibida por CONICET (PIP 0386) y UNLP (I-279).

Referencias

[1] L. Ferrari, F. Tuler, E. Promancio, L. Gusé, D.G.Touza, C. Casas, R.A. Comelli,; Catal. Today 394–396 (2022) 247–255.
[2] R. Singh, P. Biswas, P.K. Jha; ACS Omega 7 (2022) 33629-33636.
[3] Z. Mao, Z. Xie, J.G. Chen; ACS Catal. 11 (2021) 14575-14585.
[4] M.L. Barbelli, G.F. Santori, N.N. Nichio; Bioresour. Technol. 111 (2012) 500-503.
[5] S. Bolado, R.E. Treviño, M.T. García-Cubero, G. González-Benito; Catal. Commun. 12 (2010) 122-126.
[6] S.N. Delgado, D. Yap, L. Vivier, C. Especel; J. Mol. Catal. A Chem. 367 (2013) 89-98.
[7] F. Mauriello, H. Ariga, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, S. Takakusagi, K. Asakura; Appl. Catal. B Environ. 166-167 (2015) 121–131.
[8] M.A. Dasari, P.P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes; Appl. Catal. A Gen. 281 (2005) 225-231.
[9] M.N. Gatti, F. Pompeo, G.F. Santori, N.N. Nichio; Catal. Today 296 (2017) 26-34.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de materiales carbonosos a partir de polianilina para electrocatalizadores anódicos en DEFC

María Florencia Azcoaga Chort, Virginia I. Rodríguez, Natalia S. Veizaga.
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), CCT CONICET, Ruta Nacional 168 Km 0, Paraje "El Pozo", CP: 3000, Santa Fe, Argentina. Email: fazcoaga@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: PANI, PANI-NT, PtRe, electrocatalizadores, DEFC.

Resumen

Se sintetizaron tres materiales —PANI, $PANI_{80}$-NT_{20} y $PANI_{50}$-NT_{50}— con el objetivo de emplearlos como soportes en electrocatalizadores anódicos. Se prepararon catalizadores mono- y bimetálicos de Pt y PtRe(3) empleando el método del poliol. Los soportes y los catalizadores se caracterizaron mediante termogravimetría, desorción y reducción a temperatura programada, quimisorción de H_2 y reacción test de hidrogenación de benceno. Asimismo, los catalizadores se evaluaron electroquímicamente mediante voltametría cíclica, cronoamperometría y stripping de CO. Finalmente, se realizaron ensayos en una celda prototipo de etanol directo para evaluar el comportamiento de los catalizadores en condiciones cercanas a las reales. El catalizador bimetálico PtRe(3)/$PANI_{50}$-NT_{50} presentó el mejor desempeño en la semicelda, alcanzando un valor de área electroquímicamente activa de 60 m^2 gPt^{-1}. El potencial de inicio para la oxidación de etanol alcanzó un valor de 220 mV (vs Ag/AgCl) y la corriente máxima de pico anódico fue igual a 297 mA $mgPt^{-1}$. Por otra parte, este mismo catalizador mostró el mejor rendimiento en la celda prototipo, alcanzando valores de voltaje en circuito abierto y densidad de potencia de 496 mV y 3,0 mW cm^{-2}, respectivamente.

Abstract

Three materials —PANI, $PANI_{80}$-NT_{20}, and $PANI_{50}$-NT_{50} — were synthesized with the aim of employing them as supports in anodic electrocatalysts. Mono- and bimetallic catalysts of Pt and PtRe(3) were prepared using the polyol method. Both the supports and the catalysts were characterized through thermogravimetric analysis, temperature-programmed desorption and reduction, H_2 chemisorption, and benzene hydrogenation test reaction. Additionally, the catalysts were electrochemically evaluated using cyclic voltammetry, chronoamperometry, and CO stripping. Finally, performance tests were conducted in a prototype direct ethanol fuel cell to assess the behavior of the catalysts under conditions close to real operation. The bimetallic catalyst PtRe(3)/$PANI_{50}$-NT_{50} exhibited the best performance in the three-electrode half-cell, achieving an electrochemically active surface area of 60 m^2 gPt^{-1}. Furthermore, it showed an onset potential for ethanol oxidation of 220 mV (vs Ag/AgCl) and a maximum anodic peak current of 297 mA $mgPt^{-1}$. This catalyst also demonstrated the highest performance in the prototype cell, reaching open-circuit voltage and power density values of 496 mV and 3,0 mW cm^{-2}, respectively.

Introducción

La creciente contaminación ambiental, impulsada principalmente por el uso excesivo de fuentes de energía no renovables, ha motivado el desarrollo de tecnologías sostenibles para la generación de energía limpia. En este contexto, las celdas de combustible han surgido como una alternativa prometedora para aplicaciones en transporte y dispositivos portátiles. Entre ellas, las celdas alimentadas con etanol (DEFCs) se destacan por operar a baja temperatura, no requerir reformado de combustible ni almacenamiento de hidrógeno, y por utilizar etanol líquido como combustible.

Para mejorar su rendimiento, se han investigado diversos materiales como soportes catalíticos, destacándose los basados en carbono (fibras activadas, nanotubos y carbones mesoporosos) debido a sus propiedades físico-químicas y estructurales [1]. También se han explorado polímeros conductores como la polianilina, que ha mostrado buena estabilidad, comportamiento redox y elevada conductividad. La combinación de polianilina con nanotubos de carbón en materiales compuestos ha demostrado mejorar notablemente las propiedades mecánicas y eléctricas [2]. Respecto a los catalizadores, el Pt es ampliamente utilizado por su eficiencia en la oxidación de alcoholes, aunque sufre desactivación por envenenamiento con CO. Para mitigar este efecto, se han propuesto sistemas bimetálicos con metales como Ru, Sn, Mo, Rh, Ni, entre otros, siendo el Re particularmente eficaz en la ruptura del enlace C–C a bajas temperaturas, paso clave para la oxidación completa del etanol [3].

Experimental

Materiales

Se utilizaron los siguientes reactivos: anilina pura (Biopack), persulfato de amonio (PSA, Biopack), ácido clorhídrico (Cicarelli), hidróxido de amonio (Cicarelli), etanol absoluto (Biopack), etilenglicol (EG, Cicarelli) y agua destilada. Además, se emplearon nanotubos de carbón de pared múltiple purificados (NT) provistos por Sunnano. Como precursores metálicos se utilizaron ácido cloroplatínico ($H_2PtCl_6.6H_2O$, Alfa Products) y ácido perrénico ($HReO_4$, Alfa Products).

Síntesis de Soportes

Para la síntesis de polianilina se utilizó el método de polimerización in-situ, se preparó una solución de HCl 1M donde se incorporó la anilina y el PSA. La mezcla se mantuvo bajo agitación en baño de hielo durante 2 h. Luego se filtró y se lavó con HCl 1M y abundante agua. Se secó a 70 °C durante 48 h. Posteriormente, se trató con NH_4OH durante 24 h. Luego se filtró y lavó con abundante agua. Finalmente, se secó a 70 °C durante 48 h [4].

Para la síntesis de la polianilina en presencia de NT (relaciones másicas de 80:20 y 50:50) también se empleó el método de polimerización in-situ. Una pequeña fracción de solución de HCl 1M se utilizó para humedecer los NT, que luego fueron sonicados durante 1 h. En otra fracción de solución de HCl 1M se diluyó la cantidad correspondiente de anilina, se incorporaron los NT y se sonicó durante 5 min. Se colocó la mezcla bajo agitación en un baño de hielo. Por otra parte, la cantidad correspondiente de PSA se diluyó en otra fracción de HCl para ser incorporada gota a gota a la mezcla de anilina-NT. Una vez que todos los reactivos se homogeneizaron, se llevó a cabo la polimerización durante 2 h en baño de hielo. Luego se filtró y se lavó con EtOH 1M y abundante agua hasta pH igual a 5. Se secó en estufa durante 48 h y posteriormente se trató con NH_4OH durante 24 h. Luego se filtró y lavó con abundante agua. Finalmente, se secó a 70 °C durante 48 h [1].

Los materiales finales se obtuvieron luego de un tratamiento térmico llevado a cabo a 800 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1} durante 2 h en flujo de N_2. Los soportes se presentan como PANI, $PANI_{80}$-NT_{20} y $PANI_{50}$-NT_{50}.

Síntesis de Catalizadores

Para la síntesis de los catalizadores se utilizó el método del poliol, método de reducción en fase líquida que emplea al EG como agente reductor. Los respectivos soportes se dispersaron en una solución de H_2O:EG (25:75 %v/v) y se sonicaron durante 30 min. Luego, se agregaron

las cantidades necesarias de los precursores de Pt y Re. La mezcla se mantuvo en condiciones de reflujo durante 2 h. Finalmente, se filtró, lavó con agua destilada y secó a 110 ºC durante 2 h [5]. Las cargas nominales de Pt y Re son iguales a 20 y 3 %p/p, respectivamente. A su vez, se prepararon catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT a fines comparativos.

Métodos de Caracterización

Los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas: termogravimetría (TGA), desorción y reducción a temperatura programada (DTP y RTP), quimisorción de H_2, reacción test de hidrogenación de benceno, voltametría cíclica (VC), cronoamperometría, stripping de CO y mediciones en una DEFC prototipo.

Resultados y discusión

En cuanto a las mediciones termogravimétricas (las gráficas no se muestran en el manuscrito), se aprecia una pérdida de masa despreciable (menor al 0,5% al finalizar la medición) para los NT. Por su parte, la PANI y los soportes combinados presentan una pequeña disminución en el porcentaje de masa (menos del 2,5% en los tres casos) en el rango de 25 y 150 °C, asociado a la pérdida de agua de las muestras. Posteriormente, se observa una pérdida de masa más pronunciada (entre 150 y 850 °C), que podría deberse a la descomposición térmica de la PANI y/o a la carbonización de intermediarios químicos [6]. En lo que respecta a los soportes combinados se aprecia que los residuos finales (a 900 °C) son mayores conforme aumenta la cantidad de NT incorporada en el material. Este resultado podría deberse a la formación de una estructura más ordenada por la presencia de los NT durante la síntesis [7].

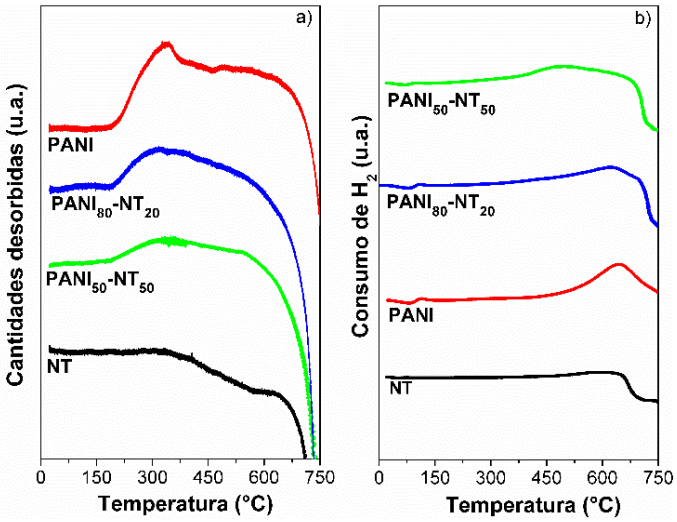


Figura 1. Curvas de DTP (a) y RTP (b) de los soportes NT, PANI, $PANI_{80}$-NT_{20} y $PANI_{50}$-NT_{50}.

Al analizar los perfiles de DTP (Figura 1a), se observa que los NT no presentan picos de desorción, lo que indica la ausencia de grupos funcionales superficiales. En cambio, en la curva de DTP correspondiente a la PANI, se observan picos de desorción a partir de los 250 °C. Este material posee grupos funcionales superficiales (carboxilos, lactonas, anhídridos, fenoles y éteres) que se desorben en forma de CO y en CO_2. En cuanto a los soportes combinados, se evidencia que los grupos funcionales se encuentran en mayor proporción en el soporte que presenta un mayor contenido de PANI, es decir en $PANI_{80}$-NT_{20}. Analizando la Figura 1b, se observa que el perfil de RTP correspondiente los NT no presenta picos de consumo de H_2, lo que concuerda con lo hallado en bibliografía y a través de DTP. Por otra parte, el perfil de la PANI muestra un pico a altas temperaturas asociado a grupos funcionales superficiales, al agotamiento del soporte o a la descomposición del material a altas temperaturas. Por otro lado, el consumo de H_2 a altas temperaturas también puede atribuirse a la presencia de ciertos grupos funcionales (HCN, NO y N_2) [8, 9].

Las capacidades quimisortivas de los catalizadores mono- y bimetálicos soportados sobre NT, PANI, $PANI_{80}$-NT_{20} y $PANI_{50}$-NT_{50} se muestran en la Tabla 1. Los valores obtenidos para los catalizadores bimetálicos son inferiores a los de sus correspondientes monometálicos, sugiriendo una posible interacción entre los metales (Pt y Re) [10].

Los resultados correspondientes a la energía de activación (E_{aBz}) y a la velocidad inicial para la reacción de hidrogenación de benceno (R_{Bz}^0) se resumen en la Tabla 1. En el caso del

catalizador PtRe(3)/NT se puede apreciar que ambos parámetros aumentan (52% y 26%, respectivamente) en comparación con los obtenidos para Pt/NT, lo cual indica que no existen impedimentos geométricos o de bloqueo por parte del Re. Además, evidencian modificaciones electrónicas de los sitios de Pt como consecuencia del agregado de este segundo metal. Por su parte, el catalizador PtRe(3)/PANI presenta una disminución de un 35% en el valor de E_{aBz} respecto al monometálico. En cambio, el valor de R_{Bz}^0 se mantiene casi constante, con una variación menor al 10%. En cuanto a la energía de activación, las variaciones observadas podrían indicar modificaciones electrónicas debido al agregado de Re, así como interacciones del tipo metal-soporte como resultado de la presencia de grupos funcionales en la superficie del soporte. Los catalizadores bimetálicos soportados sobre $PANI_{80}$-NT_{20} y $PANI_{50}$-NT_{50} exhiben variaciones en E_{aBz} respecto a sus correspondientes monometálicos, acorde al contenido de cada soporte puro. Estos resultados podrían indicar modificaciones del tipo electrónicas en los sitios de Pt como consecuencia del agregado del promotor. Por su parte, los valores de R_{Bz}^0 disminuyen, para ambos soportes, en comparación con los obtenidos para sus correspondientes monometálicos, lo que podría indicar un leve efecto de dilución o bloqueo.

Tabla 1. Valores de capacidad quimisortiva (H), energía de activación (E_{aBz}) y velocidad inicial (R_{Bz}^0) para la reacción de hidrogenación de benceno de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, $PANI_{80}$-NT_{20} y $PANI_{50}$-NT_{50}.

Soporte	Catalizador	H (μmol g_{cat}^{-1})	E_{aBz} (kcal mol^{-1})	R_{Bz}^0 (mol h^{-1} g_{Pt}^{-1})
NT	Pt	242	7,3	3,4
	PtRe(3)	225	11,1	4,3
PANI	Pt	120	20,5	1,1
	PtRe(3)	77	13,1	1,2
$PANI_{80}$-NT_{20}	Pt	134	15,1	3,0
	PtRe(3)	121	14,0	2,1
$PANI_{50}$-NT_{50}	Pt	170	9,8	3,7
	PtRe(3)	123	10,5	3,4

En cuanto a los resultados de RTP de los catalizadores, no se identifican picos significativos en las regiones de reducción del Pt o Re (100-200 °C y 350-450 °C, respectivamente). Este resultado, en concordancia con lo observado previamente, sugiere que el Pt se encuentra predominantemente en su estado metálico (Pt^0) [11]. Dada la compleja reducibilidad del Re, no fue posible determinar con precisión su estado de oxidación mediante esta técnica. El análisis complementario por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X tampoco arrojó resultados concluyentes.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de voltametría cíclica. Se observa que, independientemente del soporte, los picos correspondientes al barrido anódico de los

Tabla 2. Valores de potencial de inicio de oxidación de etanol ($E_{EtOH,ONSET}$) y corriente máxima del pico anódico (I_a) obtenidos mediante VC, y superficie específica electroquímicamente activa (EASS) y potencial de inicio de oxidación del CO ($E_{CO,ONSET}$) obtenidos mediante stripping de CO, de los catalizadores de Pt y PtRe(3) soportados sobre NT, PANI, $PANI_{80}$-NT_{20} y $PANI_{50}$-NT_{50}.

Soporte	Catalizador	$E_{EtOH,ONSET}$ (mV *vs* Ag/AgCl)	I_a (mA $mgPt^{-1}$)	EASS (m^2 gPt^{-1})	$E_{CO,ONSET}$ (mV *vs* Ag/AgCl)
NT	Pt	345	179	32	522
	PtRe(3)	260	267	52	500
PANI	Pt	434	43	20	384
	PtRe(3)	440	64	35	467
$PANI_{80}$-NT_{20}	Pt	472	84	25	501
	PtRe(3)	236	171	46	279
$PANI_{50}$-NT_{50}	Pt	321	199	41	395
	PtRe(3)	220	297	60	336

catalizadores bimetálicos son superiores a sus correspondientes monometálicos, lo cual se traduce en corrientes anódicas más elevadas y, por tanto, un mejor desempeño electrocatalítico. Respecto a los valores de $E_{EtOH,ONSET}$, se observa que para la mayoría de los soportes la adición de Re implica una disminución significativa de dicho parámetro. Este efecto puede atribuirse a la interacción entre los metales [12].

Al comparar los resultados obtenidos de los catalizadores mono- y bimetálicos preparados sobre los diferentes soportes, se observó que la incorporación de NT durante la síntesis de PANI resultó en un aumento en el desempeño para la oxidación de etanol. En lo que respecta a PANI, su capacidad para la reacción en estudio es limitada, mientras que los NT presentan un comportamiento moderado. Evidentemente, la combinación de ambos durante la síntesis genera una estructura más ordenada dando lugar a una sinergia [7] que mejora la actividad catalítica. Además, la presencia de los grupos funcionales proporcionados por la PANI en los soportes combinados induce interacciones electrónicas en la interfase metal-soporte, produciendo efectos positivos en el desempeño electroquímico de los catalizadores [13].

En la Tabla 2 también se resumen los valores de superficie específica electroquímicamente activa (EASS) y potencial de inicio de oxidación del CO ($E_{CO,ONSET}$) obtenidos mediante stripping de CO. Comparativamente, los valores de $E_{CO,ONSET}$ de los catalizadores bimetálicos fueron inferiores a los de sus respectivos monometálicos, con excepción de PtRe(3)/PANI, evidenciándose un efecto promotor del Re sobre el Pt. A su vez, al evaluar los valores de EASS de los catalizadores bimetálicos en comparación con sus correspondientes monometálicos, se observó que el agregado de Re resultó en un aumento de este parámetro, independientemente del soporte utilizado. Este fenómeno podría atribuirse a la interacción entre los metales [12]. Por otro lado, al evaluar y comparar el desempeño de PANI y los NT, se evidencia que el primero posee un área integrada bajo la curva inferior al del segundo, lo que se traduciría en el área expuesta de Pt a ser utilizada en la reacción. En contraposición, los soportes combinados muestran comportamientos superiores a los de la PANI, y los mismos mejoran a mayores cantidades agregadas de NT.

Las curvas obtenidas a través de cronoamperometría muestran un período inicial en el que la corriente disminuye rápidamente, seguido de un descenso gradual hasta alcanzar un valor constante. Para todos los soportes, se observó que los catalizadores bimetálicos (carga de Re igual a 3 %p/p) alcanzan una mayor intensidad de corriente en estado estacionario en comparación con los valores obtenidos para sus contrapartes monometálicas.

En la Figura 2 a y b se muestran las curvas de polarización y de densidad de potencia a 60 °C para los catalizadores de Pt y PtRe(3) preparados sobre NT, $PANI_{80}$-NT_{20} y $PANI_{50}$-NT_{50}. Las curvas de polarización presentaron una caída rápida del potencial a bajas densidades de potencia, las cuales son atribuidas a las pérdidas por activación. Al analizar las densidades de corriente más elevadas, se observa un descenso en el potencial, pero con una pendiente más suave debido a las pérdidas óhmicas. Los valores de potencial a circuito abierto (OCV) para los catalizadores analizados fueron 457, 332, 465, 488, 367 y 496 mV correspondientes a Pt/NT, Pt/$PANI_{80}$-NT_{20}, Pt/$PANI_{50}$-NT_{50}, PtRe(3)/NT, PtRe(3)/$PANI_{80}$-NT_{20} y PtRe(3)/$PANI_{50}$-NT_{50},

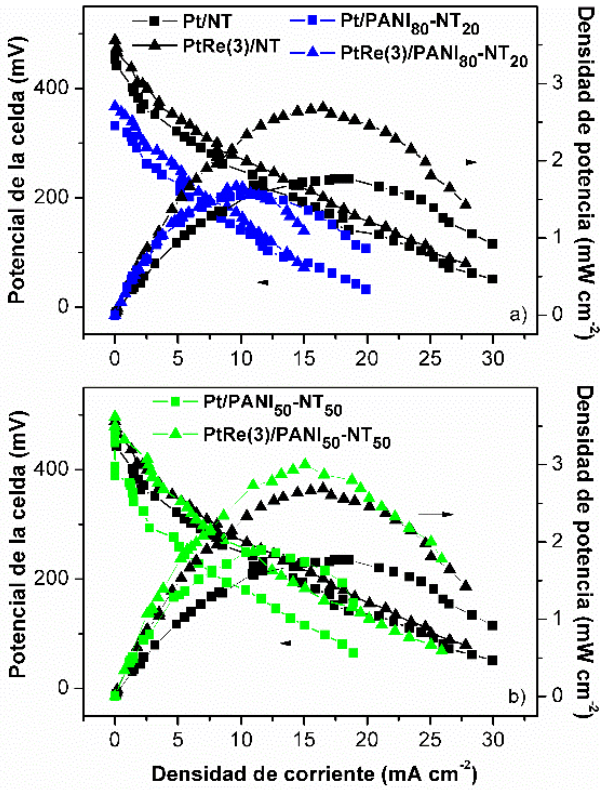


Figura 2. Curvas de polarización y de densidad de potencia de los catalizadores Pt y PtRe(3) sobre NT comparados con los soportados sobre $PANI_{80}$-NT_{20} (a) y $PANI_{50}$-NT_{50} (b).

respectivamente. Los valores más elevados de OCV fueron alcanzados por los catalizadores bimetálicos. Este resultado confirma lo observado en la celda de tres electrodos y la interacción sinérgica que ocurre entre los metales.

En lo que respecta a los valores de densidad de potencia, se observa que el agregado de Re favorece los resultados, obteniéndose valores más altos de dicho parámetro. Los valores de densidad de potencia para los catalizadores analizados fueron 1,8; 1,5; 2,7; 1,9; 1,7 y 3,0 mW cm^{-2} correspondientes a Pt/NT, Pt/$PANI_{80}$-NT_{20}, Pt/$PANI_{50}$-NT_{50}, PtRe(3)/NT, PtRe(3)/$PANI_{80}$-NT_{20} y PtRe(3)/$PANI_{50}$-NT_{50}, respectivamente. Evidentemente, los mejores desempeños fueron alcanzados por los catalizadores soportados sobre $PANI_{50}$-NT_{50}, en concordancia con lo observado para OCV y en las curvas de polarización. Los resultados obtenidos en la celda prototipo son concordantes con los resultados observados en la celda de tres electrodos, donde los mejores comportamientos se obtuvieron al emplear el soporte combinado $PANI_{50}$-NT_{50}.

Conclusiones

Se sintetizaron los materiales PANI, $PANI_{80}$-NT_{20} y $PANI_{50}$-NT_{50} con el propósito de emplearlos como soportes en electrocatalizadores anódicos para celdas de combustible de etanol directo. Se prepararon catalizadores de Pt y PtRe(3) mediante el método de reducción en fase líquida utilizando etilenglicol como agente reductor. Los análisis realizados por TGA, DTP y RTP, confirmaron la presencia de grupos funcionales en PANI y los soportes combinados. Por otro lado, considerando los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores, se observaron comportamientos atribuibles a interacciones del tipo metal-metal y metal-soporte. A su vez, los estudios electroquímicos realizados mediante voltametría cíclica, cronoamperometría y stripping de CO revelaron que el catalizador bimetálico PtRe(3)/$PANI_{50}$-NT_{50} es el que presenta el mejor desempeño electroquímico. El valor de superficie específica electroquímicamente activa alcanzada con dicho catalizador fue de 60 m^2 gPt^{-1}, aproximadamente 48 % superior al valor obtenido para el correspondiente catalizador monometálico. Además, los valores de potencial de inicio de oxidación del etanol y corriente máxima de pico anódico fueron 220 mV (vs Ag/AgCl) y 297 mA $mgPt^{-1}$, respectivamente. En cuanto a las mediciones en la celda prototipo, también presentó el mejor desempeño, alcanzando valores de OCV y densidad de potencia de 496 mV y 3,0 mW cm^{-2}, respectivamente.

Agradecimientos

Las autoras agradecen a la Universidad Nacional del Litoral, CONICET y ANPCyT.

Referencias

[1] A. Roy, A. Ray, P. Sadhukhan, K. Naskar, G. Lal, R. Bhar, C. Sinha, S. Das, Synth. Met. 245 (2018) 182–189.
[2] S. Ghatak, G. Chakraborty, A.K. Meikap, T. Woods, R. Babu, W.J. Blau, J. Appl. Polym. Sci. 119 (2011) 1016–1025.
[3] J. Tayal, B. Rawat, S. Basu, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 4597–4605.
[4] D. Salinas-Torres, J.M. Sieben, D. Lozano-Castello, E. Morallón, M. Burghammer, C. Riekel, D. Cazorla-Amorós, Carbon N. Y. 50 (2012) 1051–1056.
[5] E. V. Spinacé, R.R. Dias, M. Brandalise, M. Linardi, A.O. Neto, Ionics (Kiel). 16 (2010) 91–95.
[6] S. Bhadra, D. Khastgir, Polym. Deg. Stab. 93 (2008) 1094–1099.
[7] T. David, J.K. Mathad, T. Padmavathi, A. Vanaja, Polymer 55 (2014) 5665–5672.
[8] H. Tang, M. Xiang, B. Xu, Y. Li, W. Han, Z. Liu, Chem. Res. Chinese U. 34 (2018) 1004–1008.
[9] B. Xiao, J.P. Boudou, K.M. Thomas, Langmuir 21 (2005) 3400–3409.
[10] B.H. Isaacs, E.E. Petersen, J. Catal. 85 (1984) 8–15.
[11] V.I. Rodríguez, N.S. Veizaga, S.R. de Miguel, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) F1524–F1533.
[12] A.K. Choudhary, H. Pramanik, Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 13300–13321.
[13] V. Comignani, J.M. Sieben, M.D. Sanchez, M.M.E. Duarte, International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 24785–24796.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estudio termogravimétrico de la co-pirólisis de cáñamo industrial y residuos plásticos

Milagros Permuy Vidal, Jorge Colman Lerner, Jorge E. Sambeth*.
Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) CONICET-CICPBA- FCE (UNLP), 47 Nro 257 (1900) La Plata, Argentina
E-mail : sambeth@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Cáñamo Industrial, Polipropileno, TGA, Pirólisis Térmica y Catalítica

Resumen

En este trabajo se estudió la copirólisis térmica y catalítica de biomasa de cáñamo industrial y polipropileno isotáctico (PP) proveniente de bandejas alimenticias, mediante análisis termogravimétrico (TGA) a velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 K min^{-1} en atmósfera inerte de nitrógeno. Se empleó como catalizador una bentonita patagónica calcinada a 600 °C. Los resultados evidenciaron que la presencia de PP incrementa la reactividad térmica de la biomasa y promueve interacciones sinérgicas, especialmente a bajas velocidades de calentamiento. El efecto catalítico se manifestó en la reducción de las temperaturas máximas de descomposición y en el desplazamiento de los eventos térmicos. La energía de activación aparente fue determinada mediante el método isoconversional de Kissinger–Akahira–Sunose, mientras que el efecto sinérgico fue evaluado a partir de las desviaciones en la pérdida de masa. Se concluye que el PP actúa como donador de radicales hidrógeno, favoreciendo la degradación de la biomasa, y que el catalizador mejora la eficiencia global del proceso. Estos resultados apoyan la viabilidad de la copirólisis catalítica como ruta alternativa para la valorización energética de residuos mixtos de origen plástico y lignocelulósico
.

Abstract

In this study, the thermal and catalytic co-pyrolysis of industrial hemp biomass and isotactic polypropylene (PP) derived from food packaging trays was investigated using thermogravimetric analysis (TGA) at heating rates of 5, 10, and 20 K min^{-1} under an inert nitrogen atmosphere. A Patagonian bentonite calcined at 600 °C was employed as a catalyst. The results showed that the presence of PP enhances the thermal reactivity of the biomass and promotes synergistic interactions, particularly at lower heating rates. The catalytic effect was observed as a reduction in the maximum decomposition temperatures and a shift in thermal degradation events. The apparent activation energy was determined using the isoconversional Kissinger–Akahira–Sunose method, while the synergistic effect was evaluated based on deviations in mass loss. It was concluded that PP acts as a hydrogen radical donor, facilitating biomass degradation, and that the catalyst contributes to improving the overall efficiency of the process. These findings support the feasibility of catalytic co-pyrolysis as an alternative pathway for the energy recovery of mixed plastic and lignocellulosic waste.

Introducción

La pirólisis del polipropileno (PP) y la biomasa (B), en particular en el contexto del análisis termogravimétrico (TGA), permite obtener datos sobre la estabilidad térmica, reactividad de especies y la cinética de descomposición de estos materiales. Diversos autores han demostrado que el PP se descompone a temperaturas más altas que la biomasa, superiores a los 400 °C, lo que puede dificultar su coprocesamiento, debido a que la biomasa tiende a tener temperaturas de degradación térmica más bajas [1, 2]. Por ejemplo, la hemicelulosa comienza a descomponerse alrededor de los 200 °C, mientras que la lignina y la celulosa se descomponen a temperaturas más altas, con una pérdida de peso que puede comenzar por debajo de los 350 °C [2, 3]. Esta variación es crucial para determinar las condiciones óptimas de pirólisis y maximizar el rendimiento y la calidad de los productos finales.

La copirólisis de B y PP se ha investigado ampliamente para aprovechar los efectos sinérgicos que pueden mejorar el rendimiento del bioaceites [4 ,5]. Mediante el uso de TGA, se ha demostrado que la combinación de estos materiales puede aumentar la producción de gas y mejorar las propiedades del bioaceite resultante, principalmente debido al potencial de donación de hidrógeno del PP, que ayuda a reducir el contenido de oxígeno en el bioaceite producido a partir de B [6, 7]. Tal como señalan Álvarez et al [8] y Fregoso et al. [9] los catalizadores mejoran aún más este proceso al facilitar craqueo.

Estudios demuestran que la adición del PP modifica los patrones de degradación térmica y al mismo tiempo la distribución de productos. Los resultados del TGA sugieren que el rendimiento de productos gaseosos, especialmente a temperaturas elevadas (alrededor de 600 °C), se ve influenciado por la presencia del PP, mostrando un aumento en la producción de gas y una reducción en el rendimiento de carbón [2, 3, 8], siendo este fenómeno atribuido a interacciones químicas entre los componentes, lo que puede mejorar la eficiencia general del proceso de pirólisis.

Ei objetivo de este trabajo es el de evaluar la copirólisis térmica y catalítica de residuos de biomasa de cáñamo industrial y polipropileno isotáctico mediante análisis termogravimétrico (TGA), analizando la influencia de la velocidad de calentamiento y la presencia de un catalizador de bentonita en la reactividad térmica, la energía de activación y los efectos sinérgicos entre los componentes.

Experimental

La biomasa (B), proveniente de residuos de tallos y hojas de cannabis sativa, fue analizada por análisis elemental de CHONS. Su composición aproximada es de 30% de hemicelulosa (HC), 55 % de celulosa (C) y 15 % de lignina (L). El PP fue obtenido de bandejas de alimentos y siendo del tipo isotáctico.

El catalizador utilizado fue una bentonita patagónica (BC), del Lago Puelo, la cual sin ningún tratamiento fue calcinada a 600 °C y caracterizada por DRX, S_{BET}, Titulación potenciométrica con terbutilamina y FRX.

El Análisis termogravimétrico se realizó a 5, 10 y 20° C/min desde Tamb hasta 500° C, en flujo de N_2 con un caudal de 100 ml/min. TGA-FTIR fue realizado en una termobalanza TA Instruments Q50, acoplada a un FTIR Nicolet iS10 con detector DTGS y ventanas de KBr. Para el análisis, la masa total fue aproximadamente 15 mg, evaluándose como materias primas PP y B puros y una mezcla PP:B 50:50 y en el proceso catalítico las mismas composiciones de materia prima (MP) y una relación MP/catalizador de 5:1.

Resultados y discusión

El análisis elemental del PP y Biomasa determinó una composición de 85.7% de C y 14.3 % de H en el PP y de 34.1 % de C, 5.4 % H, 56.6 % de O, 3.9 % de N y 0.0 % de S en el caso del CI. Por medio de la ecuación de Dulong [10] (ec. 1)

$$PC\ \left(\frac{MJ}{kg}\right) = 0.338\ (\%C) + 1.442\ \left(\%H - \frac{\%O}{8}\right) + 0.095\ (\%S) \qquad \text{ec.1}$$

se calculó el PC teórico de las materias primas puras y de la mezcla 50:50, para analizar si el la copirólisis permite determinar un límite de composición para tener valores de PC similares a la de combustibles tradicionales (Diesel ~45 MJ/kg, Kerosene ~41 MJ/kg y Nafta ~47 MJ/kg). Los resultados fueron 9.1, 49.6 y 29.3 MJ/kg para la Biomasa, el PP y la mezcla respectivamente, valores que están por debajo en el caso de la B, por encima de la Nafta en el PP y en el orden de un bioetanol (~30 MJ/Kg) para la mezcla, lo cual señala que es factible una mezcla 50:50 y que una composición por debajo del 50% de PP no sería conveniente de hacer.

Los estudios de caracterización de los catalizadores se resumen en la Tabla 1. Por el análisis de DRX se detectaron los picos a Montmorillonita, Cuarzo, Feldespato y Yeso.

Tabla 1. Propiedades Fisicoquímicas de la bentonita calcinada

$S_{BET}(m^2/g)$	Dp (nm)	Acidez ($m_{eqacidos}/m^2$)	Vp (cm3/g)	Análisis FRX (%)
11.9	9.75	0.12	0.043	Na_2O (5.8); Al_2O_3 (29.6); SiO_2 (49.1); Fe_2O_3 (8.6); $CaCO_s$ (3,0); MgO (2.3); MnO_2 (1.2); K_2O (0.3); TiO_2 (0.1)

A partir de los termogramas de las reacciones de pirolisis, térmica y catalítica, de PP:Biomasa se calcularon por medio de la ecuación de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (ec. 2) la energía de activación aparente (Ea). El modelo se basa en evaluar la relación entre la velocidad de calentamiento (β) y la temperatura correspondiente a un mismo grado de conversión (α). A partir de la pendiente de la gráfica $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ vs. $1/T_\alpha$ para diferentes β, se calcula la energía de activación (Ea). En la figura 1 la variación de la Ea con la conversión α.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha\ R}{E_\alpha\ g(\alpha)}\right) - \left(\frac{E_\alpha}{R\ T_\alpha}\right) \qquad \text{ec.2}$$

El efecto sinergético de composición equimásica para cada rampa de calentamiento, que se muestra en la figura 2, fue calculado por la ecuación 3 de acuerdo con Zhou et al. [11],

$$\Delta W = W_{exp} - (X_{PP}W_{PP} + X_B W_B) \qquad \text{ec.3}$$

ΔW es la diferencia entre la perdida % experimental de masa (*Wexp)* a una dada temperatura T, *y* la pérdida de masa de la materia prima pura, PP o B, (W_i) a la temperatura (T) multiplicada por la fracción de PP y B de la mezcla X_i, (0.5 en este caso) y considerando en el sustraendo que la materia prima no interacciona fisicoquímicamente

Por su parte se analizó el parámetro de reactividad media (R_M) calculado como el máximo de la derivada dm/dt a una Tmax, sumando todos los eventos y promediando el valor por el número de eventos, tal como se muestran en las ecuaciones 4 y 5,

$$R_{Mi} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_i * \left(\frac{1}{T_{max}}\right) i \qquad \text{ec.4}$$

$$\frac{\sum R_{M,i}}{n} \qquad \text{ec.5}$$

donde n es el número de eventos.

En el análisis del TGA (no se muestra), tanto en el proceso térmico como catalítico, se observan cuatro eventos en la mezcla, el primero entre 310 y 400 K asociado a la perdida de agua de la biomasa, el segundo entre 430 y 600 K asociado al proceso de pirolisis de la HC y de C, luego el más importante de PP y finalmente a unos 720 K asignado a la L. En el proceso de los materiales puros se detectan 3 eventos en el estudio de la biomasa, asignados a los

mencionados de HC, C y L y uno en el PP. Un efecto favorable del catalizador es detectado al reducirse la temperatura de los eventos en unos 17 K promedio, entre la menor y la mayor velocidad de calentamiento, que también se observa en los reactivos puros con y sin catalizador como función de la rampa de calentamiento.

En la Figura 1, se analizan los valores de la Ea vs.α, obtenidos por el modelo KAS, para la rampa de 5 K/min. Se ve que la Ea aumenta con la conversión para el PP en todo el intervalo de temperaturas, lo cual indica que es una reacción de estado sólido donde el cracking de los enlaces necesita alta energía y es una reacción de un solo paso [12]. Mientras que la B y PP+B, la Ea pasa por un máximo y disminuye, con valores globales mayores a los del PP. Se aprecia una reducción de la Ea de la mezcla respecto de la B pura, lo que permite señalar que la pirólisis de la B se ve facilitada por la masa fundida de polipropileno, al mejorar la transferencia de calor desde la superficie hasta el núcleo de la partícula de celulosa. Los parámetros de solubilidad de Hildebrand de B y PP muestran que son poco solubles [13], lo cual el PP fundido limita la rápida difusión de los vapores de pirólisis condensables de la B y aumenta la posibilidad de interacción de los vapores volátiles con la cadenas crackeadas del PP, disminuyendo la Ea en presencia del catalizador debido a lo que señala [14] que promueve la interacción.

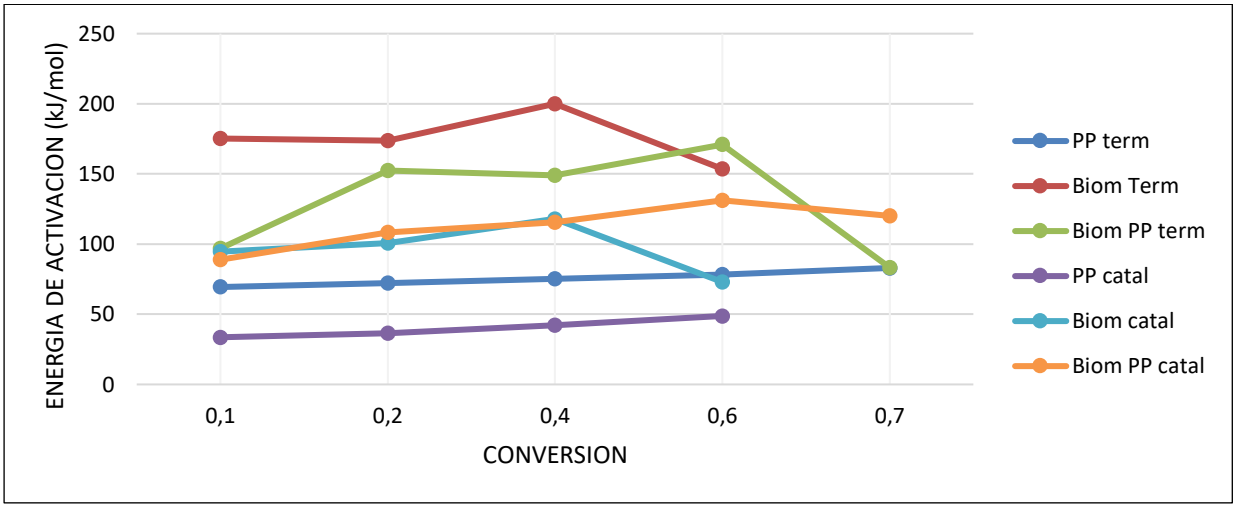


Figura 1: Variación de la Ea aparente calculada por la ecuación de KAS vs α para 5 K/min

Respecto de la R_M (Tabla 2) se observa que, en el caso del PP, disminuye sistemáticamente al comparar las condiciones térmicas con las catalíticas. Este comportamiento sugiere que la incorporación del catalizador reduciría su velocidad de conversión, debido a la formación de residuos carbonosos sobre la superficie del catalizador, los cuales bloquean los sitios activos y limitan la actividad catalítica [15]. Para la biomasa, se evidencia un leve incremento en la R_M al incorporar el catalizador, lo cual indica que la pirólisis catalítica promueve en forma moderada su descomposición. Este aumento puede explicarse por la presencia de grupos funcionales oxigenados en los componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), que interactúan favorablemente con los sitios ácidos del catalizador, facilitando reacciones como la despolimerización, craqueo y desoxigenación.

En cuanto a la mezcla PP/biomasa, se destaca que la R_M es notablemente superior a la de la biomasa sola, tanto en condiciones térmicas como catalíticas, y mostrando una escasa diferencia entre ambas. Este comportamiento indica que la copirólisis de PP/B resulta en una sinergia positiva, en la que la fusión del PP favorece la transferencia de calor y masa dentro del sistema, acelerando la conversión de la biomasa. Además, esta interacción parece mitigar parcialmente el efecto inhibitorio del catalizador observado en el PP puro. No obstante, el hecho de que la R_M no aumente significativamente en presencia del catalizador sugiere que, en la mezcla, la sinergia térmica tiene un papel más determinante que la acción catalítica en sí.

Tabla 2: Calculo de la R_M reactividad media (mg / min K)

Velocidad de Calentamiento	5 K/min		10 K/min		20 K/min	
	Termico	Catalitico	Termico	Catalitico	Termico	Catalitico
PP	1.68	1.00	3.62	2.20	8.72	5.00
Biomasa	0.19	0.21	0.39	0.47	0.58	0.64
PP/Biomasa	0.56	0.57	0.90	0.92	1.77	1.89

La diferencia ΔW en función de la temperatura se presenta en la figura 2. El valor de ΔW permite determinar el efecto sinergético del proceso, siendo un valor < 0 un proceso con un efecto sinérgico positivo, mientras que un valor de $\Delta W > 0$ indica un efecto sinérgico negativo. Como se puede ver, los procesos con rampa de menor temperatura comienzan en un valor próximo a 0 y se hacen negativos, tanto en la pirólisis térmica como catalítica, para hacerse positivo luego de alcanzar un mínimo, mientras que a β de 20 K/min es ΔW positivo a todas las temperaturas, alcanzando un máximo y luego disminuir. Estas sinergias pueden ser naturales, especialmente cuando la biomasa contiene minerales como K, Ca, Mg y Fe, los cuales actúan como catalizadores y promueven la ruptura de enlaces en el PP, reduciendo así la temperatura de degradación de este [15]. Sinergias químicas [16] derivadas de la interacción entre los radicales libres provenientes del PP pueden reaccionar con compuestos oxigenados liberados por la biomasa, generando reacciones cruzadas que aceleran la descomposición global del sistema, sumado a la mejora en la transferencia de calor y masa, ya que la estructura porosa de la biomasa puede facilitar la dispersión térmica y la liberación de productos volátiles del polímero, disminuyendo la formación de residuos sólidos carbonosos [17]. Por otro lado, el efecto inhibitorio, puede ser debido a la formación de residuos carbonosos más estables, una menor transferencia de calor efectiva, o a la interferencia física y química en los mecanismos de degradación.

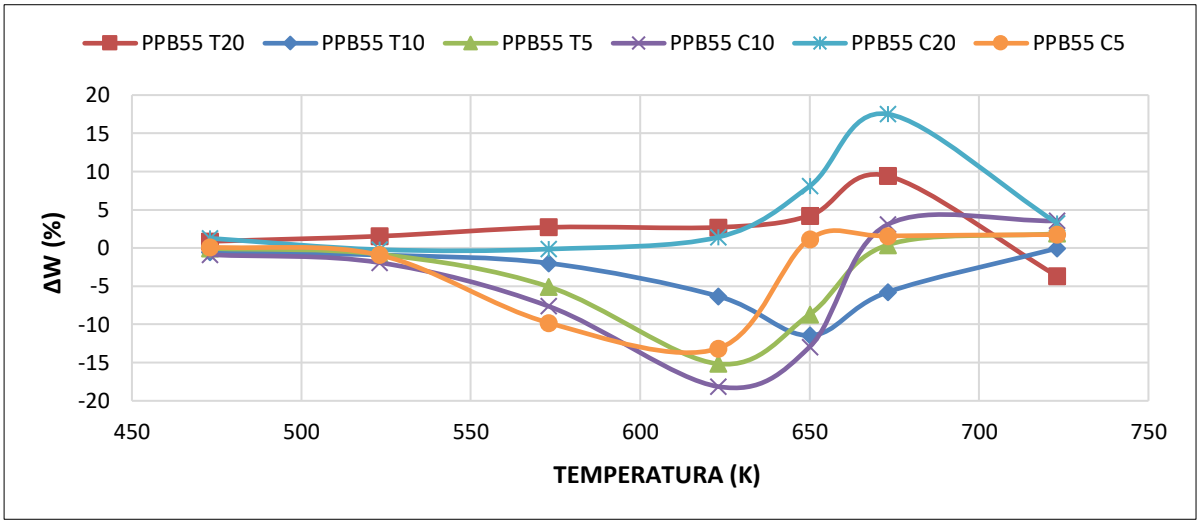


Figura 2: Pérdida de peso en función de la temperatura para la mezcla 50:50 con las distintas rampas de calentamiento de 5, 10 y 20 K/min (T térmico, C catalítico)

Estos resultados confirman que la copirólisis de PP y biomasa no se comporta como un sistema simplemente aditivo, sino que está influenciada por complejas interacciones fisicoquímicas entre los componentes, las cuales pueden modificar tanto la cinética como los productos obtenidos durante el proceso.

El estudio del porcentaje residual (Tabla 3), restando la masa de catalizador en el proceso correspondiente, permite suponer que hay formación de resto carbonosos, que la menor velocidad de calentamiento favorece la transferencia de calor y masa razón por la cual los mínimos a 5 y 10 K/min se desplazan a menores temperaturas coincidiendo con [12].

Tabla 3: Porcentaje final de muestra en los procesos de la mezcla PP/B térmico y catalítico

MUESTRA	% DE FINAL DE MUESTRA (RESTANDO MASA CATALIZADOR)		
	5 K/min	10K/min	20 K/min
PP/B + Catalizador	12.3	11.1	16.3
PP/B	13,2	15.7	20.7

Conclusiones

El presente estudio demuestra que la pirólisis catalítica de mezclas de residuos de polipropileno y biomasa de cáñamo industrial constituye una vía viable para la valorización térmica de residuos mixtos y que dicha composición el porcentaje másico de PP no debe ser inferior al 50%. Se observó un efecto sinérgico positivo particularmente a bajas velocidades de calentamiento, donde la interacción fisicoquímica entre los componentes favoreció la descomposición de la biomasa, atribuido diferentes fenómenos como la donación de radicales hidrógeno por parte del PP, la presencia de K, Ca, Mg e Fe en la muestra de biomasa y los procesos de transferencia de materia y calor favorecidos por la estructura de la biomasa. Asimismo, el uso de bentonita patagónica calcinada como catalizador permitió una reducción significativa en las temperaturas máximas de degradación, lo que indica una mejora en la eficiencia del proceso térmico. El análisis termogravimétrico mostró cambios en la cinética y en los patrones de descomposición, y permitió calcular energías de activación que confirman la complejidad de las interacciones entre los componentes. En conjunto, estos resultados evidencian el potencial técnico de la copirólisis catalítica como estrategia para el aprovechamiento energético de residuos poliméricos y biomásicos.

.

Agradecimientos

Los autores agradecen por el PICT 2020-3529 y Beca de MPV, al CONICET y la UNLP por el financiamiento. También a la Dra. Magdalena Palacio por los TGA.

Referencias

[1] A. Wronka, G. Kowaluk, G. Materials, 17 (2024), 5472.
[2] J. Chattopadhyay, Kim J., Pak D. J. Chemical Engineering, 25 (2008), 1047-1053.
[3] H. Ben, A. Ragauskas, Energy & Fuels, 25 (2011), 5791-5801.
[4] G. Wang, Y. Dai, H. Yang, et al. Energy & Fuels, 34 (2020) 15557-15578.
[5] Z. Wang, S. An, J. Zhao et al. Frontiers in Ecology and Evolution, 10 (2022).
[6] D. Supramono, A. Sitorus, M. Nasikin, Processes, 8 (2020), 57.
[7] F. Wu, H. Ben, Y. Yang, Polymers, 12 (2020), 973.
[8] J. Álvarez, S. Kumagai, C. Wu, et al. Inter. J. Hydro. Energy, 39 (2014), 10883-10891.
[9] E. Fregoso, A. Olvera-Treviño, J. Romero-Hernández et al. Macrom. Theo. Simul. 33 (2023) 38
[10] A. Demirbaş, H. Demirbaş Ener. Explor. Explot. 22(2004) 135-143
[11] L. Zhou, Y. Wang, Q. Huang, J. Cai Fuel Process. Technol. 87 (2006) 963 -969,
[12] A. Mahboob, B. Anjireddy J. Ashirbad et al. Renew. Energy, 149 (2020) 1133-1145
[13] Mark J. “Polymer data handbook” Ed Oxford University Press (1999)
[14] Palmay, P., Medina, C., Donoso, C. *et al.* Clean Techn Environ Policy 25, (2023) 1539–1549.
[15] Ulpo, K., Espín, D., Palmay, P. Perfiles, *1*,(2023) 69-77.
[16] Riera J., Zeppieri S., Derjani-Bayeh S., Fuel, 138 (2014) 183-192
[17] Bhattacharya, S., & Muthukumarappan, K. Renew. Sustain. Energy Reviews, 13 (2009) 815–828
[18] Park J., Sun R., Chun D., Jung H., Fuel Process. Technol., 119 (2014) 60-66

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Remoción de colorantes en un efluente textil simulado utilizando hematin soportado en quitosano-nanomagnetita como catalizador.

Juliana Belen Rial[1,2*], María Luján Ferreira[1,3]

[1]Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) (Universidad Nacional del Sur (UNS) – CONICET), Camino La Carrindanga km 7, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

[2]Departamento de Ingeniería Química, UNS, Av. Leandro Niceforo Alem 1253, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

[3]Departamento de Química, UNS, Av. Leandro Niceforo Alem 1253, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

**jrial@plapiqui.edu.ar*

Palabras Claves: Efluente simulado, Proceso de Oxidación Avanzada, Hematin, Nanomagnetita

---

Resumen

Existe un creciente interés en tecnologías avanzadas para remover colorantes en soluciones que contengan sustancias químicas presentes en efluentes textiles reales. En este trabajo se estudió la aplicación de un catalizador heterogéneo, hematin soportado sobre quitosano–nanomagnetita, utilizando H_2O_2 como agente oxidante, para degradar Rojo de Alizarina S (RAS) y Naranja II (NII) en un efluente simulado. Se realizó un diseño experimental Box-Behnken con 28 corridas. Las variables de respuesta fueron la variación de la absorbancia en dos bandas principales, y la remoción de RAS y NII, siendo la absorbancia final de cada colorante calculada por deconvolución de los espectros finales de reacción. Las muestras se analizaron por espectroscopía UV-Vis. Las condiciones de reacción fueron: 4 mL, 6 h, 30 °C, 200 rpm, pH 9,4 (buffer Tris-HCl). Las respuestas se maximizaron bajo 50 mg/L de RAS, 50 mg/L de NII, 2,75 mM de H_2O_2 y 40,6 g/L de catalizador. Se encontró una disminución de la absorbancia a 488 nm (pico principal) de 62,7% en soluciones modelo y de 60,5% en presencia de la matriz de efluente simulado. Esto implica que los componentes del efluente simulado no inhiben la actividad catalítica del sistema, siendo potencialmente factible su aplicación en efluentes reales.

Abstract

There is growing interest in advanced technologies for dye removal from solutions containing chemicals typically found in real textile effluents. This study investigates the application of a heterogeneous catalyst—hematin supported on chitosan-nanomagnetite—using H_2O_2 as oxidizing agent to degrade Alizarin Red S (ARS) and Orange II (OII) in a simulated effluent. A Box–Behnken experimental design with 28 runs was employed. Response variables included the absorbance changes at two main bands and the removal of ARS and OII, with final absorbance calculated via deconvolution of UV-Vis spectra. Reaction conditions were: 4 mL, 6 h, 30 °C, 200 rpm, pH 9.4 (Tris-HCl buffer). Optimal conditions—50 mg/L ARS, 50 mg/L OII, 2.75 mM H_2O_2, and 40.6 g/L catalyst—maximized response. A decrease in absorbance at 488 nm (main peak) of 62.7% in model solutions and 60.5% in the simulated effluent matrix was observed, indicating that the effluent components do not inhibit the system's catalytic activity, suggesting its potential for real effluent applications.

Introducción

El agua es una de las matrices ambientales más importantes y es utilizada por gran parte de las industrias en sus procesos. Particularmente, la industria textil utiliza un considerable volumen de este recurso que combina con colorantes sintéticos y otras sustancias químicas durante el proceso de teñido [1]. Alrededor del 15-20% del total de los colorantes aplicados no son retenidos por los sustratos y pasan a formar parte de los efluentes. Estos se caracterizan por su variada y compleja composición, presentando un alto contenido de compuestos orgánicos recalcitrantes y sales metálicas que los vuelven altamente tóxicos.

El tratamiento de los efluentes textiles es requerido para cumplir con las normas legales de vertido o con los parámetros de calidad para su reutilización. Debido a que los tratamientos convencionales (primarios y secundarios) no logran remover eficientemente los colorantes, se han estudiado diferentes tecnologías avanzadas (tratamientos terciarios), con el fin de producir efluentes de mayor calidad. Particularmente, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son considerados como una alternativa eficaz para degradar materia orgánica recalcitrante [2]. Sin embargo, a menudo se asocian a costos prohibitivos de inversión, operación y mantenimiento o a la generación de residuos secundarios, que imponen limitaciones para su aplicación a gran escala [3], [4]. Por ende, la investigación de nuevos sistemas de tratamiento de bajo costo y simple aplicación es un campo de interés actual.

Una de las líneas de investigación del grupo de Catálisis (PLAPIQUI) se ha enfocado en la remediación de soluciones que contienen colorantes antraquinónicos y azoicos mediante catálisis enzimática y POAs, particularmente sistemas tipo Fenton heterogéneos, utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante [5], [6]. Se ha evolucionado desde la aplicación de la enzima peroxidasa de rábano picante y su biomimético, hematin (HEM), hacia miméticos inorgánicos, como los óxidos de hierro nanoparticulados. Recientemente, se ha estudiado la síntesis de un sólido basado en HEM soportado sobre esferas de quitosano-nanomagnetita [7] y su aplicación en un proceso tipo Fenton heterogéneo para la remoción de los colorantes Rojo de Alizarina S (RAS, antraquinónico) [8] y Naranja II (NII, azoico) en soluciones modelo.

En términos generales, las eficiencias de remoción de colorantes aplicando diferentes métodos de tratamiento se reportan sobre soluciones acuosas coloreadas modelo (colorantes disueltos en agua corriente, agua deionizada o agua destilada). Si bien estos estudios son sumamente útiles a fines de caracterizar los sistemas, no permiten lograr un entendimiento completo del desempeño de los mismos en un escenario cercano al real. Esto es, en una matriz que contenga agentes reductores, productos químicos de acabado y otras sales auxiliares orgánicas e inorgánicas. En este contexto, resulta relevante estudiar el efecto de estos componentes sobre la eficiencia del sistema bajo estudio.

El objetivo de este trabajo fue aplicar el catalizador basado en HEM soportado en esferas magnéticas de quitosano, utilizando H_2O_2 como agente oxidante, en la remoción de RAS y NII presentes en un efluente simulado. Se seleccionó la composición y la concentración de cada componente en la matriz de efluente simulado y se estudió el efecto de los mismos sobre la eficiencia del sistema en la remoción de los colorantes.

Experimental

Reactivos

Acetato de sodio, cloruro de magnesio hexahidratado, cloruro de calcio anhidro, cloruro de zinc, sulfato de manganeso monohidratado, cloruro cúprico y sulfato ferroso heptahidratado fueron adquiridos en Cicarelli (Santa Fe, Buenos Aires). Cloruro de sodio, ioduro de potasio y potasio fosfato dibásico anhidro fueron comprados en Anedra (Buenos Aires, Argentina). Sulfato de cobalto heptahidratado fue provisto por Timper (Buenos Aires, Argentina). Ácido bórico fue comprado a Mallinckrodt (Phillipsburg, Estados Unidos). Molibdato de sodio dihidratado 99,5% se obtuvo de Alfa (Bogotá, Colombia). RAS y NII fueron provistos por Biopack (Buenos Aires, Argentina). Tris buffer fue obtenido de Anedra (Buenos Aires,

Argentina). El ácido clorhídrico 36,5-38% fue provisto por Cicarelli (Santa Fe, Argentina). Todos los reactivos fueron usados sin purificación.

Composición de matriz de efluente simulado

La Tabla 1 presenta la composición y la concentración de cada componente de la matriz de efluente simulado. Se tomó como base un artículo de revisión en el cual se recopilan características de efluentes reales y simulados, y los constituyentes reportados [9].

Tabla 1. Composición y concentración de los componentes de la matriz de efluente simulado.

Sustancia	Concentración (mg/L)
Acetato de sodio (CH_3COONa)	204,93
Cloruro de sodio (NaCl)	7,08
Cloruro de magnesio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	3,57
Cloruro de calcio anhidro ($CaCl_2$)	3,13
Potasio fosfato dibásico anhidro (K_2HPO_4)	37,26
Ácido bórico (H_3BO_3)	0,15
Cloruro de zinc ($ZnCl_2$)	0,12
Sulfato de manganeso monohidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$)	0,10
Cloruro cúprico ($CuCl_2$)	0,02
Sulfato de cobalto heptahidratado ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)	1,77
Molibdato de sodio dihidratado ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)	0,07
Ioduro de potasio (KI)	0,03
Sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	6,03

Caracterización de soluciones de RAS y NII en sistema modelo y en efluente simulado

Las soluciones con mezcla de RAS y NII en las proporciones bajo estudio se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis con el objetivo de identificar las bandas principales de absorción a seguir durante la reacción. Además, se analizaron soluciones iniciales y finales (6 h) de las mezclas de colorantes, en las proporciones estudiadas, en la matriz del efluente simulado con el fin de identificar interferencias (pH 9,4 en buffer Tris-HCl; 30 °C; 200 rpm).

Diseño experimental Box Behnken

Se realizó un diseño Box-Behnken con 28 corridas. Los factores experimentales fueron concentración de H_2O_2 (0,5, 2,75 y 5 mM), concentración del catalizador (10,5, 25,5 y 40,6 g/L), concentración de RAS (5, 27,5 y 50 mg/L) y de NII (5, 27,5 y 50 mg/L).

El catalizador compuesto por HEM soportado (2,5% respecto a la masa nominal de magnetita) en esferas de quitosano (90%)-magnetita nanoparticulada (10%) se sintetizó mediante el procedimiento reportado en [7]. El catalizador se secó en estufa de vacío (12 pulgadas de Hg) a temperatura ambiente hasta peso constante. Luego se rehidrató por 24 h en agua destilada.

Las reacciones se llevaron a cabo en viales de vidrio tapados, con una malla de fibra de vidrio que evitó el contacto del catalizador con la barra magnética. El volumen de reacción fue de 4 mL, compuesto por los colorantes, la matriz de efluente simulado y el H_2O_2. Las concentraciones de los componentes que simulan un efluente textil (Tabla 1) se mantuvieron constantes en todas las reacciones, mientras que las concentraciones del catalizador, de los colorantes y del H_2O_2 variaron en función del diseño experimental. La reacción inició al colocar la solución inicial en el vial que contenía el catalizador. La concentración de la solución madre de H_2O_2 se verificó mediante permanganometría.

Las variables de respuesta fueron:

- Directas: Variación de la absorbancia (Abs) en (1) pico principal (entre 486 y 509 nm, de acuerdo a qué colorante estuviera en mayor proporción) y (2) a 262 nm. Se calcularon a partir de los datos directos de Abs tomados de los espectros de absorción UV-Vis inicial y final, según Ecuación 1.

$$\Delta \mathrm{Abs} = \mathrm{Abs}_0 - \mathrm{Abs}_{6\ \mathrm{h}} \qquad \text{Ecuación 1}$$

- Indirectas: Remoción de (3) RAS (mg/L) y (4) NII (mg/L). Se calcularon a partir de la Abs inicial de cada colorante obtenida mediante sus respectivas curvas de calibrado y

la Abs final obtenida mediante deconvolución (Origin Pro 2018) de los espectros de absorción UV-Vis a 6 h de reacción, según Ecuación 2.

$$\text{Remoción (mg/L)} = \frac{(\text{Abs}_0 - \text{Abs}_{6\text{ h}})}{\text{Abs}_0} \times [\text{RAS (mg/L)}]_0 \qquad \text{Ecuación 2}$$

Se obtuvieron estadísticamente modelos que ajustaron a los datos experimentales a través del test ANOVA. El objetivo fue verificar que los datos experimentales expliquen las respuestas, para luego encontrar los valores de los factores experimentales que maximicen la remoción de los colorantes. Para ello, se maximizaron las cuatro variables de respuesta. Bajo los valores óptimos de los factores experimentales se realizó una reacción de validación experimental de las variables de respuesta directas.

Resultados y discusión

El estudio de los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones individuales y mezcla de RAS y NII permitió identificar que el espectro de las soluciones mezcla representa la suma de las Abs de las soluciones individuales. Se identificaron dos bandas características: a 262 nm (con principal aporte de RAS) y la banda principal presente entre 486 y 509 nm (cerca de 486 o 509 nm cuando NII o RAS predomina, respectivamente). Se pudo verificar, al evaluar los espectros UV-Vis iniciales y a 6 h, que no hay interferencias entre los componentes seleccionados para simular un efluente textil y los colorantes, en ausencia de H_2O_2 y de catalizador.

La Tabla 2 presenta los valores obtenidos para las cuatro variables de respuesta en cada una de las corridas.

Tabla 2. Resultados del diseño experimental Box Behnken para las cuatro variables de respuesta.

	Factores experimentales				***Variables de respuesta***			
Run	[H_2O_2] (mM)	[Catalizador] (g/L)	[RAS] (mg/L)	[NII] (mg/L)	∆Abs a 262 nm	∆Abs en pico principal	RAS removido (mg/L)	NII removido (mg/L)
1, 3, 4 y 17	**2,75**	**25,5**	**27,5**	**27,5**	**0,298±0,014**	**0,152±0,007**	**23,1±0,6**	**13,2±0,3**
2	0,5	25,5	27,5	50	0,216	0,169	20,5	16,7
5	2,75	25,5	50	5	0,469	0,126	32,7	3,4
6	0,5	25,5	50	27,5	0,459	0,168	38,8	9,4
7	5	40,6	27,5	27,5	0,307	0,186	26,1	15,5
8	0,5	40,6	27,5	27,5	0,348	0,176	24,5	14,4
9	5	25,5	27,5	50	0,319	0,226	22,9	23,9
10	2,75	40,6	27,5	50	0,313	0,254	22,6	26,4
11	2,75	25,5	5	5	0,032	0,033	4,9	3,0
12	0,5	25,5	5	27,5	0,049	0,083	2,8	15,1
13	2,75	25,5	5	50	0,091	0,181	3,4	26,1
14	2,75	10.5	50	27,5	0,423	0,131	34,4	9,7
15	2,75	40,6	50	27,5	0,523	0,222	41,9	14,4
16	5	25,5	5	27,5	0,058	0,118	3,8	14,9
18	2,75	10,5	27,5	50	0,272	0,151	23,1	14,8
19	2,75	10,5	5	27,5	0,063	0,079	4,2	9,8
20	2,75	25,5	50	50	0,5	0,226	40,7	20,7
21	5	25,5	27,5	5	0,263	0,083	25,1	2,1
22	0,5	25,5	27,5	5	0,26	0,08	20,8	2,6
23	5	10,5	27,5	27,5	0,24	0,124	19,0	7,4
24	2,75	10,5	27,5	5	0,222	0,067	21,8	2,3
25	2,75	40,6	27,5	5	0,282	0,095	25,0	3,8
26	5	25,5	50	27,5	0,491	0,197	39,5	12,8
27	0,5	10,5	27,5	27,5	0,188	0,076	14,9	7,4
28	2,75	40,6	5	27,5	0,073	0,128	4,3	15,7

Nota: Condiciones de reacción: volumen 4 mL; 30 °C; pH 9,4 en buffer Tris-HCl; 200 rpm; 6 h.

Al analizar estadísticamente cada una de las variables de respuesta se identificó que la concentración de RAS tuvo un efecto notorio sobre la variación de la Abs a 262 nm para concentraciones medias de catalizador (25,5 g/L) y de NII (27,5 mg/L). Sin embargo, manteniendo concentraciones medias de catalizador (25,5 g/L) y de RAS (27,5 mg/L), la concentración de NII no tiene un efecto significativo sobre esta variable de respuesta. Esto se asocia a que la principal contribución al pico de 262 nm corresponde a RAS, por lo que la disminución de la Abs en esta longitud de onda se relaciona principalmente con la disminución de su concentración. Cuando se analiza la variable de respuesta correspondiente a la variación de la Abs en el pico principal, se observa que la concentración del colorante NII adquiere relevancia cuando se mantiene concentraciones medias de catalizador (25,5 g/L) y de RAS (27,5 mg/L). A diferencia del pico a 262 nm, en la banda principal del espectro, la contribución es de ambos colorantes.

En cuanto a la remoción de RAS pudo observarse que, bajo concentraciones medias de H_2O_2 y NII, a concentración más alta de RAS se produce un aumento en su remoción con el aumento de la concentración del catalizador, mientras que en concentraciones bajas del colorante antraquinónico no ocurre lo mismo. Esto podría asociarse a una mayor generación de radicales orgánicos derivados del colorante cuando su concentración es alta. Respecto a la remoción de NII se observó que concentraciones bajas de RAS maximizan la remoción del colorante azoico, lo cual sugiere una competencia entre los sustratos orgánicos, siendo RAS más susceptible a ser degradado ante este sistema catalítico. El mecanismo de acción de HEM implica la sustracción de un átomo de hidrógeno. RAS presenta dos grupos hidroxilos capaces de donar un hidrógeno al enlace FeO de HEM, mientras que el NII presenta uno solo, el cual está involucrado en un equilibrio tautomérico y consecuentemente menos disponible. En términos generales, un aumento de la concentración del catalizador (de 10,5 a 40,6 g/L) y un nivel medio del agente oxidante conducen a una mayor remoción de los colorantes.

En los espectros de absorción UV-Vis de las reacciones que poseen mayor proporción de RAS que de NII, los picos a 262 nm y a 509 nm disminuyen, sugiriendo la pérdida de la estructura antraquinónica de RAS, mientras que alrededor de los 400 nm comienza a evidenciarse un aumento en la Abs. Esto podría ser indicio de la presencia de productos de degradación de RAS de menor peso molecular, particularmente las benzoquinonas. Esto compuestos absorben entre 400 y 500 nm de acuerdo a los grupos de sustitución debido a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ [10]. Cuando la concentración de NII fue mayor que la de RAS la Abs disminuye a lo largo de todo el espectro, siendo el espectro final análogo al del colorante NII. Esto es consistente con que el colorante azoico es recalcitrante respecto al RAS para el sistema bajo estudio.

Mediante la función deseabilidad, una herramienta estadística, se optimizaron las variables de respuesta, siendo estas maximizadas bajo las concentraciones máximas de los colorantes (50 mg/L cada uno), nivel medio para el H_2O_2 (2,75 mM) y la concentración máxima del catalizador (40,6 g/L). El óptimo se seleccionó considerando el mínimo de H_2O_2 posible dado que, no solo el agregado del mismo implica un aumento en el costo del tratamiento, sino que el excedente en el medio de reacción implica interferencias en la caracterización posterior de las soluciones. Se realizaron ensayos experimentales de validación de las variables de respuesta directas bajo los valores de los factores experimentales óptimos, obteniendo que el modelo se ajusta a los valores experimentales correctamente (variación de la Abs en pico principal: 0,542 y 0,563 fueron los valores predicho y experimental, respectivamente; variación de la Abs a 262 nm, los valores predicho y experimental fueron 0,286 y 0,297, respectivamente).

Bajo las condiciones optimizadas, se obtuvo que la disminución de la Abs en el pico principal (488 nm) en solución modelo (62,7%, Figura 1a) fue similar a la obtenida en el efluente simulado (60,5%, Figura 1b), siendo favorable el resultado al considerar la potencial aplicación del sistema en un efluente real. Las remociones de RAS y NII en soluciones individuales modelo fueron 92,5 y 63,9%, respectivamente (Figura 1c y d).

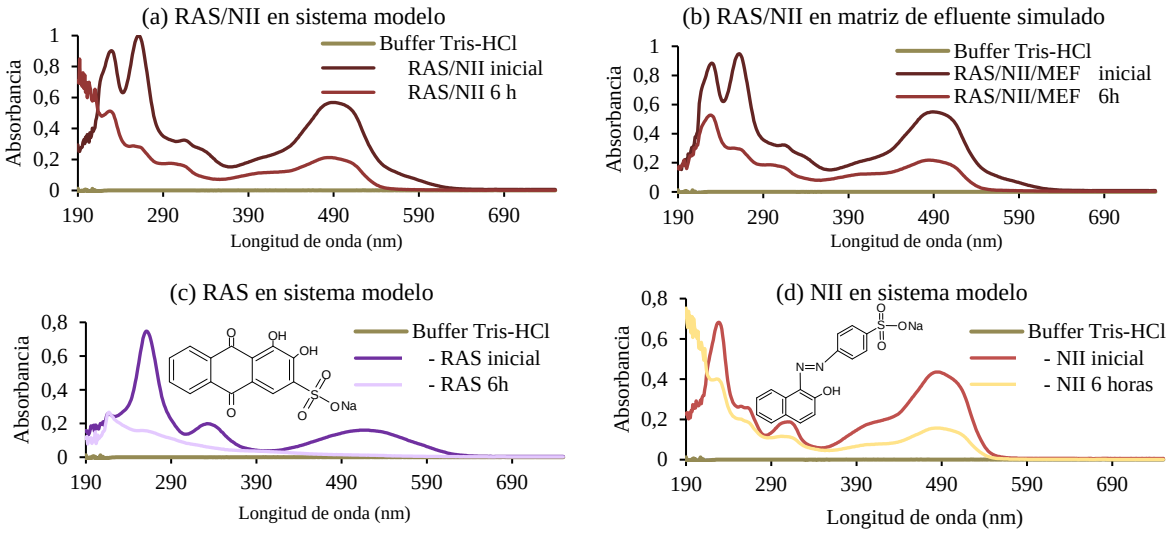


Figura 1. Espectros de absorción UV-Vis de soluciones iniciales y a 6 h de reacción de (a) RAS/NII (50 mg/L de cada uno) en sistema modelo; (b) RAS/NII (50 mg/L de cada uno) en matriz de efluente simulado; (c) RAS (50 mg/L) en sistema modelo; (d) NII (50 mg/L) en sistema modelo.

Conclusiones

Se abordó el estudio de la decoloración de RAS y NII en soluciones mezcla en una matriz de efluente simulado con el fin de que presente composición similar a un efluente real. Se encontró que la remoción de NII se maximiza ante concentraciones bajas de RAS cuando la concentración de H_2O_2 es media, lo cual se asoció a una competencia entre los sustratos orgánicos, siendo RAS más susceptible a ser degradado mediante este sistema catalítico.

Las respuestas se maximizaron bajo 50 mg/L de cada colorante, 2,75 mM de H_2O_2 y 40,6 g/L de catalizador. Bajo las condiciones estudiadas, el sistema catalítico conduce a disminuciones de Abs en el pico principal correspondientes a 62,7% en soluciones modelo y 60,5% en presencia de la matriz de efluente simulado. No se producen efectos inhibitorios de la actividad catalítica en presencia de sustancias químicas encontradas en efluentes reales.

Agradecimientos

Se agradece a CONICET y a ANPCyT por el apoyo financiero.

Referencias

[1] S. Jallouli, A. Buonerba, L. Borea, S. W. Hasan, V. Belgiorno, M. Ksibi, V. Naddeo; Sci. Total Environ. 871 (2023) 161963.
[2] A. Saravanan, V. C. Deivayanai, P. S. Kumar, G. Rangasamy, R. V. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai; Chemosphere 308 (2022) 136524.
[3] K. Piaskowski, R. Świderska-Dąbrowska, P. K. Zarzycki; J. AOAC Int. 101 (2018) 1371–1384.
[4] B. Bethi, S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase, S. P. Gumfekar; CEP:PI 109 (2016) 178–189.
[5] P. Nicolás, G. S. López Pugni, F. Horst, V. Lasalle, M. L. Ferreira; J. Environ. Health Sci. Eng. 19 (2021) 721-731.
[6] A. Córdoba, I. Magario, M. L. Ferreira; Int. Biodeter. Biodegr. 73 (2012) 60-72
[7] J. B. Rial, M. L. Ferreira; Polymer 317 (2025) 127961.
[8] J. B. Rial, M. L. Ferreira en XXIII Congreso Argentino de catálisis y XI Congreso de catálisis del Mercosur: libro de trabajo científicos, Salta, Argentina (2023) Vol. 1: 195-200.
[9] D. A. Yaseen, M. Scholz; Int. J. Environ. Sci. Technol. 16 (2019) 1193–1226.
[10] R. M. Cory, D. M. McKnight; Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 8142–8149.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Impresión 3D para la fabricación de catalizadores estructurados basados en arcilla y su aplicación en la combustión de hollín

Natalia L. Courtalón, Viviana G. Milt, Eduardo E. Miró, Ezequiel D. Banús, Juan P. Bortolozzi

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. ncourtalon@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: Impresión 3D, Robocasting, Catalizador Estructurado, Oxidación, Hollín.

Resumen

Se imprimieron monolitos de arcilla con configuración tipo *woodpile* empleando la técnica de fabricación aditiva denominada *Robocasting*. Los mismos se utilizaron como sustratos para la obtención de catalizadores estructurados. Se prepararon tres sistemas mediante impregnación con soluciones de precursores de Co y Ce (relación atómica 90:10) de distintas concentraciones (0,3; 0,6 y 0,9 M). Se analizó el desempeño catalítico en la reacción de oxidación de hollín y se caracterizó el sistema con mejor actividad mediante microscopías óptica y electrónica de barrido, espectroscopias de fluorescencia de rayos X y Raman y difracción de rayos X. Los ensayos de caracterización revelaron que el material activo está compuesto por óxidos de cobalto y cerio bajo las formas cristalinas de espinela y fluorita, respectivamente. Se observó además que la fase activa recubre toda la superficie, manteniendo estable la relación Co:Ce en la estructura. El catalizador preparado a partir de la solución de menor concentración fue el que presentó la mejor actividad catalítica. Se estudió su estabilidad catalítica mediante un proceso de envejecimiento. Se encontró que el sistema estructurado mantuvo su actividad luego de ser sometido a 900°C durante 1 min, aunque se desactivó parcialmente luego de ser sometido a 900°C por 60 min.

Abstract

Clay monoliths with woodpile configuration were printed by means of an additive manufacturing technique called Robocasting. They were used as substrates to obtain structured catalysts. Three systems were prepared by impregnation of Co and Ce (atomic ratio 90:10) precursors solutions with different concentrations (0.3; 0.6 and 0.9 M). Their catalytic performance was analyzed in the soot oxidation reaction and the system with the best activity was characterized through optical and scanning electron microscopies, X-ray fluorescence and Raman spectroscopies and X-ray diffraction. Characterization results revealed that the active material is composed of cobalt and cerium oxides under their crystalline forms spinel and fluorite, respectively. It was also observed that the active phase covered all the surface, being stable the Co:Ce ratio in the structure. The catalyst prepared from the lowest concentration solution showed the best catalytic activity. Its catalytic stability was studied by an aging process. It was found that the structured system maintained its activity after a test at 900°C during 1 min, being partially deactivated after treated at 900°C for 60 min.

Introducción

La tecnología de fabricación aditiva revolucionó la forma de pensar y producir bienes debido a su versatilidad y accesibilidad. Haciendo uso de la impresión 3D (i3D) los objetos se pueden obtener mediante la consolidación ordenada de capas ubicadas unas sobre otras, las cuales tienen una silueta específica siguiendo un diseño generado previamente mediante *software*. Esta forma de producción permite la generación de geometrías imposibles de obtener con otras tecnologías de manufactura tradicionales [1].

Existe una amplia variedad de impresoras 3D según la materia prima y la técnica de deposición/consolidación. Particularmente, las impresoras de *robocasting* extruyen materiales de elevada viscosidad a través de una boquilla montada en un cabezal móvil, que posee movimiento en dos dimensiones y es controlado mediante un programa [1].

Actualmente, la combinación de i3D y catálisis está en fase exploratoria, enfocándose principalmente en la fabricación de microrreactores y catalizadores heterogéneos estructurados para reacciones en flujo continuo [2]. En este caso, la impresión de monolitos (objetos de una sola pieza que contienen canales interconectados o no) con diferentes configuraciones se presenta como una aplicación con gran potencial para el desarrollo. Se destaca la configuración tipo *woodpile* la cual consiste en líneas paralelas en cada capa y perpendiculares entre sí en capas alternas. La misma permite obtener estructuras con canales interconectados, incrementando la tortuosidad respecto a los monolitos de canales paralelos tradicionales. A su vez, la densidad se puede modificar variando el diámetro del filamento y su espaciamiento [1].

Con el objetivo principal de implementar la impresión 3D en la obtención de catalizadores estructurados y hacer uso de sus beneficios, en este trabajo se presenta la fabricación de sistemas catalíticos a partir de arcilla y su aplicación en la oxidación de hollín. El hollín es generado, por ejemplo, en los escapes de motores de combustión interna, por lo que el estudio de su eliminación por combustión resulta importante en la reducción de contaminantes atmosféricos. Mediante una tecnología de manufactura avanzada, se buscó obtener sistemas catalíticos estructurados eficientes a partir de materias primas de bajo costo (arcilla) y de la utilización de metales no nobles como material catalítico (Co y Ce).

Experimental

Obtención de sustratos

A partir de una arcilla comercial (Dafese SRL) compuesta mayoritariamente por caolinita y cuarzo, y calcita en menor proporción [3], se imprimieron estructuras mediante la tecnología de *Robocasting* (Makerparts 2). Las estructuras se diseñaron mediante software y luego se imprimieron con geometría tipo *woodpile*. Finalmente, se trataron térmicamente a 750°C durante 2 h para lograr estabilidad estructural, de acuerdo con estudios previos [3].

Síntesis de catalizadores

Los catalizadores se obtuvieron a partir de los sustratos impresos mediante ciclos sucesivos de impregnación de una solución precursora de $Co(NO_3)_2$ y $Ce(NO_3)_3$ (proporción atómica Co:Ce 90:10) seguida de una etapa de calcinación a 600°C (2 h) hasta alcanzar la cantidad de óxidos deseada (~5 %p). Se prepararon sistemas mediante soluciones precursoras de diferentes concentraciones molares Co+Ce = 0,3; 0,6 y 0,9 M, a los cuales se los denominó M-Co90Ce10-X, donde M indica que es un Monolito y X la concentración de la solución precursora.

Evaluación Catalítica

Los catalizadores preparados se evaluaron en la reacción de oxidación de hollín en un sistema de flujo continuo con control de temperatura (rango: T_{amb}-600°C). El hollín o material particulado se adicionó a la estructura mediante deposición a partir de una suspensión de 600 ppm en hexano. El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía gaseosa de

la corriente de salida, donde se monitoreó la señal del CO_2. Para cada experiencia se obtuvieron cromatogramas cada 20°C y luego se construyeron los perfiles de TPO graficando el área del pico de CO_2 en función de la temperatura. Se determinó la temperatura de máxima velocidad de combustión (T_M), como la temperatura a la cual se observó mayor concentración de CO_2.

También se realizaron tratamientos sucesivos a 900°C, durante 1 min y luego durante 60 min, intercalados con evaluación catalítica, para simular un envejecimiento acelerado.

Caracterización

Las estructuras catalíticas preparadas se caracterizaron haciendo uso de las siguientes técnicas:

- *Microscopia Óptica:* las imágenes se obtuvieron con un microscopio estereoscópico Leica SA8P0.
- *Fluorescencia de Rayos X (FRX):* las muestras se analizaron con un espectrómetro Shimadzu EDX-720 mediante escaneo de los elementos.
- *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)* acoplado a *Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)*: se utilizó un microscopio Phenom World ProX para visualizar la morfología y la composición química de las muestras.
- *Espectroscopía Raman:* se empleó un espectrómetro Horiba Jobin Yvon LabRam HR con detector tipo CCD enfriado a -70°C.
- *Difracción de Rayos X:* los espectros se tomaron con un difractómetro PANalytical con fuente monocromática Cu Kα.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra un sistema catalítico completo, el sustrato impreso en 3D y la fase activa depositada por impregnación, demostrando que se obtuvieron exitosamente catalizadores estructurados mediante fabricación aditiva. Las estructuras finales resultaron de 16,0 mm de diámetro y 14,0 mm de alto aproximadamente, con un diámetro de filamento de 1,0 mm.

Figura 1. Catalizador estructurado obtenido por i3D (fotografía).

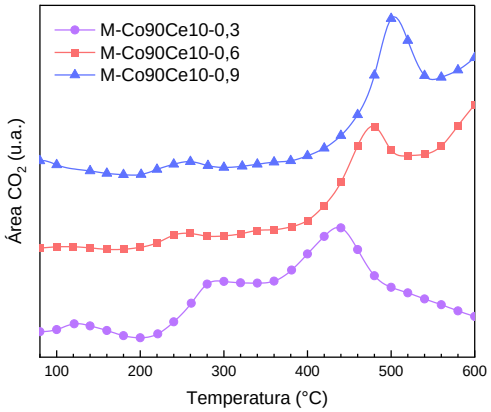


Figura 2. Perfiles de TPO de catalizadores M-Co90Ce10 a partir de diferentes concentraciones de solución precursora.

Los catalizadores estructurados obtenidos a partir de soluciones precursoras de diferentes concentraciones se evaluaron en la reacción de combustión de hollín mediante experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO). Los perfiles obtenidos (Figura 2) presentaron dos picos, uno en la zona de 250-300°C que corresponde a la oxidación del hexano remanente en la estructura luego de la impregnación del material particulado y otro en 400-500°C, que está asociado a la oxidación del hollín depositado. Los valores de T_M resultaron en 440, 481 y 500°C para las estructuras preparadas con 0,3; 0,6 y 0,9 M respectivamente (oxidación no catalítica T_M =600°C). A partir de estos resultados se aprecia que el catalizador preparado con la menor concentración de solución precursora presentó mejor desempeño catalítico. Esto

Tabla 1. Composición del catalizador M-Co90Ce10-0,3.

Técnica		Co/(Co+Ce)*	(Co+Ce)/(Si+Al)*
Nominal		0,90	-
FRX		0,82	0,105
EDS	*base*	0,92	0,484
	interior	0,71	0,092

*Relaciones atómicas.

podría deberse a un mayor control en la secuencia de deposición de la fase activa y a una mejora en la distribución de la misma cuando se utilizan soluciones menos concentradas, sugiriendo un cubrimiento con mejores propiedades catalíticas. Debido a ello, se procedió a caracterizar este sistema para lograr mayor comprensión sobre las características del mismo.

Mediante FRX se analizó la composición, determinando la relación atómica de los elementos constituyentes de la fase activa (Co/(Co+Ce)) y la carga de la misma en la estructura ((Co+Ce)/(Si+Al)) (Tabla 1), resultando la primera relativamente cercana a la nominal.

En la Figura 3 se observan imágenes del catalizador estructurado y sus cortes transversales. Se puede apreciar que la estructura impresa tuvo una correcta retención de la forma después de la impresión y el tratamiento térmico no generó grietas apreciables. Sólo se detectó adelgazamiento y deformación en las capas inferiores, lo cual se puede atribuir al peso propio del monolito. Se observa también un recubrimiento total de la superficie del sustrato con material catalítico. Los cortes transversales revelaron que este material activo ingresó al interior de forma heterogénea, mostrando filamentos con la presencia de óxidos hasta su núcleo (Figura 3.a) y otros con una capa de óxidos sólo en la región más externa (Figura 3.b). Esta diferencia en la distribución podría vincularse a la deformación sufrida por los filamentos en la zona inferior del monolito debido al peso de la estructura. El mismo contribuye a compactar el material y por lo tanto a disminuir su porosidad, dificultando el ingreso de la solución precursora hacia el interior, generando, de esta manera, filamentos que presentan una capa de fase activa en su región más externa.

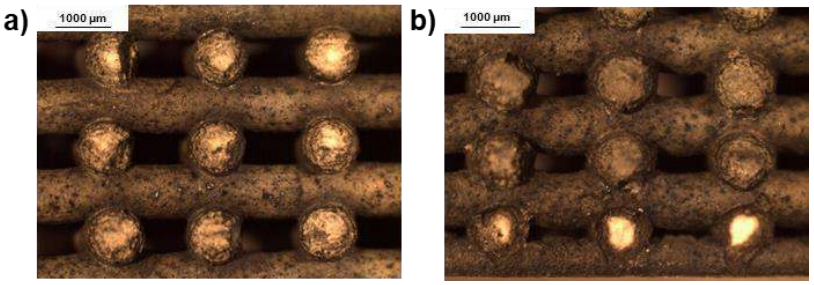


Figura 3. Imágenes (microscopio óptico): **a)** región interior de un corte transversal de catalizador y **b)** región inferior de la estructura (base).

La superficie del catalizador estructurado se analizó mediante microscopía SEM (Figura 4). Las imágenes muestran una matriz de agregados de partículas con geometrías planas y bordes irregulares, sobre la cual se encuentran partículas con formas tipo esféricas.

Mediante SEM-EDS se determinaron las concentraciones de los elementos presentes en diferentes sectores del catalizador. En la Figura 5 se observan los mapeos elementales de la superficie de uno de los filamentos internos del monolito, correspondientes a los elementos constituyentes mayoritarios del soporte (Si, Al) y a la fase activa (Co, Ce). A partir de ello, se puede observar que tanto el Si como el Al se encuentran presentes en toda la superficie, encontrándose el primero más concentrado en determinados puntos, mientras que la concentración del segundo es más uniforme. Esto podría relacionarse con la composición original de la arcilla, que cuenta con una fase silícea segregada. Por su parte, Co y Ce se encuentran cubriendo toda la superficie de forma más heterogénea, observándose que están más concentrados en los sectores

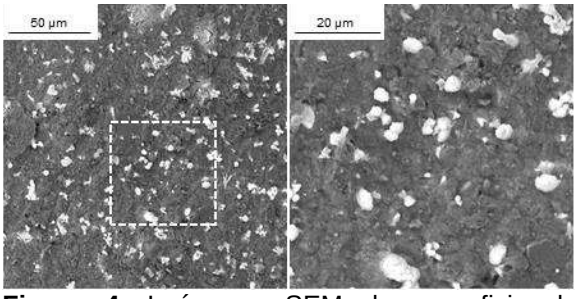


Figura 4. Imágenes SEM de superficie de filamento interno.

correspondientes a las partículas esféricas. Esto también se comprobó a través de medidas puntuales, donde se verificó que la relación atómica (Co+Ce)/(Si+Al) fue mayor sobre las partículas más claras, tanto en las regiones de la base como en la superficie interna de la estructura. De esta manera, las partículas más claras se asocian con una mayor concentración de fase activa.

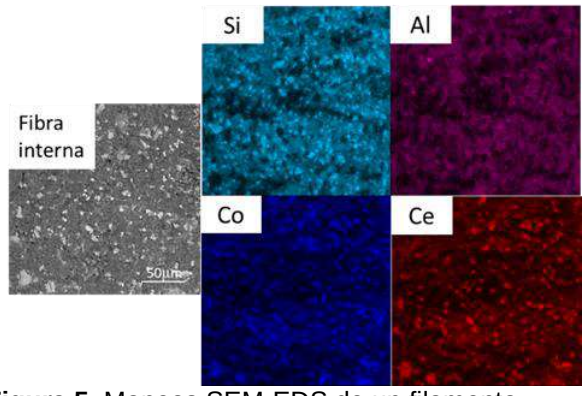


Figura 5. Mapeos SEM-EDS de un filamento.

Por otro lado, en concordancia con lo observado en la Figura 3, se evidenció que la base del monolito se encuentra cubierta con cierta acumulación de fase activa. A partir de los resultados se calculó la relación atómica Co/(Co+Ce), la cual varió según la región o punto analizado por EDS, oscilando desde un valor promedio de 0,71 en la superficie de un filamento interno hasta 0,92 en la superficie de un sector de la base (Tabla 1).

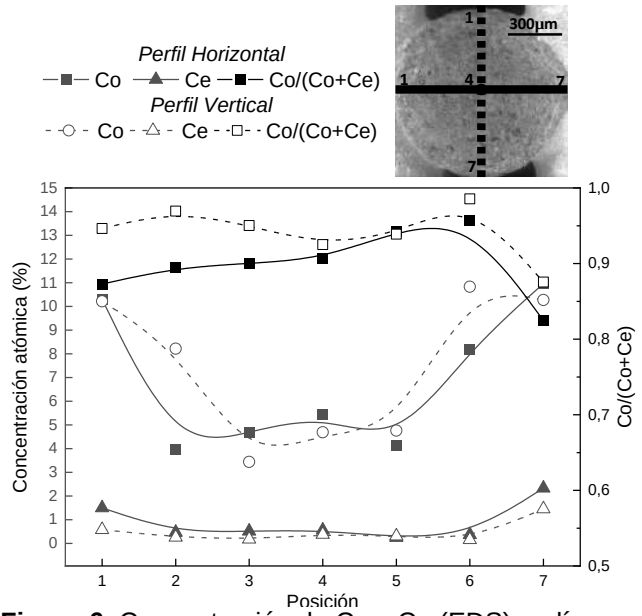


Figura 6. Concentración de Co y Ce (EDS) en líneas transversales de un filamento.

En la Figura 6 se presenta el corte transversal de un filamento del catalizador. A partir de mediciones de EDS puntuales (puntos 1-7) localizadas a lo largo de las líneas verticales y horizontales, se determinó el perfil de concentraciones de los elementos activos. Se evidenció una mayor concentración de elementos en la superficie del filamento, disminuyendo hacia el interior de la fibra. La relación Co/(Co+Ce) se mantuvo relativamente constante en todos los puntos analizados, oscilando alrededor de 0,90 (valor nominal), siendo esto un indicador de que no existe una adsorción preferencial de un elemento por sobre el otro en el sustrato.

Comparando los resultados de los distintos análisis y considerando el alcance de cada una de las técnicas, se comprobó que los mismos son coherentes entre sí. Las concentraciones obtenidas por FRX corresponden a una concentración volumétrica y, por lo tanto, promedio del catalizador, mientras que mediante SEM-EDS se comprobó que la fase activa se encuentra distribuida de forma heterogénea sobre la superficie, variando su concentración con la zona de la estructura.

Con el objeto de estudiar las fases cristalinas del material activo se realizaron mediciones de DRX al catalizador en la región superior e inferior (Figura 7.a). Los difractogramas mostraron las señales características del cuarzo (JCPDS N° 046-1045) proveniente de la arcilla. Los perfiles del catalizador presentaron una señal a $2\theta = 36.8°$ coincidente con el pico principal del Co_3O_4 (JCPDS N° 042-1467). No se identificaron señales correspondientes a especies que involucren Ce. Al comparar los difractogramas de la región superior e inferior del monolito, se encontró que éstos no presentan diferencias en cuanto a posiciones o intensidades de los picos, indicando uniformidad en cuanto a las especies cristalinas presentes a lo largo de toda la estructura.

Se realizaron también medidas de espectroscopia Raman (Figura 7.b). La bibliografía reporta que el Co_3O_4 presenta cinco bandas a 197, 485, 527, 622 y 690 cm^{-1}, correspondientes a los modos de vibración F_{2g}, E_g, F_{2g}, F_{2g} y A_{1g} respectivamente [4]. Por su parte, el CeO_2 en

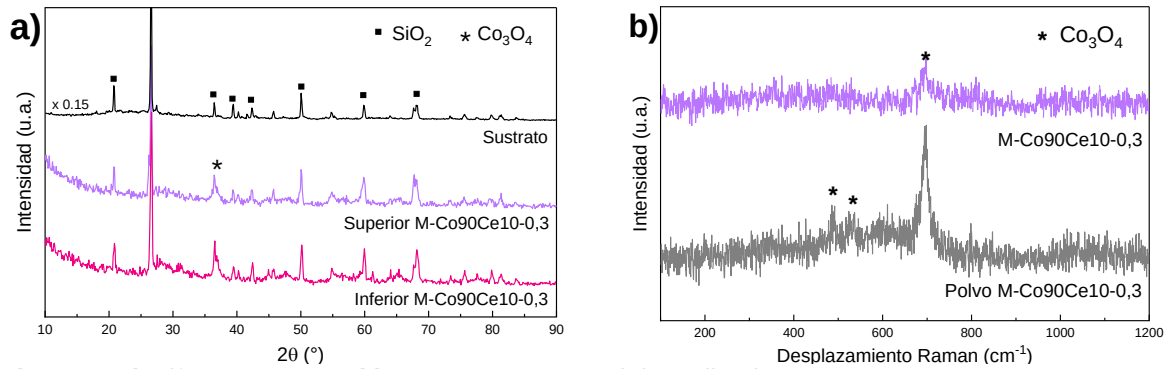


Figura 7. a) Difractogramas y **b)** Espectros Raman del catalizador M-Co90Ce10-0,3.

fase fluorita presenta una banda en 467 cm^{-1} asignada al modo de vibración F_{2g} [4]. El espectro obtenido para la estructura catalítica solo presentó una banda de absorción a 697 cm^{-1}. Luego de moler la estructura y realizar mediciones al material en polvo se identificaron dos bandas adicionales a 486 y 530 cm^{-1} asociadas con los modos de vibración del Co_3O_4. En un espectro adicional también se identificó (no se muestra), una señal coincidente con la de CeO_2 a 467 cm^{-1}. Esto corrobora el grado de heterogeneidad, tanto en la concentración como en la distribución de los elementos activos, directamente relacionado con la geometría (monolito, polvo).

Finalmente, en la Figura 8 se presentan los perfiles de TPO correspondientes al envejecimiento del catalizador. Los resultados mostraron que la actividad catalítica se mantuvo luego de ser sometido a 900°C durante 1 min mientras que se afecta negativamente si la exposición es de mayor tiempo (60 min), incrementándose el valor de T_M en 40°C.

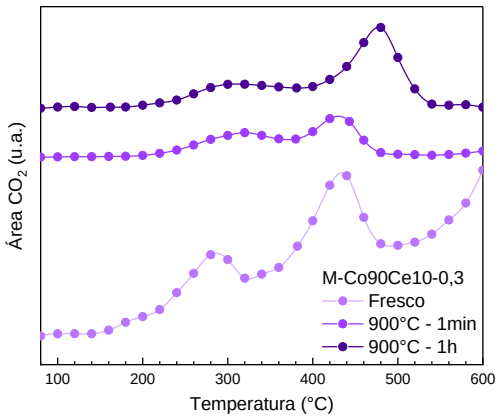


Figura 8. Ensayo de envejecimiento (TPO).

Conclusiones

La tecnología de impresión 3D mediante la técnica de *Robocasting* demostró ser apropiada para la obtención de sustratos basados en arcilla, generando geometrías con dimensiones y estructuras finales adecuadas para dicha aplicación.

Por su parte, los sistemas catalíticos formulados resultaron activos en la reacción de oxidación de hollín, evidenciándose que la concentración de la solución precursora impacta en el desempeño catalítico del sistema. El catalizador preparado a partir de la solución con menor concentración presentó mejor actividad catalítica. Los resultados sugieren que esto es debido a un cubrimiento más adecuado del sustrato con material activo. Además, esta formulación mostró estabilidad al ser sometida a elevadas temperaturas por cortos períodos de tiempo, demostrando que no perdería su actividad ante situaciones de tipo *run-away* que eventualmente podrían ocurrir en su aplicación comercial.

Este trabajo constituye un ejemplo de combinación exitosa entre una técnica de fabricación avanzada y una aplicación en catálisis heterogénea, mostrando un gran potencial para el desarrollo de un sistema eficiente.

Referencias

[1] J. Bonilla-Cruz, M.A. Ávila-López, F.E.L. Rodríguez, A. Aguilar-Elguezabal, T.E. Lara-Ceniceros, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 6033–6039.
[2] O.H. Laguna, P.F. Lietor, F.J.I. Godino, F.A. Corpas-Iglesias, Mater. Des. 208 (2021) 109927.
[3] N.L. Courtalón, V.G. Milt, M.L. Dieuzeide, E.E. Miró, E.D. Banús, J.P. Bortolozzi, Catalysts 14 (2024).
[4] M.L. Godoy, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103290.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Proceso FCC: Zeolitas HY micro-mesoporosas para la maximización de LCO.

Eugenia Maestre*, Richard Pujro, Juan R. García, Marisa Falco, Ulises Sedran.
*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) UNL-CONICET, Colectora Ruta Nac. Nº 168 Km 0, Santa Fe, Argentina, C.P. 3000. *E-mail: emaestre@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: FCC, zeolita HY, mesoporosidad, LCO.

Resumen

Se prepararon catalizadores de FCC con zeolitas HY micro-mesoporosas obtenidas por la técnica de despolimerización-recristalización (D-R). La caracterización de las zeolitas se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX), isotermas de adsorción de N_2 a -196°C, microscopia electrónica de transmisión (TEM) y determinación de acidez por adsorción/desorción de piridina (TPD). Las pruebas de actividad catalítica se realizaron bajo condiciones típicas del proceso comercial de FCC. Los ensayos se realizaron en un reactor de lecho fluidizado (Simulador Riser CREC), con tiempos de reacción de 6 y 12 s, con temperatura de 500 °C y empleando 1,3,5-triisopropilbenceno (1,3,5-TIPB) como reactivo modelo. Con fines comparativos, se realizaron pruebas con un catalizador de referencia. Los catalizadores con zeolitas micro-mesoporosas presentaron diferencias en actividad y selectividad que pueden asociarse a cambios en las propiedades de la zeolita Y de partida al aplicar distintas condiciones de D-R, por ejemplo, la relación acidez/SBET. Las zeolitas modificadas con relación HY/glicerol=0.1 en la etapa de despolimerización presentaron mayor selectividad hacia LCO, respecto al catalizador de referencia.

Abstract

FCC catalysts were prepared with micro-mesoporous HY zeolites obtained by the depolymerization-recrystallization (D-R) technique. Zeolites characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption isotherms at -196 °C, transmission electron microscopy (TEM), and acidity determination by pyridine adsorption/desorption (TPD). Catalytic activity tests were performed under typical conditions for commercial FCC processes. The tests were conduct in a fluidized bed reactor (CREC Riser Simulator), with reaction times of 6 and 12 s, a temperature of 500 °C, and employing 1,3,5-triisopropylbenzene (1,3,5-TIPB) as a model reagent. For comparative purposes, tests were performed with a reference catalyst. The catalysts with micro-mesoporous zeolites exhibited differences in activity and selectivity that can be associated with changes in the properties of zeolite Y when applying different D-R conditions, for example, acidity/S_{BET} ratio. The modified zeolites with a HY/glycerol=0.1 ratio in the depolymerization stage presented greater selectivity towards LCO, compared to the reference catalyst.

Introducción

El craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) es un proceso donde hidrocarburos de alto peso molecular son convertidos a hidrocarburos de menor peso molecular, de mayor valor y con alta proporción de olefinas [1]. Los hidrocarburos obtenidos suelen agruparse en cortes, como: Gas seco (C_1-C_2), gas licuado de petróleo: LPG (C_3-C_4), Gasolina (C_5-C_{12}), aceite ligero de ciclo: LCO (C_{12}-C_{20}), aceite pesado de ciclo: HCO (>C_{20}) [2]. Además, se obtiene como producto coque, el cual queda depositado en el catalizador.

Dado que la calidad del diesel depende del contenido de parafinas, el problema del LCO como contribuyente al pool de diesel es su elevada proporción de aromáticos. Aunque existen opciones para mejorar la producción y calidad del LCO, una alternativa interesante es la generación de nuevos catalizadores, que produzcan más LCO y con menos aromáticos. Los catalizadores utilizados en el proceso son sólidos compuestos, cuyo principal componente es la zeolita Y soportada sobre una matriz (activa o inactiva), un ligante y pueden contener aditivos [3].

Se han desarrollado distintas estrategias de modificación de zeolitas [4] dentro de las cuales se encuentra la técnica de despolimerización-recristalización (D-R) [5], que permite generar mesoporosidad intracristalina utilizando un agente direccionante en el proceso de recristalización [6]. Además, las zeolitas modificadas por D-R han mostrado una buena recuperación de cristalinidad y atenuación de acidez [5,6]. Dado que la zeolita Y es un material microporoso, la introducción de mesoporosidad junto con los cambios en acidez y cristalinidad podrían atenuar las reacciones de ciclización seguidas de transferencia de hidrógeno, conducentes a aromáticos [7,8] favoreciendo así la producción de LCO.

Los objetivos del presente trabajo consisten en obtener y analizar zeolitas HY modificadas por la técnica de despolimerización-recristalización y posterior estabilización para ser utilizadas en catalizadores y realizar una evaluación catalítica de los mismos con 1,3,5-triisopropilbenceno (1,3,5-TIPB), compuesto empleado ampliamente como reactivo modelo debido a que su principal vía de reacción sobre catalizadores ácidos es conocida y relativamente sencilla [9,10].

Experimental

La secuencia experimental descrita en la Figura 1, resume los pasos de la incorporación de mesoporosidad a las zeolitas con su respectiva estabilización para la formulación de catalizadores y posterior evaluación catalítica.

Figura 1. Secuencia experimental.

Modificación y estabilización:

Se modificó una zeolita HY (Si/Al=3,5) por la técnica de despolimerización-recristalización (D-R) [5,6]. En la etapa de despolimerización, se disolvió la zeolita en glicerol anhidro (P.A, Cicarelli) a 200°C durante 4 hs con agitación constante dando como resultado un gel. En esta etapa se emplearon dos relaciones HY/glicerol (g/g) = 0.07 y 0.1. Posteriormente, en la etapa de recristalización, el gel fue puesto en contacto con una solución que contiene el agente direccionante de poros (CTAB: Bromuro de tetradeciltrimetilamino). Esta mezcla se llevó a pH=10 con el agregado de NH_4OH (28%p/p, Anedra) manteniendo una relación HY/H_2O(g/g) = 0.1. Seguidamente la mezcla se sometió a

un tratamiento hidrotermal a 120°C durante 15 hs. El material resultante se filtró y lavó con H_2O desionizada, se secó en estufa a 120°C por 2 hs y por último, se calcinó a 550°C por 5 hs. En esta segunda etapa, se emplearon dos concentraciones de CTAB: 5 %p/p y 10 %p/p. Las zeolitas resultantes se denominaron DRn, donde n es un número que hace referencia a las condiciones de modificación: 1) relación HY/glicerol 0.07 y CTAB 5 %p/p. 2) relación HY/glicerol 0.1 y CTAB 5 %p/p. 3) relación HY/glicerol 0.1 y CTAB 10 %p/p. Las zeolitas D-R se estabilizaron por steaming, un tratamiento con vapor de H_2O a 788 ºC durante 5 hs. Para identificar las zeolitas estabilizadas se denominaron con el sufijo s: DR1s, DR2s y DR3s respectivamente.

La caracterización de las zeolitas, incluida la zeolita HY de partida, se realizó empleando difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (TEM), fisisorción de N_2 y la acidez total por desorción a temperatura programa de piridina (TPD-Py).

Preparación de catalizadores:

Para la preparación de los catalizadores se utilizó como matriz inerte SiO_2 mesoporosa (grado cromatográfico, Merck) de tamaño de partícula 75-106 µm, la cual se mezcló íntimamente con las zeolitas modificadas en un crisol por 30 minutos. Posteriormente se agregó SiO_2 coloidal (Ludox AS-40 Aldrich) como ligante, y H_2O desionizada hasta formar una pasta homogénea. Luego se secó a 105 ºC por 16 hs, se pulverizó y se tamizó para obtener la fracción correspondiente al rango de 75-106 µm. La relación másica de los componentes en el catalizador fue 30% zeolita, 20% SiO_2 coloidal y 50% SiO_2 mesoporosa. Por último, las muestras fueron calcinadas a 550 ºC por 4 hs obteniéndose los catalizadores denominados: Cat-DR1s, Cat-DR2s y Cat-DR3s.

Evaluaciones catalíticas:

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de laboratorio Simulador Riser CREC (Figura 1) [11]. Se utilizó 1,3,5-TIPB (≥99%, Aldrich) en una relación catalizador/reactivo (g/g) de 4,2 y una masa de catalizador de 0,4 g. La temperatura de trabajo fue de 500 ºC y los tiempos de contacto fueron 6 y 12 segundos. Para comparar con la performance de los catalizadores formulados, se realizaron ensayos con un catalizador de referencia (E-Cat), proveniente de la unidad FCC en operación de una planta refinadora Nacional. El análisis de los productos de reacción se realizó por cromatografía gaseosa (CG) en línea (columna capilar no polar 30m de longitud, 0,25 µm de espesor y 250 µm de diámetro, fase estacionaria dimetilpolisiloxano). El contenido de coque fue determinado por oxidación a temperatura programada (TPO), y cuantificado en detector FID con transformación previa de los óxidos de carbono generados a metano.

Resultados y discusión

Los difractogramas expuestos en la Figura 2, muestran una leve disminución en las señales de las zeolitas D-R (DR1, DR2 y DR3), respecto a la zeolita HY. Esta disminución es confirmada cuantitativamente por la disminución del % de cristalinidad (Tabla 1). Los difractogramas de las zeolitas estabilizadas (DR1s, DR2s y DR3s), presentan señales de mucha menor intensidad, pero conservaron las señales características de la zeolita HY, por lo que presentaron una mayor pérdida de cristalinidad (Tabla 1).

Las zeolitas DR1, DR2 y DR3 mantuvieron un TCU y relación Si/Al comparables a la zeolita HY (Tabla 1). Luego, en la estabilización las zeolitas son sometidas a condiciones agresivas, generando perdida de átomos de Aluminio. Esta situación influye en la disminución del tamaño de celda unidad (TCU) y el aumento de la relación Si/Al en las zeolitas DR1s, DR2s y DR3s (Tabla 1). Los perfiles de TPD expuestos en la Figura 3, muestran la perdida de acidez en las zeolitas modificadas y mayor aun en las zeolitas estabilizadas, producto de la salida de átomos de Al en el proceso de estabilización.

La isoterma de zeolita HY (Figura 4) es característica de materiales microporosos, mientras que las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las zeolitas D-R y las

estabilizadas presentan un loop de histéresis que indica la presencia de mesoporosidad en los materiales [12]. En las zeolitas D-R este loop es menos marcado que en las zeolitas estabilizadas. A partir de las isotermas se obtuvieron las propiedades texturales (Tabla 1), se observó que en las zeolitas D-R la relación S_{meso}/S_{BET} aumenta aproximadamente un 70% respecto a la relación de zeolita HY, y con la estabilización las zeolitas DR1s, DR2s y DR3s presentan una mayor mejora de la relación S_{meso}/S_{BET}, aproximadamente del 170% respecto a la relación de zeolita HY.

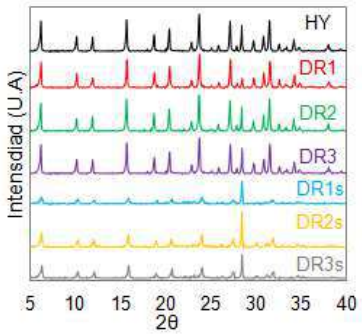


Figura 2. Espectros de difracción de rayos X.

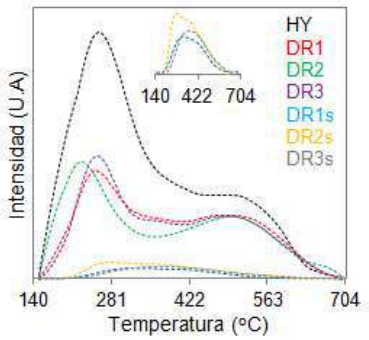


Figura 3. Perfiles de acidez total (TPD-Py).

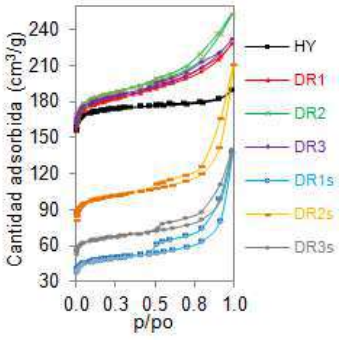


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de N_2.

Tabla 1. Propiedades cristalinas, ácidas y texturales.

Muestra	TCU[a]	Si/Al (Å)[b]	Cristalini-dad(%)[c]	$Acidez_{total}$ (µmol/g)[d]	S_{BET} (m^2/g)[e]	V_{Tot} (cm^3/g)[e]	V_{micro} (cm^3/g)[f]	S_{meso} (m^2/g)[f]	$Acidez/S_{BET}$ (µmol/m^2)
HY	24.55	3.58	100	1103	612	0.29	0.25	49	1.80
DR1	24.61	3.57	78	796	633	0.35	0.24	87	1.26
DR2	24.56	3.50	75	750	652	0.39	0.25	90	1.15
DR3	24.56	3.50	74	743	640	0.36	0.25	81	1.16
DR1s	24.36	9.32	18	158	172	0.21	0.06	44	0.92
DR2s	24.34	10.22	26	266	355	0.33	0.13	60	0.75
DR3s	24.34	9.76	19	166	234	0.22	0.08	48	0.71

[a]Calculada según ASTM D3942-91. [b]Calculada por correlación Breck-Flanigen [13]. [c]Calculado según ASTM D390603. [d]Expresada en µmol de piridina/g de catalizador. [e]Obtenido por método BET. [f]Calculado de la curva t-plot.

La generación de mesoporosidad en las zeolitas fue seguida por imágenes TEM, a modo de ejemplo en la Figura 5 se muestran las imágenes TEM de cada etapa realizada para la obtención de la zeolita DR3s, el análisis que se describirá a continuación se realizó también en las demás zeolitas. En las imágenes se observó la morfología en distintos estadios y tanto sobre las zeolitas D-R como las zeolitas estabilizadas se pudo identificar la micro-mesoporosidad. Para estas imágenes se realizaron los espectros de potencia (FFT, Fast Fourier Transform) que permitieron determinar las distancias interplanares y confirmar la presencia de material cristalino en todas las etapas. Además, se observó que en cada una de las etapas se genera material amorfo en la superficie.

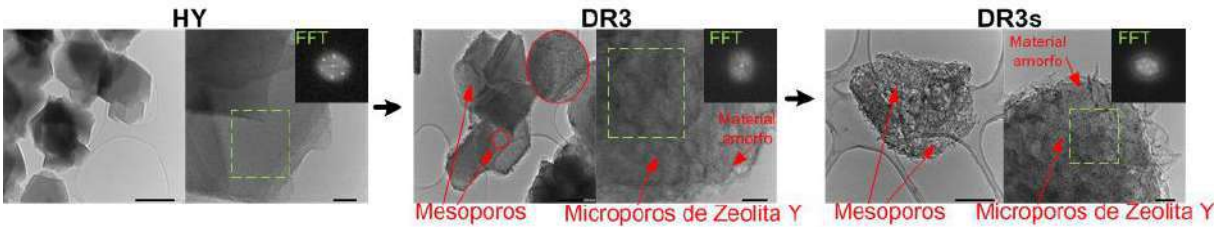


Figura 5. Imágenes TEM de zeolitas: HY, DR3 y DR3s.

En la Tabla 2 se presentan las conversiones obtenidas para la prueba catalítica realizada con 1,3,5-TIPB. A los 6 segundos de contacto se observó que los catalizadores Cat-DR1s y Cat-DR2s presentan menor conversión. Mientras que el Cat-DR3s mantiene la conversión

de E-Cat. En contraste, a los 12 segundos el Cat-DR1s presentó la conversión más baja, mientras que el Cat-DR2s como el Cat-DR3s presentan conversiones comparables o levemente mayores al E-Cat, respectivamente.

Tabla 2. Conversiones obtenidas para la reacción con 1,3,5-TIPB.

Catalizador	E-Cat		Cat-DR1s		Cat-DR2s		Cat-DR3s	
Tiempo (s)	6	12	6	12	6	12	6	12
Conversión	19.74	25.36	15.26	18.74	16.50	25.11	19.86	25.87

En la Figura 6A se ilustran los principales productos de conversión de 1,3,5-TIPB y en la Figura 6B las selectividades a dichos productos.

Ya a los 6 segundos, los catalizadores con zeolita modificada presentaron cambios importantes en la selectividad respecto del catalizador E-Cat.

A los 12 segundos, persiste una mayor selectividad al isómero C_{15} por parte de los catalizadores Cat-DR1s, Cat-DR2s y Cat-DR3s frente a E-Cat. En cuanto a los compuestos DIPBz, Cat-DR1s presentó baja selectividad, mientras que Cat-DR2s y Cat-DR3s presentaron S_{DIPBz} comparable a la de E-Cat. Para los productos de craqueo consecutivos IPBz, Bz y $C_3^=$, todos los catalizadores con zeolita modificada presentaron menor selectividad que E-Cat.

Estos resultados sugieren que la incorporación de mesoporosidad y la atenuación de la acidez en las zeolitas modificadas favorecen la formación de productos más voluminosos por medio de reacciones como la ciclización de alquilbencenos e isomerizaciones, y reducen las reacciones de craqueo consecutivos principalmente sobre Cat-DR2s y Cat-DR3s.

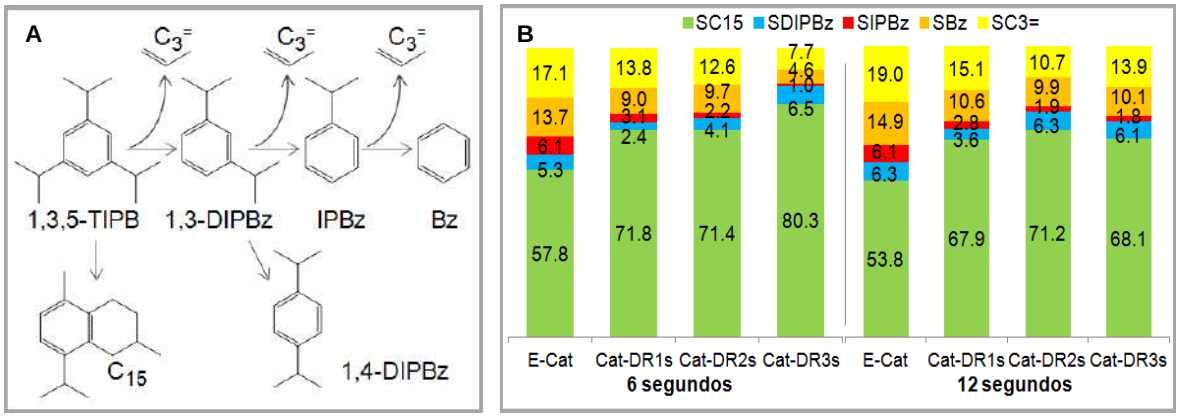


Figura 6. **A)** Principales productos de conversión de 1,3,5-TIPB (1,3,5-triisopropilbenceno) sobre catalizadores ácidos [10]: C_{15} (8-isopropil-2,5-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno), 1,3-DIPBz (1,3-diisopropilbenceno), 1,4-DIPBz (1,4-diisopropilbenceno), IPBz (isopropilbenceno), Bz (benceno) y $C_3^=$ (propileno). **B)** Selectividades a productos, donde $S_{DIPBz}=S_{1,3\text{-}DIPBz}+S_{1,4\text{-}DIPBz}$.

Tomando en cuenta todos los productos obtenidos en las experiencias con 1,3,5-TIPB, se puede sugerir una distribución por cortes (Figura 7).

A los 6 segundos de contacto, la producción en el rango del corte LCO sobre Cat-DR1s y Cat-DR2s resultó comparable al E-Cat. Mientras, que Cat-DR3s presentó la mayor producción.

A los 12 segundos, la producción del corte LCO sobre Cat-DR1s se mantuvo bajo, mientras que sobre los Cat-DR2s y Cat-DR3s aumentó un 24% respecto al valor de E-Cat. Los catalizadores con zeolita modificada presentaron una menor producción de los cortes LPG y gasolina que E-Cat. Por último, las producciones de gas seco y coque de los catalizadores con zeolita modificada resultaron comparables a las de E-Cat.

Los resultados catalíticos sugieren que la relación HY/glicerol tiene un papel importante en la modificación, dado que las zeolitas modificadas DR2s y DR3s presentan menor acidez/S_{BET} que DR1s. En consecuencia, el catalizador Cat-DR1s presentó menor

selectividad a los compuestos DIPBz en comparación a Cat-DR2s y Cat-DR3s. Por otro lado, la influencia de la concentración del agente direccionante (CTAB) parece evidenciarse a los 6 segundos, donde Cat-DR3s ya presenta mayor S_{C15} y S_{DIPBz} y mayor producción LCO en comparación a Cat-DR1s y Cat-DR2s.

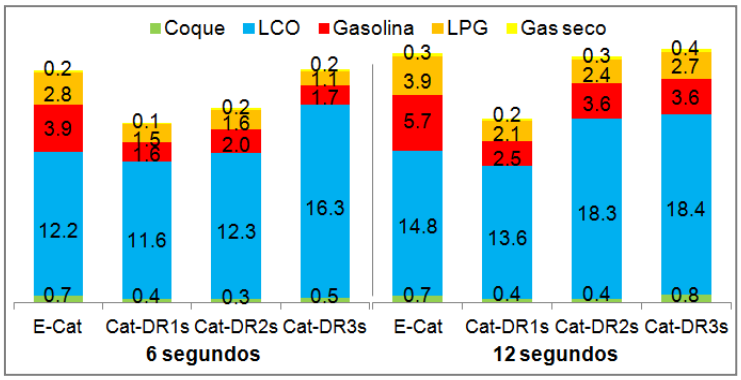


Figura 7. Distribución por cortes.

Conclusiones

Utilizando la técnica de despolimerización-recristalización (D-R) sobre la zeolita HY fue posible obtener zeolitas micro-mesoporosas y de acidez atenuada.

La evaluación catalítica permitió inferir que todos los catalizadores con zeolitas modificadas presentaron cambios beneficiosos en la selectividad a compuestos intermedios con respecto al catalizador de referencia (E-Cat).

Estos cambios se atribuyen principalmente a la presencia de mesoporosidad y a la atenuación de la acidez en las zeolitas modificadas, debido a que se favoreció la formación de productos más voluminosos a través de reacciones de isomerización y ciclización, y al mismo tiempo se observó la disminución de productos de craqueo.

Cat-DR2s y Cat-DR3s mantuvieron conversiones similares a E-Cat y selectividades mejoradas a la formación de compuestos intermedios en el rango de LCO. Por lo tanto, las zeolitas DR2s y DR3s muestran potencial aplicación como componente activo de catalizadores de FCC.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET (PIP 2021-3146 y PIBAA 2022-579), Agencia I+D+i (PICT 2020-2074 y PICT 2019-3391), ASaCTeI (PEICID 2023-185) y UNL (CAID 2024-154).

Referencias

[1] J. M. Moreira Ferreira, E. Falabella Sousa-Aguiar, D. A Gomes Aranda; Catalysts 13 (2023) 784.
[2] R. Palos, E. Rodríguez, A. Gutiérrez, J. Bilbao, J. M. Arandes; Fuel 316 (2022) 123341.
[3] R. Sadeghbeigi en Fluid Catalytic Cracking Handbook (fourth edition), Butterworth-Heineman (Ed.). Oxford, Reino Unido (2020) Vol. 1: 83-110.
[4]K. Zhang, M. L. Ostraat; Catalysis Today 264 (2016) 3-15.
[5] P. Pérez-Romo, H. Armendáriz-Herrera, J.S. Valente, M.L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, J.J. Fripiat; Microporous Mesoporous Mater. 132 (2010) 363-374.
[6] M.L. Guzman-Castillo, H. Armendáriz-Herrera, P. Pérez-Romo, F. Hernandez-Beltrán, S. Ibarra, J.S. Valente, J.J. Fripiat; Microporous Mesoporous Mater. 143 (2011) 375-382.
[7] R. Pujro, M. Falco, U. Sedran; J. Chem. Technol. Biotechnol. 91 (2016) 336-345.
[8] R. Pujro, M. Falco, U. Sedran; Applied Catalysis A: General 489 (2015) 123-130.
[9] W. Cui, D. Zhu, J. Tan, N. Chen, D. Fan, J. Wang, J. Han, L. Wang, P.Tian, Z. Liu. C; J. of Catalysis 43 (2022) 1945-1954.
[10] N. T. Ramírez-Marquez, D. J. Pérez-Martínez, C.A. Trujillo; Microporous Mesoporous Mater. 360 (2023) 112700.
[11] H.I. de Lasa; US5102628 Riser simulator. (1992).
[12] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K.S. W. Sing; Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051-1069.
[13] V. Jorik; Zeolites. 13 (1993) 187-191.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos para la síntesis de plastificantes biorrenovables

Yanina M. Acuña[1*]; María S. Legnoverde[2]; Cristina L. Padró[3], Nora B. Okulik[1]
[1]INIPTA, UNCAUS-CONICET, Comandante Fernández 755 (3700), Presidencia Roque Sáenz Peña, Argentina.
[2]CINDECA, UNLP-CONICET-CIC, Calle 47 Nº 257 (B1900AJK), La Plata, Argentina.
[3]INCAPE, UNL-CONICET, RN 168 km 0, Paraje "El Pozo" (3000), Santa Fe, Argentina.
**yaninaac@uncaus.edu.ar*

Palabras Claves: SBA-15, sílice mesoporosa, esterificación, ácido succínico, bioplastificante.

Resumen

El presente trabajo aborda la síntesis de SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos mediante co-condensación. Se estudió la influencia de la carga de funcionalizante sobre las propiedades texturales y los desempeños catalíticos en la esterificación de ácido succínico para la obtención de dibutilsuccinato, un plastificante totalmente renovable. La estructura ordenada fue confirmada por difracción de rayos X a bajo ángulo, mientras que la presencia de los grupos SO_3H se verificó mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva. Los catalizadores funcionalizados presentaron una disminución en superficie específica, tamaño y volumen de poros, pero un aumento en la cantidad y fuerza de los sitios ácidos en comparación con SBA-15. El catalizador con mayor carga de funcionalizante mostró el mejor desempeño catalítico, evidenciando que tanto la densidad de grupos sulfónicos como la acidez influyen directamente en la conversión del ácido succínico y en la selectividad hacia el dibutilsuccinato. Además, este catalizador mantuvo una buena estabilidad en ciclos consecutivos de reacción.

Abstract

This work addresses the synthesis of SBA-15 functionalized with sulfonic groups by co-condensation. The influence of the functionalizing loading on the textural properties and catalytic performances in the esterification of succinic acid to obtain dibutylsuccinate, a fully renewable plasticizer, was studied. The ordered structure was confirmed by low-angle X-ray diffraction, while the presence of SO_3H groups was verified by energy-dispersive X-ray fluorescence. The functionalized catalysts showed a decrease in specific surface area, pore size and volume, but an increase in the number and strength of acid sites compared to SBA-15. The catalyst with the highest functionalizing loading showed the best catalytic performance, evidencing that both the sulfonic acid density and acidity directly influence the conversion of succinic acid and the selectivity towards dibutylsuccinate. Furthermore, this catalyst maintained good stability in consecutive reaction cycles.

Introducción

Las moléculas *plataforma* derivadas de la biomasa son bloques de construcción potencialmente útiles para la síntesis química. El ácido succínico pertenece a la familia de bloques de construcción C4 [1] y se puede esterificar con alcoholes alquílicos monohídricos de cadena corta (C1-C4), que también pueden obtenerse de la biomasa por vía enzimática [2], dando lugar a ésteres totalmente renovables que encuentran aplicación como plastificantes.

El proceso de esterificación requiere el uso de catalizadores ácidos para facilitar la formación de ésteres. Los catalizadores ácidos líquidos son actualmente los más empleados en la industria por su elevada actividad; sin embargo, su recuperación y reutilización son limitadas, lo que genera un problema de manejo de residuos, y, al ser muy ácidos, son corrosivos [3]. En contraste, los catalizadores ácidos sólidos ofrecen ventajas tales como facilidad de recuperación, reutilización y posibilidad de minimizar la generación de residuos.

Las sílices mesoporosas ordenadas, como Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) desarrollada por Zhao et al., poseen características tales como altas áreas superficiales, mesoporos de tamaño uniforme, altos volúmenes de poro, estabilidad térmica y química, además de no ser tóxicas ni corrosivas [4]. Estas propiedades convierten a estas sílices mesoporosas en soportes ideales para diseñar catalizadores sólidos capaces de promover diversas reacciones de manera eficiente y sostenible mediante la funcionalización con grupos orgánicos [5,6,7].

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el desempeño de sílices mesoporosas ordenadas SBA-15 funcionalizadas con grupos sulfónicos mediante el método de co-condensación, explorando su aplicación en la síntesis de dibutilsuccinato, un plastificante biorrenovable, a partir de ácido succínico (AS) y butanol (BtOH).

Experimental

Síntesis de catalizadores

Se prepararon sílices mesoporosas que contienen grupos propilsulfónicos por co-condensación, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS), en medio ácido y en presencia de Pluronic© 123 (P123) como agente director de estructura. Primeramente, se disolvió P123 en H_2O a temperatura ambiente. La solución se calentó a 35 °C en un recipiente de polipropileno y se agregaron por goteo HCl 1,9 N, TEOS y, por último, MPTS. La mezcla se mantuvo a 35 °C durante 20 h con agitación (maduración); luego se envejeció a 80 °C durante 24 h en condiciones estáticas. El sólido obtenido se filtró y lavó. Para evaluar la carga de funcionalizante en las propiedades del catalizador, se usaron dos relaciones MPTS/TEOS: 0,09 y 0,02. Con el fin de remover la plantilla, los sólidos se sometieron a extracción con solvente utilizando etanol comercial (96 % v/v) en un dispositivo Soxhlet. Los grupos tioles del MPTS presentes en los materiales fueron oxidados a sulfónicos mediante tratamiento con H_2O_2 (100 vol) durante 24 h. Luego de una filtración y lavados con agua y etanol, el material se suspendió en una solución de H_2SO_4 1 M durante 2 h. Finalmente, se secó a 120 ºC. Los catalizadores así obtenidos se denominaron SBA-15-SO_3H(0,09), el de mayor carga, y SBA-15-SO_3H(0,02), el de menor.

Por otro lado, también se sintetizó una sílice SBA-15 sin grupos sulfónicos siguiendo el mismo procedimiento de maduración y envejecimiento anteriormente mencionado, pero sin la adición de MPTS.

Caracterización de catalizadores

Se realizaron mediciones de adsorción de N_2 a -196 °C utilizando un sortómetro ASAP 2020 V4.00 (V4.00 H). El área de superficie específica se estimó con el método BET, el volumen total de poros mediante la regla de Gurvich, el volumen de microporos mediante el método α-plot y el volumen de mesoporos a partir de la diferencia entre éstos. La distribución de tamaño de poros (DTP) se obtuvo utilizando el modelo BJH.

El ordenamiento estructural de los poros de los materiales se determinó por difracción de rayos X a bajo ángulo (en el rango de 2θ = 0,6-6°) utilizando un difractómetro Panalytical Empyrean 3G con una fuente de radiación CuKα (λ = 1,54 Å).

La acidez de los materiales, en términos de número y fuerza de los sitios ácidos, se obtuvo mediante titulación potenciométrica con n-butilamina en un Metrohm 794 Basic Titrino.

Se empleó la fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (ED-XRF), utilizando un equipo Shimadzu, modelo EDX-720 y trabajando en modo de dispersión de energía, para analizar el contenido de S y Si en los materiales.

Ensayos catalíticos

Las reacciones de esterificación se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de acero inoxidable Parr 4848. El mismo fue cargado con los reactivos y el catalizador y calentado hasta alcanzar la temperatura deseada. Se extrajeron muestras a intervalos regulares de tiempo durante 330 min, las cuales fueron diluidas en una mezcla de agua-acetonitrilo (1:1) y analizadas en un cromatógrafo líquido de alto rendimiento Thermo Scientific UltiMate 3000 (columna C18 Gemini, 4 x 250 mm). Los resultados se expresaron como conversión de AS y selectividades hacia los productos.

Reutilización

Se estudió la estabilidad de la sílice mesoporosa SBA-15-SO_3H(0,09) en reacciones consecutivas (cuatro ciclos). Tras cada reacción, los catalizadores se separaron del sistema de reacción mediante filtración y se lavaron con agua y con etanol comercial.

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores

La Figura 1 presenta las isotermas de adsorción de N_2. Todas las sílices exhibieron isotermas tipo IV, características de materiales mesoporosos, aunque con variaciones en la forma del bucle de histéresis. En el soporte SBA-15 se observó una histéresis de tipo H1, típica de estructuras porosas ordenadas y poros cilíndricos, abiertos y de tamaño relativamente uniforme. SBA-15-SO_3H(0,02) presentó un un bucle de histéresis híbrido entre los tipos H1 y H2, mientras que en SBA-15-SO_3H(0,09) éste fue netamente de tipo H2. Este tipo de lazo se asocia con estructuras complejas que poseen poros de acceso estrecho y cuerpo ancho (tipo cuello de botella). El cierre del ciclo de desorción se relacionó con el fenómeno de percolación, que ocurre a una presión relativa (P/P_0) de aproximadamente 0,42. Además, la isoterma correspondiente a SBA-15-SO_3H(0,09) mostró una histéresis de área muy reducida, lo que indica una menor mesoporosidad y poros reducidos en diámetro [8].

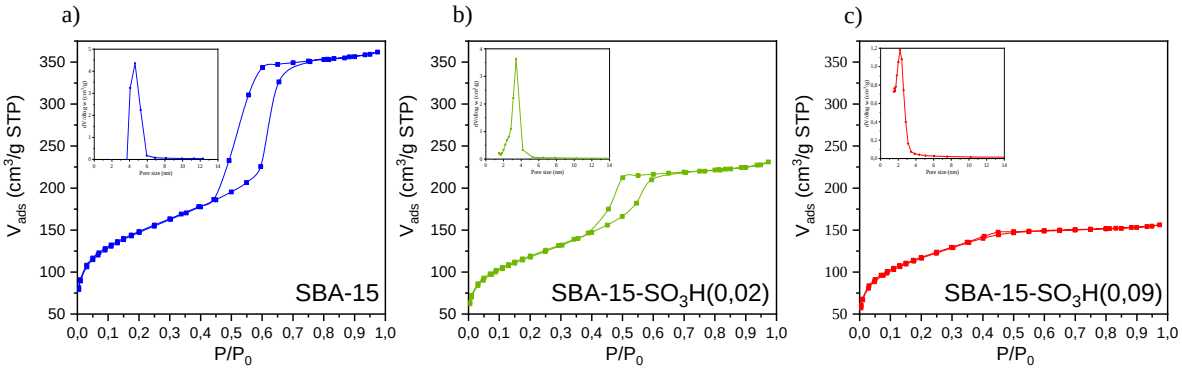


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2.

Las propiedades texturales de los sólidos sintetizados se muestran en la Tabla 1. Las distribuciones de tamaños de poros se obtuvieron usando la rama de desorción para el

material con bucles de histéresis H1 y la de adsorción para los con H2 [9]. Los tamaños de poros promedios (dp_p) de los materiales funcionalizados, obtenidos a partir de las DTP, disminuyeron respecto al del soporte SBA-15. El volumen total de poros (V_{TP}) y el volumen de mesoporos (V_{meso}) siguieron la misma tendencia, pero fue más notable en el sólido con mayor carga de funcionalizante. Entonces, la disminución de dichas propiedades podría atribuirse al mayor volumen de poro ocupado por las moléculas orgánicas o a poros obstruidos.

Tabla 1. Propiedades texturales.

Material	S_{BET} (m^2/g)	dp_p (nm)	V_{TP} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	e (nm)
SBA-15	530	4,6[a]	0,55	0,05	0,50	8,3	9,6	5,0
SBA-15-SO_3H(0,02)	424	3,4[b]	0,35	0,03	0,32	8,1	9,4	5,2
SBA-15-SO_3H(0,09)	421	2,2[b]	0,24	0,03	0,21	7,4	8,6	6,1

[a] Desorción
[b] Adsorción

Los patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo del soporte SBA-15 calcinado y de las SBA-15 funcionalizadas se muestran en la Figura 2. El soporte muestra tres picos de difracción bien resueltos en el rango 2θ de 0,7° a 2,5°, que corresponden a difracciones de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), característicos de la estructura hexagonal ordenada de SBA-15. Estos planos son característicos del grupo de simetría P6mm [10]. El pico del plano (1 0 0) se observó en las SBA-15 funcionalizadas, lo que indica que mantuvieron la simetría hexagonal. Sin embargo, en SBA-15-SO_3H(0,09), la intensidad del pico se atenuó, lo que podría deberse a una pérdida de orden a largo alcance.

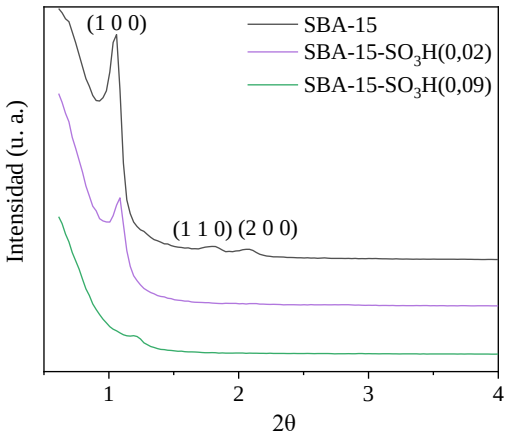


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X.

A partir de la posición del pico de difracción del plano (1 0 0), se estimaron los espaciamientos, d_{100}, y los parámetros característicos de la simetría hexagonal correspondientes, a_0. Se toma como parámetro característico de la simetría hexagonal la distancia entre los centros de los poros; incluye, por lo tanto, al diámetro de poros y al espesor de pared. Entonces, a partir de la diferencia de a_0 y dp_p se calculó el espesor de pared, e, para los materiales sintetizados (Tabla 1).

La acidez de los materiales se definió en función del número total de sitios ácidos (NTSA), el cual se obtuvo por titulación potenciométrica con n-butilamina. Además, esta técnica permitió determinar la máxima fuerza ácida (MFA) de los sitios superficiales presentes en los sólidos (Tabla 2). Como criterio de interpretación, se estableció que el potencial inicial del electrodo indica la MFA de los sitios superficiales y el valor de $m_{eq\ base}/g_{sólido}$ donde la curva alcanza la meseta indica el NTSA [11]. Se observó que el sólido con mayor NTSA fue el de mayor carga de funcionalizante, relacionado con la mayor cantidad de grupos sulfónicos disponibles. También éste fue el de mayor MFA. En SBA-15-SO_3H(0,09) los sitios ácidos son muy fuertes (E_0 > 100 mV), mientras que SBA-15-SO_3H(0,02) y SBA-15 tienen sitios ácidos débiles (-100 mV < E_0 < 0 mV).

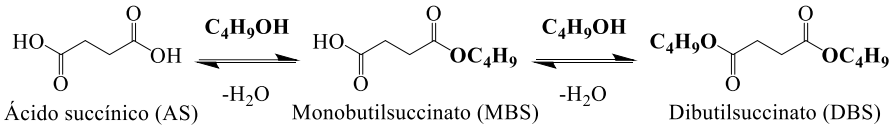
Tabla 2. Propiedades químicas.

Material	E_0 (mV)	NTSA (meq/g)	S/Si	S (% p/p)
SBA-15	-40,1	N/D	N/D	N/D
SBA-15-SO_3H(0,02)	-26,5	1,0	0,009	0,25
SBA-15-SO_3H(0,09)	605,1	3,3	0,086	2,29

Las medidas de XRF demostraron la incorporación de los grupos funcionales (Tabla 2). El catalizador con más contenido de S (% p/p) fue SBA-15-SO_3H(0,09); por lo tanto, la MFA elevada se atribuye a los grupos SO_3H mientras que el NTSA podría deberse a éstos y a sitios ácidos débiles del soporte.

Ensayos catalíticos

La esterificación del AS con BtOH involucra dos pasos (Esquema 1). La primera reacción es muy rápida dando un monoéster, monobutilsuccinato (MBS). En una segunda etapa el monoéster formado reacciona con otra molécula de alcohol para dar un diéster, dibutilsuccinato (DBS). Sin embargo, para que ocurra la esterificación de ácidos dicarboxílicos a diésteres se requiere de sitios ácidos fuertes [12].



Ácido succínico (AS) Monobutilsuccinato (MBS) Dibutilsuccinato (DBS)

Esquema 1: Esterificación de AS con BtOH.

Con el objetivo de evaluar su desempeño catalítico, se realizaron experiencias con los catalizadores sintetizados en la esterificación de AS con BtOH y los resultados se compararon con el blanco de reacción (sin catalizador) y con Amberlyst 36 (A36), resina comercial que ha demostrado gran efectividad en reacciones de esterificación, motivo por el cual se la suele tomar de referencia para evaluar actividad catalítica de catalizadores en estudio. Dichos ensayos fueron llevados cabo en las condiciones óptimas previamente establecidas con A36 para dicha reacción: temperatura de 120 °C, relación molar AS/BtOH de 1/10, carga de catalizador de 1 % p/p, velocidad de agitación de 800 rpm, presión de 2 atm y tiempo de reacción de 330 min. Con ambos catalizadores se obtuvieron mayores conversiones (X_{AS}) y selectividades hacia el dibutilsuccinato (S_{DBS}) que sin catalizador. Se observó que SBA-15-SO_3H(0,09) alcanzó una X_{AS} de 98 %, mientras que en SBA-15-SO_3H(0,02) ésta fue de 88 % (Figura 3.a). La S_{DBS} también fue mayor para el de mayor carga de funcionalizante que para el de menor (Figura 3.b). Por lo que se podría decir, en base a estos resultados, que la cantidad de grupos sulfónicos en el material tiene mayor influencia en el rendimiento en la esterificación del AS que las propiedades texturales. Además, se observó que, a 330 min de reacción, SBA-15-SO_3H(0,09) tuvo un desempeño catalítico similar a A36.

Se estudió la estabilidad de SBA-15-SO_3H(0,09) en reacciones consecutivas (Figura 4). Dicho catalizador conservó su actividad catalítica en el primer reuso, pero ésta decayó en los siguientes. Luego del tercer reuso, la X_{AS} y S_{DBS} fueron de 86 % y 50 %. Pero, incluso en este último, los rendimientos fueron mayores que el blanco de reacción.

Mediante XRF-EDX realizado en los sólidos usados, se pudo constatar que la pérdida de actividad se debió a la lixiviación de los grupos

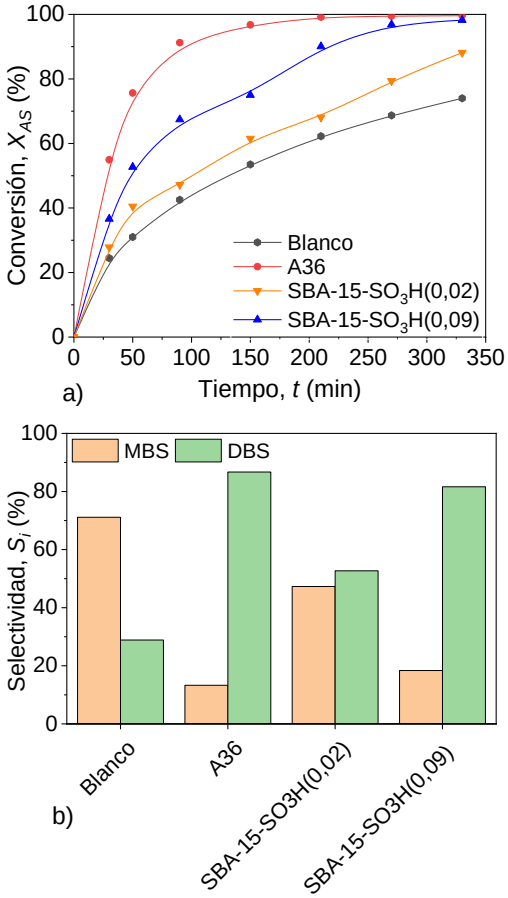


Figura 3. a) Conversión de AS, X_{AS}; b) Selectividades hacia los productos, S_{MBS} y S_{DBS}.

sulfónicos (Tabla 3), ya que en el material usado se observó 50 % menos de S que en el sólido fresco.

Tabla 3. Contenido de S en SBA-15-SO_3H(0,09) fresco y usado.

Material	S/Si	S (% p/p)
Fresco	0,086	2,29
Usado	0,047	1,15

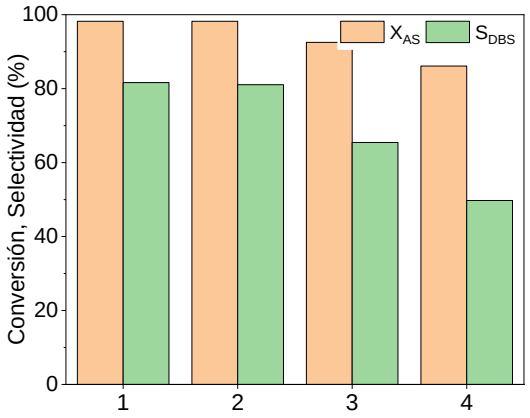


Figura 4. Evaluación de estabilidad de SBA-15-SO_3H(0,09) en la esterificación de AS con BtOH.

Conclusiones

Se sintetizaron sílices mesoporosas ordenadas, lo cual se confirmó con el análisis estructural de los materiales por difracción de rayos X a bajos ángulos. Éstas fueron funcionalizadas con grupos sulfónicos, mediante co-condensación, variando la relación MPTS/TEOS para evaluar su efecto en las propiedades de los catalizadores y en el rendimiento de reacción. Las propiedades texturales, tales como superficie específica, tamaño de poros promedio y volumen de mesoporos disminuyeron en los catalizadores funcionalizados, respecto del soporte SBA-15 sin funcionalizar. Por otro lado, el número total de sitios ácidos y la fuerza de éstos fueron mayores en el catalizador con mayor carga de funcionalizante, SBA-15-SO_3H(0,09); ésta acidez se relacionó con los grupos SO_3H, cuya presencia en los materiales se verificó mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva. El catalizador con mejores resultados fue el de mayor relación MPTS/TEOS, SBA-15-SO_3H(0,09); por lo tanto, la cantidad de grupos sulfónicos y la fuerza ácida de sus sitios tuvieron una gran influencia en el rendimiento de reacción, en función de la conversión de AS y la selectividad hacia DBS. Por último, se evaluó SBA-15-SO_3H(0,09) en ciclos consecutivos de reacción, manteniéndose los valores de conversión y selectividad constantes en el primer reuso y aceptables en los siguientes.

Agradecimientos

A Universidad Nacional del Chaco Austral, Universidad Nacional del Litoral, ICCTI y CONICET por el soporte financiero.

Referencias

[1] V. Brahmkhatri, A. Patel, A; Journal of Porous Materials 20 (2013) 209-217.
[2] J. Van Kasteren en Handbook of Biofuels Production. Elsevier (2011), Vol. 1: 460-477
[3] C. Reddy, P. Iyengar, G. Nagendrappa, B. Prakasha; Catalysis Letters 101 (2005) 87-91.
[4] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka, G. Stucky; Journal of the American Chemical Society 120 (1998)6024-6036.
[5] D. Margolese, J. Melero, S. Christiansen, B. Chmelka, G. Stucky; Chemistry of Materials 12 (2000) 2448-2459.
[6] Z. Mohammadi, N. Lashgari, A. Badiei; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 397 (2015) 166-191.
[7] E. Basaldella, M.S. Legnoverde, I Jiménez-Morales, E. Rodriguez-Castellón, E., B. Dalla Costa, C. Querini; Adsorption 17 (2011) 631-641.
[8] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin en Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications (Second edition ed.). Elsevier Ltd, Oxford (2014).
[9] J. Villarroel Rocha, D. Barrera, K. Sapag; Topics in Catalysis 54 (2011) 121-134.
[10] M. Adrover, M. Pedernera, M. Bonne, B. Lebeau, V. Bucalá, L. Gallo; Saudi Pharmaceutical Journal 28 (2020) 15-24.
[11] R. Cid, R., G. Pecchi; Applied Catalysis 14 (1985) 15-21.
[12] V. Brahmkhatri, A. Patel, A; Industrial & Engineering Chemistry Research 50 (2011) 13693-13702.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Desarrollo de un catalizador efectivo para la remoción de glifosato a partir de cáscara de maní

Alejandro David Ortiz-Marín[1,2*], Edward Peraza García[1,3], Candelaria Leal Marchena[1,3], Clara Saux[1,3]

[1]Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.Ciudad de Córdoba, X5016ZAA, Argentina. Email: ing.alexom23@gmail.com
[2]SECIHTI-Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas, Zacatecas, 98160, Zacatecas, México.
[3]Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

Palabras Claves: cáscara de maní, carbón activado, proceso tipo-Fenton, glifosato.

Resumen

El presente trabajo investiga la producción de carbón activado a partir de cáscara de maní, con el objetivo de utilizarlo en la remoción catalítica de glifosato, un herbicida de alta toxicidad y persistencia en ambientes acuáticos. La cáscara de maní se puede transformar mediante pirólisis y activación química, seguido de impregnación con Cu para convertirse en un material con propiedades óptimas para la degradación de glifosato. Durante la activación, se utilizó KOH para mejorar las características estructurales del carbón activado. Este material, se evaluó en un proceso tipo Fenton, donde su interacción con el H_2O_2 permite la degradación efectiva del herbicida en los primeros 5 min de reacción. Los resultados de la caracterización fisicoquímica del carbón activado demostraron su adecuación para funciones catalíticas. Este enfoque no solo promueve el reciclaje de un residuo agrícola, sino que también aporta a la búsqueda de alternativas sostenibles en el tratamiento de aguas residuales. El uso de carbón activado modificado representa una estrategia viable y eficiente para mitigar la contaminación por glifosato, aportando ventajas medioambientales y económicas en el manejo de residuos.

Abstract

This study investigated the production of activated carbon from peanut shells, aiming to use it in the catalytic removal of glyphosate, a highly toxic and persistent herbicide in aquatic environments. Peanut shells can be transformed through pyrolysis and chemical activation, followed by Cu impregnation, into a material with optimal properties for glyphosate remotion. During the activation process, KOH was used to enhance the structural characteristics of the activated carbon; the material was evaluated in a Fenton-like process, where its interaction with H_2O_2 enabled effective herbicide degradation within the first 5 min of reaction. The physicochemical characterization of the activated carbon confirmed its suitability for catalytic applications. This approach promotes the recycling of agricultural waste and contributes to the development of sustainable alternatives for wastewater treatment. Using modified activated carbon represents a viable and efficient strategy to mitigate glyphosate pollution, offering environmental and economic waste management benefits.

Introducción

Hoy en día, el crecimiento poblacional a nivel mundial ha causado una mayor demanda de productos alimentarios, generando grandes cantidades de residuos. En Argentina, uno de los sectores que ha mostrado un gran despunte es el agroindustrial. Particularmente, en la provincia de Córdoba el complejo manisero da cuentas de un marcado desarrollo. En la campaña 2023-2024 se cosecharon 436.039 Ha de las cuales se obtuvieron 1.165.645 ton métricas en grano y para la campaña 2024-2025 se estima que crezca el área de siembra y cosecha [1]. Sin embargo, luego del procesamiento de esta leguminosa se genera como residuo la cáscara que representa alrededor del 25% del total [2]. Frente a estos grandes volúmenes de desechos lignocelulósicos que de manera regular se generan surge la necesidad de su valorización.

La cáscara, al igual que otros residuos agrícolas lignocelulósicos, presenta características fisicoquímicas idóneas para la producción de carbón activado (AC). Esto se debe a su alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, compuestos orgánicos estructurales que pueden ser transformados mediante procesos termoquímicos en materiales carbonosos con propiedades destacables [3]. Uno de los primeros pasos en esta transformación es la pirólisis, un proceso en el cual la biomasa se somete a temperaturas elevadas, usualmente superiores a los 500 °C, en atmósfera inerte, generalmente de N_2 o Ar, con el fin de evitar su combustión.

Durante la pirólisis, se produce la descomposición térmica de los componentes orgánicos de la biomasa, generando tres productos principales: biogases, bioaceite (bio-oil) y un sólido carbonoso conocido como biocarbón. Este biocarbón es la base sobre la cual se puede obtener AC, a través de un segundo proceso denominado activación, que puede ser física o química. En el caso de la activación química, se emplean agentes como el ácido fosfórico, hidróxido de potasio o cloruro de zinc, que mejoran notablemente las características estructurales del material, generando una red de micro y macroporos bien desarrollados [4].

Diversos estudios han demostrado que los AC pueden ser un soporte adecuado para la impregnación de metales y generar catalizadores heterogéneos para procesos avanzados de oxidación, como el proceso tipo Fenton, orientado a la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales [5], gracias a su elevada área superficial, su distribución de poros y la presencia de grupos funcionales en la superficie del material. Estas propiedades permiten una fuerte interacción con las moléculas contaminantes, lo que convierte al AC en una herramienta clave dentro de las tecnologías de tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos recalcitrantes y tóxicos [6].

A nivel global, la contaminación por plaguicidas, fertilizantes y herbicidas ha mostrado un aumento considerable en los últimos años, lo que representa una amenaza significativa para la salud pública y los ecosistemas. Muchos de estos compuestos son recalcitrantes, es decir, altamente resistentes a la degradación, y presentan una toxicidad considerable. Por ello, es fundamental diseñar y aplicar tecnologías alternativas capaces de eliminarlos de manera efectiva, superando las limitaciones de los tratamientos convencionales.

De acuerdo a INTA [7], en los 36 millones de hectáreas cultivadas, se utilizan 230 millones de litros de herbicidas. En dicho informe indican que a nivel nacional el volumen de productos químicos utilizados ha superado los 5.10^8kg en los últimos años (13 kg/ha promedio), siendo el glifosato (Gly) uno de los más empleados. Gly (N-fosfonometilglicina, $C_3H_8NO_5P$, CAS 1071-83-6) es un herbicida organofosforado de amplio espectro, no selectivo. La invención y popularidad de los cultivos genéticamente modificados resistentes a Gly han convertido a este compuesto en el agroquímico más utilizado globalmente. Las características de la molécula y su elevada solubilidad hacen que sea un compuesto con una vida media y movilidad considerable [8]. Si bien presenta baja toxicidad aguda en animales, varios estudios de la última década lo señalan como causante de numerosas patologías, entre las que podemos mencionar: teratogénesis, tumorigénesis y hepatotoxicidad, entre otras [9]. Además, tanto la posible interacción del Gly con otros compuestos como la de su principal producto de degradación, el ácido aminometilfosfónico (AMPA, por sus siglas en inglés) alertan sobre su potencial impacto negativo para la salud. Un informe de la Agencia Internacional para la

Investigación sobre el Cáncer (IARC), dependiente de la Organización Mundial de la Salud (OMS), clasifica a Gly como “potencial agente cancerígeno” [10].

Este trabajo explora el uso de carbón activado modificado con cobre como un material avanzado para mejorar la capacidad catalítica en la remoción de glifosato en aguas contaminadas. La interacción entre biocarbón, cobre, H_2O_2 y glifosato permite mecanismos de oxidación eficientes, lo que abre nuevas posibilidades para el tratamiento de aguas residuales con alta carga de contaminantes orgánicos recalcitrantes y tóxicos.

Experimental

Pirólisis

Se utilizó cáscara de maní previamente lavada para eliminar impurezas, secada durante 24 h a 60 ºC hasta peso constante y posteriormente molida. La pirólisis se realizó en un reactor tubular de cuarzo (4 cm diámetro y 35 cm largo) de lecho fijo con flujo de N_2 (60 mL/min) el cual se introdujo en un horno eléctrico a 500 ºC, con control de temperatura, durante 10 min. El producto sólido obtenido de este proceso se denominó biocarbón.

Activación química

La activación del biocarbón se realizó por medio de un mezclado mecánico de KOH (85% p/p) con una relación biocarbón/KOH: 1:3. La mezcla se colocó en un reactor tubular de cuarzo de las mismas dimensiones del previamente descrito. La rampa de calentamiento fue de 20 °C/min hasta una temperatura de 550 °C. La activación fue de 3 h bajo flujo de N_2 de 20 ml/min. Posteriormente se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro y se colocó en una estufa 80 °C para retirar la húmedad durante 24 h. Al material así obtenido se lo denominó carbón activado (AC).

Impregnación húmeda de cobre

Para mejorar la actividad catalítica del carbón activado (AC) en el proceso de oxidación propuesto, se incorporó cobre mediante el método de impregnación húmeda. Este procedimiento consistió en agregar 6% p/p de Cu partiendo de $Cu(C_2H_3O_2)_2{\cdot}H_2O$. El AC se mezcló con $Cu(C_2H_3O_2)_2{\cdot}H_2O$ disuelto en la mínima cantidad de agua desionizada, posterior a esto, el agua se evaporó por medio de un evaporador rotatorio al vacío a 80 °C. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó a 250 °C, y el material resultante se denominó Cu(6%)-AC, donde 6% representa el porcentaje en peso teórico de cobre incorporado.

Caracterización fisicoquímica de los materiales

Los materiales así preparados fueron caracterizados mediante SEM en un microscopio Zeiss Sigma, XRD en un difractómetro Philips X`pert PANanalytical, FTIR en un equipo Nicolet iS10 de THERMO SCIENTIFIC y área superficial en Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics.

Degradación catalítica de glifosato

Se preparó una solución sintética de glifosato (Gly) de 30 mg/L y en un reactor batch de 250 mL se realizaron las pruebas de degradación. En el reactor se agregaron 150 mg del catalizador y 250 mL de solución. La relación Gly/H_2O_2fue de 1:2. Los muestreos se realizaron cada 5 min hasta alcanzar los 30 min y después fueron cada 15 min hasta alcanzar los 60 min. La cuantificación del Gly se realizó por medio de un cromatógrafo iónico de la marca DIONEX ICS-1100 acoplado con una guarda columna AG18 y una columna AS18 usando una fase móvil de KOH con una concentración de 40 mM. El flujo de la fase móvil fue de 0.5 mL/min con un tiempo de retención hidráulico de 20 min usando 50 mV en el supresor. Los subproductos como el AMPA, fosfatos y nitratos también fueron medidos con la misma fase móvil y mismas condiciones. La calibración de nitratos y fosfatos se realizó con $NaNO_3$ (Sigma) y K_2HPO_4(Biopack), respectivamente.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica del carbón activado

En la **Figura 1a** se muestran los patrones de difracción de rayos X confirmando una estructura amorfa tanto en el biocarbón como en el AC (inset), observándose patrones difusos sin picos definidos. Las diferencias entre el biocarbón y el AC indican que el agente activante influye significativamente en la estructura y funcionalidad del material. Así mismo, se observa que la estructura amorfa fue modificada a una estructura cristalina como resultado de la impregnación con cobre y el tratamiento térmico aplicado. Se observaron estructuras cristalinas cúbicas correspondientes a CuO y Cu_2O. La presencia de CuO se confirmó mediante los picos de difracción alrededor de 32.690° (110), 35.610° (002), 38.927° (111), 49.061° (-202), 53.717° (020) y 58.667° (202), identificados como tenorita según el patrón JCPDS 01-074-1021. El material con cobre mostró características compatibles con los patrones de CuO(JCPDS 01-074-1021), y los picos a 29.757° (110) y 36.806° (111), típicos del Cu_2O, se identificaron como cuprita (JCPDS 00-003-0898). En la **Figura 1b** se observan los espectros FTIR de los materiales derivados de cáscara de maní, los cuales presentan bandas características de grupos funcionales como hidroxilos, metilo, metileno y carbonilos, esenciales para la actividad catalítica y la formación de poros. Se observan señales típicas de estructuras aromáticas y una disminución del contenido de oxígeno debido a la deshidratación durante la activación. En Cu(6%)-AC, la banda a 606 cm^{-1} confirmó la presencia de enlaces Cu–O, evidenciando la formación de nanocompuestos de CuO y Cu_2O [11,12].

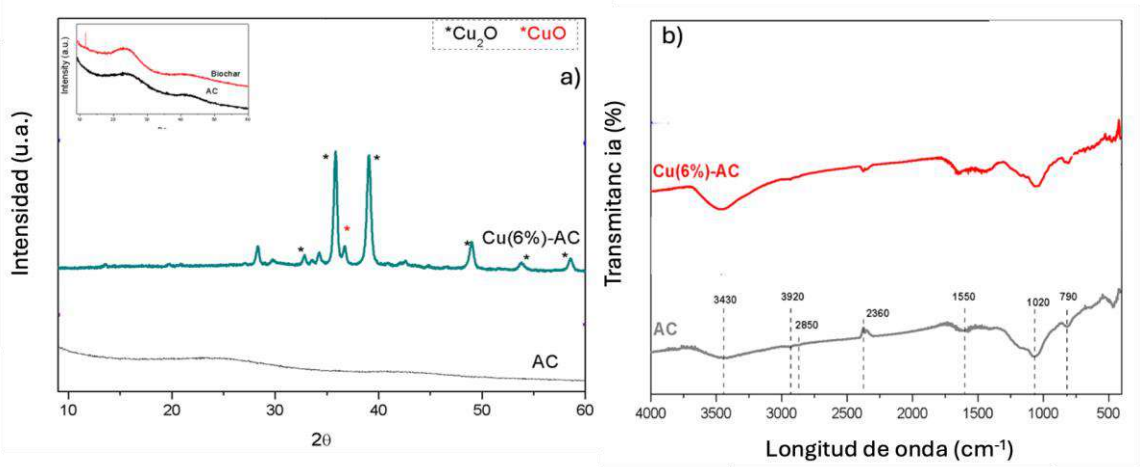


Figura 1. a) Difractograma XRD del biocarbón, CA y Cu(6%)-AC y b) Espectro FTIR del AC y de Cu(6%)-AC.

La **Figura 2** muestra el análisis de SEM y EDS realizado al material Cu(6%)-AC. Se puede observar la irregularidad y la cantidad de cavidades con diferentes tamaños y tipos de poros. La presencia de este tipo de poros corrobora el aumento en el área superficial del material. También se puede observar partículas de óxido de cobre que se formaron en la superficie del material. Sin embargo, dichas partículas no obstaculizan el ingreso al interior de los poros, ya que no se aprecia ningún tipo de obstrucción. Por su parte, el análisis de EDS muestra la adecuada dispersión del Cu en la superficie del AC. Este análisis corrobora que el proceso de impregnación fue adecuado para soportar las partículas de cobre en la superficie del material.

Degradación catalítica del glifosato

La **Figura 3a** muestra diferentes condiciones de reacción evaluadas para la remoción del glifosato. Tal como puede observarse, al contactar el herbicida con el material carbonoso (Gly/AC) y al modificado con cobre (Gly/Cu(6%)-AC) se aprecia una leve reducción en su concentración luego de 60 min (10 y 15%, respectivamente). Dicha observación da cuenta de una leve adsorción sobre el biocarbón.

Por otra parte, la concentración de Gly no presentó variaciones significativas por el agregado de peróxido de hidrógeno (sistema Gly/H_2O_2), incluso luego de transcurridos 60 min de reacción. Cuando a la combinación anterior se le agregó AC como catalizador

(Gly/AC/H_2O_2), tampoco se observó cuando se empleó Cu(6%)-AC como catalizador del proceso (Gly/Cu(6%)-AC) la degradación completa del contaminante se alcanzó a los 5 min de reacción.

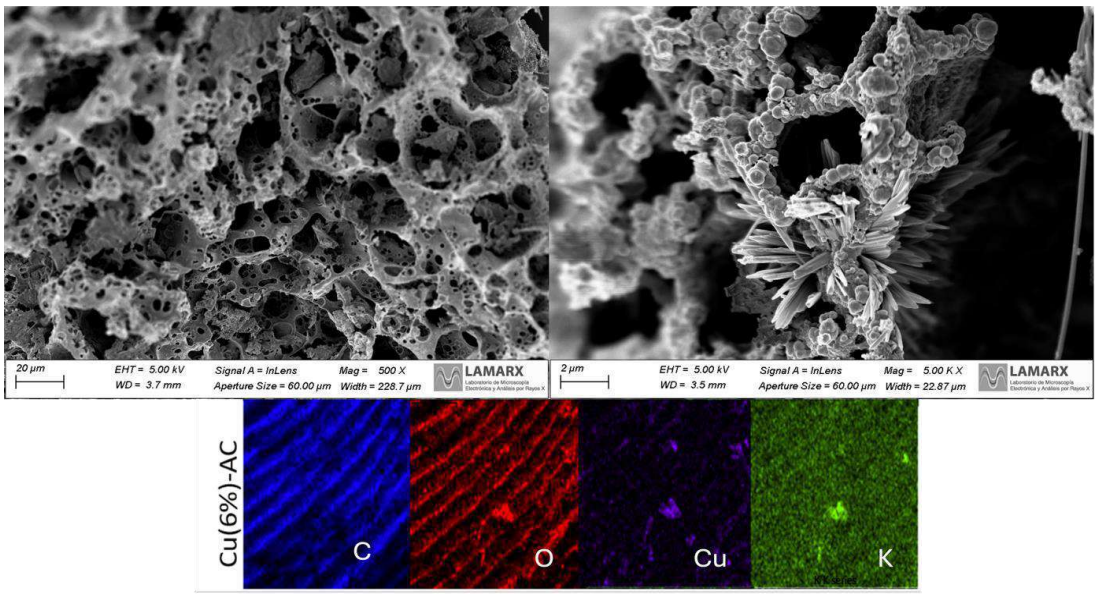


Figura 2. Análisis SEM y EDS del Cu(6%)-AC.

En la **Figura 3b** se observan los subproductos generados en el sistema Gly/Cu(6%)-AC. A medida que la concentración de Gly disminuye, se detecta un incremento notable en los niveles de fosfato (PO_4^{3-}), lo que sugiere una relación proporcional entre ambas sustancias. El fósforo es el primer elemento en oxidarse, dando lugar a la formación de fosfatos como resultado de la ruptura de los enlaces C–P. Asimismo, se observa un aumento en la concentración de nitratos (NO_3^-) cerca de los 20 min, posiblemente porque la conversión del nitrógeno a su forma más oxidada implica múltiples etapas de oxidación durante las cuales se generan compuestos orgánicos nitrogenados como subproductos. Es de resaltar que no se evidenció la generación de AMPA durante la reacción, lo cual es sumamente importante considerando el alto nivel de toxicidad que presenta este metabolito.

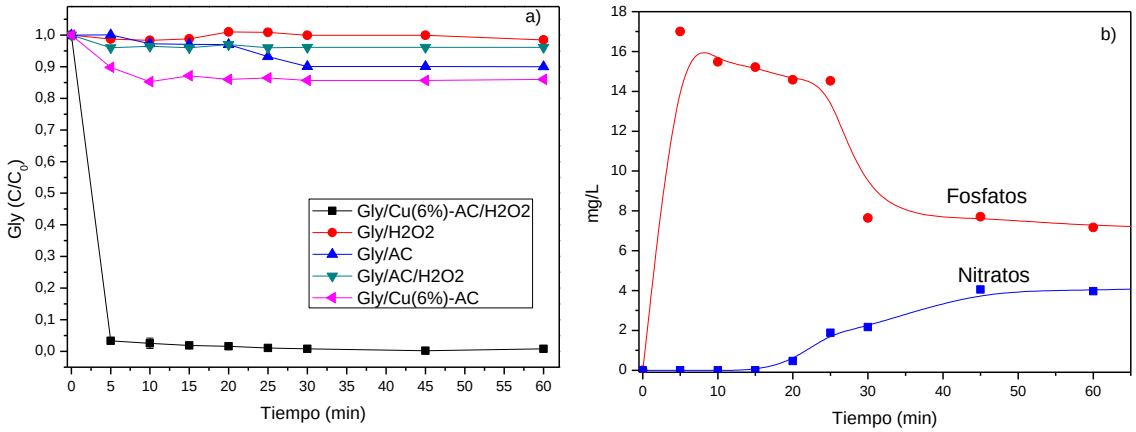


Figura 3.a) Degradación de glifosato. Condiciones: [Gly] = 30 mg/L; Catalizador = 150 mg; [Gly/H_2O_2] = 1:2. b) Evolución de los productos de reacción.

Considerando el destacable desempeño de Cu(6%)-AC para la oxidación de Gly, se evaluó el efecto de la concentración del oxidante. En la Tabla 1 se presentan los valores de degradación de Gly alcanzados luego de 60 min de reacción al trabajar con 150 mg del biocarbón modificado con cobre. Al emplear una baja relación molar (Gly/H_2O_2: 1:1) se logró una degradación próxima al 60%. Sin embargo, cuando se duplica la relación molar, en tan

solo 5 min el sistema alcanzó a eliminar >99% del Gly. Esto se relaciona con la producción de radicales hidroxilo que logran oxidar completamente la molécula de Gly, generando una reacción tipo-Fenton. Shokri (2022) señaló que el uso de compuestos con múltiples estados de oxidación, como el cobre (Cu), acelera y mejora la descomposición del H_2 O_2 en radicales hidroxilo. Cuando la relación molar se triplica (Gly/H_2O_2: 1:3) el sistema no tiene la misma capacidad, ya que la gran cantidad de agente oxidante y producción de radicales libres pudo haber saturado el sistema y el H_2O_2 se pudo estar recombinando evitando la oxidación del Gly.

Tabla 1. Efecto de la concentración de oxidante en la degradación de glifosato empleando Cu(6%)-AC como catalizador.

Relación molar Gly/H_2O_2	% Degradación
1:1	60
1:2	>99
1:3	94

Conclusiones

Se logró desarrollar un catalizador altamente efectivo para la degradación de glifosato, herbicida de uso masivo, a partir de residuos agroindustriales. El catalizador Cu(6%)-AC fue desarrollado de forma económica y eficiente utilizando cáscaras de maní como materia prima. Este material carbonoso activado sirvió como soporte para especies de cobre, cuyo desempeño catalítico combinado con peróxido de hidrógeno fue destacable formando un sistema tipo Fenton destinado a la degradación ambiental de contaminantes orgánicos. La impregnación de cobre y su posterior calcinación permitieron una buena dispersión y estabilidad de las especies oxidadas, favoreciendo la generación de radicales hidroxilo. El catalizador Cu(6%)-AC mostró una alta eficacia en la degradación de glifosato, sin generar subproductos tóxicos como AMPA, logrando una completa remoción del herbicida en tan solo 5 min de reacción.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por CONICET (PIP 11220200103249CO) y la Universidad Tecnológica Nacional (MSTCCO0008681TC).

Referencias

[1] CAM, Cámara Argentina del Maní – Impulsando el desarrollo del sector manisero argentino, (2024). https://camaradelmani.org.ar/ (accessed January 29, 2025).
[2] C.Fermanelli, A. Chiappori, L.Pierella, C. Saux, Sustain. Environ. Res. 32 (2022).
[3] S. Supunsala, P. Withana, S. Daniel, C.Tsang, S.Hwang, Y.Ok, Renew. and Sustain. Energy Reviews 217 (2025): 115744.
[4] Y. Derui, W. Jerzak, Y. M. Isa, X. Xie, D. Lin, H. Yang, S. Zhang, Y. Zhu, and B. Li, *Energy* 324 (2025): 136037.
[5] Y. Qinyu, J. Gao, T. Guo, W. Yang, Z. Zhao, G. Wen, J. of Environ. Management 373 (2025): 123962.
[6] Z. Zijun, A. Umeh, G. A. Iyengar, F. Qi, and Ravi Naidu, Journal of Environmental Chemical Engineering 12, 6 (2024): 114262.
[7] J. Montoya, S.N. López, F. Salvagiotti, M. Mitidieri, R. Cid, C. Sasal, L. Carrancio, V. Aparicio, J.C. Papa, M. Vigna, J. Volante, Los productos fitosanitarios en los sistemas productivos, (2022) 62.
[8] P. Wexler, Encyclop. of Toxicology, 2014.
[5] R. Mesnage, N. Defarge, J. Spiroux de Vendômois, G. Séralini, Food Chem. Toxicol. 84 (2015) 133.
[9] A.Van Bruggen, M.He, K.Shin, V.Mai, K.Jeong, M.Finckh, J.Morris, Sci. Total Environ.616(2018) 255.
[10] A.J. Vinuesa, C.S. Fermanelli, C. Saux, Lat. Am. Appl. Res. 53 (2023) 37–42.
[11] K. Ganesan, V.Jothi, A. Natarajan, A. Rajaram, S. Ravichandran, S. Ramalingam, Arab. J. Chem. 13 (2020) 6802.
[12] V. Sudha, G. Murugadoss, R. Thangamuthu, Sci. Rep. 11 (2021) 1–12.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Modelado basado en datos de la reacción de metanación de CO_2 en reactores de lecho fijo

Estefanía Ilincheta, M. Susana Moreno, Aníbal M. Blanco, Eduardo López

Planta Piloto de Ingeniería Química - PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur–CONICET), Camino La Carrindanga km 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina. Email: elopez@plapiqui.edu.ar.

Palabras Claves: metanación de CO_2, regresión, random forest.

Resumen

La hidrogenación catalítica de CO_2 posee un doble interés tecnológico: contribuir a la descarbonización y producir CH_4. Por este motivo, esta reacción ha sido intensamente estudiada, produciendo gran cantidad de información experimental y modelos matemáticos de distintitos tipos. En este trabajo se generó abundante información experimental para un catalizador comercial de reformado en un amplio rango operativo de las variables de entrada (temperatura, presión y concentraciones de CO_2 e H_2), y se ajustó la misma con la técnica *Random Forest*. Las variables estimadas fueron las conversiones de los reactivos, produciendo en ambos casos predicciones con R^2>0,84 evaluado sobre un conjunto de datos independiente no utilizado en el proceso de ajuste. La técnica empleada permite modelar de manera rápida y precisa la información experimental disponible, aunque no proporciona “per se" una interpretación de los fenómenos involucrados.

Abstract

The catalytic hydrogenation of CO_2 has dual technological significance: contributing to decarbonization efforts and producing CH_4. As a result, this reaction has been extensively studied, generating vast experimental data and diverse mathematical models. In this work, we produced comprehensive experimental data for a commercial reforming catalyst across a broad range of operating conditions (temperature, pressure, and CO_2/H_2 concentrations). These data were modeled using Random Forest, a machine learning technique. The target variables were reactant conversions (CO_2 and H_2), with both cases achieving $R^2 > 0.84$ when evaluated on an independent test dataset not used during model training. The Random Forest approach enabled fast and accurate modeling of experimental data. However, as a "black-box" method, it does not inherently provide mechanistic insights into the underlying reaction phenomena.

Introducción

La hidrogenación catalítica de CO_2 convierte CO_2 e H_2 en CH_4 (Ec. 1).

$$4H_2+CO_2 \leftrightarrow CH_4+2H_2O \quad (1)$$

Esta reacción, también conocida como metanación de CO_2, es una de las tecnologías más atractivas para eliminar este gas de efecto invernadero y producir simultáneamente un combustible valioso. La metanación de CO_2 está acompañada típicamente por la reacción de *water-gas shift* (WGS) o su reacción reversa (Ec. 2).

$$CO_2+H_2 \leftrightarrow CO+H_2O \quad (2)$$

Por su interés social y económico, la metanación de CO_2 ha sido intensamente estudiada. Por ejemplo, Yilmaz y col. [1] reportaron más de 100 artículos con información experimental de esta reacción publicados hasta ese momento.

Uno de los principales desafíos tecnológicos de este proceso es el desarrollo de catalizadores capaces de promover la hidrogenación del CO_2 en el rango de temperaturas bajo, donde la reacción está termodinámicamente favorecida.

Desde el punto de vista del modelado matemático, el desafío es predecir la conversión del CO_2 como función de las principales variables operativas del reactor, típicamente la temperatura y presión del equipo y la composición de la corriente de entrada. Numerosos trabajos presentan diferentes tipos de modelado, tanto con enfoques fenomenológico como basado en datos. Entre los primeros, Tsuboi y col. [2] propusieron un modelo dinámico de un reactor tubular de lecho fijo incluyendo la estimación de parámetros cinéticos para un catalizador de Ni/ZrO_2. Los autores afirman que las composiciones de salida predichas están en acuerdo con las experimentales, aunque aclaran que en algunos casos detectaron CO, el cual no fue tenido en cuenta en el estudio dado que las recciones de *water-gas shift* y metanación de CO no fueron consideradas. Un ejemplo de modelado basado en datos es Yilmaz y col. [1] quienes desarrollaron un modelo *Random Forest* (RF) para predecir la conversión de CO_2 como función de 23 descriptores incluyendo, además de las condiciones de reacción, las propiedades de los catalizadores y sus métodos de preparación. Para ello utilizaron más de 4000 datos obtenidos de 527 experimentos publicados en la literatura. Los autores reportan una muy buena precisión de su modelo e identifican a la temperatura de reacción como el descriptor más influyente. Cabe mencionar que ese trabajo considera explícitamente la presencia de CO en el sistema.

Si bien el modelado matemático basado en primeros principios ha dominado históricamente el proceso de diseño de reactores permitiendo la estimación de parámetros como las constantes de reacción y las energías de activación empleando modelos bien establecidos como las expresiones de Arrhenius y las relaciones de Langmuir-Hinshelwood, el modelado basado en datos ha cobrado gran popularidad en los últimos tiempos. Si bien este tipo de modelos de caja negra suelen brindar poca información de los mecanismos subyacentes, resultan prácticos desde un punto de vista tecnológico dado que permiten obtener buenas predicciones haciendo uso de la información experimental disponible sin necesidad de conocer o asumir a priori relaciones específicas entre las variables. En los últimos años esta metodología de modelado se ha potenciado dramáticamente por los desarrollos en *Machine Learning* (ML).

A continuación, se mencionan algunas aplicaciones de modelado basado en datos para sistemas de reacción relacionados con la metanación catalítica de CO_2. En todos estos trabajos la metodología de modelado principal son las redes neuronales artificiales. Ayodele y Cheng [3] modelaron las velocidades de reacción y conversiones de la producción de gas de síntesis mediante reformado seco de CH_4 sobre un catalizador de Co/CeO_2. Para la misma reacción sobre un catalizador de Co/Sm_2O_3, Ayodele y col. [4] modelaron la producción de H_2 y CO. Siempre para el proceso de reformado seco de metano en Ayodele y col. [5] se modeló la velocidad de reacción de CO e H_2 sobre un catalizador de Co/Pr_2O_3 y en Alsaffar y col. [6]

la producción de H_2 y CH_4 para un catalizador Ni-Co/MgO-ZrO_2. Mas recientemente, Shen y col. [7] desarrollaron varios modelos para predecir la conversión de CO sobre catalizadores base Ni en el proceso de metanación.

Los ejemplos anteriores sugieren la aplicabilidad del modelado basado en datos potenciado por metodologías de ML para investigar reacciones de interés tecnológico. En este trabajo se describe el desarrollo de un modelo de estas características para predecir las principales variables de la metanación catalítica de CO_2 en un reactor tubular experimental de lecho fijo.

Materiales y métodos

Equipo experimental

Para generar la información experimental para el desarrollo de modelos se utilizó un sistema de reacción Microactivity EFFI (Micromeritics, ver Figura 1). El equipo consiste en un reactor tubular de SS de ∅9 mm y con un volumen máximo de lecho de 3ml. La alimentación se dosifica a través de 3 MFCs (aunque no utilizada en este trabajo, también tiene la posibilidad de inyección de líquidos). El equipo puede operar a temperaturas de hasta 650°C y presiones hasta 100 bar. Los productos de salida del reactor pasan por un condensador (Peltier operando a 5°C) donde se retienen los productos líquidos para ser analizados por GC (HP5890, Poropak N, TCD). Los gases no condensables son analizados en línea por una unidad Gasboard-3100 (IR+TCD) en serie con un GC (HP4890D, Molsieve 5Å + Porapak Q, TCD). El sistema de reacción Microactivity EFFI se encuentra totalmente automatizado, permitiendo una gran reproducibilidad en las experiencias, el planeamiento de series de experiencias y la operación con controles de seguridad ante eventos no deseados.

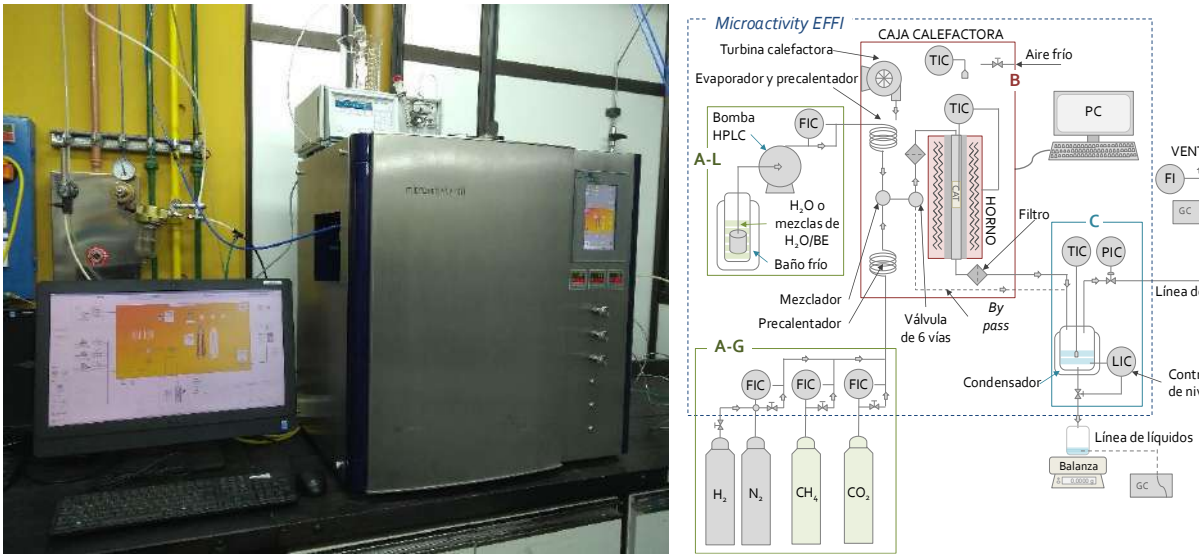


Figura 1. Fotografía y esquema del equipo de reacción (Microactivity EFFI - Micromeritics).

Ensayos en reacción

La reacción de metanación de CO_2 se condujo utilizando un catalizador comercial de reformado. Se utilizaron 3,16g de catalizador, con un diámetro de partícula en el rango $590mm<d_p<841mm$. Previo a las experiencias, el catalizador se redujo en H_2 (puro) a 450°C por 1 h, luego de lo cual se llevó a la temperatura de reacción en flujo de inerte (N_2).

Se realizaron un total de 83 experiencias de metanación. Las diferentes series incluyeron variaciones en la relación H_2:CO_2 de alimentación, en la dilución de la alimentación con N_2, temperaturas, presiones y carga de alimentación (WHSV). En la Tabla 1 se detallan los rangos operativos de las variables manipuladas para generar la información.

Tabla 1. Rangos de las variables ensayadas.

Temperatura (°C)	250-500
Presión (bar_a)	1,5-25
WHSV ($ml/min \cdot g_{cat}$)	31,8-74,2
H_2: CO_2, molar, alimentación	4,2-6,6
y_{N2e}, %molar, alimentación	16-64

A partir de las mediciones realizadas de la corriente de salida se calculan las conversiones (X) de CO_2 e H_2 y la selectividad (S) a CH_4 a través de las Ecs. 3-5, donde los subíndices e y s refieren a condiciones de alimentación y de salida, respectivamente:

$$X_{CO2} = 100*(F_{CO2e}-F_{CO2s})/F_{CO2e} \quad (3)$$

$$X_{H2} = 100*(F_{H2e}-F_{H2s})/F_{H2e} \quad (4)$$

$$S_{CH4} = 100*F_{CH4s}/(F_{CO2e}-F_{CO2s}) \quad (5)$$

En todas las experiencias los productos de salida detectados fueron CH_4, CO y H_2O (además de los componentes presentes en la alimentación).

Modelo basado en datos

Para modelar los datos obtenidos en este trabajo empleamos la técnica de RF, un algoritmo de ML que, debido a su flexibilidad y facilidad de uso, se ha empleado con mucho éxito para tareas de regresión[1]. Brevemente, los RF son ensambles de árboles de decisión. Durante el proceso de entrenamiento, el algoritmo crea de forma aleatoria múltiples arboles de decisión empleando subconjuntos de descriptores y sus respectivos valores de partición. El resultado del modelo se obtiene, típicamente, promediando los resultados de cada uno de los árboles individuales. Para su implementación, en este estudio se utilizó la librería *scikit-learn* de Python[2].

Para el proceso de desarrollo del modelo se seleccionó de modo aleatorio un subconjunto de 80% de los datos experimentales para el proceso de entrenamiento, reservando el 20% restante para testeo como información independiente. Adicionalmente, se utilizó la optimización GridSearchCV de los hiper-parámetros del modelo RF, de manera que el proceso de regresión genere automáticamente la mejor combinación posible de parámetros, tales como número y profundidad de los árboles. Se ajustaron en simultáneo ambas variables de conversión (CO_2 e H_2).

Resultados y discusión

Como se observa en la Figura 2, la conversión de CO_2 (reactivo limitante en este sistema) presenta un comportamiento clásico con la temperatura, mostrando un aumento a bajas temperaturas (250-350°C) por razones cinéticas y una caída a temperaturas mayores (450-500°C) por limitaciones de equilibrio. El incremento de la presión de operación impacta en un aumento de la conversión ya que se trata de una reacción con disminución del número de moles. En lo que respecta a la selectividad hacia metano, se observaron valores del 100% a las presiones más altas mientras que, a baja presión se detecta la formación de CO, producto asociado a la reacción WGS. En resumen, para las condiciones experimentales ensayadas, se alcanzaron conversiones completas de CO_2, con una selectividad del 100% a metano en la ventana de 350-450°C cuando se opera a presiones de 15-25 bar.

[1] https://machinelearningmastery.com/random-forest-ensemble-in-python/
[2] https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.ensemble.RandomForestRegressor.html

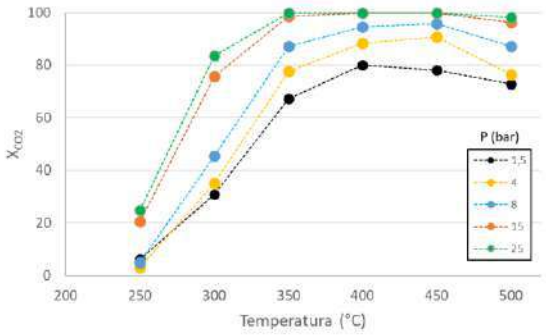


Figura 2. Influencia de la temperatura en la conversión de CO_2 a diferentes presiones. H_2:CO_2=4,9, y_{N2e}=64%, WHSV=74 ml/min·g_{cat}

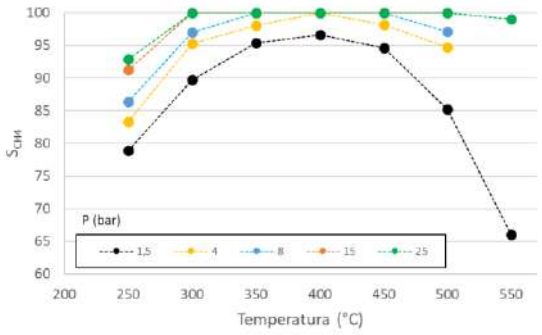


Figura 3. Influencia de la temperatura en la selectividad a CH_4 a diferentes presiones. H_2:CO_2=4,9, y_{N2e}=64%, WHSV=74 ml/min·g_{cat}

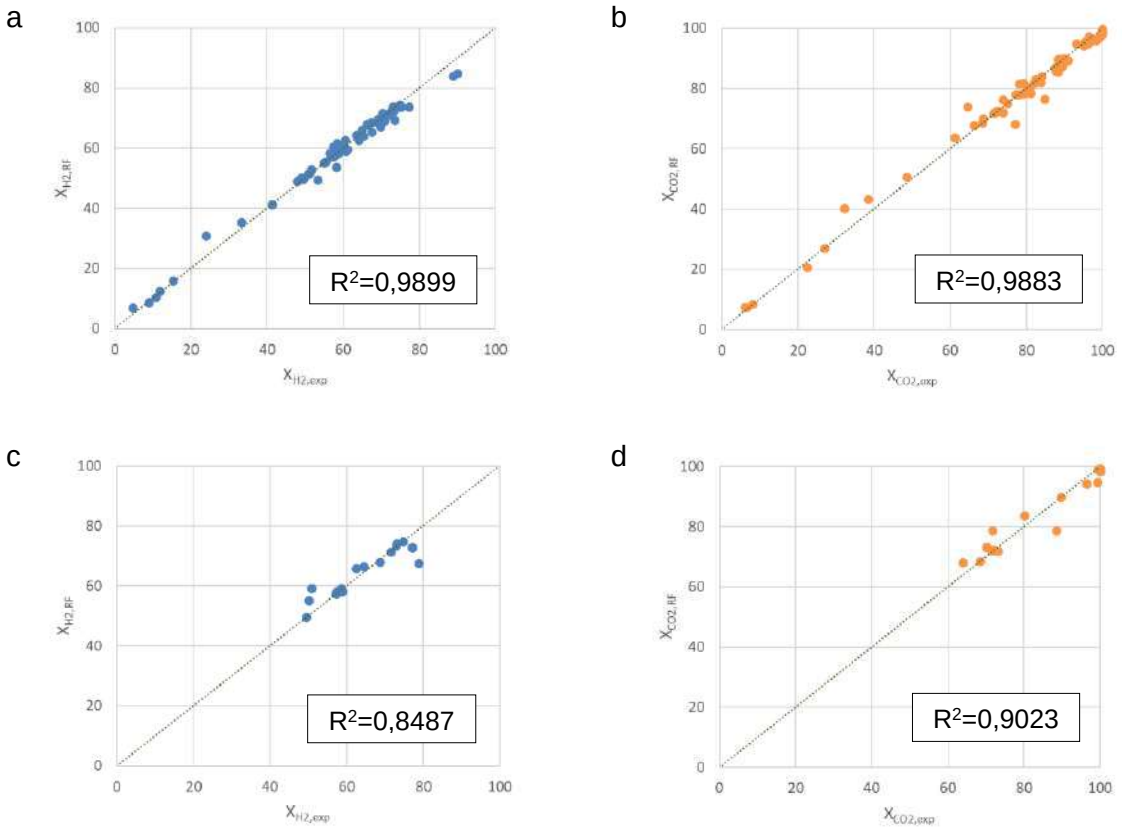


Figura 4. Resultados de las predicciones del modelo RF para X_{H2} (●) y X_{CO2} (●). a-b: puntos de entrenamiento, c-d: puntos de testeo. Se adjuntan los respectivos coeficientes de regresión.

El modelo RF obtenido presenta las siguientes características: número de *features*: 5, número de árboles: 300, profundidad de los árboles: mínima: 8; máxima: 13; promedio 10,7. Con esta optimización de parámetros, el error cuadrático medio (MSE) obtenido en el conjunto de entrenamiento para H_2 y CO_2 fue de 1,95 y 2,61 respectivamente, mientras que, para el conjunto de testeo, 3,9 y 3,16. Esto indica que la diferencia entre MSE de entrenamiento y testeo es moderada y razonable, y que el error en testeo es bajo en términos absolutos, por lo cual se concluye que el modelo está generalizando bien.

En la Figura 4 se presentan los resultados de los ajustes, tanto para los datos de entrenamiento como para los de testeo. Como es de esperar, en ambos casos los coeficientes de regresión correspondientes a los datos de entrenamiento son superiores a los de testeo.

Además, basados en el valor de R^2 de estos últimos, se concluye que la capacidad predictiva de los modelos desarrollados es muy buena dentro del rango de variables estudiado.

Conclusiones

Mediante el uso de librerías libres de ML, es posible desarrollar rápidamente modelos de regresión eficientes para la reacción de metanación de CO_2, basados en la información experimental disponible. Si bien este tipo de modelos corresponden a un enfoque de caja negra y no permiten una interpretación fenomenológica directa de los procesos subyacentes, representan una herramienta tecnológica potente para investigar reacciones de interés y guiar nueva experimentación. Como trabajo futuro se prevé aplicar técnicas de "interpretabilidad" de modelos, tales como SHAP[3], para cuantificar la contribución de cada variable de entrada (*feature, descriptor*) a la predicción. Adicionalmente, se evaluará la calidad en la predicción de otras variables relevantes de la reacción, específicamente la selectividad a CH_4.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de CONICET, ANPCYT, UNS y SICT.

Referencias

[1] B. Yilmaz, B. Oral, R. Yildiri; International Journal of Hydrogen Energy 48 (2023) 24904- 24914. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.197
[2] T. Tsuboi, S. Yasuda, C. Choi, W. Zhang, H. Machida, K. Norinaga, T. Yajima, Y. Kawajiri; J Adv Manuf Process. (2023) 5:e10145. https://doi.org/10.1002/amp2.10145.
[3] Y. Shen, Y. Dong, X. Han, J. Wu, K. Xue, M. Jin, G. Xie, X. Xu; International Journal of Hydrogen Energy 48 (2023) 24560- 24573.https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.031
[4] MA. Alsaffar, AK. Mageed, MAR. Abdel Ghany, BV. Ayodele. SI. Mustapa. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 991 (2020) 012078; doi:10.1088/1757-899X/991/1/012078.
[5] BV. Ayodele, C. Cheng; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 32 (2015) 246–258. http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.021
[6] BV. Ayodele, MR. Khan, SS. Nooruddin, CK. Cheng; Clean Techn Environ Policy. 2016. DOI 10.1007/s10098-016-1318-5.
[7] BV. Ayodele, SI. Mustapa, MA. Alsaffar, CK. Cheng; Catalysts 2019, 9, 738; doi:10.3390/catal9090738.

[3] https://www.datacamp.com/tutorial/introduction-to-shap-values-machine-learning-interpretability

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de sílices mesoporosas bifuncionales para la obtención de ésteres valéricos a partir de γ-valerolactona

Rocio Nicollier[1], Gustavo Mendow[1], Bárbara Sánchez[1]

1-Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" / FIQ UNL – CONICET, Colectora Ruta Nacional 168 Km 0, Predio CONICET Dr. Alberto Cassano, CP:3000, Santa Fe, Argentina. ranicollier@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: valerato de pentilo, gama-valerolactona, sílices mesoporosas.

Resumen

Los ésteres valéricos (EV) son aditivos oxigenados con potencial como combustibles sostenibles, obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica. En este estudio, se investigó la conversión de γ-valerolactona (GVL) a valerato de pentilo (VP) mediante su reacción con pentanol (PL), utilizando catalizadores metal-ácido soportados en sílices mesoporosas (MCM-41, MCM-48 y FDU-12). Los soportes fueron modificados con aluminio mediante co-condensación con $NaAlO_2$ y $AlCl_3$, e impregnados con Ru y Pd (2% p/p). Algunas muestras fueron post-tratadas con NH_4NO_3 para ajustar la acidez. La caracterización se realizó mediante titulación potenciométrica y TPD de piridina. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch a 250 °C y 20 bar de H_2. Se encontró que la incorporación de aluminio mejoró la acidez en MCM-41 y MCM-48, pero no en FDU-12, aunque mediante la técnica de grafting se logró incorporar aluminio a esta sílice y así obtener sitios catalíticos ácidos. Utilizando las sílices tratadas con NH_4NO_3 aumentó la conversión de GVL. La adición de Ru mejoró la conversión y selectividad a VP, mientras que el Pd redujo tanto la acidez como la conversión, posiblemente por bloqueo de sitios ácidos. Estos resultados aportan al desarrollo de catalizadores eficientes para la valorización de biomasa en combustibles sostenibles.

Abstract

Valeric esters (VE) are oxygenated additives with potential as sustainable fuels, obtained from lignocellulosic biomass. In this study, the conversion of γ-valerolactone (GVL) to pentyl valerate (VP) was investigated by its reaction with pentanol (PL), using metal-acid catalysts supported on mesoporous silicas (MCM-41, MCM-48 and FDU-12). The supports were modified with aluminum by co-condensation with $NaAlO_2$ and $AlCl_3$, and impregnated with Ru and Pd (2% w/w). Some samples were post-treated with NH_4NO_3 to adjust the acidity. Characterization was performed by potentiometric titration and pyridine TPD. The reactions were carried out in a batch reactor at 250 °C and 20 bar H_2. The addition of aluminum was found to improve acidity in MCM-41 and MCM-48, but not in FDU-12, although the grafting technique was able to incorporate aluminum into this silica, thus obtaining acidic catalytic sites. Using silicas treated with NH_4NO_3 increased GVL conversion. The addition of Ru improved conversion and selectivity to VP, while Pd reduced both acidity and conversion, possibly by blocking acid sites. These results contribute to the development of efficient catalysts for biomass valorization into sustainable fuels.

Introducción

El desarrollo de tecnologías basadas en materias primas renovables, como la biomasa lignocelulósica, ha cobrado gran interés debido a la necesidad de reducir la dependencia de los combustibles fósiles y mitigar el impacto ambiental. Entre los productos obtenidos a partir de biomasa, los ésteres valéricos (EV) destacan como componentes y aditivos oxigenados para combustibles como la gasolina y el diésel. En particular, el valerato de pentilo (VP) es un compuesto de interés, que puede sintetizarse mediante la conversión catalítica de γ-valerolactona (GVL) en presencia de pentanol (PL) [1].

Dependiendo de las condiciones de reacción, la conversión de GVL en EV puede seguir dos rutas principales (Figura 1). Lange et al. [2] propusieron la Vía A, en la cual el ácido valérico (AV) actúa como un intermediario clave. Posteriormente, Chan-Thaw et al. [3] introdujeron la Vía B, en la que la conversión de GVL se lleva a cabo directamente en presencia de un alcohol, cuyo esqueleto hidrocarbonado define el éster valérico obtenido. En esta última ruta, la reacción implica: (a) la apertura ácida del anillo de GVL para formar 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP), (b) la deshidratación ácida intramolecular de HVP a 2-pentenoato de pentilo (PP) y (c) la hidrogenación catalítica del doble enlace C=C de PP para formar VP. No obstante, dependiendo de la acidez del catalizador y las condiciones de reacción, pueden generarse productos secundarios indeseables, como el 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP).

Estudios previos han demostrado que ambas rutas requieren el uso de catalizadores bifuncionales metal/ácido. En general, la Vía A se basa en soportes ácidos, mientras que la Vía B ha explorado dos enfoques: (a) el uso de soportes ácidos con fase metálica depositada y (b) la deposición de la fase metálica sobre soportes no ácidos, lo que genera sitios de acidez de Lewis catalíticamente activos [1].

En este trabajo, se emplearon catalizadores metal-ácido soportados en sílices mesoporosas con diferentes estructuras porosas (MCM-41, MCM-48 y FDU-12). Los soportes fueron modificados con aluminio para generar sitios ácidos de Lewis y con Pd y Ru para obtener la función metálica. Los catalizadores fueron evaluados en la obtención de VP a partir de GVL utilizando pentanol como reactivo, siguiendo la Vía B.

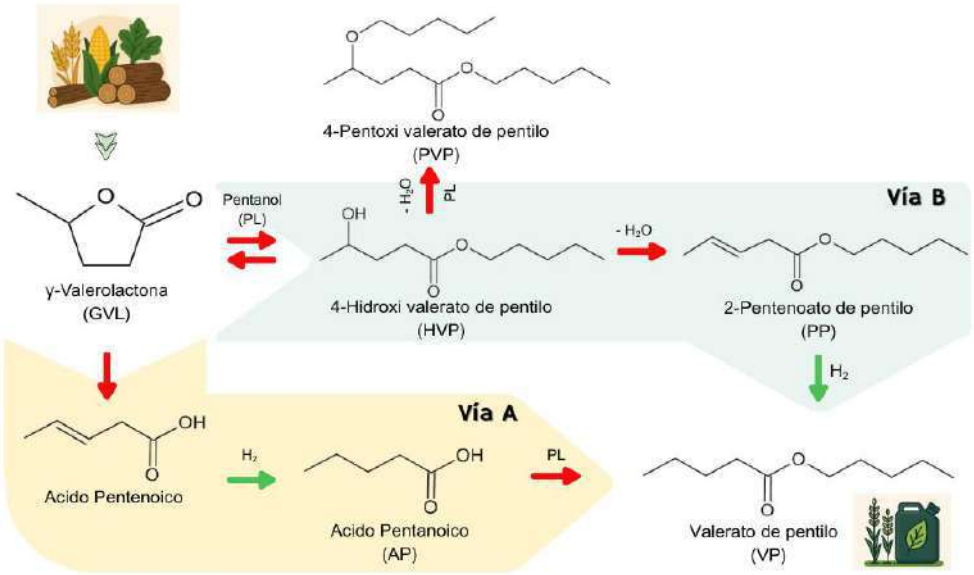


Figura 1: Esquema de reacción para la producción de VP a partir de GVL.

Experimental

Síntesis de catalizadores

Tres tipos de catalizadores fueron sintetizados incorporando aluminio a las sílices mesoporosas MCM-41, MCM-48 y FDU-12, con el objetivo de generar sitios ácidos de tipo Lewis. La incorporación de aluminio se llevó a cabo mediante *co-condensación*, es decir, de forma simultánea a la síntesis de la estructura mesoporosa de la sílice correspondiente. Además, en el caso de FDU-12, la acidez se introdujo mediante la técnica de *grafting*, que consiste en la funcionalización post-síntesis del soporte mediante el anclaje de precursores de aluminio en su superficie. Se utilizaron dos precursores distintos de aluminio: $NaAlO_2$ y $AlCl_3$. Las cantidades de la correspondiente sal precursora se ajustaron para lograr una relación molar SiO_2/Al_2O_3 = 25. Los procedimientos de síntesis han sido previamente reportados en la bibliografía [4,5].

En muestras seleccionadas, se realizó un post-tratamiento con nitrato de amonio para modificar la acidez. Este procedimiento consistió en agregar 50 mL de una solución de NH_4NO_3 (1 M) bajo agitación a 80 °C durante 6 h.

Por último, la función metálica se incorporó a los distintos soportes mediante el método de impregnación húmeda. Se prepararon catalizadores conteniendo Pd (2% p/p) y Ru (2% p/p), utilizando como precursores soluciones de $PdCl_2$ y $RuCl_3$. La cantidad necesaria de la solución metálica se añadió al soporte y se agitó a 120 ºC hasta sequedad. Posteriormente, los sólidos fueron calcinados en flujo de aire (550 °C, 2 h) y reducidos en corriente de H_2 (250 °C, 2 h).

Para facilitar la identificación de los catalizadores, se utilizó la siguiente nomenclatura: Al-MCM-48 ($NaAlO_2$) y Al-MCM-48 ($AlCl_3$) para los materiales sintetizados con cada precursor; H-Al-MCM-48 para los sólidos tratados con NH_4NO_3 , que fueron previamente obtenidos con precursor $NaAlO_2$; Ru-H-Al-MCM-48 y Pd-Al-MCM-48 para los catalizadores metálicos derivados de estos soportes. En el caso de FDU-12, Al-FDU-12($AlCl_3$)-G se refiere a la muestra funcionalizada mediante grafting, utilizando $AlCl_3$ como precursor.

Caracterización de los catalizadores

Hasta el momento, la caracterización de la acidez de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante las siguientes técnicas:

- Titulación potenciométrica: Se utilizó butilamina como base titulante para determinar la acidez de los catalizadores. El potencial electroquímico de la solución se midió con un electrodo de LiCl saturado en etanol, conectado a un pH-metro Metrohm 913. La solución titulante (butilamina-acetonitrilo 0.1 N) se añadió a un caudal de 0.10 mL/min hasta alcanzar valores de potencial aproximadamente constantes. La acidez se calculó usando la Ec (1):

$$Acidez\ \left[\frac{mmol}{g\ cat.}\right] = \frac{N_{Butilamina} * V_{Butilamina}}{m_{catalizador}} \quad (1)$$

- TPD de Piridina (Desorción a Temperatura Programada de Piridina): Se cargaron 10 mg del material a estudiar en una celda de cuarzo y fueron pretratados durante 1 h a 350 ºC en flujo de N_2 para eliminar cualquier sustancia adsorbida. Luego fue enfriado a temperatura ambiente y se inundó el lecho con piridina líquida. Posteriormente se realizó una purga en flujo de N_2 a 150 ºC por 1 h para eliminar la base fisisorbida y a continuación se realizó el análisis calentando a 12 ºC/min hasta 750 ºC y manteniendo por el tiempo necesario para la desorción total de la base. La detección se realizó utilizando un reactor de metanación y un detector FID. La acidez se calculó mediante la Ec (2):

$$Acidez\ \left[\frac{mmol}{g\ cat.}\right] = \frac{Area * \mathcal{F}_{calibración}}{m_{catalizador}} \quad (2)$$

- Reducción a temperatura programada (TPR): Los análisis de TPR se realizaron en un sistema de flujo utilizando una mezcla reductora con un caudal de 10 mL/min de H_2 (5 vol%)- N_2. Las muestras fueron calentadas desde 25 hasta 700 °C a una velocidad de 6 °C/min. La señal fue registrada con un detector de conductividad térmica (TCD) conectado a la salida del sistema.

Evaluación del comportamiento catalítico de los materiales preparados:

Los catalizadores preparados fueron ensayados en la reacción de obtención de ésteres valéricos a partir de γ-valerolactona. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch de acero inoxidable, presurizado a 20 bar con H_2 gaseoso, operando a 250 ºC. El reactor se cargó con una mezcla de GVL y exceso de pentanol (relación molar pentanol/GVL= 24) y 250 mg de catalizador. Las muestras obtenidas al final de la reacción (5 h) fueron filtradas y analizadas por cromatografía gaseosa, utilizando una columna HP-FFAP y ácido acético como estándar interno (2% p/p).

Resultados y discusión

Tabla 1. Resultados de caracterización y desempeño en la reacción de estudio

Catalizador	% Conversión global GVL	Acidez [mmol/g cat.]	
		Potenciometría	TPD
Al-MCM-48 ($NaAlO_2$)	41,74	0,44	0,50
Al-MCM-48 ($AlCl_3$)	40,96	0,19	0,16
Pd-Al-MCM-48 ($NaAlO_2$)	24,35	0,11	n.d
Ru-Al-MCM-48 ($NaAlO_2$)	70,35	0,34	n.d
H-Al-MCM-48 ($NaAlO_2$)	73,79	0,41	0,38
Ru-H-Al-MCM-48 ($NaAlO_2$)	70,52	0,36	0,38
Al-MCM-41 ($NaAlO_2$)	52,85	0,22	n.d
Al-MCM-41 ($AlCl_3$)	60,2	0,15	0,15
Al-FDU-12 ($NaAlO_2$)	8,21	0,09	0,06
Al-FDU-12 ($AlCl_3$)	7,92	0,06	n.d
Al-FDU-12 ($AlCl_3$) - G	47,03	0,18	0,19

La Tabla 1 presenta los valores de conversión global de γ-valerolactona (GVL) obtenidos con los distintos catalizadores estudiados, junto con su caracterización en términos de acidez. En general, la incorporación de aluminio en las sílices mesoporosas MCM-41 y MCM-48 generó sitios ácidos con actividad catalítica. Para los catalizadores Al-MCM-41 sintetizados con $NaAlO_2$ y $AlCl_3$, se observa que los valores de acidez no difieren significativamente y las conversiones obtenidas son similares (52,85% y 60,20%, respectivamente). Esto sugiere que ambos métodos de incorporación de aluminio son efectivos para generar sitios ácidos activos, sin una diferencia sustancial en el desempeño catalítico.

En el caso de MCM-48, aunque la acidez medida es diferente entre los materiales preparados con distintos precursores de aluminio ($NaAlO_2$ y $AlCl_3$), las conversiones fueron comparables, lo que sugiere que, dentro de este rango de acidez, la conversión no se ve fuertemente influenciada. El tratamiento con NH_4NO_3 para obtener H-Al-MCM-48 ($NaAlO_2$) no incrementó la acidez, pero sí la conversión alcanzó valores superiores al 70%. La adición de Ru a este material (Ru-H-Al-MCM-48) permitió mantener una conversión elevada, lo que sugiere que la función metálica no afecta negativamente la actividad ácida en este sistema. Por otro lado, el sólido Ru-Al-MCM-48 (sin tratamiento con NH_4NO_3) también alcanzó una conversión alta (~70%). Sin embargo, al comparar Ru-Al-MCM-48 y Ru-H-Al-MCM-48, se observa una marcada diferencia en la selectividad hacia valerato de pentilo (27,28% y 41,12

%, respectivamente). Esto indica que, aún con conversiones similares de GVL, la combinación de protonación y función metálica del Ru altera la distribución de productos, favoreciendo la formación de valerato de pentilo.

Por otro lado, los materiales basados en FDU-12 presentaron conversiones significativamente más bajas cuando el aluminio se incorporó por co-condensación, lo que concuerda con los bajos valores de acidez obtenidos. Sin embargo, la incorporación de aluminio mediante grafting (Al-FDU12 ($AlCl_3$)-G), permitió aumentar la acidez del soporte, lo que resultó en una conversión notablemente mayor (47,03%). Esto sugiere que este método es más efectivo para la funcionalización ácida de la sílice FDU-12 en comparación con la co-condensación.

Finalmente, la incorporación de Pd en MCM-48 ($NaAlO_2$) resultó en una disminución de la conversión respecto a los materiales con solo sitios ácidos. Esto podría deberse a un bloqueo parcial de los sitios ácidos por la fase metálica, afectando la actividad catalítica en la apertura de anillo de GVL.

En cuanto al perfil TPR del sólido calcinado Ru-H-Al-MCM-48 ($NaAlO_2$) mostró un pico de reducción cercano a 230 °C, correspondiente a especies de Ru oxidadas débilmente interactuadas con el soporte. En cambio, la muestra previamente reducida a 250 °C no presentó señales de consumo de H_2, lo que indica que el rutenio fue completamente reducido durante el tratamiento térmico.

Conclusiones

Este trabajo aporta conocimiento sobre el diseño de catalizadores bifuncionales para la síntesis de ésteres valéricos a partir de biomasa lignocelulósica, con potencial aplicación en combustibles sostenibles. Se demostró que la incorporación de aluminio por el método de co-condensación en MCM-41 y MCM-48 fue efectiva para generar sitios ácidos de Lewis, mientras que en FDU-12 se requieren estrategias alternativas, probablemente debido a su síntesis en medio ácido, en contraste con el medio básico utilizado para MCM-41 y MCM-48. No obstante, mediante la técnica de *grafting* se logró introducir acidez en FDU-12.

Además, el post-tratamiento con nitrato de amonio mejoró la acidez de la sílice MCM-48, lo que se reflejó en una mayor conversión de γ-valerolactona (GVL). La adición de 2% de Ru a esta sílice permitió alcanzar una conversión significativa con selectividad hacia valerato de pentilo, 27,28% para Ru-Al-MCM-48 y 41,12% para Ru-H-Al-MCM-48.

Por otro lado, la incorporación de Pd provocó una disminución en la acidez y, en consecuencia, en la conversión de GVL, posiblemente debido al bloqueo de los sitios ácidos por parte del metal, hipótesis que requiere estudios adicionales para su confirmación.

Estos hallazgos brindan nuevas perspectivas para el desarrollo de catalizadores eficientes en la valorización de biomasa.

Agradecimientos

Se agradece al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, CONICET-UNL) y a la Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación, por el apoyo financiero brindado para la realización de este trabajo.

Referencias

[1] K. G. Martínez Figueredo, F. A. Martínez, D. J. Segobia, N. M. Bertero; ChemPlusChem 88 (2023) 202300381.
[2] J. P. Lange, R. Price, P. M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink; Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 4479–4483.
[3] C. E. Chan-Thaw, M. Marelli, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria; RSC Adv. 3 (2013) 1302–1306.
[4] L. Huang, M. Kruk; Chem. Mater. 27 (2015) 679–689.
[5] S. Domínguez-Domínguez, Á. Berenguer-Murcia, Á. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós; J. Catal.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Degradación de Amoxicilina por el uso de esferas de Quitosano-Almidón-Magnetita y Quitosano-Almidón-Magnetita-Cu

Cuevas, Ricardo J.[1]*, Ferreira, María L.[1,2]

1Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI, CCT Bahía Blanca CONICET, Camino a la Carrindanga km 7, Bahía Blanca, 8000, Argentina. rcuevas@plapiqui.edu.ar ,
2Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina

Palabras Claves: Amoxicilina, Fenton Heterogéneo, Tratamiento Efluentes, Productos degradación.

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de esferas de quitosano (Q)-almidón (A)-magnetita (M)-Cu con 5% de Fe_3O_4 y 0,4% Cu (QAM-Cu) con el objetivo de degradar amoxicilina (AMOX) ,un contaminante emergente que es tóxico para los seres vivos. Se realizaron dos diseños experimentales Box-Behnken para la eliminación de este compuesto a pH 9 y en agua destilada. En ambos casos la concentración de amoxicilina, la concentración de H_2O_2 y la temperatura variaron 5 y 20 mg/L, 2 y 12 mM, y 30-50°C,respectivamente. El porcentaje de conversión de AMOX se calculó mediante deconvolución de los espectros UV-Visible y HPLC. El análisis por HPLC de muestras seleccionadas permitió proponer un mecanismo de reacción y cuantificar la concentración de los productos generados, siendo amoxicilina ácido penilloico el producto mayoritario. La degradación de AMOX fue mayor en agua destilada que a pH 9, pero en ambos diseños fue posible obtener una conversión del 100% de AMOX bajo condiciones específicas de reacción. Los resultados obtenidos motivaron a utilizar este solido multicatalítico para estudiar a futuro la degradación de otros medicamentos como Ibuprofeno.

Abstract

In the present work, chitosan (Q)-starch (A)-magnetite (M)-Cu spheres containing 5% Fe_3O_4 and 0.4% Cu (QAM-Cu) were synthesized with the aim of degrading amoxicillin (AMOX), an emerging contaminant that is toxic to living organisms. Two Box-Behnken experimental designs were carried out for the removal of this compound at pH 9 and in distilled water. In both cases, the amoxicillin concentration, the H_2O_2 concentration and the temperature ranged from 5 to 20 mg/L, 2 to 12 mM, and 30 to 50 °C, respectively. The AMOX conversion percentaje was determined by deconvolution of UV-Visible spectra and HPLC .

The HPLC analysis of selected sample allowed to establish a reaction pathway and quantify the concentration of the generated products, with amoxicillin penilloic acid being the major product. AMOX degradation was greater in distilled water than at pH 9; however, in both designs, 100% conversion was achieved under specific conditions. The results obtained encourage the future use of this multicatalytic solid for the degradation of other pharmaceuticals such as ibuprofen.

Introducción

La amoxicilina (AMOX) es un compuesto β-lactámico y uno de los antibióticos comerciales más importantes en medicina humana y veterinaria para atacar una amplia variedad de microorganismos [1]. Sin embargo, la degradación incompleta de esta droga genera una gran acumulación de este compuesto en los cuerpos de agua, con efectos tóxicos para el ser humano y otros organismos acuáticos [1,2]. Para eliminar este contaminante, diversas técnicas han sido empleadas tales como adsorción, separación por membranas y procesos de oxidación avanzada (POA), entre otros[3].Si bien estas tecnologías se reportan como eficientes presentan costos elevados que las hace poco atractivas en economías emergentes. En un trabajo previo presentado en el 11°Congreso Mundial de Ingeniería Química 2023 expone los resultados de la síntesis de esferas de Quitosano-Almidón-Magnetita (Q-A-M) [4] mediante co-precipitación química y entrecruzamiento con tripolifosfato de sodio (TPP). Se obtuvo un sólido multicatalítico biodegradable, de bajo costo y reutilizable. Este material fue caracterizado mediante la adsorción de colorantes Rojo de Alizarina S (RAS, un colorante antraquinona) y Naranja II (N-II, un colorante azoico) en medios alcalinos. Sin embargo, este catalizador resultó ser ineficiente en la adsorción de AMOX a pH 11 para una concentración de Fe_3O_4 entre 1-7%. Dentro de los POAs se pueden mencionar trabajos previos en los que se ha estudiado el proceso de descomposición de H_2O_2 para la generación de radicales $\cdot OH$ utilizando magnetita[5] o Fe^{2+}[6] para degradar este medicamento con distintas concentraciones de catalizador, AMOX, H_2O_2 , pH y temperatura entre otros parámetros. En función de lo expuesto, se sintetizó el catalizador descripto en [4] y se aplicó en degradación de AMOX a pH 9 variando la concentración del contaminante, del H_2O_2 y del catalizador para transformar este compuesto en otros de bajo peso molecular . Sin embargo, debido a que se obtuvieron conversiones bajas, se buscaron alternativas que permitieran mejorar la performance en la eliminación de AMOX en los efluentes acuosos sin aumentar consideradamente los costos del proceso. En la literatura científica se han reportado trabajos en los que se utilizaron otros metales como Cu, Mn y Zn como parte del catalizador para llevar a cabo la degradación de distintos compuestos por medio de procesos tipo Fenton. Adicionalmente, se reporta la existencia de un efecto sinérgico entre los iones Fe^{2+}y Cu^{2+} que favorecen un aumento de la concentración de radicales $\cdot OH$ [7] permitiendo una mayor degradación de AMOX. Por lo tanto, en este trabajo se realizó la síntesis de esferas de quitosano-almidón-magnetita-Cu (Q-A-M-Cu) mediante co-precipitación química con 5% de magnetita y 0,4% Cu, y la aplicación del sólido en la degradación de AMOX a pH 9 y en agua destilada. Se varió la concentración de contaminante, del H_2O_2 y de la temperatura con el objetivo de aumentar la degradación de este antibiótico y a futuro extenderlo hacia el tratamiento de otros medicamentos como Ibuprofeno.

Experimental

Los materiales que se emplearon en el trabajo experimental fueron Quitosano (Q) provisto por Primex, Islandia; AMOX A8523-1G comprado en Sigma Aldrich, buffer pH 9 Tris, almidón y NaOH adquirido en Anedra. El agua destilada se obtuvo en el laboratorio mediante un destilador Figmay 4FM. El H_2SO_4(95-98)% , $Fe(SO_4)(NH_4)_2(SO_4)$, H_2O_2 100 vol y $FeSO_4$*$6H_2O$ fueron comprados en Cicarelli. El $FeCl_3$*6 H_2O fue provisto por laboratorio Los Andes. El $CuSO_4$*5 H_2O cristales finos de la marca Mallinckrodt Chemical Works, Estados Unidos. El pH fue medido con pHmetro de la marca OHAUS ST Series Pen Meter .Los análisis por HPLC se llevaron a cabo utilizando una fase móvil de acetonitrilo-agua tridestilada (40:60), un flujo de 1 ml/min a una longitud de onda de 218 nm, una presión de la columna de 1440 psi y un tiempo de corrida de 9 min.

Síntesis de las esferas de Q-A-M y Q-A-M-Cu y diseño de optimización Box-Behnken de la degradación de AMOX a distintos pH

Dada la naturaleza de los efluentes hospitalarios (pH entre 7-9) se decidió llevar a cabo reacciones de degradación a pH 9 y en agua destilada utilizando como sólido multicatalítico esferas (Q-A-M-Cu) por co-precipitación en medio alcalino de una solución compuesta por sales de Fe (Fe^{3+}/ Fe^{2+} 2:1) y de Cu^{2+} ,y de biopolímeros (85% quitosano y 15% de almidón) [4]. Se incorporó Cu al catalizador considerando que se reporta que su presencia contribuye a un incremento de la concentración de radicales ·OH en las reacciones de los procesos Fenton[7], lo cual permitiría una mayor performance en la degradación de contaminantes . A partir de los resultados obtenidos en la degradación de AMOX con esferas de Q-A-M por medio de un diseño experimental, se pudieron definir los rangos óptimos de los distintos factores experimentales.

A continuación, se realizaron dos diseños Box-Behnken con 2 puntos centrales utilizando el software Statgraphics para la degradación de AMOX en primer lugar a pH 9 y luego en agua destilada durante 3 hs utilizando 90 esferas de Q-A-M-Cu.

Los factores experimentales empleados fueron la concentración de AMOX (5-20 mg/L), la concentración de H_2O_2 (2-12 mM) y la Temperatura (30-50°C). La degradación de AMOX se cuantificó por medio de deconvoluciones de los espectros UV-Visible finales de reacción utilizando el software Origin. Además, para las experiencias en agua destilada se realizó el análisis de las muestras seleccionadas por HPLC, lo que permitió identificar y cuantificar AMOX remanente y los productos de degradación del medicamento.

Ensayos de degradación de AMOX por medio de proceso Fenton-tipo Fenton heterogéneo.

Para los ensayos de degradación de AMOX a pH 9 y en agua destilada, se prepararon las mezclas iniciales de reacción de AMOX y H_2O_2 (16 mL) a partir de soluciones madre AMOX(200 mg/L) y de H_2O_2(15 mM). En las experiencias a pH 9 se utilizó un vial de 30 mL en el que se introdujo una malla de fibra de vidrio y se agregaron 90 esferas de catalizador. Luego se introdujeron las diluciones y se colocaron los recipientes en un baño termostático a la temperatura correspondiente con una velocidad de agitación de 300-400 rpm durante 3 hs. En cambio, para las reacciones en agua destilada se colocaron las esferas en el vial sin malla contenedora y el proceso de agitación se llevó a cabo con un agitador orbital calefaccionado a 190 rpm por practicidad operativa que permitió agregar una mayor cantidad de esferas para llevar reacciones de degradación posteriores (no se presentan los resultados). Por medio de la ecuación 1 se cuantificó para ambos diseños de Box-Behnken el porcentaje de degradación de AMOX a partir de la variación de absorbancia al inicio y luego de 3 hs de reacción. En la misma Abs_o y Abs_f son las absorbancias iniciales y finales a 216-218 nm (pH 9) y 194-196 nm (agua destilada), respectivamente.

$$\% \text{ X AMOX} = ((Abs_o - Abs_f)/ Abs_o)*100 \quad (1)$$

En los análisis por HPLC para poder determinar la concentración de AMOX remanente y de los productos de reacción (Ecuación 2) como así también la conversión de este contaminante (Ecuación 3) se asumió que la variación de peso molecular entre los compuestos fue menor al 10%, por lo que la concentración de AMOX remanente y la de los productos de reacción se determinó de la siguiente forma:

$$Ci\ (mg/L) = (A\ i / Ao)* Co \quad (2)$$

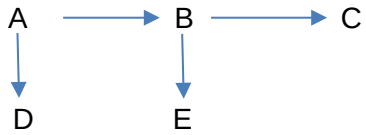
En este caso, Co fue la concentración inicial de AMOX, Ao y Ai fueron las áreas correspondientes a los picos de AMOX y de los productos detectados por HPLC, respectivamente luego de 3 hs de reacción.

$$\% \text{ X AMOX} = ((Co-C_{AMOX})/Co)*100 \quad (3)$$

Resultados y discusión

Mecanismos de reacción de degradación de AMOX

En función de los resultados obtenidos por HPLC el mecanismo de degradación de AMOX adoptado fue el propuesto por [8], el cual tuvo la siguiente forma:



Los autores de la referencia [8] han propuesto que la degradación de AMOX se da inicio con la apertura del anillo β-lactámico y se genera el intermediario B(Amoxicilina ácido penicilloico), el cual posee un grupo carboxílico libre lo que le confiere una mayor polaridad a este compuesto. Cuando el intermediario B pierde CO_2 debido a la descarboxilación de los ácido carboxílicos libres, se generan 2 estereoisómeros del producto C(Amoxicilina ácido penilloico). Por otro lado, el compuesto B es capaz de generar un anillo estable de seis miembros denominado como Dicetopiperazina amoxicilina (Compuesto E). La otra forma de degradación de AMOX consistió en el ataque nucleofílico a sí mismo, donde el grupo carbonil bencílico del reactivo es atacado por un grupo amino libre para formar el producto D(4-Hidroxifenilglicil amoxicilina).

Con la identificación de AMOX y sus productos de degradación por HPLC y a partir de las áreas de los distintos picos, fue posible cuantificar la concentración de los compuestos(mg/L) en las distintas muestras (Tabla 1) y la conversión de AMOX (Tabla 2) por medio de las ecuaciones 2 y 3, respectivamente.

Tabla 1. Composición de las muestras de final de reacción obtenidas por HPLC, todas las concentraciones en mg/L [AMOX]o : concentración inicial de AMOX [AMOX]: concentración final de AMOX.

Experiencia	[AMOX]o	T(°C)	$[H_2O_2]$ (mM)	[AMOX]	[B]	[C]	[D]	[E]
1	12,5	40	7	0	7,8	3,7	0,5	0,5
2	12,5	30	2	5,3	5,1	2,10	0	0
3	12,5	50	12	0	6,19	6,31	0	0
5	5	40	12	0	0,10	4,90	0	0
6	12,5	50	2	3,5	7,5	1,5	0	0
8	20	40	2	10,1	4,9	5	0	0
10	12,5	30	12	9,3	1,1	3	0	0
11	5	40	2	1,8	0,4	2,7	0	0
12	12,5	40	7	0	6,1	5	1	0,5
13	20	50	7	0	8,4	7,7	1,9	2,4
14	20	40	12	0	7	10,3	1,7	1

Degradación de AMOX en proceso Fenton Heterogéneo en función del pH

En la tabla 2 se presentan las conversiones de AMOX a pH 9 y en agua destilada obtenidas por deconvolución de los espectros UV-Visible (Figura 1) y por HPLC.

Tabla 2. Porcentaje de degradación de AMOX en función del pH para cada experiencia del diseño de Box-Behnken.

Experiencia	[AMOX] (mg/L)	T(°C)	$[H_2O_2]$ (mM)	pH_o (agua destilada)	pH_f (agua destilada)	% AMOX pH 9 (UV/Vis)	% AMOX agua destilada (UV/Vis)	% AMOX agua destilada (HPLC)
1	12,5	40	7	6,70	7,06	41,2	100	100
2	12,5	30	2	6,65	7,80	46,7	56,5	57,8
3	12,5	50	12	7,58	6,65	66,7	99,1	100
4	20	30	7	7,69	7,28	9,2	18,3	-
5	5	40	12	5	6,90	100	100	100,0
6	12,5	50	2	6	7,27	52,7	65,3	72

7	12,5	40	7	7	7,10	43,3	48,1	-
8	20	40	2	7	7,46	41,9	70	49,6
9	5	50	7	7	7	100	100	-
10	12,5	30	12	5,56	6,82	20,8	96,1	25,3
11	5	40	2	7	7,30	89,7	63,8	63,8
12	12,5	40	7	8,08	7,40	100	89,7	100
13	20	50	7	8,3	6,77	15,5	38,4	100
14	20	40	12	7,8	6,77	90,9	100	100
15	5	30	7	6,73	7,42	100	100	-

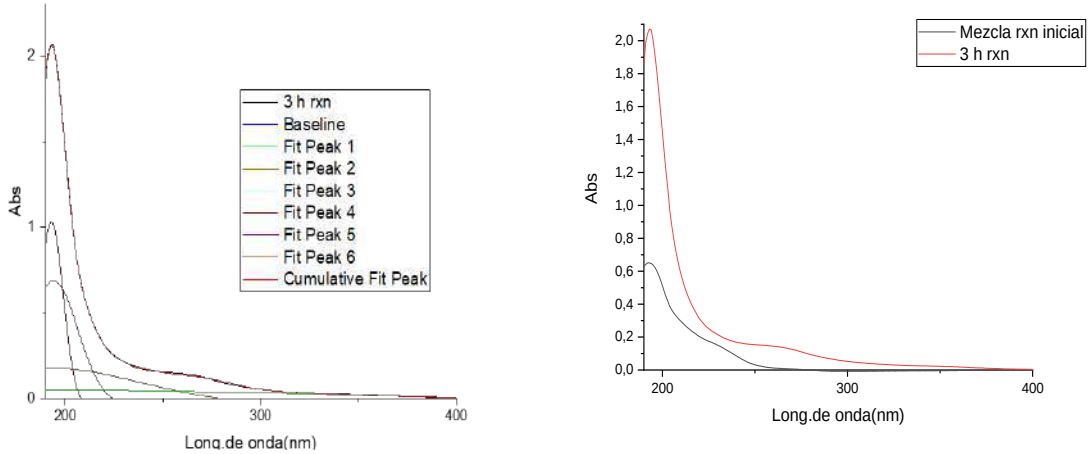


Figura 1. Espectros UV-Visible luego de 3 hs de reacción y las correspondientes deconvoluciones de los distintos picos de interés(izquierda) y Espectro UV-Visible mezcla reacción inicial y a 3 hs de reacción (derecha) de la experiencia 1.

Es importante destacar que la absorbancia aumenta y no disminuye a las 3 h de reacción (ver figura 1) . Este hallazgo se ha asignado a la formación de productos de oxidación de AMOX con mayor conjugación y la aparición de grupos funcionales con enlaces múltiples con coeficientes de absortividad molar mayores que los originales en AMOX. Esta explicación se correlaciona con la estructura de los compuestos B, C, D y E.

A bajas concentraciones de AMOX, la degradación del contaminante fue total con excepción del ensayo que se realizó con 2 mM de H_2O_2 y 40°C. A bajas concentraciones del agente oxidante se logran bajas conversiones del reactivo debido a la baja concentración de radicales ·OH generadas por el proceso Fenton entre los iones Fe^{2+} y Cu^{2+} con H_2O_2. Se ha encontrado en la literatura científica que la temperatura es muy importante en las reacciones químicas. Por un lado, tiene un efecto positivo en el que a mayores temperatura se incrementa la constante de velocidad (k), pero la descomposición del H_2O_2 también se ve favorecida cuanto mayor es la temperatura. Por lo tanto, a mayor temperatura y menor concentración de H_2O_2, menor fue la degradación de AMOX, mientras que si la concentración de H_2O_2 fue máxima se pudo lograr una degradación completa del contaminante independientemente de la temperatura. Las reacciones en agua destilada tuvieron una conversión mayor que a pH 9. Esto se asigna a que en medios alcalinos la descomposición de H_2O_2 es mayor que medios neutros o ácidos. También se ha reportado en la literatura que Tris-aminometano, tiene la capacidad de reaccionar con los radicales ·OH[9] disminuyendo la cantidad de especies activas que pueden degradar AMOX. Es interesante destacar que el pH en las experiencias en agua destilada se ve influenciado condiciones de reacción. A bajas concentraciones de AMOX el pH final fue mayor que el inicial, para 12,5 mg/L en general aumentó en las experiencias a 30 y 40°C . Finalmente, para la máxima concentración de AMOX , el pH final tiende a disminuir haciéndose más ácido, con excepción de la reacción con 2 mM de H_2O_2.

En función de los resultados obtenidos por HPLC se encontró un mayor rendimiento hacia el compuesto C. La conversión de AMOX coincidió con bastante precisión con los valores obtenidos por deconvolución de los espectros UV-Visible con excepción de las Experiencias 8, 10 y 13. Estas discrepancias se asignan a que para las reacciones llevadas a cabo con 5 y 12,5 mg/L de AMOX se obtuvieron los mismos productos que los reportados por la referencia [3] en su trabajo. Sin embargo, para concentraciones superiores a 12,5 mg/L y temperaturas altas se reportaron nuevos productos que no siguen el mecanismo de reacción propuesto con anterioridad. Se ha evaluado la lixiviación de Fe y Cu en la solución por medio del uso varias veces de catalizador húmedo y seco-luego rehidratado en reacciones en agua destilada (no se presentan resultados). Para ambos casos se encontró que a mayor número de usos menor era el aumento de Absorbancia a 194-196 nm con respecto a la inicial y por ende una menor conversión de AMOX. Sin embargo, las esferas secas y luego rehidratadas demostraron tener una mejor performance que las húmedas debido a una menor pérdida de sitios activos (Fe^{2+}/Fe^{3+} y Cu^{2+}).

Conclusiones

Para los ensayos en agua destilada se obtuvo una mayor degradación de este medicamento que a pH 9 y se vio que este parámetro depende de forma compleja con los 3 factores experimentales. Sin embargo, para ambos diseños de Box-Behnken las conversiones de AMOX fueron bajas cuando se trabajó con altas concentraciones de contaminante, bajas Temperaturas y bajas concentraciones de H_2O_2.Se ha logrado encontrar un mecanismo de reacción que se ajustó con los resultados obtenidos por HPLC. En todas las experiencias analizadas por HPLC, el producto mayoritario fue amoxicilina ácido penilloico, mientras que los otros productos fueron despreciables en la mayoría de los casos, por lo que la reacción de degradación de AMOX podría ajustarse a una reacción en serie. La pérdida de Fe y Cu a la solución deben ser tenidas en cuenta si se quiere reutilizar en varias oportunidades el catalizador, pero se ha encontrado que el catalizador seco y luego rehidratado tuvo menor pérdida de iones metálicos comparado con el uso en varias oportunidades del catalizador húmedo. Al comparar las conversiones obtenidas deconvoluciones de los espectros UV-Visible con las obtenidas por HPLC, permitió demostrar que el método utilizado con el software Origin resultó en una herramienta predictiva eficaz para determinar conversiones, sin necesidad de recurrir a técnicas costosas. Los resultados obtenidos motivaron para llevar a cabo a futuros estudios en la degradación de Ibuprofeno.

Agradecimientos

Al CONICET y ANPCyT por el financiamiento.

Referencias

[1]L. Mohammadi, H. Kamani , A. Asghari, A. Mohammadpour, M. Golaki, A . Rahdar, G. Z. Kyzas; MDPI Journal Molecules 27 (2022) 6308
[2] S.B. Nazari, M. Fazlzadeh, S. Parastar, M. Aligradi, Y. Rashtbari, Y.Poureshgh ; Heliyon 11 (2025) e42618
[3] A.A. Aryee , R. Han , L. Qu; Journal of Cleaner production 368(2022) 133-140
[4] R.J. Cuevas , M.L. Ferreira 11° Congreso Mundial de Ingeniería Química. Buenos Aires ARG(2023).
[5] F. Damiria, S. Dobaradarana, S.Hashemia, R.Foroutanc, M.Vosoughid, S.Sahebie, B. Ramavandia, D.C.Boffitog; Journal Ultrasonics – Sonochemistry 68 (2020)105187
[6]V.Homem, A.Alves, L.Santos ; Science of the Total Environment 408 (2010) 6272-6280
[7]S.Hussain, E.Aneggi, D. Goi ; Environmental Chemistry Letters 19 (2021) 2405-2424
[8]E.Nägele , R.Moritz; Journal of the American Society for Mass Spectrometry 16 (2005)1670-1676
[9]V.Diesen, M.Jonsson; The Journal of Physical Chemistry C 19(2014) 10083-10087

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Obtención de carbones activados a partir de cáscaras de semilla de girasol como materiales bifuncionales para la adsorción y fotodegradación de fenol.

Victor A. Castaño-Rodriguez[1], John J. Alvear-Daza[1], Alain Celzard[2], Vanessa Fierro[2], Luis R. Pizzio[1]*, Julián A. Rengifo-Herrera[1]*.

[1] Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación y Fotocatálisis (LAPh), Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) (CCT-La Plata CONICET, UNLP, CICPBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata 47 No. 257, 1900, La Plata, Argentina.
[2] Université de Lorraine, CNRS, F-88000 Epinal, France.
Email corresponde lrpizzio@quimica.unlp.edu.ar (L.R. Pizzio), julianregifo@quimica.unlp.edu.ar (J.A. Rengifo-Herrera).

Palabras claves: carbón activado, adsorción, fenol, catálisis heterogénea.

Resumen

Se obtuvieron seis carbones activados (CAs) a partir de cáscaras de semilla de girasol (CSG) activadas con ácido fosfórico (H_3PO_4) en diferentes relaciones en peso (CSG:H_3PO_4) y pirólisis a 544 °C. Los rendimientos de síntesis tendieron a aumentar con la dosis de H_3PO_4, abarcando el rango desde 2,8% (1:0,5) hasta 30,8% (1:4). La mayoría de estos CAs presentaron microporosidad y capacidades de adsorción de fenol comparables al CA comercial NORIT (aproximadamente de 180 mg g^{-1}), excepto el CA con la proporción más baja de agente activante (75 mg g^{-1}). Además de su capacidad adsorbente, se demostró que el CA con la relación más alta de H_3PO_4 posee actividad carbofotocatalítica bajo irradiación solar simulada, logrando una degradación global del 95% del fenol en 5 h, superior a la obtenida por fotólisis directa del 83%. También, se evidenció la transformación de subproductos de degradación como el catecol, lo que demuestra el potencial de estos materiales bifuncionales libres de metales en tratamientos avanzados de aguas contaminadas con compuestos fenólicos.

Abstract

Six activated carbons (ACs) were obtained through pyrolysis at 544 °C of sunflower seed shells (SSS) chemically activated by phosphoric acid (H_3PO_4) at different weight ratios (SSS:H_3PO_4). The ACs yield increased as the amount of activating agent raised (from 2.8% to 30.8%). ACs exhibited the presence of microporous and phenol adsorption capacities comparable to those of commercial NORIT AC (180 mg g^{-1}), excepting the sample with the lowest activating agent ratio (75 mg g^{-1}). In addition to their adsorption capacity, the AC-6H showed carbophotocatalytic activity under simulated solar irradiation, achieving 95% of phenol degradation in 5 h, higher than that achieved by direct photolysis (83%). Moreover, the formation and subsequent transformation of carbophotocatalytic degradation byproducts such as catechol were evidenced, showing the potential of these bifunctional materials for advanced treatment of phenol.

Introducción

Los carbones activados (CAs) son materiales porosos, caracterizados por tener una alta superficie específica y la presencia de diversos grupos funcionales superficiales, como carboxilos, fenoles y quinonas. Estas características les confieren la capacidad de adsorber una amplia gama de compuestos químicos mediante mecanismos físicos o químicos, lo que permite la remoción eficiente de contaminantes en fases líquidas o gaseosas, transfiriéndolos a una fase sólida, la que posteriormente deberá tener una disposición final adecuada [1].

Los CAs pueden obtenerse de precursores ricos en carbono, como los residuos de biomasa con alto contenido de materia lignocelulósica, compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos residuos se transforman en materiales adsorbentes mediante tratamientos térmicos en presencia de agentes activantes como el ácido fosfórico (H_3PO_4). Entre los precursores más prometedores para su producción, se destacan las cáscaras de semilla de girasol (CSG), un subproducto renovable, abundante y de bajo costo proveniente de la industria agrícola argentina, de la que se estima una generación anual de 1,15 MT [2].

Los CAs además de poseer excelentes características como adsorbentes, pueden presentar propiedades semiconductoras debido a su estructura amorfa, que se caracteriza por tener una combinación de formas alotrópicas con enlaces sp^2 (grafeno) y sp^3 (diamante), que le confieren características electrónicas potenciales para aplicaciones fotocatalíticas [3]. Adicionalmente, la activación con H_3PO_4 y posterior pirólisis, puede no solo aumentar la superficie específica de los CAs, sino también generar grupos funcionales oxigenados tales como quinonas, semiquinonas, ácidos carboxílicos, e incluso, provocar la escisión homolítica de enlaces en la matriz carbonosa y producir los llamados radicales libres persistentes (PFRs, por sus siglas en inglés) [4]. Lo anterior, posibilita el uso de estos materiales en procesos de oxidación avanzada y en el tratamiento de contaminantes orgánicos.

Aunque múltiples investigaciones han demostrado la eficacia de los óxidos de titanio, zinc, y otros metales de transición en la eliminación fotocatalítica de contaminantes, también se han reportado sus limitaciones como la alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco, la baja absorción de luz visible, la necesidad de inmovilizarlos sobre soportes adecuados, y quizás el factor más crítico para su aplicación en el tratamiento de aguas, su posible lixiviación y consecuente toxicidad ambiental [1]. Razón por la cual, se sugiere explorar fotocatalizadores libres de metales para aplicaciones ambientales.

En este contexto, el objetivo del presente trabajo fue modificar las CSG mediante la activación ácida y térmica, con el fin de sintetizar CAs, con propiedades texturales y fisicoquímicas que le confieran una alta capacidad de adsorción y el potencial de actuar como carbofotocatalizadores, con actividad en la degradación de fenol como contaminante modelo.

Experimental

Preparación del carbón activado

Se lavaron 100 g de CSG con agua destilada y se secaron en estufa a 60 °C durante 72 h. Posteriormente, se molieron y tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula entre 0,42 y 1,4 mm. La activación química se realizó mediante impregnación con H_3PO_4 a 75 °C durante 1 h, seguida de un secado a 100 °C por 12 h. El material se carbonizó a 544 °C durante 1 h (rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1}) en atmósfera de nitrógeno (N_2). Finalmente, el CA se lavó con agua destilada a 60 °C hasta alcanzar un pH de 6,5 y se secó a 100 °C por 12 h [5].

Para la activación química se emplearon diferentes relaciones en peso de CSG:H_3PO_4 (1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:6), las muestras obtenidas fueron denominadas CA-YH, donde la letra Y indica la proporción de H_3PO_4 empleada.

El rendimiento de síntesis de los CAs se calculó mediante la Ecuación 1, como el cociente entre la masa del CA obtenido (m_{CA}) y la masa inicial de CSG (m_{CSG}).

$$\text{Rendimiento}\ (\%) = \frac{m_{CA}}{m_{CSG}} \times 100 \qquad \text{Ecuación 1.}$$

Caracterización de materiales

Se realizaron las siguientes caracterizaciones:

- Determinación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina: Técnica de Van Soest. Equipo Dosi Fiber (Ref. S-599, Selecta).
- Análisis termogravimétrico (TGA): Rango de temperatura de 30 a 600 °C, con rampa de 10 °C min^{-1} y flujo de N_2 de 10 mL min^{-1}. Equipo TG-Shimadzu 50H.
- Propiedades texturales: Isoterma de adsorción-desorción de N_2. Equipo de adsorción 3FLEX (Micromeritics).

Ensayos de adsorción de fenol

Se evaluó la adsorción de fenol en los CAs preparados y en un CA comercial (NORIT GAC 1240W). Para ello, 10 mL de solución de adsorbato (con concentraciones entre 30 y 1200 mg L^{-1}) se pusieron en contacto con 10 mg de adsorbente, bajo agitación constante por 24 h, a temperatura ambiente (~20 °C). Las concentraciones de las soluciones de fenol fueron determinadas por medio de un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35.

Ensayos fotoquímicos

Los ensayos denominados de fotólisis se realizaron irradiando una solución acuosa de fenol (Sigma-Aldrich, 30 mg L^{-1}) contenida en una botella de cuarzo (50 mL), con un housing (NewPort, EE. UU.) equipado con una lámpara de Xenón de 100 W. Se extrajeron muestras a 2 y 5 h de irradiación y se evaluaron mediante cromatografía líquida de HPLC.

Los ensayos carbofotocatalíticos se realizaron bajo las mismas condiciones anteriores, pero agregando 50 mg de CA-6H a la solución acuosa conteniendo 30 mg L^{-1} de fenol bajo constante agitación. Previo a la irradiación, la suspensión se dejó bajo agitación en la oscuridad durante 1 h. La concentración de fenol en solución se siguió extrayendo muestras a 2 y 5 h para su posterior análisis mediante HPLC. Por otro lado, se extrajo el fenol presente en el CA-6H irradiado luego de 2 y 5 h realizando lavados con una mezcla de acetonitrilo-agua. Finalmente, estas soluciones fueron analizadas en el cromatógrafo de HPLC.

Resultados y discusión

Se encontró que, en general, los rendimientos de síntesis de CA aumentaron con la cantidad del activante, alcanzando valores de 2,8%, 6,8%, 10,9%, 15,8%, 30,8% y 28,6%, para las relaciones CSG:H_3PO_4 de 1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:6, respectivamente. Esta tendencia puede atribuirse a la capacidad del H_3PO_4 para formar enlaces fosfatos con las cadenas poliméricas de la lignina, generando ésteres fosfatados y polifosfatados [6]. Lo anterior explicaría por qué el contenido de lignina permaneció prácticamente constante tras la activación, a diferencia de la celulosa y hemicelulosa, cuyos contenidos disminuyeron un 93,5% y 98,9%, respectivamente. Estos resultados se presentan en la Figura 1 y la Tabla 1.

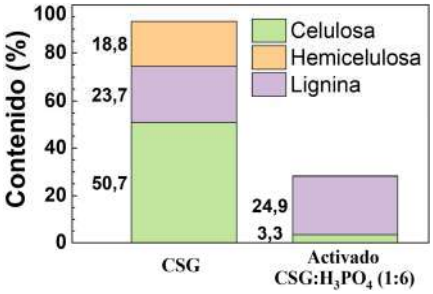


Figura 1. Contenido lignocelulósico.

Tabla 1. Cambios en el contenido lignocelulósico.

Muestra	Cruda	Activada (1:6)	Diferencia
Contenido lignocelulósico (%)	93,2	28,3	69,6
Celulosa (%)	50,7	3,3	93,5
Hemicelulosa (%)	18,8	0,2	98,9
Lignina (%)	23,7	24,7	5,5

La columna “Diferencia” muestra la variación relativa respecto al valor de la muestra cruda, expresada en porcentaje.

El análisis TGA de la CSG (Figura 2A), muestra tres zonas características de degradación térmica. La primera zona (T<115 °C) corresponde a la pérdida de compuestos volátiles ligeros y agua. La segunda zona (220 °C – 360 °C) se relaciona principalmente a la degradación de la hemicelulosa, sin embargo, en este intervalo también se observa en menor proporción, la degradación de celulosa y lignina. Finalmente, la tercera zona (360 °C – 520 °C) se asocia con la degradación de la celulosa y lignina [2].

Por otra parte, se pudo observar el efecto de la activación ácida en la CSG (Figura 2B), en la cual se identificaron cuatro zonas. La primera zona (T<140 °C) se atribuye a la pérdida de humedad. La segunda zona (140 °C – 238 °C) puede deberse a la degradación de compuestos oxigenados y H_3PO_4 residual. La tercera zona (238 °C – 499 °C) podría estar relacionada con la pérdida de grupos superficiales como carboxilatos, quinonas e hidroquinonas. Finalmente, la cuarta zona (499 °C – 600 °C) se asociaría con la degradación de estructuras aromáticas y del carbono [2, 7]. Este tipo de compuestos contribuyen a que el CA tenga una estabilidad térmica mayor respecto a la CSG, reduciendo la pérdida de peso en un 60%.

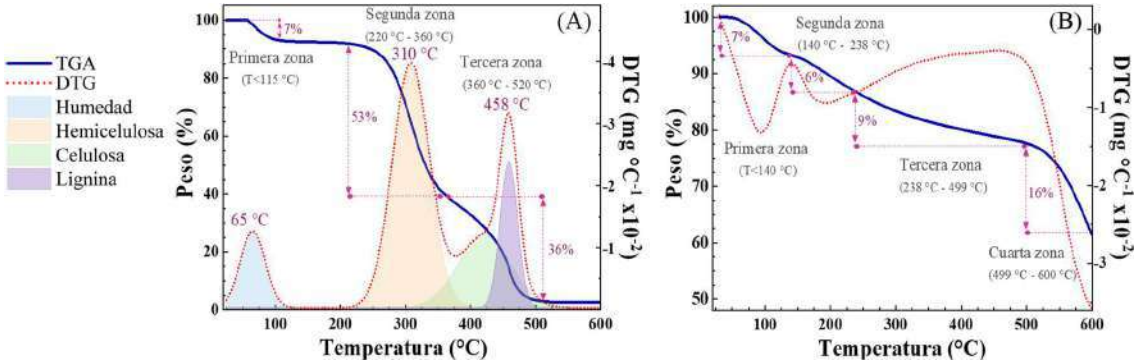


Figura 2. Análisis termogravimétrico: (A) CSG y (B) material activado con relación 1:6.

Como se mencionó previamente, la activación con H_3PO_4 promueve la ruptura de enlaces glucosídicos en las fibrillas de celulosa y hemicelulosa, generando, durante la carbonización, una red de porosidad abierta. Posteriormente, el lavado del material permite eliminar el ácido remanente, favoreciendo la formación de microporos [8]. Este comportamiento se evidencia en la Figura 3 y en la Tabla 2, donde los CAs exhiben isotermas de adsorción-desorción de N_2 tipo I, según la clasificación de la IUPAC. Estas isotermas muestran una rápida saturación a bajas presiones relativas, alcanzando un valor constante, lo cual es característico de materiales microporosos con capacidad de adsorción en monocapas. Además, la ausencia de lazos de histéresis sugiere un proceso de adsorción reversible. En la mayoría de los CAs, el volumen total de poros corresponde casi en su totalidad al volumen de microporos.

Se destaca el caso del CA-6H, que presenta una morfología mixta entre los tipos I y IV, acompañada de un ligero lazo de histéresis. Esto indica una estructura porosa más desarrollada, compuesta por microporos y mesoporos [9]. Aunque en este material predominan los microporos, se registra un volumen significativo asociado a mesoporos.

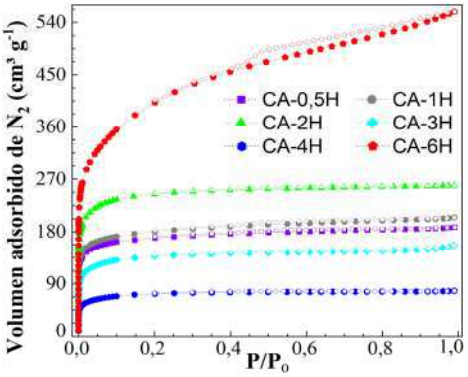


Tabla 2. Propiedades texturales de los CA.

Relación CSG:H_3PO_4	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{tot} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_μ ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3\ g^{-1}$)
1:0,5	656	0,33	0,31	0,02
1:1	694	0,31	0,27	0,04
1:2	954	0,39	0,38	0,01
1:3	526	0,25	0,23	0,02
1:4	277	0,12	0,11	0,01
1:6	1440	0,84	0,53	0,31

A_{BET}: área superficial BET, V_{tot}: volumen total de poros, V_μ: volumen de microporos; V_{meso}: volumen de mesoporos.

Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción N_2.

Se evaluó la capacidad adsorbente de los CAs mediante el modelo de Dubinin-Radushkevich, efectivo para materiales microporosos. Se observa en la Tabla 3, que los estadísticos de bondad de ajuste como el chi-cuadrado (x^2), error porcentual absoluto medio (MAPE, por sus siglas en inglés) y desviación estándar normalizada (Δq), fueron relativamente bajos, indicando una buena aproximación entre el q_e teórico y calculado.

Tabla 3. Parámetros de la isoterma de adsorción de fenol ajustados al modelo Dubinin-Radushkevich.

Muestra	q_m (mol g^{-1})	β ($mol^2 J^{-2}$)	R^2	X^2	MAPE (%)	Δq (%)
CA-NORIT	2,81 x 10^{-03}	2,49 x 10^{-09}	0,978	3,3	5,2	8,1
CA-0,5H	1,53 x 10^{-03}	3,95 x 10^{-09}	0,981	4,1	5,6	7,9
CA-1H	3,75 x 10^{-03}	5,62 x 10^{-09}	0,995	3,1	6,4	7,2
CA-2H	2,75 x 10^{-03}	3,63 x 10^{-09}	0,984	6,4	7,5	9,5
CA-3H	3,73 x 10^{-03}	4,69 x 10^{-09}	0,991	2,9	5,9	8,3
CA-4H	3,52 x 10^{-03}	4,96 x 10^{-09}	0,994	3,3	5,6	7,0
CA-6H	3,25 x 10^{-03}	4,57 x 10^{-09}	0,990	4,0	5,6	8,3

En la Figura 4 se observa que el CA-0,5H presentó la menor capacidad de adsorción de fenol (75 mg g^{-1}). Esto puede atribuirse a una insuficiente activación química y una limitada funcionalización superficial. En contraste, los restantes CAs mostraron capacidades similares al CA-NORIT (180 mg g^{-1}). Se sugiere que la adsorción de fenol pudo ser provocada por mecanismos como difusión por poros, enlaces de hidrógeno e interacciones tipo π-π [10].

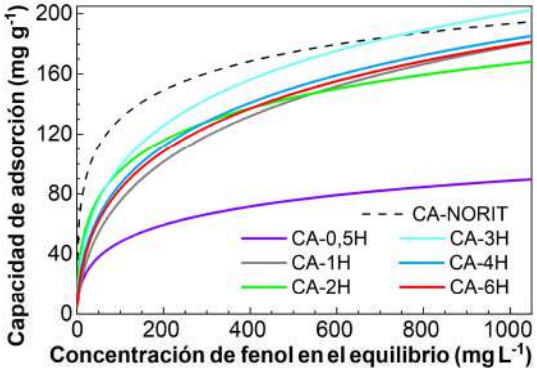


Figura 4. Isoterma de adsorción de fenol.

No solo se evidenció que los CAs obtenidos a partir de la CSG presentan potencial como materiales adsorbentes para remover fenol del agua, sino que también presentaron capacidad para favorecer su degradación bajo irradiación solar simulada, como se observa en la Figura 5. El fenol es un compuesto susceptible a la fotólisis a longitudes de onda inferiores a 300 nm. Esto se evidenció en los ensayos de fotólisis, ya que después de 2 y 5 h de irradiación, se observó una disminución en la señal correspondiente al tiempo de retención (t_r) de 12,8 min, indicando concentraciones remanentes del 41% y 17%, respectivamente. Adicionalmente, los cromatogramas revelaron la presencia de catecol como principal subproducto de degradación fotolítica, con una señal en el t_r de 8,0 min y concentraciones de 3,8 y 4,3 mg L^{-1}, para los tiempos de fotólisis de 2 y 5 h, respectivamente.

Cuando se empleó CA-6H en los ensayos de irradiación, la concentración de fenol en el sobrenadante disminuyó significativamente, con valores remanentes de 15% y 2% a las 2 y 5 h de irradiación, respectivamente. En estos casos, la señal correspondiente al catecol también se redujo notablemente en comparación con las pruebas de fotólisis, lo que sugiere que, además de la degradación del fenol, se logró la transformación de subproductos de hidroxilación generados durante la carbofotocatálisis.

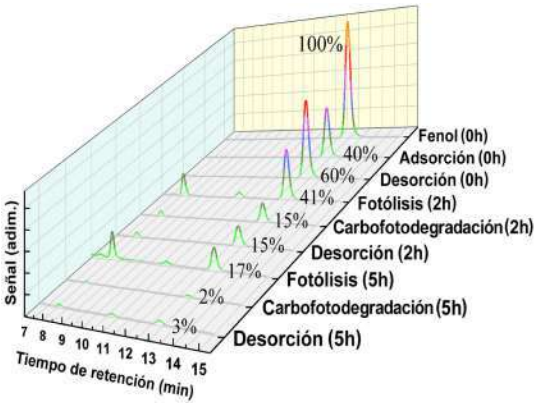


Figura 5. Experimentos de adsorción, desorción, fotólisis y carbofotodegradación de fenol, en función del tiempo de irradiación.

Al realizar la prueba de desorción en oscuridad, se observó que el CA-6H liberó el 60% de la dosis inicial de fenol en la mezcla acetonitrilo-agua. En contraste, al aplicar el

mismo procedimiento al CA-6H irradiado luego de 2 y 5 h, los valores de fenol desorbidos fueron de 15% y 2%, respectivamente. Por lo tanto, esto demuestra que en los ensayos de irradiación con el CA-6H podría haber ocurrido también un proceso carbofotocatalítico y sería responsable de la degradación del fenol observado.

Para concluir, se encontró que la degradación global de fenol fue mayor al emplear el CA-6H irradiado en comparación con la fotólisis. Para un tiempo de 5 h de irradiación, la fotólisis dejó un 17% de fenol remanente en solución, mientras que, al emplear el CA-6H, ese valor fue de 2% en solución y 3% adsorbido. Lo anterior sugiere que el CA-6H irradiado posee propiedades carbofotocatalíticas capaces de degradar el fenol mediante la generación de especies reactivas de oxígeno, como radicales hidroxilo y peróxido de hidrógeno [1].

Conclusiones

La combinación de activación química con H_3PO_4 y pirólisis de CSG permitió obtener seis CAs, cuyo rendimiento de síntesis aumentó con la dosis del ácido. Estos tratamientos químicos y térmicos indujeron principalmente a la pérdida de hemicelulosa y celulosa, manteniéndose prácticamente constante el contenido de lignina.

Los materiales preparados con relaciones CSG:H_3PO_4 superiores a 1:0,5, exhibieron capacidades de adsorción de fenol comparables o incluso superiores al CA comercial NORIT. Los resultados obtenidos ajustaron adecuadamente al modelo de adsorción de Dubinin-Radushkevich, ideal para materiales con estructuras microporosas.

El CA-6H mostró una notable actividad carbofotocatalítica bajo irradiación solar simulada, lo que condujo a una degradación significativa del fenol tanto en la fase líquida, como del contaminante adsorbido. Esta degradación global del 95% después de 5 h de irradiación, superó al valor obtenido del 83% mediante la fotólisis directa.

La actividad carbofotocatalítica del material favoreció la transformación de subproductos de degradación como el catecol, cuya señal disminuyó considerablemente en presencia del CA-6H irradiado, a diferencia de los ensayos de fotólisis, donde permaneció prácticamente invariable.

Referencias

[1] J.J. Alvear-Daza, V. Melin, K.G. Irvicelli, J.C. Murillo-Sierra, A. Canneva, J.A. Donadelli, C.H. Campos, C.C. Torres, D. Contreras, A. Celzard, V. Fierro, L.R. Pizzio, J.A. Rengifo-Herrera; Photochem. Photobiol. A: Chem. 462 (2025) 116247. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.116247

[2] J.J. Alvear-Daza, A. Cánneva, J.A. Donadelli, et al.; Biomass Conv. Bioref. 13 (2022) 13197–13219. https://doi.org/10.1007/s13399-021-02227-w

[3] Y.-Y. Zhang, S. Chen, H. Xiang, X.-G. Gong; Carbon 109 (2016) 246–252. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.015

[4] B. Pan, H. Li, D. Lang, B. Xing; Environmental Pollution 248 (2019) 320–331. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.032

[5] J.J. Alvear-Daza, G.A. Pasquale, J.A. Rengifo-Herrera, G.P. Romanelli, L.R. Pizzio; Catalysis Today 372 (2021) 51–58. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.011

[6] J. Xie, Q. Han, B. Feng, Z. Liu; BioResources 14 (2019) 4284–4303. https://doi.org/10.15376/biores.14.2.4284-4303

[7] P. González-García; Renew. Sustain. Energy Rev. 82 (2018) 1393–1414. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117

[8] S. Sutar, P. Patil, J. Jadhav; Environ. Res. 209 (2022) 112841. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112841

[9] M. Sultan, T. Miyazaki, S. Koyama; Renew. Energy 121 (2018) 441–450. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.045

[10] P. Patil, G. Jeppu, M.S. Vallabha, et al.; Environ. Sci. Pollut. Res. 31 (2024) 67442–67460. https://doi.org/10.1007/s11356-024-32971-1

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estudio del $LaNiO_3$ como catalizador anódico para celdas SOFC alimentadas con biogás

M. Florencia Volpe Giangiordano[1,2,*], Lucía M. Toscani[3], Francisco Pompeo [1,2]

[1] *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP.*

[2] *Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA) - Laboratorio Calle 50 Nº 184, 1900, La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina.*

[3] *Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA), UNSAM – CONICET, Escuela de Ciencia y Tecnología, Laboratorio de Cristalografía Aplicada, Av. 25 de Mayo 1169, San Martín 1650, Buenos Aires, Argentina*

**e-mail: florencia.volpe@ing.unlp.edu.ar*

Palabras Claves: perovskitas, reformado de biogás, hidrógeno, ánodo SOFC

Resumen

Se sintetizó $LaNiO_3$ (LNO) por el método de combustión con el objetivo de evaluar su aplicación como material anódico alternativo en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). Para esto, se realizaron ensayos de actividad catalítica en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica en el reformado de biogás combinado con aire y vapor de agua. Se estudiaron el efecto de la variación de la temperatura de reacción y de la composición de la alimentación sobre el desempeño catalítico. Para todas las condiciones ensayadas la conversión de CH_4 obtenida fue superior a la de CO_2, y la selectividad a H_2 por encima del 75%, permaneciendo estable durante 50 horas de operación. Se prepararon celdas simétricas soportadas por el electrolito utilizando el LNO como electrodo, las cuales arrojaron una excelente resistencia a la polarización de 0,03 Ω cm^2 en atmósfera de H_2 a 800°C. La densidad de potencia máxima alcanzada fue de 72 $mWcm^{-2}$ a 800°C. Estos resultados posicionan al LNO como un material prometedor para ser aplicado como ánodo en sistemas SOFC.

Abstract

$LaNiO_3$ (LNO) was synthesized by the combustion method in order to assess its application as an alternative anode material in solid oxide fuel cells (SOFC). For this purpose, catalytic tests of biogas reforming combined with air and water vapor were carried out in a fixed bed reactor at atmospheric pressure. The impact of varying the reaction temperature and feed composition on the catalytic performance was studied. For all conditions tested, the CH_4 conversion was higher than the CO_2 conversion, and H_2 selectivity was above 75%, which remained stable during 50 hours of operation. Symmetrical electrolyte-supported cells were assembled using LNO as the electrode, which yielded an excellent polarization resistance of 0.03 Ωcm^2 in H_2 atmosphere at 800 °C. The maximum power density achieved was 72 $mWcm^{-2}$ at 800°C. These results position LNO as a promising material to be applied as an anode in SOFC systems.

Introducción

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) se presentan como una alternativa prometedora para generar energía con elevada eficiencia y bajas emisiones de gases contaminantes, entre otras ventajas, la que se destaca es la flexibilidad operativa que permite admitir una amplia variedad de combustibles [1-3]. En el ánodo de una SOFC tiene lugar la oxidación del combustible, con lo cual, para mejorar el rendimiento, el material del ánodo debe poseer una serie de características presentar, tales como: buen desempeño electroquímico, alta conductividad electrónica, coeficientes de dilatación térmica compatibles con el electrolito y, en el caso de que se utilicen combustibles hidrocarbonados, ser catalíticamente activo y selectivo a la reacción química de oxidación del combustible alimentado.

Los cermets (compuestos metal-cerámicos) basados en Ni y, especialmente, el Ni-YSZ (óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio) se utilizan tradicionalmente como ánodos de las SOFC, aunque siguen presentando numerosos inconvenientes, como la formación de depósitos de carbón, el envenenamiento por azufre y la baja estabilidad redox [4]. Por ello, se ha dedicado un gran esfuerzo al desarrollo de nuevos materiales como alternativa a los ánodos convencionales. Los óxidos de tipo perovskita con fórmula general ABO_3 han sido estudiados y se utilizan en una gran variedad de aplicaciones debido a su versatilidad. En particular, la gran estabilidad de la estructura perovskita en comparación con otras disposiciones cristalinas y su capacidad, dada la correcta selección de los cationes A y B, de mantener una gran concentración de vacantes de oxígeno la convierten en un buen candidato como electrodo en aplicaciones de pilas de combustible de óxido sólido. En los últimos años, se han publicado varios trabajos sobre el uso de perovskitas como materiales anódicos, destacando su estabilidad estructural en atmósferas redox, su bajo costo y su elevada estabilidad mecánica y térmica [4-6]. Sin embargo, es necesaria una mayor optimización de estas estructuras con el objetivo de desarrollar materiales eficientes, especialmente en términos de actividad catalítica y conductividad electrónica, ya que las pilas de combustible basadas en perovskitas siguen proporcionando una menor densidad de potencia en contraste con los cermets de Ni tradicionales [2,6].

El presente trabajo se centra en la preparación, la evaluación catalítica y electroquímica de un sólido con estructura de óxido de perovskita: el niquelato de lantano ($LaNiO_3$).

Experimental

Síntesis de los catalizadores

El niquelato de lantano ($LaNiO_3$) fue preparado por el método de combustión, a partir de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ y urea de grado analítico como precursores [7]. Se parte de dos soluciones agitadas a temperatura ambiente: una con las sales de níquel y lantano en agua destilada, y otra con urea también en agua destilada. Estas dos soluciones se mezclan, agitando para homogenizar y se coloca el líquido resultante en una placa calefactora a 100°C hasta lograr la evaporación de aproximadamente el 60% del volumen de agua. Posteriormente, la solución concentrada es colocada en un recipiente de porcelana, al que se lo calienta primero una temperatura entre 300-350°C hasta completar la reacción de combustión, y luego el sólido resultante se calcina en una mufla a 900°C durante 2 horas.

Ensayos de reacción

Para los ensayos catalíticos se utilizaron dos tipos de alimentación: una con biogás sintético combinado con aire correspondiente al reformado oxidativo de metano (ROx), y la otra con biogás sintético combinado con aire y vapor de agua correspondiente a la condición de reformado triple de metano (RTM). Los mismos se llevaron a cabo en un equipo de flujo continuo constituido por un reactor tubular de cuarzo (d.i. = 8 mm) que opera bajo presión atmosférica, con un sistema de condensación de gases aguas abajo.

Las pruebas de actividad se realizaron en un rango de temperaturas entre 700 y 900 °C. Las mezclas de alimentación se prepararon de manera tal que su composición sea la correspondiente a un biogás limpio estándar (aproximadamente 60% de CH_4 y 40% de CO_2), al que se lo mezcló en distintas proporciones con aire y vapor de agua. La composición de las alimentaciones de reacción ensayadas se detalla a continuación:

- $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2$ = 1/0.7/0.1/0.55/2.4
- $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2$ = 1/0.7/0.1/1.42/1.9
- $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2$ = 1/0.7/0.3/0/2.8
- $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2$ = 1/0.7/0.1/0/3.4
- $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2$ = 1/0.7/0.5/0/2.4

En todos los ensayos se empleó una velocidad espacial (GHSV) de 280 L h^{-1} g^{-1}. Los caudales de metano, dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno fueron manipulados a partir de controladores de flujo másico (Bürkert, modelo 8741). En cuanto al vapor de agua, se bombearon caudales definidos de agua destilada mediante una bomba Waters 590 HPLC. Esta corriente circula por un horno vaporizador a 170 °C y luego se mezcla con la corriente gaseosa antes de entrar al reactor.

La masa de catalizador empleada en todos los casos fue de 30 mg, la cual se diluyó en una proporción 1/10, utilizando alfa alúmina como sólido inerte con motivo de evitar o minimizar la presencia de puntos calientes, denominados usualmente como “hot spots”, que puedan desarrollarse en el lecho catalítico debido a reacciones secundarias de naturaleza exotérmica. Antes de cada reacción el catalizador fue sometido a un proceso de reducción con 70 ml/min de H_2 puro a 800°C durante 1 hora.

Las pruebas de estabilidad fueron realizadas durante más de 50 horas a 800°C. Para la cuantificación y el análisis de los gases se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A equipado con una columna Hayesep D y un detector TCD conectado en línea a la unidad experimental.

Ensayos electroquímicos

Las mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se realizaron con un potenciostato/galvanostato Autolab PG-GT con módulo analizador de frecuencia. Los experimentos se llevaron a cabo en el rango de 1 MHz a 20 mHz con una amplitud AC de 20 mV. Los ensayos electroquímicos se realizaron con un flujo total de alimentación de 50 cm^3 (STP) min^{-1} de hidrógeno con una humedad relativa del 3 mol%.

Con el objetivo de evaluar la resistencia de polarización de los materiales de electrodo, se realizaron experimentos de EIS en configuración de celda simétrica (ánodo/electrolito/ánodo). Para preparar las celdas simétricas construidas con electrodos a base de LNO, se depositó este material sobre discos sinterizados de polvo comercial de GDC ($Gd_{0.10}Ce_{0.90}O_{1.95}$, Fuel Cell Materials), el electrolito en este caso. Los electrodos se prepararon previamente mezclando el polvo de LNO con el material de electrolito en una relación 60%LNO-40%GDC.

Para evaluar la performance del material en condiciones operativas, se construyeron celdas de dos cámaras soportadas sobre el electrolito (ánodo/electrolito/cátodo). Para evaluar el LNO como ánodo se empleó un electrolito de GDC de 0.04 cm de espesor combinado con cátodo comercial de $(La_{0.6}Sr_{0.40})_{0.95}Co_{0.20}Fe_{0.80}O_{3-x}$ (LSCF, Fuel Cell Materials). Se depositó a ambos lados una delgada capada de Au como colector de corriente. Las celdas se probaron en un sistema de prueba SOFC comercial (Probostat, Norecs).

Resultados y discusión

Resultados de la evaluación catalítica

La Figura 1 muestra los resultados de los ensayos de reacción en función del tiempo para el rango térmico 700-900°C, empleando una relación molar $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2$ =

1/0.7/0.1/0.55/2.4 en la alimentación del reactor y una velocidad espacial GHSV = 280 L h^{-1} g^{-1} cuando se utilizan 30 mg de $LaNiO_3$ como catalizador sólido diluido en inerte.

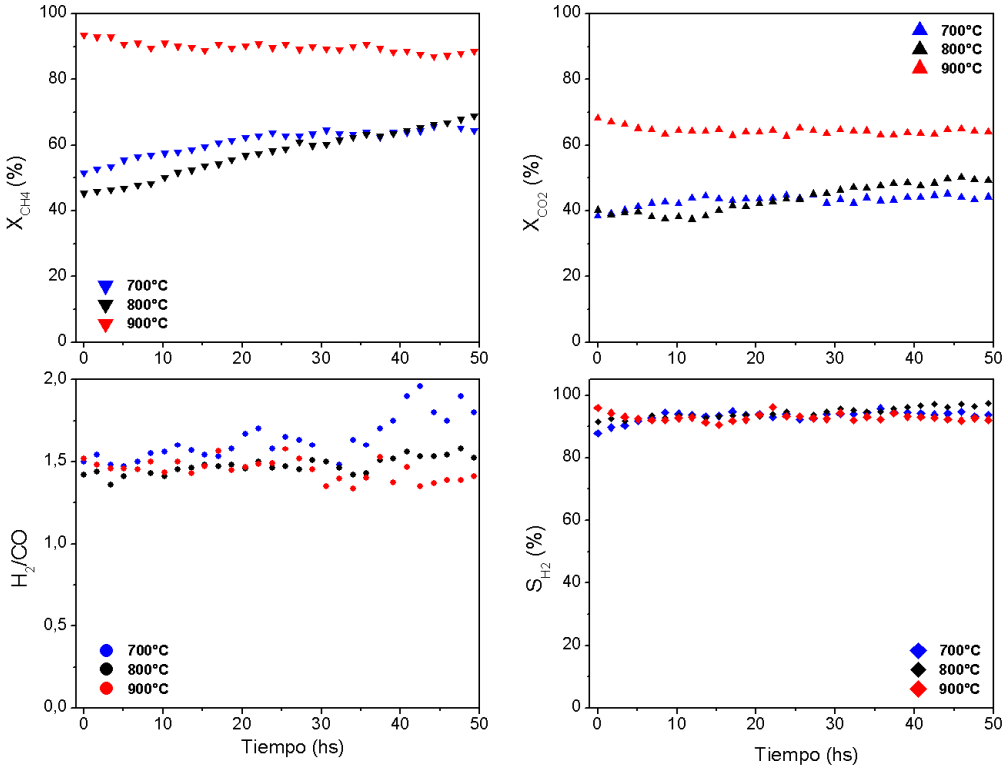


Figura 1. Efecto de la temperatura en el desempeño del $LaNiO_3$ en el RTM, utilizando una alimentación $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2$ = 1/0.7/0.1/0.55/2.4 y un GHSV =-280 L h^{-1} g^{-1}.

A partir de la Figura 1 se observa que la conversión de CH_4 se mantiene estable a 900°C, mientras que a temperaturas menores hay un aumento paulatino de la misma hasta alcanzar un estado estacionario. Este comportamiento podría deberse a que cuando ingresa inicialmente la mezcla de alimentación al reactor, como consecuencia del alto contenido de agentes oxidantes, una parte del catalizador se oxida, y a 700-800°C la cantidad de H_2 generado no es suficiente para regenerar rápidamente los sitios activos. En cambio, a 900ºC se alcanzan concentraciones de productos muy cercanas a las del equilibrio, por lo que la reducción ocurre considerablemente más rápido, logrando una pronta regeneración de los sitios activos del catalizador y estabilidad en su desempeño catalítico.

En cuanto a la selectividad a H_2, en todos los niveles térmicos fue superior al 90%. El $LaNiO_3$ resultó ser estable y no se desactivó en el tiempo de operación cuando se llevó a cabo la reacción de RTM a 700°C.

Por otro lado, a elevadas temperaturas se observa un aumento en las conversiones de CH_4 y CO_2, esperable al desarrollarse reacciones endotérmicas como el reformado seco de metano y/o el reformado de metano con vapor de agua. Al mismo tiempo, se observa una disminución de la relación H_2/CO con la temperatura de reacción, la cual varia de 1.9 a 700°C hasta 1.3 a 900°C. Esta tendencia concuerda con los resultados tanto teóricos como experimentales reportados por otros autores [8,9].

$CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2$	X_{CH4}	X_{CO2}	S_{H2}	H_2/CO
1/0.7/0.5/0/2.4	70.3	36.5	60.9	1.35
1/0.7/0.3/0/2.8	68.6	43.3	75.5	1.33
1/0.7/0.1/0/3.4	82.7	70.4	89.9	1.37
1/0.7/0.1/0.55/2.4	62.3	46.9	94.7	1.47
1/0.7/0.1/1.42/1.9	55.1	43.7	85.6	1.48

Tabla 1. Efecto del % de O_2 y del % H_2O en la alimentación de reacción en el desempeño catalítico del $LaNiO_3$ para el reformado de biogás a 800°C y a 50hs de reacción, GHSV=280 L h^{-1} g^{-1}.

En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos al evaluar el impacto de la concentración de los agentes oxidantes al utilizar $LaNiO_3$ como catalizador, en el RTM y en el reformado oxidativo de CH_4 (biogás + aire, sin agua) a 800°C luego de 50hs de reacción (las curvas de estabilidad no se muestran en este trabajo). Al aumentar la concentración de O_2 en la alimentación del reactor se observa una caída en los valores de conversiones de los reactivos y en la selectividad a H_2 alcanzada, siendo la relación O_2/CH_4=0.1 la que conduce a un mayor rendimiento a H_2 para el caso del reformado oxidativo de metano.

En cuanto a la concentración de vapor de agua en la mezcla de alimentación del reactor, se observa que incrementar relación molar H_2O/CH_4 de 0.55 a 1.42 en el RTM con el sólido ensayado en este caso no resulta conveniente, ya que se disminuye la selectividad a H_2 y también bajan las conversiones, especialmente de CH_4. Esto implica que a bajas relaciones vapor/metano se consigue mantener en el tiempo una relación molar H_2/CO de aproximadamente 1.5 en los productos, sin necesidad de recurrir a grandes caudales de vapor como suele requerir el reformado exclusivo de metano con vapor para que no se desactive el catalizador.

Resultados de la evaluación electroquímica

En la Figura 2a se muestra el espectro de impedancia correspondiente al $LaNiO_3$ a 800 °C en atmosfera húmeda de H_2 puro, en configuración de celda simétrica. La resistencia a la polarización (Rp) en estas condiciones fue de 0,03 Ωcm^2, lo que indica una excelente actividad electrocatalítica en estas condiciones.

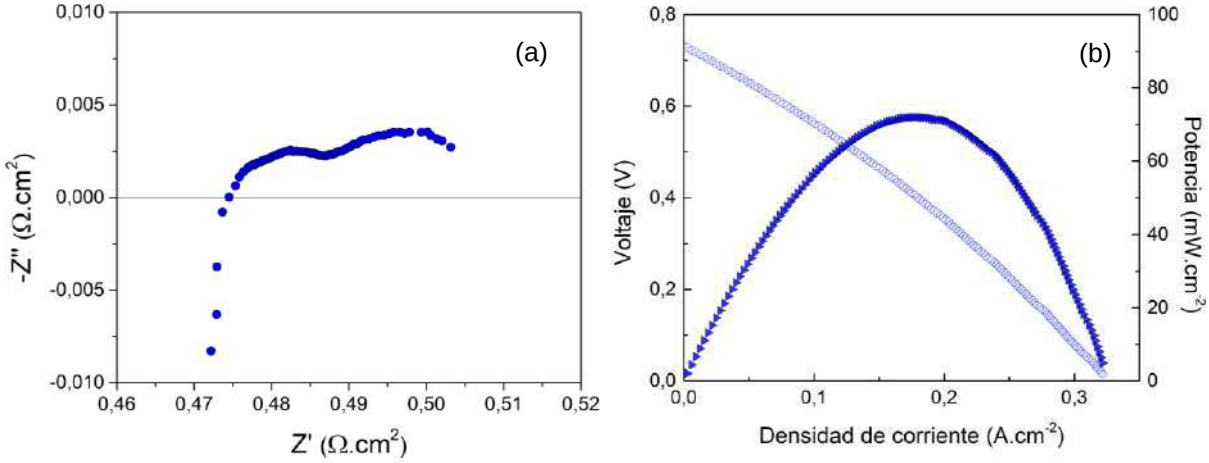


Figura 2. (a) Diagrama de Nyquist del LNO adquirido a 800 °C bajo atmósfera húmeda de hidrogeno puro, y (b) curvas I (Densidad de corriente) vs V (Tensión) e I vs P (Densidad de potencia) de la pila tipo botón LNO-GDC//GDC//LSCF-GDC, a 800°C.

Para evaluar la performance electroquímica del LNO en una celda de dos cámaras, se ensambló la pila LNO-GDC//GDC//LSCF-GDC utilizando H_2 como combustible en la cámara anódica y aire en la cámara catódica, a 800°C. La curva I-V-P (Figura 2b) para esta pila con el ánodo de LNO en las condiciones mencionadas muestra una densidad de potencia máxima de 72 $mWcm^{-2}$. Este resultado es prometedor si se considera que la celda se construyó empleando una capa de electrolito gruesa, de más de 400 µm de espesor, cuya reducción permitiría alcanzar mayores densidades de potencia.

Por último, se adquirió también el diagrama de Nyquist de la pila LNO con configuración de celda simétrica utilizando biogás sintético como combustible (no se muestra en este trabajo). En mezclas de reformado de biogás seco y húmedo, se obtuvo un incremento en la Rp a 0.64 $\Omega.cm^2$ y 0.89 $\Omega.cm^2$, respectivamente. Este aumento de Rp, al pasar de H_2 a atmósferas de reformado, puede atribuirse a distintos factores: en primer lugar, a la menor concentración de especies electroactivas en la atmósfera gaseosa, especialmente si las reacciones de reformado no son completamente eficientes, lo que reduciría la disponibilidad de H_2 en la superficie del electrodo. Además, en estas mezclas de gases de reformado, los procesos

limitantes pueden estar relacionados con resistencias a la transferencia de carga y, especialmente, con fenómenos de adsorción y desorción de especies clave en la reacción electroquímica, como el CO y el H_2O.

El mayor aumento de Rp en el reformado triple en comparación con el reformado seco sugiere un efecto adicional asociado a la presencia de vapor de agua. La interacción del H_2O con la superficie del electrodo podría modificar los mecanismos de adsorción de especies oxigenadas (O_{ads}, OH_{ads}) y especies carbonosas oxidadas ($COOH_{ads}$, CO_{ads}), afectando la cinética global del proceso. Además, la posible formación de hidroxilos superficiales podría competir con la adsorción de H_2 o CO, afectando la eficiencia de la reacción de oxidación electroquímica y, en consecuencia, aumentando la resistencia a la polarización.

Conclusiones

Se sintetizó $LaNiO_3$, una perovskita a base de níquel, la cual mostró ser catalíticamente activa y estable durante 50 horas a 800°C en condiciones de reformado de biogás. La actividad catalítica mostró un aumento notablemente al variar la temperatura de 800°C a 900°C, y demostró ser sensible al contenido aire y vapor de agua en la alimentación. El empleo de concentraciones elevadas de estos reactivos oxidantes provoca un impacto negativo en el rendimiento a H_2.

La caracterización electroquímica, permitió obtener un valor muy bajo de resistencia a la polarización (0,03 Ωcm^2) para el LNO en configuración de celda simétrica en atmosfera de H_2 a 800°C, en comparación con los valores generalmente mostrados por los ánodos tradicionales de Ni-YSZ. No obstante, se observó un incremento en el valor de la resistencia a la polarización arrojado por el LNO en condiciones de reformado de biogás, probablemente debido a la menor disponibilidad de H_2 y a la competencia en los sitios disponibles para su adsorción. En cuanto al rendimiento electroquímico en pilas SOFC de doble cámara construidas utilizando LNO+GDC como ánodo, la densidad de potencia máxima entregada por el LNO fue aceptable (72 $mWcm^{-2}$), al alimentar con H_2 y aire a 800°C, valor que potencialmente podría superarse si se disminuye el espesor de electrolito en la celda.

Finalmente, cabe mencionar que los resultados mostrados posicionan al LNO como un candidato atractivo para ser utilizado como material anódico en celdas SOFC.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación recibida a la Facultad de Ingeniería de la UNLP (Proyecto I279) y al CONICET - UNLP (PIP 0386).

Referencias

[1] R. M. Ormerod. Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 17-28.
[2] Z. H. Du, H. L. Zhao, S. Yi, Q. Xia, Y. Gong, Y. Zhang, X. Cheng, Y. Li, L. Gu, K. Swierczek. ACS Nano 10 (2016) 8660-8669.
[3] W. Wang, C. Su, Y. Z. Wu, R. Ran, Z. P. Shao. Chem. Rev. 113 (2013) 8104-51.
[4] P. A. Connor, X. Yue, C. D. Savaniu, R. Price, G. Triantafyllou, M. Cassidy, G. Kerherve, D. J. Payne, R. C. Maher, L. F. Cohen, R. I. Tomov, B. A. Glowacki, R. Vasant Kumar, T. S. Irvine. Adv. Energy Mater. 18 (2018) 1800120.
[5] J. J. Alvarado Flores, M. L. Avalos Rodríguez, G. Andrade Espinosa, J. V. Alcaraz Vera. Int J. Hydrogen Energy 44 (2019) 12529-42.
[6] L. Shu, J. Sunarso, S. Salwa Hashim, J. Mao, W. Zhou, F. Liang. Int J Hydrogen Energy 44 (2019) 31275-304.
[7] J. F. S. Ribeiro, A. A. Souza, E. C. N. L. Lima, M. J. B. Souza, A.M. Garrido Pedrosa. Scientia Plena 16 (2020) 127202-12.
[8] A.J. Majewski, J. Wood. Int. J. Hydr. Ener. 39 (2014) 12578–12585.
[9] Y. Zhang, S. Zhang, J. L. Gossage, H. H. Lou, T. J. Benson. Energy Fuels 28 (2014) 2717−2726.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Preparación de un nanocatalizador biobasado: síntesis nanopartículas de plata sobre nanocristales de celulosa

Yanina Carballo[1,4*], Guadalupe V. Zabala[2], María de los Ángeles Serradell[3,4], Pablo J. Peruzzo[2], Patricia Bolla[1]

1- Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. Jorge J. Ronco; - (CINDECA: CONICET CCT La Plata, UNLP, CICPBA), Calle 47 N° 257 (B1900AJK) La Plata, Argentina.

2- Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA: CONICET CCT La Plata, UNLP) Diagonal 113 y 64, La Plata, Argentina.

3- Cátedra de Microbiología, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), 47 y 115, La Plata, Argentina.

4- Instituto de Ciencias de la Salud, Universidad Nacional Arturo Jauretche (UNAJ), Av. Calchaquí 6200, Florencio Varela, Argentina.

**yaninacarballo@quimica.unlp.edu.ar*

Palabras Claves: Nanopartículas de plata - Nanocristales de celulosa – Nanocatalizadores

Resumen

Se obtuvieron nuevos bionanocatalizadores formados por nanopartículas de plata soportadas sobre nanocristales de celulosa (Ag/NC). Los nanocatalizadores fueron caracterizados mediante FTIR, TEM y espectroscopía de Absorción Atómica. El contenido metálico fue de 3% y el tamaño promedio de partícula de 33,1 nm. Se evaluó su desempeño catalítico frente a la reacción quimioselectiva de reducción de *p*-nitrofenol, obteniendo excelentes resultados con conversiones mayores al 95%, k_{app} de 0,43 min^{-1} y TOF de 33 min^{-1}, completando las reacciones en tiempos menores a los 10 minutos. El sistema obtenido mantuvo la actividad catalítica a lo largo de 5 ciclos de reutilización.

Abstract

New bionanocatalysts composed of silver nanoparticles supported on cellulose nanocrystals (Ag/NC) were obtained. The nanocatalysts were characterized by FTIR, TEM, and Atomic Absorption Spectroscopy. The metal content was 3%, and the average particle size was 33.1 nm. Their catalytic performance was evaluated in the chemoselective reduction of *p*-nitrophenol, yielding excellent results with conversions greater than 95%, a rate constant (k_{app}) of 0.43 min^{-1}, and a turnover frequency (TOF) of 33 min^{-1}, completing the reactions in under 10 minutes. The obtained system retained its catalytic activity over five reuse cycles.

Introducción

La celulosa uno de los polímeros naturales más abundantes en la Tierra, se puede encontrar en numerosas fuentes naturales, principalmente formando las paredes de células vegetales, aunque también se puede obtener de algunas bacterias productoras de celulosa. Son estructuras altamente ordenadas compuestas por fibras que se empaquetan en paralelo formando nanofibras cristalinas, con regiones amorfas, que ofrecen estructura y resistencia a las células [1,2]. A partir del tratamiento químico de la celulosa, usualmente la hidrólisis ácida, se obtienen los nanocristales de celulosa (NC) que conservan la estructura cristalina de la celulosa. Los NC se encuentran en forma de varillas de entre 5-20 nm de diámetro, y 100 a 500 nm de longitud. Las aplicaciones de los NC son muy variadas, donde se destaca su empleo como nanorefuerzo cuando es incluido en una matriz polimérica para ser utilizados en el desarrollo de recubrimientos, geles y dispositivos optoelectrónicos, entre otros [3].

Por otra parte, las nanopartículas metálicas son de gran interés dada sus conocidas características fisicoquímicas que la escala nano les confiere, con aplicaciones que varían desde el empleo en biomedicina, pasando por el desarrollo de materiales ópticos, hasta catalizadores de alta eficiencia en reacciones quimioselectivas [4]. En los últimos años se ha desarrollado gran cantidad de materiales compuestos por nanopartículas metálicas soportados sobre diferentes materiales, en la que los soportes amigables con el medio ambiente como son las biomoléculas y biopolímeros, han cobrado gran relevancia. En este sentido, las características intrínsecas de los NC permiten su uso como soporte, estabilizador y/o agente reductor en la síntesis de diversas nanopartículas metálicas, pudiendo emplearse en el desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados sustentables [5].

Por ello, el objetivo del presente trabajo es la obtención de nanopartículas metálicas de plata soportadas sobre cristales de nanocelulosa (Ag/NC), y su caracterización y evaluación de su desempeño catalítico en la reducción de *p*-nitrofenol (*p*-NP).

Experimental

Síntesis nanopartículas de Ag soportadas sobre NC

Para la obtención de los nanocatalizadores se utilizaron nanocristales de celulosa comerciales provistos por la Universidad de Mayne [6]. Para su empleo, se preparó una dispersión acuosa del nanomaterial al 1%p/v mediante agitación magnética durante 30 minutos y posteriormente se dispersó utilizando un sonicador de punta Scientz JY92-IIN (tip φ=6 1/4"; frecuencia 20 kHz, Potencia 80%) durante 30 minutos. La dispersión acuosa de NC previamente preparada se puso en contacto con el precursor metálico ($AgNO_3$) en una relación 5% respecto de NC, y se mantuvo durante 24 horas. Posteriormente, las nanopartículas metálicas se obtuvieron por reducción mediante el pasaje de una corriente de H_2 sobre la dispersión a temperatura ambiente y presión atmosférica durante 5 minutos. Luego, el sistema obtenido se centrifugó a 14000 rpm durante 15 minutos y el *pellet* conteniendo las Ag/NC se resuspendió en agua Milli-Q.

Caracterización del sistema Ag/NC

Para la caracterización de los sistemas se realizó Microscopía Electrónica de Transmisión (Equipo JEM 1200 EX II – JEOL) y se analizaron las imágenes empleando el programa ImageJ para la determinación del tamaño de partícula. Se realizaron análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (Thermo Nicolet iS20) equipado con un accesorio para Reflactancia Total Atenuada (ATR) de monoreflexión con cristal de diamante (32 scans, resolución de 4 cm^{-1}). El contenido metálico se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (Varían AA240 FLAME AA), para lo cual las muestras fueron previamente digeridas en un digestor de microondas (Multiwave GO plus 50Hz – Anton Paar) con HNO_3 concentrado a 200°C durante 20 minutos.

Evaluación del desempeño catalítico de los sistemas Ag/NC en la reducción del p-nitrofenol.

Se evaluó el desempeño catalítico del sistema Ag/NC frente a la reducción catalítica de *p*-NP a *p*-aminofenol *(p*-AP) empleando $NaBH_4$. Para ello, la mezcla de reacción utilizada fue 0,5 ml de *p*-NP $5x10^{-4}$ M, 0,7 ml de $NaBH_4$ 0,02 M, catalizador en una relación R% (R% = (moles Metal/moles Reactivo)*100) del 0,65 % y 1,3 %, en un volumen final de 3 ml. El trabajo en exceso de $NaBH_4$ permite considerar a la reacción como de pseudo-primer orden.

Las reacciones se siguieron por espectroscopía UV-VIS en un espectrofotómetro de doble haz (Lambda 35 - Perkin Elmer), a temperatura ambiente midiendo la desaparición del pico a 400 nm del *p*-NP. Las conversiones se calcularon según la ecuación $(\%X) = (A_0-A_t)*100/A_0$, donde A_0 y A_t son los valores de absorbancia a tiempo cero y tiempo t, respectivamente. Considerando la reacción de pseudo-primer orden, las k_{app} fueron calculadas a partir de la pendiente de la curva $\ln (A_t/A_0)$ vs tiempo. El *Turn Over Frequency* (TOF) fue calculado según la ecuación:

$$TOF = \frac{n\,pNP\,.Kapp.MAg}{m\,Ag}$$

donde, *n pNP* corresponde a los moles de *p*-NP, *M Ag* al peso atómico de la plata y *m Ag* a la masa de plata.

A fin de estudiar la capacidad de reúso del sistema preparado, se realizaron 5 ensayos de reutilización, retirando el volumen correspondiente a la cantidad de *p*-NP y $NaBH_4$ 0,2 M con la cual se renovó la mezcla de reactivo y reductor fresco en cada ciclo de reúso, el catalizador permanece en el recipiente sin tratamiento del mismo entre ciclos.

Resultados y discusión

Caracterización del sistema Ag/NC

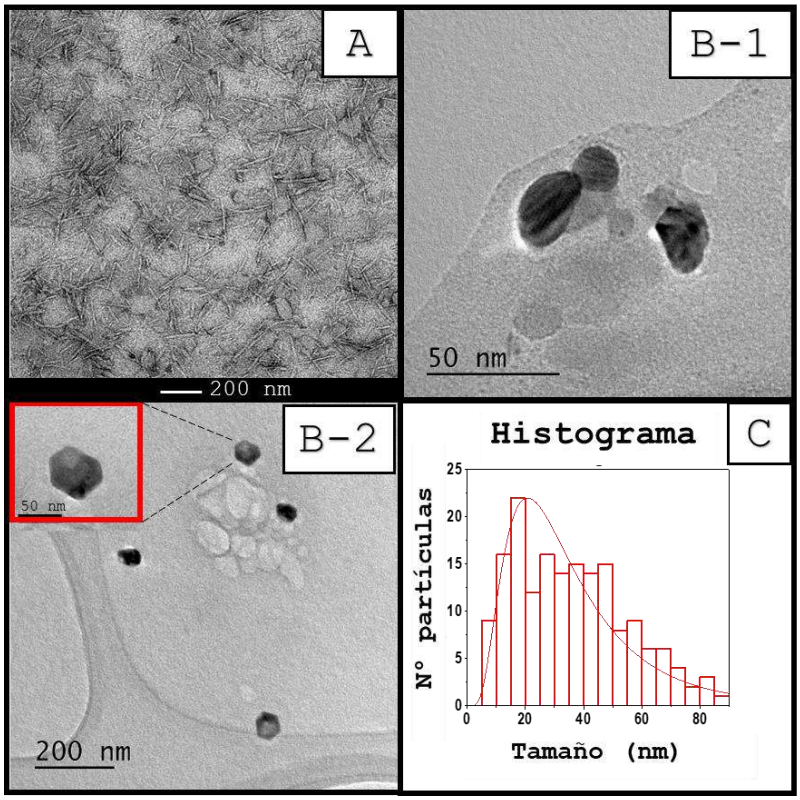


***Figura 1**: Imágenes TEM A) nanocristales de celulosa, B-1 y B-2) nanopartículas de plata. C) Histograma de distribución de tamaño de nanopartículas de Ag.*

En la Figura 1 se pueden observar imágenes TEM de los NC y Ag/NC obtenidos. Los NC (Figura 1A) se observan en forma de varillas con una longitud de 200 nm y un ancho promedio de 10 nm con una distribución homogénea, coincidente con morfologías y tamaños reportados en bibliografía [6]. Las imágenes de las nanopartículas de plata obtenidas (Figura 1, B-1 y B-2) mostraron la presencia de partículas con una amplia distribución de tamaños y morfología. A partir del análisis de imágenes TEM se obtuvo como resultado un tamaño promedio de partícula de 33,1 nm, similar los reportados en bibliografía, donde las nanopartículas fueron obtenidas por diferentes agentes reductores como el $NaBH_4$, hidracina o ácido ascórbico, entre otros [7]. El contenido metálico determinado mediante espectroscopía de absorción atómica fue del 3%.

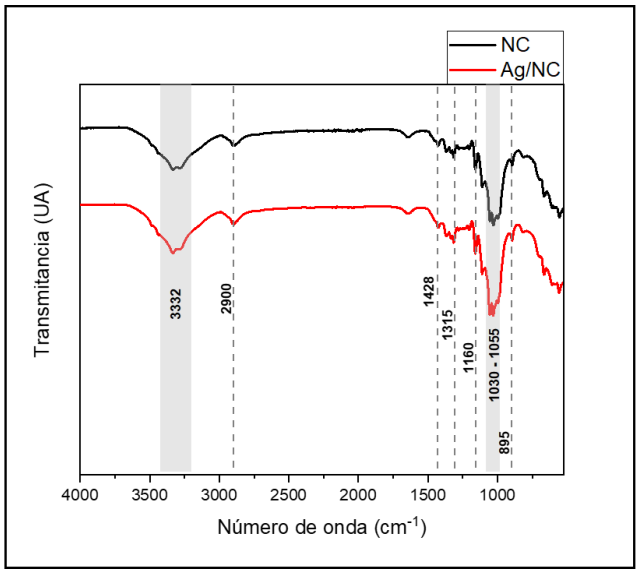


***Figura 2**: Espectros FTIR de NC (negro) y Ag/NC (rojo)*

El análisis mediante espectroscopía FTIR se presenta en la Figura 2. En el espectro obtenido para NC se observó la presencia de las señales características para este material en acuerdo con lo reportado en la bibliografía [6,8]. Se destaca la banda en la región de 3500 a 3000 cm^{-1} (νO-H), la señal centrada en 2900 cm^{-1} (νC-H), y las bandas localizadas en la región 1500–1250 cm^{-1} provenientes de los estiramientos y flexiones de los grupos C-H y C-H_2. En adición se observó en 1160 cm^{-1} la señal correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace glicosídico, la banda más fuerte ubicada entre 1100–970 cm^{-1} dominada por vibraciones de anillo superpuestas con vibraciones de estiramiento de los grupos laterales C-OH, y a 1029 cm^{-1} el estiramiento C-O-C en el anillo piranoide. En Ag/NC se observan las mismas bandas de absorción, con lo que podemos inferir que no habría modificaciones en la estructura de los NC asociadas a la síntesis y estabilización de las nanopartículas de Ag.

Desempeño catalítico de las Ag/NC

Se evaluó el desempeño catalítico del nanocatalizador Ag/NC en la reacción de reducción de *p*-NP en presencia de $NaBH_4$, resultados que se presentan en la Figura 3 y la Tabla 1. En los gráficos de conversión vs tiempo puede apreciarse que los tiempos para completar las reacciones son menores de 10 minutos en las dos condiciones ensayadas. A partir de los gráficos de ln (A_t/A_0) vs t se calcularon las k_{app} para cada condición. El catalizador desarrollado logró conversiones mayores al 95% para ambas condiciones de reacción ensayadas, con k_{app} de 0,43 min^{-1} para la R% = 1,2 %, y 0,147 min^{-1} en el caso de R% = 0,65.

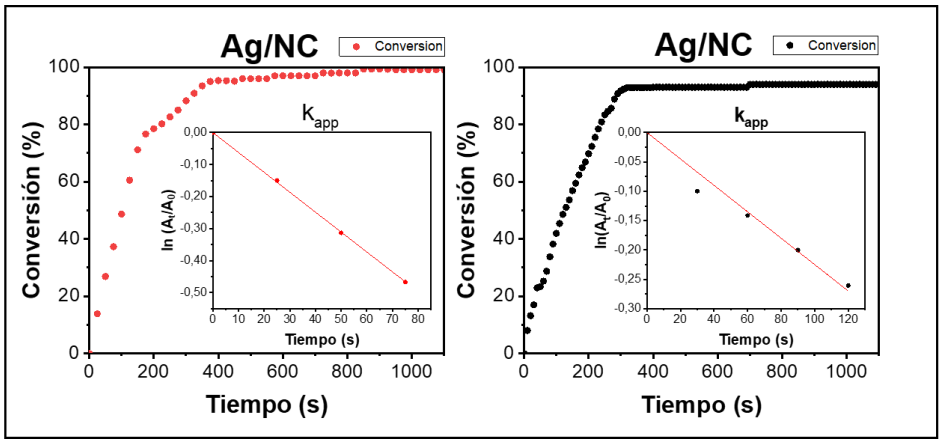


***Figura 3**: Gráficos de conversiones vs t, y ln (A_t/A_0) vs t de las reacciones catalizadas por Ag/NC (en rojo, R% = 1,2; en negro, R% = 0,65).*

Tabla 1. Conversiones (%), k_{app} (min^{-1}) y TOF para el catalizador evaluado.

Catalizador	R%	k_{app} (min^{-1})	Conversión (%)	TOF (min^{-1})
Ag/NC	1,2	0,43 +/- 0,09	97 +/- 2	33,4
Ag/NC	0,65	0,147 +/- 0,004	95 +/- 4	22,7

En adición, se evaluaron los reúsos con las condiciones de reacción de mayor cantidad de catalizador (R%=1,2) donde se mantuvo la conversión en 97% a lo largo de los 5 reúsos y se observó una pequeña disminución de la k_{app} a lo largo de los mismos, demostrando su excelente desempeño catalítico (Figura 4).

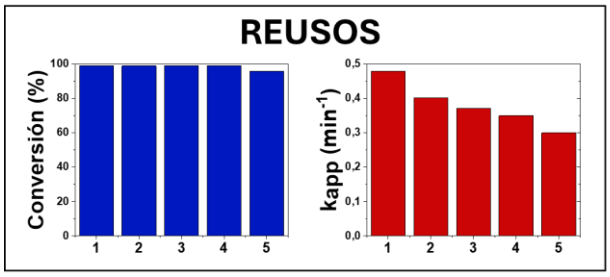


***Figura 4**. Gráficos de barras: variación con los reúsos (5) de conversión (azul) y k_{app} (rojo) evaluado en las condiciones de reacción donde R% = 1,2.*

Tabla 2. Valores extraídos de bibliografía de Conversión, k_{app}, TOF para catalizadores de nanopartículas de plata soportados sobre nanocelulosa en condiciones de reacción similares.

Catalizador	Conversión (%)	k_{app} (min^{-1})	TOF (min^{-1})	Ref
Ag/nanocelulosa	90	0,53	11,2	[9]
Ag/nanocelulosa	100	0,73	0,03	[10]
Ag/pulpa	90	1,49	10,1	[11]
Ag/nanocelulosa	90	0,24	7	[12]

La Tabla 2 compila reportes publicados previamente de sistemas de nanopartículas de Ag soportadas sobre celulosa y materiales relacionados, utilizados en la catálisis de la reacción de reducción del *p*-NP, en condiciones comparables a las de este trabajo. En todos los casos se observan valores de conversiones y k_{app} similares a las obtenidas para el sistema Ag/NC. Por otra parte, los TOF reportados son considerablemente menores a los obtenidos por el nanocatalizador Ag/NC sintetizado en este trabajo, demostrando el excelente desempeño del mismo.

Conclusiones

En el presente trabajo se lograron obtener nanopartículas de Ag soportadas sobre nanocristales de celulosa, con tamaños promedio de partícula de 33,1 nm y un contenido metálico del sistema del 3%. En la evaluación de la capacidad catalítica del sistema se obtuvieron excelentes resultados con k_{app} de 0,43 min^{-1}, TOF 33,4 min^{-1} y conversiones mayores al 95% en tiempos de reacción menores a los 10 minutos. Asimismo, se demostró que el sistema puede reutilizarse a lo largo de 5 reúsos sin perder la eficiencia catalítica en la reacción estudiada. El nanocatalizador desarrollado se perfila con un alto potencial para la profundización de estudios catalíticos y la diversificación de la aplicación en diferentes áreas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNAJ (Proyectos UNAJ 80020230100042UJ y 80020230100014UJ), CONICET (01-PICTO-2022-02-00018), UNLP (proyectos I+D X922 y 11/X997) y ANPCyT (proyecto PICT 2019-2402) por el financiamiento otorgado.

Referencias

[1] Kojiro U., Ranaivoarimanana N., Hatakeyama M., Kitaoka T.; BioResourses 16 (2021) 4438-4473.
[2] Jedrzejczak-Krzepkowska M., Kubiak K., Ludwicka K., Bielecki S., Bacterial NanoCellulose Synthesis, Recent Findings,Bacterial Nanocellulose, Elsevier, (2016) Cap. 2 19-46
[3] da Silva, L.C.E., Cassago, A., Battirola, L.C.; Cellulose **27** (2020) 5435–5444
[4] Pareek, V., Bhargava, A., Gupta, R., Jain, N., & Panwar, J.; Advanced Science Engineering and Medicine *9* (2017), 527-544
[5] Trache D., Tarchoun A., Derradji M., Hamidon T., Masruchin N., Brosse N.; Frontiers in Chemistry 8 (2020) 392.
[6] Corsello F.A., Bolla P.A., Anbinder P.S., Serradell M.A., Amalvy J.I., Peruzzo P.J.; Carbohydrate Polymers 156 (2017) 452-459.
[7] Kaushik, M., & Moores, A.; *Green Chemistry*, *18* (2016) 622-637
[8] Dassanayake R., Dissanayake N., Fierro J., Abidi N., Quitevis E., Boggavarappu K., Thalangamaarachchige V.; Applied Spectroscopy Reviews 58 (2023) 180-205.
[9] Roya Thach-Nguyen, Hoa-Hung L., Hong-Phuong P., Trung D.; RSC Advances 12 (2022) 35436–35444
[10] Heidari H, Karbalaee M.; Applied Organometallic Chemistry 33 (2019) e5070.
[11] Wei-Dong X., Ling-Ping X., Wen-Zhe X., Qiang W., Shang-Ru Z., Run-Cang S. Journal of Cleaner Production 355 (2022) 131833
[12] Eisa W., Abdelgawad A, Rojas O. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 6 (2018) 3974-3983

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Oxidación catalítica de propeno en catalizadores basados en Cu-$ZnAl_2O_4$ modificados con metales nobles.

Marco A. Ocsachoque[1]*, María S. Leguizamón Aparicio[1], Mónica L. Casella[1], Ileana D. Lick[1].

[1] CINDECA (CCT- La Plata- CONICET-CIC-UNLP), Departamento de Química, UNLP, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 N°257, C.P.1900, La plata, Buenos Aires, Argentina.

** E-mail:ocmarco@quimica.unlp.edu.ar*

Palabras Claves: oxidación catalítica, propeno, aluminato de zinc, cobre, sinergia.

Resumen

Una serie de catalizadores Cu/$ZnAl_2O_4$ modificados con Rh y Pd, fueron preparados para estudiar el efecto de la modificación de la fase activa sobre la actividad en el proceso de combustión catalítica de propeno. Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, BET, TPR, XPS y ensayados catalíticamente. Las técnicas de DRX y XPS revelan la presencia de cobre en los catalizadores en estudio. Por XPS se evidencia la presencia de especies oxídicas de paladio y de rodio. La técnica de adsorción física revela que la superficie especifica tanto para el soporte como para los catalizadores estudiados no varía significativamente. El catalizador Pd-Cu/$ZnAl_2O_4$ es el más activo en esta serie para el proceso de oxidación de propeno. Este resultado estaría asociado a un efecto sinérgico entre el paladio y el cobre los cuales componen la fase activa del catalizador y a la formación de especies de interacción entre el cobre y el paladio.

Abstract

Cu/$ZnAl_2O_4$ catalysts, modified with Rh y Pd, were prepared to study the effect of the modification of the active phase on activity in the propene catalytic combustion process. The catalysts were characterized by XRD, BET, TPR, XPS, and catalytically tested. The XRD and XPS techniques revealed the presence of copper in the catalysts under study. XPS revealed the presence of oxidic species of palladium and rhodium. The physical adsorption technique revealed that the specific surface area for both the support and the catalysts studied does not vary significantly. The Pd-Cu/$ZnAl_2O_4$ catalyst was the most active in this series for the propene oxidation process. This result would be associated with a synergistic effect between palladium and copper, which belong to the active phase of the catalyst, and to the formation of interaction species between copper and palladium.

Introducción

La calidad del aire es uno de los principales desafíos sanitarios a nivel mundial, ya que su deterioro causa muertes prematuras y enfermedades de diferente índole. Una de las razones del deterioro de la calidad del aire está vinculada a la liberación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) a partir de fuentes fijas y fuentes móviles. Estos compuestos pueden reaccionar con óxidos de nitrógeno para formar ozono y partículas ultrafinas, afectando negativamente a la salud humana, la vegetación y el clima. Si bien a lo largo de décadas se ha logrado disminuir la concentración de diversos contaminantes atmosféricos en las fuentes de emisión mediante el uso de diversas tecnologías, aún continúan vigentes algunos desafíos, entre ellos se encuentra la disminución de los niveles de los COVs y entre ellos la disminución de hidrocarburos insaturados de cadena corta tales como el propeno, los cuales se generan tanto en procesos de combustión como en la refinación del petróleo etc. Una de las tecnologías más eficientes para la remoción de este contaminante es la oxidación total a bajas temperaturas [1]. Tal como es ampliamente conocido, los catalizadores típicos para este proceso están basados en metales nobles tales como Pd, Pt y Rh los cuales presentan alta actividad, sin embargo, los mismos presentan ciertas desventajas tales como alto costo, toxicidad y están sujetos a desactivación ya sea por sinterizado metálico o por envenenamiento por azufre o halogenuros. Una alternativa al empleo de catalizadores basados en metales nobles es el empleo de óxidos de metales de transición. Entre los óxidos de metales de transición el más usual es la espinela de cobalto aunque también se han empleado de forma satisfactoria otros óxidos tales como CuO, Cr_2O_3, MnOx etc. [2-5]. El empleo de estos materiales se debe principalmente a su alta reactividad y a su precio relativamente bajo en comparación con los metales nobles. Por otro lado se ha reportado un incremento de la actividad de sistemas catalíticos oxídicos por el agregado de pequeñas cantidades de metales nobles tales como Rh y Pd [6,7]. En cuanto al soporte, varios autores han reportado resultados satisfactorios empleando $ZnAl_2O_4$ como sustituto de la alúmina. El $ZnAl_2O_4$ es un material muy interesante desde el punto de vista catalítico debido a su alta estabilidad térmica, química y su buena capacidad de dispersión metálica [8] razón por la cual se lo ha seleccionado como soporte para este trabajo. Además la espinela de $ZnAl_2O_4$ tiene la capacidad de interactuar con el componente metálico lo cual causa un mejoramiento de la estabilidad de la partícula soportada [9] y cierta acidez que puede favorecer la adsorción del hidrocarburo.

Sobre esta base se estudiará el efecto del agregado de rodio y paladio a catalizadores basados en Cu-$ZnAl_2O_4$ en la actividad de los sistemas promovidos en la reacción de oxidación de propeno, donde la molécula de hidrocarburo se encuentra en concentraciones similares a las encontradas en los caños de escape.

Experimental

Preparación y caracterización de los catalizadores

El aluminato de zinc utilizado como soporte fue preparado por la técnica de coprecipitación empleando las sales de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ y $Al(NO_3)_3.9H_2O$. Ambas sales fueron disueltas en agua, luego esta solución resultante se ajustó a pH 10 y se llevó a agitación durante 6 h. La suspensión resultante se filtró, lavó, secó en estufa a 100°C y, finalmente, se calcinó a 600ºC durante 3h. Con este soporte se prepararon los catalizadores monometálicos de Cu, Rh y Pd. Para la preparación del sistema de especies de cobre soportadas, el soporte de $ZnAl_2O_4$ se impregnó con una solución acuosa de $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ con un contenido nominal de Cu de 5%p/p. La mezcla se mantuvo en agitación durante 6 h. Luego la suspensión se filtró y el sólido se calcinó a 600ºC durante 1 h. Por otro lado, otra porción del soporte de $ZnAl_2O_4$ se impregnó con una solución acuosa de $Rh(NO_3)_3$ con un contenido nominal de Rh de 0.5%p/p y posteriormente la mezcla se llevó a sequedad con un tratamiento térmico y agitación constante. El sólido obtenido se calcinó 1h a 600ºC. A su vez otra porción de soporte se impregnó con una solución acuosa de $PdCl_2$ con un contenido nominal de Pd de 0.5%p/p, se

llevó a sequedad a sequedad con un tratamiento térmico y agitación constante. El precursor se calcinó a 500ºC durante 1 h. Finalmente se prepararon los catalizadores bimetálicos con 0,5%p/p de metal noble, impregnando una porción del catalizador monometálico de cobre con una solución acuosa de Rh, calcinando luego a 600ºC durante 1h y otra porción del catalizador monometálico de cobre se lo impregnó con una solución acuosa de $PdCl_2$, calcinando luego a 500ºC durante 1h. Los catalizadores monometálicos de cobre, rodio y paladio soportados se denominaron Cu-ZnAl, Rh-ZnAl y Pd-ZnAl, respectivamente y los catalizadores bimetálicos se llamaron PdCu-ZnAl y RhCu-ZnAl.

Las muestras fueron estudiadas por medidas texturales, difracción de Rayos X, reducción a temperatura programada (RTP) y espectroscopía fotoelectrónica de emisión de rayos X (XPS) con el objetivo de correlacionar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

Actividad catalítica

Para los test catalíticos de oxidación se utilizó propeno como molécula modelo y para las medidas de actividad se utilizó un reactor de lecho fijo calefaccionado eléctricamente. Para la combustión catalítica de propeno (C_3H_6) se utilizó una alimentación de 1000ppm de C_3H_6, 6% de oxígeno e inerte He para balance. La masa utilizada de catalizador fue de 0,1 g y el caudal total utilizado fue de 50 mL/min. El rango de temperatura testeado fue de 150ºC a 600ºC. Tanto los reactivos como los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC2014 provisto con un detector de conductividad térmica (TCD). La conversión de C_3H_6 en CO_2 se determinó a partir del área de las señales de CO_2 obtenidos cromatográficamente.

Resultados y discusión

Las isotermas de adsorción-desorción (no mostradas) de los catalizadores son del tipo IV y con una histéresis evidente. La forma de estas isotermas se corresponde con materiales mesoporosos. En la tabla 1 se observan las propiedades texturales de los catalizadores en estudio. El soporte empleado presenta una superficie específica de 50 m^2/g. El agregado del metal noble y/ó del metal de transición al soporte no produce cambios significativos en el área específica, ni en el volumen o el diámetro de poro.

Tabla 1. Volumen de poro, superficie específica y diámetro de poro.

Catalizador	V_p (cm^3/g)	Sg (m^2/g)	d_o (nm)
ZnAl	0.280	50	17
Cu-ZnAl	0.274	50	17
Rh-ZnAl	0.279	49	17
Pd-ZnAl	0.273	52	15
PdCu-ZnAl	0.276	50	16
RhCu-ZnAl	0.297	52	16

La figura 1 muestra los difractogramas para las muestras en estudio. En todos los difractogramas se observan las señales típicas de $ZnAl_2O_4$ con picos a 2θ: 31.2º, 36.8º, 44.8º, 49.1º, 59.3º y 65.2º. Por otro lado en los catalizadores que contienen cobre (Figs. 1C, 1D y 1E) se observa las señales de difracción a 2θ: 35.5º y 38.9º, las cuales están asociadas a CuO. Mientras que en las muestras que contienen rodio (Figs. 1A y 1D) no se observan las señales de difracción correspondientes a especies oxídicas de Rh, ni tampoco se observan las señales de difracción correspondientes a especies cristalinas de paladio en aquellos catalizadores que lo contienen (Figs. 1B y 1E). La ausencia de estas señales probablemente se debe a la baja concentración de metal noble o a la baja cristalinidad de las especies resultantes.

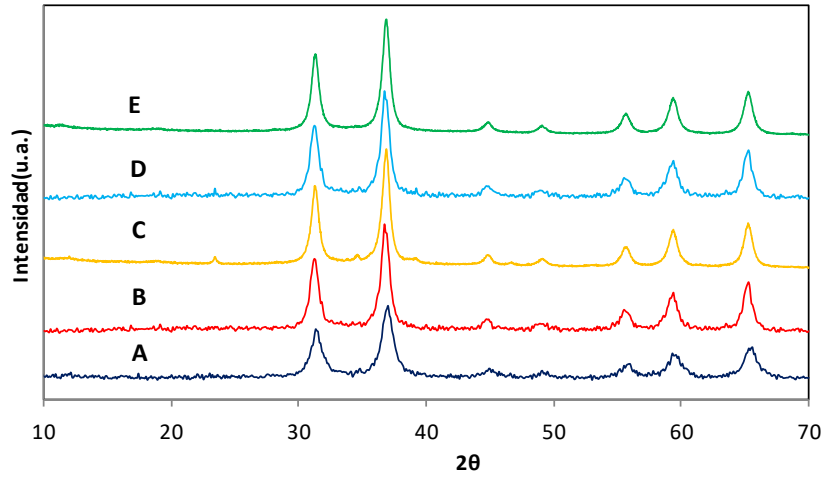


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores. A) Rh-ZnAl; B) Pd-ZnAl; C) Cu-ZnAl; D) RhCu-ZnAl; E) PdCu-ZnAl

En la figura 2 se observan los perfiles de reducción de las muestras en estudio. La muestra Pd-ZnAl (Fig. 2B) presenta un pico de reducción alrededor de 100ºC, asociado a la reducción de óxidos de paladio a Pdº. Esta señal de reducción también se observa en el caso del catalizador PdCu-ZnAl (Fig. 2E) aunque en este caso se da con un máximo a 120ºC. En cuanto al catalizador Rh-ZnAl (Fig. 2A) en su diagrama de RTP no se observaron señales que puedan ser asociadas a la presencia de especies reducibles segregadas. En el caso de existir este tipo de especies segregadas deberían aparecer señales alrededor de 130ºC. Estos resultados pueden indicar la presencia de fases oxídicas de rodio interaccionadas con el soporte, las cuales reducirían a mayor temperatura (Temperatura > 210ºC) (Fig. 2A).

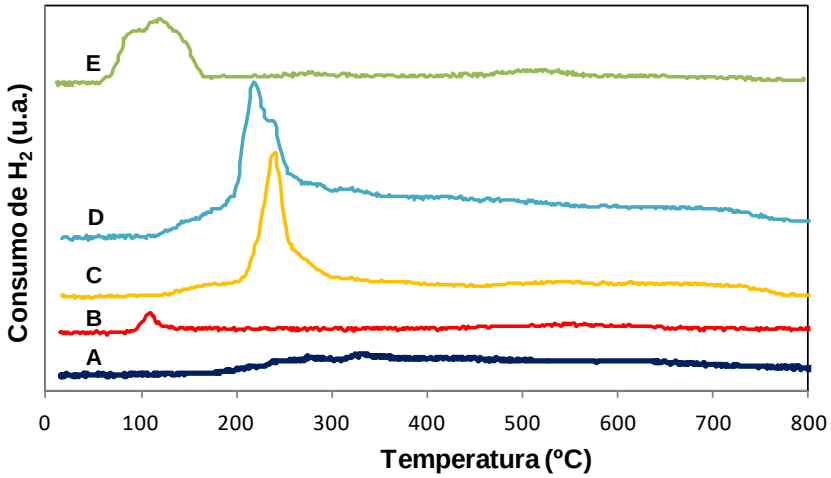


Figura 2. Diagrama de TPR de los catalizadores. A) Rh-ZnAl; B) Pd-ZnAl; C) Cu-ZnAl; D) RhCu-ZnAl; E) PdCu-ZnAl

El catalizador Cu-ZnAl (Fig. 2C) presenta una señal de reducción alrededor de 240ºC la cual estaría asociada a la reducción de CuO. Esta señal también se observa en los catalizadores PdCu-ZnAl y RhCu-ZnAl (Figs. 2E y 2D) aunque desplazada a menor temperatura. El mayor desplazamiento se da para el catalizador PdCu-ZnAl (Fig. 2E). Este hecho indicaría que el agregado de metal noble favorece la reducibilidad de los compuestos de cobre, efecto que se refuerza mucho más para el caso de paladio.

El análisis por XPS fue utilizado de manera tal de obtener información del estado de oxidación de los elementos y de la composición superficial de los catalizadores. Los espectros (no mostrados) de los catalizadores en la región de Cu 2*p* presentan el típico doblete con los

dos picos principales localizados alrededor de 934,1 y 953.5 eV las cuales corresponden a fotoemisiones de los niveles Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$. La posición de las señales sugieren la presencia de especies oxídicas de cobre, CuO. La presencia de especies de Cu^{2+} también puede evidenciarse a partir de la presencia de los picos satélites de las señales. Es importante resaltar que en el catalizador Cu-ZnAl la señal de Cu $2p_{3/2}$ aparece a 933,5 eV en cambio al agregar Pd ó Rh esta señal se desplaza a 933,7 y 933,8eV respectivamente. Este hecho indicaría la formación de especies de interacción entre los metales. En la región de Rh 3*d* los espectros muestran dos señales alrededor de 309,4 y 314,2eV las cuales corresponden a Rd3$d_{5/2}$ y Rh3$d_{3/2}$, para la especies de Rh^{3+}. En la región de Pd3*d* los espectros muestran dos señales alrededor 336,8 y 342,0eV, las cuales han sido asignadas a Pd3$d_{5/2}$ y Pd3$d_{3/2}$ respectivamente y se corresponden a la presencia de especies oxídicas de paladio, Pd^{2+}.

Con respecto a la composición superficial, en la tabla 2 se observan los resultados de las relaciones atómicas superficiales de Cu/Al, Pd/Al y Rh/Al.

Tabla 2: Relaciones atómicas para los catalizadores.

Catalizador	Cu/Al	Pd/Al	Rh/Al
Cu-ZnAl	0.0150	-----	-----
Rh-ZnAl	-----	-----	0.0163
Pd-ZnAl	-----	0.0037	-----
PdCu-ZnAl	0.0119	0.0064	-----
RhCu-ZnAl	0.0218	-----	0.0071

La adición de Rh al catalizador de Cu produce un incremento en el contenido superficial de cobre respecto de la muestra Cu-ZnAl. En cambio, al agregar Pd al catalizador de Cu-ZnAl el contenido superficial de cobre disminuye y expone a las especies de Pd, dado que el catalizador PdCu-ZnAl presenta un mayor contenido superficial de paladio con respecto al catalizador Pd-ZnAl. En cambio, el agregado de Rh al catalizador Cu-ZnAl expone al cobre, dado que el catalizador RhCu-ZnAl presenta un menor contenido superficial de Rh en comparación con el catalizador Rh-ZnAl.

En la figura 3 se muestran los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores en estudio.

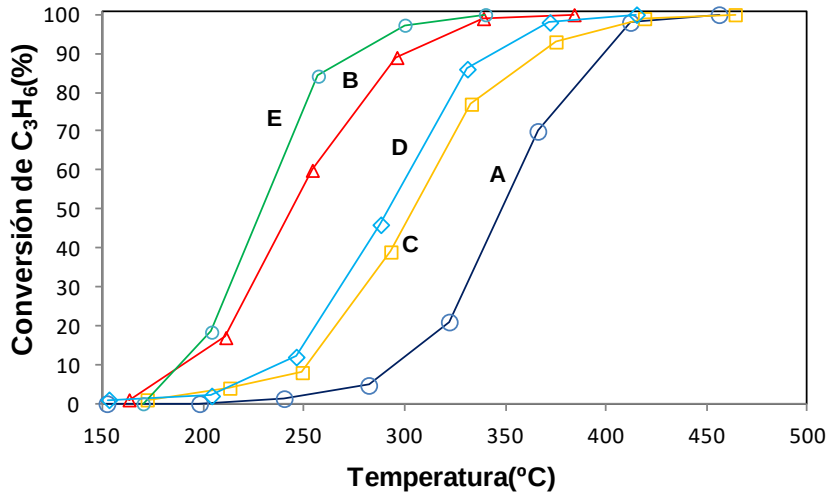


Figura 3. Conversión de propeno en función de la temperatura. A) Rh-ZnAl; B) Pd-ZnAl; C) Cu-ZnAl; D) RhCu-ZnAl; E) PdCu-ZnAl.

La oxidación del propeno llevada a cabo sin catalizador alcanza un 10% de conversión a los 600ºC. En cambio al utilizar los distintos catalizadores en estudio se observa que la combustión ocurre a menor temperatura. En el caso de los catalizadores monometálicos se observa que el más activo es el catalizador Pd-ZnAl (Fig. 3B), con el cual se alcanza una conversión de propeno del 50% (T_{50}) a los 245ºC. En cambio, con los catalizadores Cu-ZnAl y Rh-ZnAl (Figs. 3C y 3A) la T_{50} se alcanza a los 302ºC y 349ºC, respectivamente. Estos

resultados reflejan que las especies oxídicas de paladio se presentan como la mejor fase activa de los catalizadores monometálicos estudiados. Los óxidos de cobre aportan actividad moderada asociada a sus propiedades redox, debido a una potencial formación de un par redox Cu^{2+}/Cu^{1+} durante el ciclo catalítico. Por otro lado, las especies de rodio serian menos capaces de activar al hidrocarburo, tal como lo hemos demostrado en trabajos previos [10,11].

En el caso de los catalizadores bimetálicos se observan valores de T_{50} de 227ºC y 290ºC para los catalizadores PdCu-ZnAl y RhCu-ZnAl (Figs. 3E y 3D). Estos resultados hallados muestran que la presencia de ambos metales (Pd-Cu o Rh-Cu) genera un efecto sinérgico entre las especies, dado que las muestras bimetálicas presentan mayor actividad que la que muestran los respectivos catalizadores monometálicos. Este incremento de la actividad estaría asociado a un efecto sinérgico entre el cobre y las especies provenientes de los metales nobles. Esta sinergia genera cambios tanto en la reducibilidad de las especies activas como en la exposición a nivel superficial de las mismas, especialmente de las especies más activas que son las asociadas a la presencia de fases oxídicas de paladio o cobre. Es más el catalizador más activo es aquel que presenta la mayor reducibilidad y la mayor concentración superficial de paladio.

Conclusiones

Los catalizadores empleados en este trabajo son activos para la oxidación de propeno. El catalizador Pd-ZnAl se presenta más activo que los catalizadores Cu-ZnAl y Rh-ZnAl. Los catalizadores bimetálicos se presentan más activos que sus pares monometálicos lo que evidencia un efecto sinérgico entre las fases provenientes del metal noble y el cobre. El catalizador PdCu-ZnAl es la muestra más activa de este trabajo. El mejor desempeño de este catalizador estaría relacionado con un efecto sinérgico entre las especies soportadas que aporta una mayor reducibilidad al sistema catalítico que favorece el mecanismos redox del tipo Mars Van Krevelen y, además, la presencia de ambas especies favorece la exposición de las fases de paladio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNLP, ANPCyT y CONICET por la asistencia económica para la realización de este trabajo. Se agradece a la Lic. M. Fernanda Mori por las medidas de XPS y al Dr. Alexis Sosa por las medidas BET.

Referencias

[1] L.F. Liotta; Appl. Catal. B: Environ. 100 (2010) 403-412.
[2] J. Liang, G.F. Pan, S.B. Fan, W.L. Cheng, Z.Y. Tian, Phys. Status Solidi C 7(2015) 1001–1005.
[3] L. Chen, J. Ding, J. Jia, R. Ran, C. Zhang, X. Song; ACS Appl. Nano Mater. 2 (2019) 4417-4426.
[4] Z. Hu, S. Qiu, Y. You, Y. Guo, L. Wang, W. Zhan, G. Lu; Appl. Catal. B 225 (2018) 110–120.
[5] M. Waqas, A.E. Kasmi, Y. Wang, P. M. Kouotou, Z.Y. Tian; Colloids Surf A 556(2018) 195-200.
[6] F. Trigueiro, C. Ferreira, J. Volta, W. Gonzalez, P. Pries de Oliveria; Catal.Today 118 (2006) 425-432.
[7] N. Kamiuchia, M. Haneda, M. Ozawa; Catal. Today 241 (2015) 100–106
[8] W. Walerczyk, M. Zawadzki, J. Okal; Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2394–2400.
[9] M. Zawadzki, W. Miśta, L. Kępiński; Vacuum 63 (2001) 291–296.
[10] M.A. Ocsachoque, M.S. Leguizamón-Aparicio, M.L. Casella, I.D. Lick; Materials 14 (2021) 4814.
[11] M.S. Leguizamón Aparicio, M.E. Canafoglia, M.A. Ocsachoque, I.D. Lick, I.L. Botto; Open Chem. 14 (2016) 335-342.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Licores de pirólisis catalítica de Polietileno de alta densidad. Potenciales aplicaciones en la industria petroquímica.

Martín Piqueras[1*], Milagros Permuy Vidal[2], Gabriel Rodriguez Garrido[3], Mara Volpe[3], Jorge Sambeth[2]

*[1]Planta Piloto de Ingeniería Química, Camino Carrindanga km 7, 8000 Bahía Blanca, [3] Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CONICET, CICPBA, UNLP) La Plata, [3]Universidad Austral, Facultad de Ingeniería, Pilar, * cpiqueras@plapiqui.edu.ar.*

Palabras Claves: pirólisis catalítica, licor de pirólisis, ceras, economía circular, combustibles alternativos.

Resumen

Se llevaron a cabo pirólisis térmica y catalítica en un reactor semicontinuo de lecho fijo empleando escamas de polietileno de alta densidad de bidones de fitosanitarios en un reactor vertical semicontinuo, a 470ºC y en flujo de nitrógeno. Se empleó alúmina activada y alúmina sulfatada como catalizadores. A la salida del reactor se recuperaron los productos condensados a 0ºC. Los rendimientos al condensado para las pirólisis catalítica fueron menores (65-70%) que los correspondientes a la reacción térmica (88%). Ambos condensados producidos catalíticamente estuvieron libres de ceras y están compuestos principalmente por alcanos (85%) y alquenos (15%), de acuerdo a análisis cromatográfico. Para el caso catalítico, el rango de hidrocarburos en el licor es C7- C19. Se detectaron trazas de Si, P, Fe a nivel de ppm (determinación por fluoresencia de rayos). La formación de residuo carbonoso no superó el 5,6% en los tres casos. Los catalizadores se caracterizaron mediante FTIR, TGA/FTIR, sortometría de nitrógeno. Se concluye sobre la potencialidad de los licores para ser empleados como alimentación de unidades petroquímicas nacionales y de la región.

Abstract

Thermal and catalytic pyrolysis were carried out in a semi-continuous fixed-bed reactor using high-density polyethylene flakes from agrochemical containers. Activated alumina and sulfated alumina were used as the catalyst at 470 °C under a nitrogen flow. The reactor was connected to a condenser (0ºC). Yields to condensated products were lower for the catalytic pyrolysis (65-70%) than for the thermal process (88%). Both Both catalytically produced condensates were free of waxes and consisted mainly of alkanes (85%) and alkenes (15%), according to chromatographic analysis. In the catalytic process, the hydrocarbon range in the liquid was between C7 and C19. Trace amounts of silicon (Si), phosphorus (P), and iron (Fe) were detected at parts per million (ppm) levels, as determined by X-ray fluorescence. Carbon residue formation did not exceed 5.6% in any of the three cases. The catalysts were characterized using FTIR, TGA/FTIR, and nitrogen sorptometry. It is concluded about the potential use of the liquid product as a feedstock for national and regional petrochemical facilities.

Introducción

En Argentina se comercializan un gran número de bidones de glifosato por año. Los envases de 5 o 20 litros se fabrican con polietileno de alta densidad (PEAD) y si bien existe un método para la gestión de los envases una vez usados, que involucra el reciclado mecánico cierta fracción de estos no alcanza ese destino y se incinera sin recupero de energía o se dispone sin control alguno, impactando negativamente. En 2024 Campo Limpio S.A. y organismos de ambiente recuperaron un 60% de los envases siendo utilizado para fabricar postes, durmientes entre otros materiales [1, 2]. Este escenario indica que es necesario desarrollar nuevas metodologías de reciclaje para el residuo de la actividad agrícola, como puede ser el reciclado químico por pirólisis, que permitiría el desarrollo de la economía circular en los plásticos. El licor obtenido puede ser empleados como co-alimentación en la producción de combustibles fósiles o bien en motores que no requieran combustibles de calidad como puede ser una bomba de agua, un motor de podadora o vehículo tipo motociclo. Este uso de acuerdo con la Ley 27279, en sus Artículos 8 y 9, señala que no pueden ser incinerados sin control y sin previa descontaminación (triple lavado) debido a que pueden liberarse compuestos peligrosos al ambiente [2].

La pirólisis catalítica es una alternativa debido a que el uso de sólidos ácidos como zeolitas, óxidos metálicos y arcillas modificadas permiten la pirólisis del PEAD a temperaturas menores (~350–450 °C vs. >500 °C en térmica), reduciendo la formación de gases tóxicos y consumo energético, favoreciendo mecanismos de reacción que minimizan la formación de compuestos no deseados, como hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), dioxinas y furanos, hay menor emisión de contaminantes clorados o nitrogenados (si los hay) y además en bidones contaminados con residuos de agroquímicos, algunos catalizadores (Ni, CaO, Fe-zeolitas) adsorben o neutralizan especies cloradas o sulfuradas, disminuyendo su liberación al ambiente [3-5]. Sin embargo, estas referencias bibliográficas se focalizan en la pirólisis PEAD virgen, que presenta diferencias con el PEAD que conforma los bidones vacíos de descarte (conteniendo Nylon, restos de aluminio, entre otros) y que sería la materia prima real para cualquier proceso de reciclado químico.

En este trabajo se utiliza PEAD en forma de escamas provisto por la empresa recicladora DOSAM S.A., correspondiente a bidones usados y lavados bajo protocolo. El objetivo del trabajo es evaluar la potencialidad del licor producto de pirólisis de PEAD de bidones usados para ser empleado en la co-alimentación adicional de cortes de combustibles fósiles para unidades de craqueo en empresas regionales de Brasil y Argentina.

Experimental

Las muestras fueron escamas de PEAD de bidones trituradas por la empresa DOSAM S.A. Las reacciones de pirólisis, tanto térmica como catalítica se realizaron a 470 °C en un reactor vertical semicontinuo, a escala banco. Los catalizadores utilizados fueron γ-Al_2O_3 (Degussa) activada en corriente de aire (llamdada, CatA) calcinada a 600 °C por 3h. La impregnación de la γ-Al_2O_3 se llevó a cabo con solución H_2SO_4 1,6 M con agitación durante 30 min y, a continuación, la suspensión impregnada se filtró y secó a 110 °C durante 12 h y se calcinaron a 600 °C durante 3 h [6]. Los catalizadores fueron caracterizados por medio de la sortometría de nitrógeno, espectroscopía infrarroja (FTIR) y mediante análisis de adsorción de piridina de determinaron los tipos de sitios ácidos superficiales, mediante espectroscopía FTIR en un equipo Nicolet 6700 de Thermo Scientific. Para este fin, se adsorbió piridina a 40ºC durante 30 min disponiendo los sólidos en un lecho fijo, con una corriente de N_2 que aguas arriba se satura haciéndola burbujear en una trampa con piridina pura (Cicarelli, 99,9%). Posteriormente, se circula N_2 puro manteniendo los sólidos a 100ºC, durante 1h. Los catalizadores usados fueron analizados por TGA-FTIR desde temperatura ambiente hasta 1000° C, en flujo de Aire con un caudal de 100 ml/min. TGA-FTIR fue realizado en una termobalanza TA Instruments Q50, acoplada a un FTIR Nicolet iS10 con detector DTGS y ventanas de KBr.

La Fig. 1 muestra el reactor empleado, con las escamas de PEAD, el catalizador y el relleno de vidrio para aumentar el tiempo y la superficie de contacto con los vapores. También se muestra la foto de la unidad de condensación empleada, rellena con cintas de teflón con el objetivo de aumentar la superficie de contacto y aumentar el camino de salida de los vapores a condensar. En una experiencia típica se cargaron 30 g de material polimérico al reactor, se colocó en un horno eléctrico, comenzó a fluir N_2 (15 cm^3/min) y se inició la rampa de calentamiento (10 ºC/min). El condensador colocado a la salida del reactor se encuentra en un baño a 0 ºC. Los gases permanentes se liberan al exterior. Luego de 20 min de alcanzar los 470ºC, finaliza la producción de vapores, entonces se anula la calefacción y el reactor se enfría hasta temperatura ambiente en corriente de nitrógeno. Las muestras del condensado se retiran previa cuantificación de la masa del condensador y del reactor. Los rendimientos se calcularon en base a las masas del producto condensado y del residuo carbonoso que queda en el reactor, respecto a la masa inicial de PEAD. Para determinar la masa del carbón, se pesó la diferencia entre la masa del catalizador inicial y final, ya que todo el carbón queda adherido al catalizador. Para el caso de la pirólisis térmica, el condensado se separa en dos fases, ceras sólidas y licor a temperatura ambiente. El análisis cromatográfico del licor realizó empleando un cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas GC/MS Perkin Elmer, Clarus 500 MS. Software TurboMass con biblioteca de espectros NIST 14. Para el producto sólido se midió el punto de fusión. Los licores también fueron estudiados por fluorescencia de rayos X en un equipo Magi'X con ánodo de Rhodio en atmósfera de Helio con detectores de flujo y centelleo. El catalizador Cat A, fue activado a 450ºC durante 2 h en flujo de aire cromatográfico. La estructura superficial fue caracterizada por sorptometría de N_2 antes y después de su uso en un equipo Quantacrome Autosorb iQ con su software de control y análisis de datos (ASiQwin 6.0).

Figura 1. Reactor de pirólisis, unidad de condensación y sistema experimental.

Resultados y discusión

En la Fig. 2 (a) se observan las isotermas BET para los catalizadores CatA y CatS, mientras que en la Fig. 2 (b) se muestran las correspondientes distribuciones de tamaños de poro. Se observa que el ácido sulfúrico provoca un aumento del área superficial y el volumen de poros por desaluminización, pero se mantiene la distribución en el mismo rango de meso y macroporos de 7 a 200 nm, lo cual permitiría el acceso de moléculas voluminosas.

La Fig. 2 (c) muestra los espectros FTIR del ion sulfato adsorbido como diferentes especies: (a) sobre la alúmina a través de enlaces electrostáticos o enlaces de hidrógeno. Así, constituye complejos superficiales con grupos hidroxilo de la alúmina (Al–OH), como Al-O-SO_3H, generando sitios ácidos Brønsted y/o de Lewis, responsables del aumento de acidez, (b) Sulfato coordinado directamente con cationes Al^{3+} con una interacción más fuerte, formando complejos tipo Al–O–SO_3 y (c) especies $Al_2(SO_4)_3$ superficiales. Esta variedad de especies se refleja en la banda entre 1150-1400 cm^{-1}. El espectro FTIR de la piridina adsorbida a 100 °C en la región de 2000 a 1000 cm^{-1} se muestra en la Fig. 3. Ambos espectros muestran bandas anchas desde 1380-1500 y 1500-1750 cm^{-1}. La piridina con enlaces de hidrógeno adsorbida en sitios ácidos de Lewis fue observada sobre alúminas a 1445 y 1455 cm^{-1} y 1600-1630 cm^{-1} [7,8], la piridina con fuerte enlace de Lewis a 1630 y 1455 cm^{-1} y piridina con débil enlace de

Lewis a 1575 cm^{-1} [7]. La piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted se detectó aproximadamente a 1490 cm^{-1}. El hombro a 1225 cm^{-1} se debe a los modos de flexión simétricos y asimétricos Al-O-Al [9]. Se concluye que existen sitios Lewis fuertes y débiles producto de la activación y del tratamiento posterior a la acidificación. A su vez, la concentración relativa de sitios en el soporte sulfatado es 10 veces superior al del soporte sin tratamiento, además de ser 2.8 veces mayor cantidad los sitios ácidos fuertes en el primer caso.

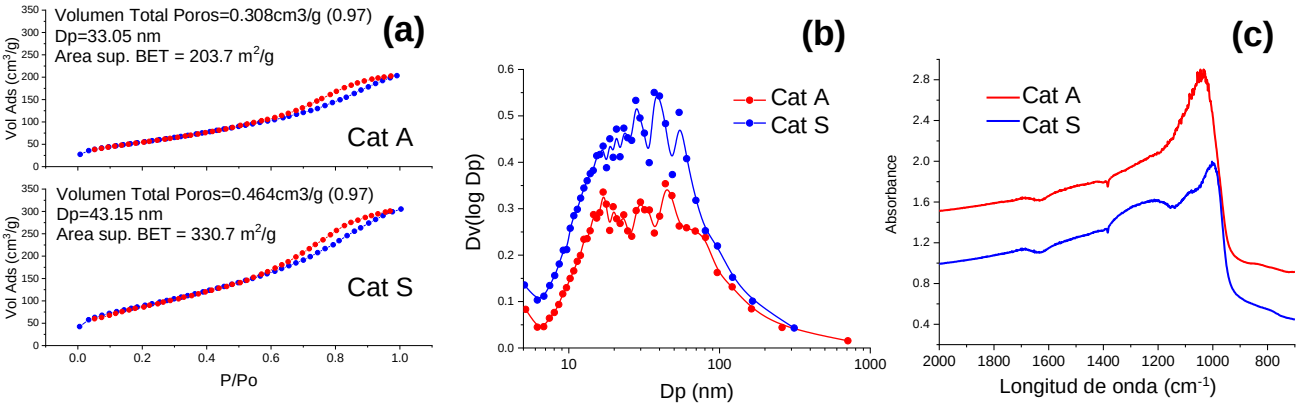


Figura 2. Caracterización por sortometría de N_2 y mediante FTIR de Cat A y Cat S.

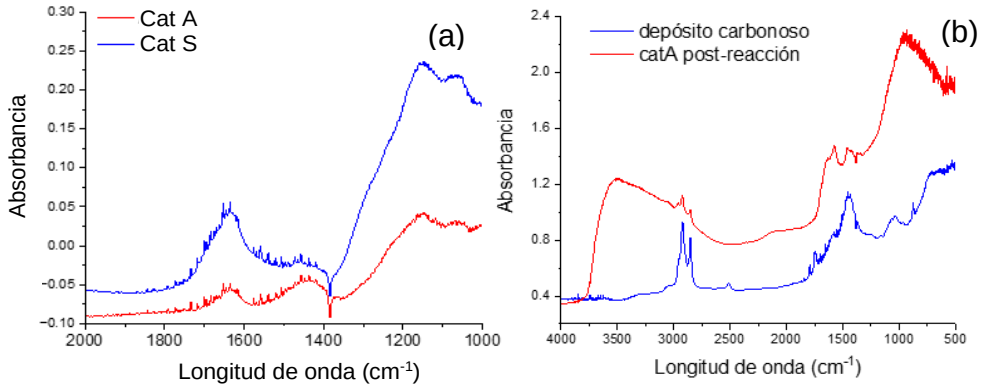


Figura 3. Espectros FTIR. (a) Caracterización de la acidez superficial mediante piridina adsorbida. (b) Espectro de CatA usado y del residuo carbonoso depositado en el relleno del reactor

En la Tabla 1 aparecen los rendimientos a los productos de pirólisis, gas, condensado, ceras y residuo carbonoso para la pirólisis catalítica y la térmica. En la pirolisis térmica, la fracción de fase sólida en el condensado fue del 80% indicando un alto porcentaje de ceras (cadenas de C >C30). La producción al condensado disminuye en la pirólisis catalítica con respecto a la térmica a expensas de la del gas. Esto se debe a que los sitios ácidos promueven la formación de moléculas de menor peso molecular. Además, como hecho destacable se evita la formación de ceras, fenómeno según Olazar et al. [10] depende de las condiciones operativas y acidez de los catalizadores. Al comparar las dos pirólisis catalíticas entre sí, se observa que el rendimiento a gas es mayor en el caso de CatA que para CatS, aunque debería esperarse un resultado inverso ya que, en términos generales, la acidez es mayor para el catalizador sulfatado. Esto podría deberse a una desactivación de los sitios ácidos de CatS por la excesiva actividad de craqueo que presentaría este catalizador. En este sentido cabe destacar que se observó durante la experiencia la producción violenta de gases pardos, con muy poco tiempo de residencia en el reactor. Los tres licores obtenidos, con CatA, CatS y sin catalizador mostraron una composición de alcanos y alquenos, con concentraciones aproximadas de 85 y 15% respectivamente.

Tabla 1. Rendimientos a condensado y gas para la pirólisis de PEAD térmica y catalítica

	% condensado	% gas	% Residuo Carbonoso	%ceras en el condensado (C>30)
Térmica	83.4	14.1	2.5	80
Al_2O_3 (CatA)	64.8	29.6	5.5	0
Al_2O_3+$SO4^{-2}$ (CatS)	69.5	24.9	5.6	0

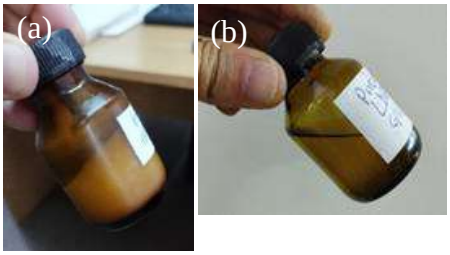


Figura 4. Imágenes de los productos condensados de pirólisis a temperatura ambiente. a) Térmica b) Con CatA

El rango de pesos moleculares de los hidrocarburos varia al comparar la pirólisis térmica con las catalíticas, siendo en el primer caso hidrocarburos más pesados. El licor de la pirólisis térmica está compuesto por hidrocarburos con pesos moleculares en un rango mucho más amplio que el correspondiente a producto de la pirólisis catalítica, entre C7 y C30, mientras que para las pirólisis catalíticas este rango es mucho menor (C7-C19). La presencia de compuestos oxigenados es nula para la pirólisis térmica y despreciable para CatA y CatS, indicando que el catalizador no aporta átomos de oxígeno a los productos, como fue observado en otras experiencias de pirólisis [11]. No fueron detectados compuestos nitrogenados ni azufrados.

Los resultados de TGA-FTIR de la oxidación de los residuos carbonosos sobre los catalizadores indican que por encima de los 700 °C hay una importante pérdida de peso asociada a la formación de CO_2, lo cual permite estimar que el catalizador podría recuperarse con un ciclo de oxidación

Debe tenerse en cuenta que la materia prima de la pirólisis corresponde a escamas de bidones donde no fueron eliminadas las etiquetas, ni los precintos, ni el aluminio. Estos materiales podrían ser fuente de especies de metales. Por ello, se analizaron por medio de XRF los productos de pirólisis. Los licores presentaron concentraciones bajas (menores a 10 ppm) de los siguientes metales: Fe, Al, V. La concentración de silicio fue la más elevada (40 ppm). Por otra parte, los análisis de AAS de los licores indicaron la presencia de P, mientras que el Hg y el As no estuvieron presentes.

Por los resultados anteriores, el uso de los licores de pirólisis de PEAD, como co-alimentación de corrientes fósiles en unidades como FCCU (Fluidized Catalytic Cracker Unit) u otras unidades de craqueo catalítico sería factible. Los licores son ricos en hidrocarburos (con nulos o muy bajos contenidos de S y N) y presentan concentraciones relativamente bajas de metales. La presencia de ceras, al menos con este sistema se evitó por el empleo de catalizadores ácidos. El contenido de olefinas es relativamente elevado, un aspecto que debe analizarse con más profundidad, al igual que la desactivación de los catalizadores, los cuales muestran una gran pérdida de área superficial (CatA de 203 a 125 m^2/g (Vp=0,19 cm^3/g) y catS de 330 a 91 m^2/g (Vp=0,13 cm^3/g)). Los análisis FTIR de los carbones depositados sobre el catalizador (ver Figura 3b), muestran las bandas de absorción características de los bioaceites y productos altamente insaturados identificados como precursores de los sólidos carbonosos que inhiben los sitios activos [12]. Las mismas bandas se observan en el producto sólido (carbón) recuperado desde el relleno de vidrio del reactor.

En forma general podría concluirse que cuando se desea un alto rendimiento a licor, es necesaria una concentración y fuerza de sitios ácidos específicas que encuentren un valor óptimo que promueva el craqueo en forma controlada.

Conclusiones

El presente estudio demuestra que la pirólisis térmica y catalítica de polietileno de alta densidad (PEAD) proveniente de bidones de agroquímicos constituye una estrategia viable para la valorización de residuos plásticos de difícil gestión. La aplicación de catalizadores ácidos, en particular alúmina activada y sulfatada, permitió controlar la distribución de productos, evitando la formación de ceras y promoviendo la producción de licores ricos en hidrocarburos de rango C7–C19, adecuados para ser utilizados como materia prima en procesos petroquímicos. Los análisis por FTIR confirmaron el desarrollo de sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis con distinta intensidad, los cuales demostraron influencia directa sobre la selectividad del proceso y la actividad catalítica. A pesar de observarse una ligera desactivación del catalizador sulfatado (CatS), los productos obtenidos presentan una composición hidrocarbonada favorable, sin trazas significativas de compuestos oxigenados, azufrados o nitrogenados. Asimismo, el contenido de metales en los licores fue bajo, lo que refuerza su potencial como co-alimentación en unidades de craqueo catalítico (FCCU) sin necesidad de etapas adicionales de purificación. La reducción de residuos, junto con la posibilidad de cerrar el ciclo de vida de materiales plásticos agrícolas, consolida a esta tecnología como una alternativa prometedora dentro de los esquemas de economía circular aplicada a plásticos posconsumo.

Agradecimientos

MPV agradece a por su beca del PICT 2020.3529

Referencias

[1] https://www.campolimpio.org.ar/envases-recuperados/
[2] Ley 27.279, Art. 9 https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/152116/20161011
[3] Sharuddin D., Abnisa F., Ashri W., Aroua M., Energ. Conv. Manag. 115, (2016) 308-326
[4] Sorino D., de Vizia P., Baldelli M., et el Waste Manag. 201, (2025) 114793
[5] R. Miandada, M.A. Barakata, M. Rehan, A. Aburiazaiza, I.M.I. Ismail, A.S. Nizami, I. Valkai; Waste Management. 69 (2017) 66-78.
[6] T. Yang, T. Chang, C. Yeh, J. Mol. Catal. A Chem. 123 (1997) 163-169.
[7] C.P. Nicholas, H. Ahn, T.J. Marks; J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 4325-4331.
[8] J. Aguado, J.M. Escola, M.C. Castro, B. Paredes, Appl. Catal. A 284 (2005) 47-57.
[9] B. Chakraborty, B. Viswanathan, Catal. Today 49 (1999) 253-260.
[10] Olazar M., Lopez G., Amutio M., et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 85, (2009) 359-365
[11] Franco Dubois Tesis Doctoral "Evaluación de catalizadores de NiCoMn reciclados de baterías de notebook para la conversión de biogás a gas de síntesis a través de la reacción de reformado seco y en la pirólisis catalítica de polipropileno", FCE, UNLP (2023)
[12] M. Sogancioglu, E. Yel, G. Ahmetli, J. Cleaner Prod. 165 (2017) 369-381.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Heteroestructuras de Au-ZnO y su uso en remediación ambiental

Lucas Melia[1,2*], Josefina Ventre[3*], Ángela Candreva[1], Luciana Juncal[1], Eduardo Prieto[3], María Victoria Gallegos[4], Francisco J. Ibañez[3], Laura Damonte[1].

(1) Instituto de Física La Plata (IFLP), Universidad Nacional de La Plata – CONICET, La Plata, Argentina. (2) Facultad de Ingeniería, UNLP. (3) Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas, Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata – CONICET, La Plata, Argentina. (4) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA).

Palabras Claves: electrodeposición, Au, ZnO, ciprofloxacina, fotoelectrodegradación.

Resumen

Este estudio explora el diseño de películas ITO/Au/ZnO e ITO/ZnO/Au obtenidas por electrodeposición, optimizando parámetros para lograr una cobertura uniforme. El tratamiento térmico aplicado favorece la esferoidización y estabilidad de las nanopartículas de Au, además de modificar su respuesta óptica, como lo indica el corrimiento al rojo en la banda plasmónica. Las heteroestructuras Au–ZnO lograron una degradación fotocatalítica de ciprofloxacina (CIP) cercana al 30%, superando a las películas individuales de ZnO o Au. Esta mejora se atribuye a la mayor conductividad electrónica del Au y a la extensión del rango de absorción. Frente a estos resultados, la electrodeposición se presenta como una técnica escalable, económica y eficaz para el desarrollo de fotocatalizadores avanzados.

Abstract

This study explores the design of ITO/Au/ZnO and ITO/ZnO/Au films obtained via electrodeposition, optimizing parameters to achieve uniform coverage. The applied thermal treatment promotes the spheroidization and stability of Au nanoparticles, as well as modifies their optical response, as indicated by the redshift of the plasmonic band. The Au–ZnO heterostructures achieved a photocatalytic degradation of ciprofloxacin (CIP) close to 30%, outperforming individual ZnO or Au films. This enhancement is attributed to the higher electronic conductivity of Au and the extended absorption range. These results highlight electrodeposition as a scalable, cost-effective, and efficient technique for developing advanced photocatalysts.

Introducción

Los fotocatalizadores heterogéneos basados en semiconductores han cobrado gran relevancia científica debido a su operación sencilla, bajo impacto ambiental y alta eficiencia en procesos de remediación. Particularmente, el óxido de zinc (ZnO) ha emergido como material prometedor gracias a su banda prohibida ancha (3,32 eV), bajo costo, baja toxicidad y excelente estabilidad química. Sin embargo, su limitada respuesta espectral (únicamente activo bajo radiación UV, que representa menos del 5% del espectro solar) y la alta recombinación de portadores de carga han impulsado la búsqueda de estrategias para mejorar su desempeño fotocatalítico [1].

En este contexto, la combinación de películas de Au y ZnO ha demostrado ser una estrategia efectiva para: extender la absorción hacia el visible mediante efectos plasmónicos, reducir la recombinación electrón-hueco, y aumentar la densidad de sitios activos superficiales. No obstante, el rendimiento fotocatalítico de estos sistemas Au-ZnO depende críticamente de parámetros sintéticos como el método de preparación, morfología y distribución espacial de los componentes [**2**].

Este trabajo se centra en el desarrollo de heteroestructuras Au-ZnO mediante electrodeposición (ED), técnica que presenta ventajas significativas como: control de la morfología, escalabilidad para producción a mayor escala, y bajo costo de implementación [3]. Como objetivo principal, se busca aplicar estos materiales en la degradación fotocatalítica de ciprofloxacina (CIP), un antibiótico fluoroquinolónico ampliamente utilizado cuyos residuos constituyen un contaminante emergente de preocupación ambiental.

Experimental

Materiales

Los procedimientos electroquímicos se realizaron en una celda de 3 electrodos utilizando un potenciostato Teq4 de NanoTeq, Argentina. Como electrodo de trabajo se utilizó un vidrio con una película delgada de óxido de indio y estaño (ITO) (Rs = 8−12 Ω, adquiridos en Delta Technologies Ltd.) (área = 0,7 cm^2) lavados con agua y sonicados 10 minutos en etanol y otros 10 minutos en agua destilada. Como contraelectrodo un cable de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3,0 M KCl).

Crecimiento películas de ZnO por ED

Para el crecimiento de películas de ZnO se utilizó una solución acuosa de 0,01 mol/L de $Zn(NO_3)_2$ (Sigma Aldrich, 98%) en 0,05 mol/L de KCl (Anedra, 99,6%) y 0,1 mol/L de KNO_3 (Anedra, 99,8%). La ED se llevó a cabo potenciostáticamente a temperatura constante (70 °C) y agitación (300 rpm) para asegurar una distribución homogénea de iones. El voltaje aplicado fue de −800 mV durante 10 minutos. Las muestras fueron tratadas térmicamente durante 1 hora a 300°C y posteriormente lavadas con agua destilada.

Crecimiento películas de Au por ED

Se realizó la ED de Au variando el potencial entre -500, -300 y 0 mV (vs. Ag/AgCl); y el tiempo entre 1, 5 y 20 minutos. Los electrodos se sumergieron en una solución acuosa de 5 µmol/L de H_2SO_4 y 0,4 mmol/L de $HAuCl_4$ como precursor del metal, en agitación a 300 rpm y a temperatura ambiente. Las muestras fueron lavadas luego del crecimiento.

Crecimiento de heteroestructuras ZnO/Au y Au/ZnO

Sobre las películas de Au o ZnO obtenidas anteriormente, se realizó un crecimiento subsecuente de ZnO o Au, respectivamente, en las condiciones previamente descritas.

Caracterización de las muestras

El análisis por rayos X fue realizado usando un difractómetro Philips PW1710, Panalytical X'Pert a 45 kV y 45 mA con radiación monocromática CuK_α en el rango $20° \leq 2\theta \leq 70°$ con un paso de 0,02°/s y un ángulo rasante de 3°. Los espectros de absorción fueron tomados con un espectrómetro Shimadzu UV-2600 en un rango de longitudes de onda de 200 nm a 900 nm. Las imágenes de AFM se adquirieron con un microscopio VEECO Nanoscope V con puntas TAP 300 DLC en modo tapping.

Fotoelectrodegradación de CIP

Los experimentos de fotoelectrodegradación (FED) se realizaron empleando los sustratos de interés como electrodos de trabajo, un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia Ag/AgCl (3,0 M KCl), inmersos en una solución de 6,25 ppm de ciprofloxacina disuelta en 0,15 g/L de KCl usado como electrolito soporte. Se aplicó un potencial de 1 V durante 1 hora, con iluminación simultánea, utilizando una lámpara fluorescente de 8W con una longitud de onda de irradiación entre 253,7 hasta 600 nm (BTE Lighting, Argentina). La absorbancia de la solución se registró antes y después del experimento para evaluar el grado de degradación del contaminante. Los porcentajes de degradación se determinaron usando la Ec. (1).

$$\%\, Degradación = \left(\frac{A_0 - A}{A_0}\right) \times 100 \qquad (1)$$

Donde A_0 y A son la absorbancia máxima del espectro de absorción antes y después del proceso de FED, respectivamente, correspondientes a la banda de 272 nm.

Resultados y discusión

El crecimiento de las películas de ZnO se llevó a cabo utilizando los parámetros optimizados reportados en un trabajo previo [4]. Por otro lado, la electrodeposición de películas de Au es una técnica aún poco explorada, que carece de una metodología sencilla y unificada en la literatura. En consecuencia, se optimizaron los parámetros de crecimiento (agitación, diferencia de potencial, tiempo, y tratamiento térmico (TT)) analizando la morfología del depósito, el tamaño de las nanopartículas y forma de la banda de absorción, obteniendo que los parámetros óptimos de ED son -300 mV durante 5 minutos con agitación. En estas condiciones se logra una cobertura completa del electrodo, con dos tamaños de nanopartícula predominantes, lo que permite ampliar la banda de absorción en el visible, abarcando longitudes de onda desde 500 nm hasta 650 nm aproximadamente.

El TT se aplicó principalmente para deshidratar el $Zn(OH)_2$ formado durante el crecimiento del ZnO por ED [4]. Al aplicar este TT en las películas de Au se produce una esferoidización de las nanopartículas, ya que esta morfología es energéticamente más estable. Por ello, se espera que en las heteroestructuras Au/ZnO y ZnO/Au se produzcan ambos efectos.

La Figura 1a) muestra el difractograma de la película de Au obtenida donde se observan únicamente los picos característicos del Au metálico, en concordancia con la tarjeta JCPDF n.° 00-004-0784, sin señales de fases secundarias. Esto confirma la síntesis exitosa de Au a temperatura ambiente, empleando una solución levemente ácida, con baja concentración de iones Au^+ y sin aditivos orgánicos [5].

La Figura 1b) muestra una imagen AFM con un campo de 5x5 μm^2 de la película de Au electrodepositada, donde se observa una cobertura casi completa y dos tamaños de nanopartícula. La morfología predominante es la esférica, con algunas partículas de mayor tamaño coalescidas.

La Figura 1c) muestra los espectros de absorbancia de las películas de Au, ZnO y las heteroestructuras ZnO/Au y Au/ZnO. La película de Au presenta un plasmón definido en

torno a los 550 nm y carece de absorción en el ultravioleta. En contraste, el ZnO absorbe fuertemente en el UV, con nula respuesta en el visible e infrarrojo, lo que limita el rango espectral de ambos materiales por separado. Al formar heteroestructuras, se observan dos comportamientos diferenciados: en Au/ZnO con tratamiento térmico, se registra absorción tanto en el UV como en el visible, con un perfil de pico más estrecho y definido, junto con un corrimiento al rojo del plasmón, atribuibles a la esferoidización y al posible aumento en el tamaño de las nanopartículas de Au, respectivamente. En la muestra de ZnO/Au, la respuesta en el visible es débil, indicando una menor eficiencia de electrodeposición del Au. Tanto en la muestra de Au como en la de ZnO se observó un cambio de color tras la electrodeposición del segundo material sobre su superficie.

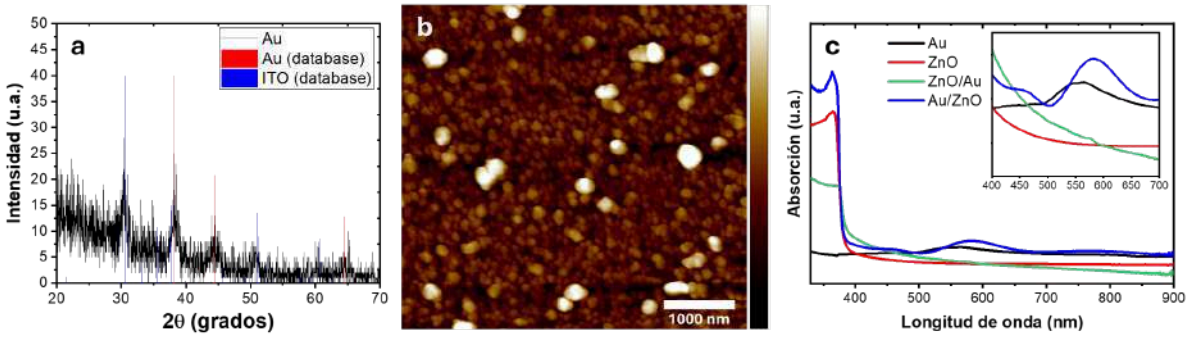


Figura 1. a) Difractograma de la película de Au. b) Imagen AFM de la película de Au. c) Espectros de absorción de las películas de Au, ZnO, Au/ZnO, ZnO/Au.

FED de CIP

Estudios preliminares (no mostrados) indican que la fotoelectrodegradación de CIP es significativamente más eficiente que la fotodegradación o la electrodegradación por separado. La Figura 2a) muestra las cronoamperometrías al realizar la FED con los distintos sustratos. Puede verse que las estructuras compuestas por un solo material presentan densidades de corriente más bajas, las cuales se mantienen prácticamente constantes a lo largo del tiempo. En contraste, las heteroestructuras no solo exhiben una mayor densidad de corriente, sino que además aumenta progresivamente con el tiempo luego del descenso inicial. Este comportamiento sugiere la generación de especies iónicas o portadores de carga que mejoran la conductividad de la solución o favorecen la circulación de electrones en la celda electroquímica.

Siguiendo esta línea, en la Figura 2b) se observan los espectros de absorción de cada solución antes y después de la FED de la CIP con los distintos sustratos. Se puede observar que las muestras con mayor densidad de corriente de la Figura 2 a son también las que más disminuyen la concentración del contaminante tal como se observa en la reducción de la banda de absorción ubicada a 272 nm. La Figura 2c) muestra la eficiencia de FED de la CIP a partir de un gráfico de barras. En particular, las heteroestructuras que combinan ambos materiales muestran un desempeño notable, destacándose la muestra con Au electrodepositado por debajo del ZnO, que alcanza una degradación mayor al 25%, superando por un factor de entre 2 y 3 a las muestras compuestas por un solo material. Esto se debe a una mejor conductividad electrónica de la película del Au que la del ITO y a una extensión del rango de absorción. Por su parte, la muestra ZnO/Au también mejora la degradación respecto a los componentes individuales, aunque en menor medida, debido a la limitada cantidad de Au que se electrodeposita sobre la superficie poco conductora del ZnO. La baja conductividad del ZnO impide una electrodeposición exitosa del Au, ya que queda restringida a las zonas de defectos o poros de la película del semiconductor donde puedan acceder los iones Au^{+} y encontrar la superficie conductora del ITO. Hosseini et al. [6], utilizando Ni:ZnO, reportan una fotoelectrodegradación del 80 % de CIP en 60 minutos frente

al ~21 % alcanzado en este trabajo. No obstante, su sistema emplea un electrodo con un área 29 veces mayor y una densidad de corriente cinco veces superior.

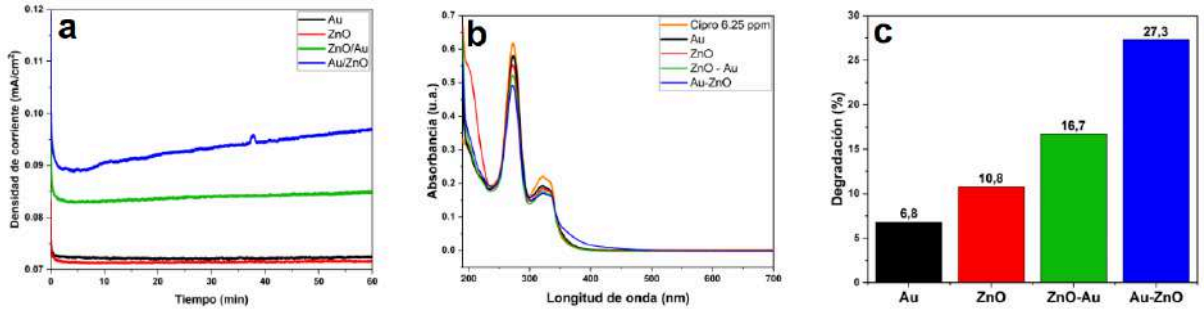


Figura 2. a) Curvas j vs. t de los diferentes sustratos en la FED de la CIP. b) Espectros de absorción UV-Vis de la CIP antes y después de la FED. c) Porcentajes de degradación de la CIP.

Conclusiones

Se logró optimizar el proceso de electrodeposición de películas de Au sobre sustratos conductores, ajustando parámetros como potencial, tiempo y agitación para obtener una cobertura uniforme y una morfología esférica. Asimismo, se desarrollaron heteroestructuras Au-ZnO mediante la combinación controlada de ZnO y Au por electrodeposición, consiguiendo una sinergia de ambos materiales. La aplicación de estas heteroestructuras en la degradación fotoelectrocatalítica de CIP mostró un desempeño notablemente superior en comparación con los materiales individuales. Esta mejora se atribuye a la mayor conductividad electrónica proporcionada por las nanopartículas de Au y a la extensión del rango espectral de absorción gracias a los efectos plasmónicos. En conjunto, estos resultados demuestran que la electrodeposición es una técnica viable, controlada y escalable para la síntesis de heteroestructuras Au-ZnO con gran potencial para aplicaciones en la remediación ambiental de contaminantes emergentes.

Referencias

[1] S. Chidambaram, M.K. Ganesan, M. Sivakumar, S. Pandiaraj, M. Muthuramamoorthy, S. Basavarajappa, A.A. Al-Kheraif, M.L. Aruna Kumari, A.N. Grace; Chemosphere 280 (2021) 130594.

[2] A. Baig, M. Siddique, S. Panchal; Catalysts 15 (2025) 100.

[3] M. Skompska, K. Zarębska; *Electrochim. Acta* 127 (2014) 467–488.

[4] L.F. Melia, M.V. Gallegos, L. Juncal, S. Rabal, M.A. Hernández-Fenollosa, F.J. Ibañez, M. Meyer, L.C. Damonte; *ChemistrySelect* 9 (2024).

[5] H. Sakai, M. Fujiwara, T. Tatsuma; *J. Electroanal. Chem.* 626 (2009) 7–15.

[6] M. Hosseini, A. Esrafili, M. Farzadkia, M. Kermani, M. Gholami; *Microchem. J.* 154 (2020) 104663.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Oxidación selectiva de glicerol a ácidos carboxílicos mediante catalizadores de Au y Pd soportados en CeO_2

Bianchi G.S., Meyer C.I., Duarte H.A., Regenhardt S.A.*

*Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET, Colectora Ruta Nacional N° 168, Km. 0, 3000, Santa Fe, Argentina. *silvina.regenhardt@gmail.com.*

Palabras Claves: glicerol, Au-Pd/CeO_2, ácido láctico, oxidación selectiva

---

Resumen

Se estudió la oxidación acuosa de glicerol (GLY) empleando catalizadores de Au, Pd y Au:Pd (distintas relaciones) soportados en CeO_2 con 2%p/p. Los catalizadores fueron preparados por el método de precipitación-deposición a pH controlado y caracterizados por ICP-AES, TEM y XPS. Se determinaron la densidad de sitios ácidos por desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP-NH_3) y los depósitos carbonosos por oxidación a temperatura programada (OTP) post-reacción. Se evaluó la influencia de la composición de la fase metálica sobre la selectividad hacia los distintos productos de oxidación. Las pruebas de actividad catalítica se realizaron a distintas condiciones de operaciones (temperatura, concentración de reactivo), con el objetivo de analizar su efecto sobre la distribución de productos. Entre los principales productos se observaron ácido láctico, el ácido glicérico, el ácido fórmico y acido oxálico; en proporciones variables según las condiciones. Todos los catalizadores resultaron activos en las condiciones de reacción usadas en este trabajo. El catalizador Pd(2%)/CeO_2 mostró alta selectividad inicial hacia ácido láctico, mientras que Au(2%)/CeO_2 mostró menor selectividad, la cual decrece con la conversión. Los catalizadores bimetálicos presentaron un comportamiento intermedio, más estable y versátil.

Abstract

The aqueous oxidation of glycerol (GLY) was investigated using Au, Pd and Au:Pd catalysts (different ratios) supported on CeO_2 at 2% w/w. Catalysts were prepared by a pH-controlled precipitation-deposition method and characterized by ICP-AES, TEM and XPS. Temperature-programmed desorption of NH_3 (TPD-NH_3) was used to determine the acid site density, and temperature-programmed oxidation (TPO) was performed after reaction to analyze carbon deposits. The composition of the metallic phase of the catalyst was varied to study its influence on the selectivity towards the different oxidation products. Catalytic activity tests were carried out under varying reaction conditions (temperature, reagent concentration) to evaluate their effect on product distribution. Several oxidation products of GLY were observed, mainly lactic acid, glyceric acid, formic acid, and oxalic acid, depending on the reaction conditions. All catalysts were active under the studied conditions. Pd/CeO_2 showed high initial selectivity towards lactic acid, while Au/CeO_2 was less selective and decreased at higher conversions. The bimetallic catalysts displayed an intermediate, more stable, and versatile behavior.

Introducción

La creciente demanda global de energía, alimentos y productos químicos, en conjunto con la necesidad de mitigar los impactos del cambio climático han impulsado la transición desde los modelos lineales de producción y consumo hacia una economía circular [1]. Transformar un residuo en un recurso valioso fomenta una cultura de sostenibilidad y responsabilidad ambiental en las sociedades. Además, la valorización de desechos industriales tiene el potencial de impulsar la innovación, al ofrecer alternativas para el desarrollo de nuevas tecnologías [2].

La producción de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales genera abundantes cantidades de glicerol (GLY). Por cada tonelada de aceite vegetal consumido se generan 100 Kg de glicerol excedente que lleva a una disminución significativa del valor del mismo [3]. En este contexto, adquiere relevancia La conversión de glicerol en productos de mayor valor agregado, no solo porque contribuye a la sostenibilidad de la industria del biodiesel, sino también porque reduce la generación de residuos y la huella de carbono [4]. Asimismo, la obtención de químicos a partir de bio-glicerol puede reemplazar productos que actualmente se obtienen a partir de fuentes fósiles [2]. En la Figura 1 se muestra un esquema general de la oxidación acuosa de GLY y los productos principales obtenidos.

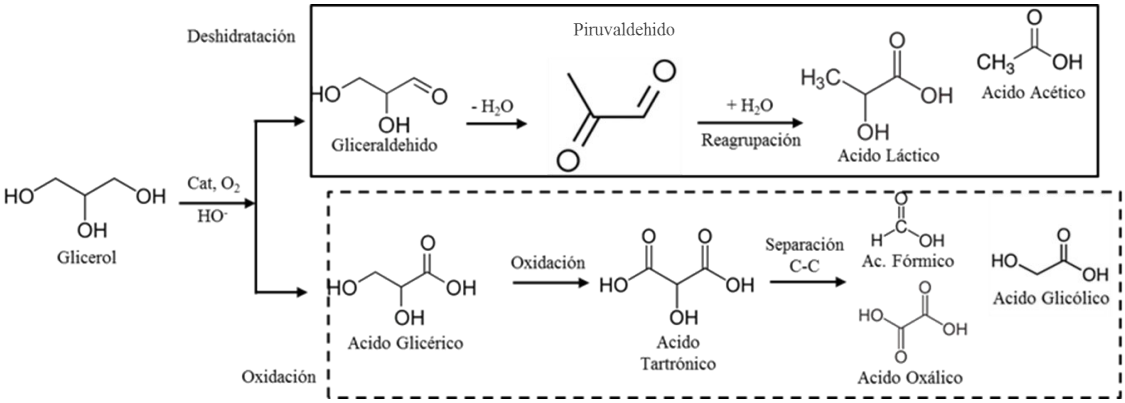


Figura 1. Esquema de oxidación de glicerol en medio alcalino y con oxígeno.

Se han utilizado catalizadores metálicos soportados de Pt/C, Pd/C, CuO/ZrO_2, Au/TiO_2, Pt/TiO_2, Au/CeO_2 y Pt/CeO_2 como posibles alternativas para lograr una alta selectividad hacia ácido láctico (AL) [5-7]. Se ha observado que a medida que aumenta la carga metálica, la conversión de GLY aumenta gradualmente, pero la selectividad hacia AL disminuye. La presencia de un álcali en el medio de reacción acuoso es un factor crucial para favorecer la producción de AL. Se han analizado los efectos de diferentes hidróxidos metálicos (alcalinos y alcalinotérreos) concluyéndose que los hidróxidos de metales alcalinos resultan ser los más efectivos [8-9].

En este trabajo, se estudió la oxidación selectiva de GLY en un medio acuoso alcalino mediante catalizadores metálicos soportados y utilizando oxígeno gaseoso como agente oxidante. Se analizaron las condiciones operativas para la obtención selectiva de AL y otros ácidos carboxílicos de valor agregado. A su vez, este AL puede ser empleado para obtener acido poli láctico, un biopolímero biodegradable reconocido por su versatilidad, con múltiples usos en medicina, impresión 3D y en agricultura.

Experimental

Preparación y caracterización de catalizadores.

Los precursores catalíticos de Pd/CeO_2, Au/CeO_2 y $Au\text{-}Pd/CeO_2$ se prepararon por el método de precipitación-deposición a 65 ºC. Se utilizó como soporte CeO_2 comercial (Rhodia HSA5, 220 m^2/g) calcinada previamente en aire a 600°C por 4 h. Los precursores metálicos empleados fueron $HAuCl_4.3H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99,99%) y $PdCl_2$ (Johnson Matthey, 99,9%). La cantidad de precursor utilizado fue la necesaria para lograr un contenido metálico total en el catalizador final del 2% p/p. Para el caso del catalizador bimetálico, se buscó obtener una

relación molar con mayor contenido de Au y otra con mayor contenido de Pd. Las muestras obtenidas por precipitación-deposición se secaron durante 12 h a 100 ºC y luego se calcinaron en aire a 500 ºC por 2 h.

Los catalizadores preparados se caracterizaron por Sortometría de N_2 (BET) y su contenido metálico se determinó por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). Se tomaron micrografías de transmisión electrónica (TEM) utilizando un microscopio Tecnai G2-F30 y espectros de XPS de las muestras reducidas previamente en H_2 en un equipo Multitécnica Specs PHOIBOS 150. Se realizaron ensayos de desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP-NH_3) para determinar la densidad y naturaleza de los sitios ácidos. Asimismo, se empleó Oxidación a Temperatura Programada (OTP) con el fin de caracterizar los depósitos carbonosos en los catalizadores usados en reacción.

Oxidación de glicerol (GLY).

Previo a la reacción, los catalizadores que contienen Pd fueron reducidos a 120ºC en flujo de H_2 pasante durante 1 hora, tanto en su forma monometálica como bimetálica. La oxidación del GLY se llevó a cabo en fase acuosa a una presión de O_2 de 5 bar, en un reactor de acero inoxidable con vaso de Teflón, de 500 mL de capacidad, discontinuo, calefaccionado y provisto de agitación mecánica. En todos los experimentos, el reactor se cargó con 150 mL de H_2O, 0,4g de catalizador, junto con la cantidad de GLY e NaOH para lograr una relación molar álcali/reactivo de 4. El sistema se agitó a 1000 rpm, la temperatura de reacción se estudió en el rango de 40ºC a 100ºC y las concentraciones iniciales de GLY empleadas fueron 0,05 M; 0,1 M y 0,2 M. Periódicamente, se tomaron muestras líquidas del reactor para su análisis mediante cromatografía líquida de alta performance (HPLC Shimadzu 21200) utilizando una columna Aminex HPX-87H, fase móvil de H_2SO_4 5 mM (0,6 mL/min) y detector UV a 190 nm.

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores

Se determinó que el contenido metálico de los catalizadores preparados fue consistente con la cantidad nominal esperada: 2,0 % p/p, lo cual valida la eficiencia del método de síntesis. A su vez, esto permitió establecer para los catalizadores bimetálicos la relación metálica molar entre Au y Pd (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de catalizadores monometálicos y bimetálicos, y resultados de caracterización.

Catalizador	Contenido metal (%$^p/_p$)		Relación (%)	dp [a]	Acidez	%C[b]
	Au	Pd	Au/(Au+Pd)	(nm)	(µmol NH_3/g_{cat})	(%)
Au/CeO_2	1,90	0	100	5,1	90	1,87
$AuPd(0,9)/CeO_2$	1,85	0,15	87	3,9	44	0,79
$AuPd(0,2)/CeO_2$	0,63	1,37	19	3,5	4,7	1,09
Pd/CeO_2	0	1,70	0	4,1	88	2,84

[a] Tamaño medio de partícula metálica determinado por TEM

[b] Contenido de coque de los catalizadores luego de la reacción

Los resultados de sortometría mostraron que luego de la preparación, los catalizadores obtenidos tienen una superficie específica BET entre 210 y 225 m^2/g, similar a la del soporte original (220 m^2/g). Los perfiles de DTP-NH_3 (no presentados aquí) muestran NH_3 desorbido entre 100°C y 800°C, indicando una importante distribución de fuerza ácida. La densidad de sitios ácidos total calculada para cada catalizador se presentan en la Tabla 1, observándose para todas las muestras una concentración de sitios ácidos menor que la del soporte original: 250 µmol NH_3/g_{cat}. El catalizador Pd/CeO_2 y el Au/CeO_2 presentan la mayor densidad de sitios ácidos: 88 y 90 µmol NH_3/g_{cat} respectivamente, mientras que en los catalizadores bimetálicos la densidad de sitios ácidos es moderada 44 µmol NH_3/g_{cat} para $AuPd(0,9)/CeO_2$ o baja 4,7 µmol NH_3/g_{cat} para $AuPd(0,2)/CeO_2$. Parece que el procedimiento

de preparación y el hecho de que los dos metales se depositan simultáneamente sobre la CeO_2, hace que las partículas obtenidas bloqueen en gran medida la acidez propia del soporte. La densidad total de sitios ácidos sigue el siguiente orden: $AuPd/CeO_2$ < Pd/CeO_2 @ Au/CeO_2. < CeO_2

La Figura 2 presenta imágenes representativas obtenidas mediante TEM, donde se pueden observar diferencias importantes en la morfología y distribución de las nanopartículas metálicas dependiendo de la composición del catalizador. Los tamaños promedio de las nanopartículas metálicas estaban dentro del rango nanométrico: <10 nm. En el caso del catalizador monometálico Au/CeO_2, las nanopartículas de Au muestran una distribución amplia de tamaños con un promedio ligeramente mayor que en las otras muestras. En cambio, el catalizador Pd/CeO_2 presenta partículas más definidas y homogéneas, aunque también se observa una mayor tendencia a la aglomeración en ciertas regiones. En el caso de los catalizadores bimetálicos, particularmente en $AuPd(0,2)/CeO_2$, la presencia de Au parece favorecer una distribución más homogénea de las nanopartículas sobre el soporte. Esto último podría contribuir a la mejora en la estabilidad catalítica en las pruebas de reacción.

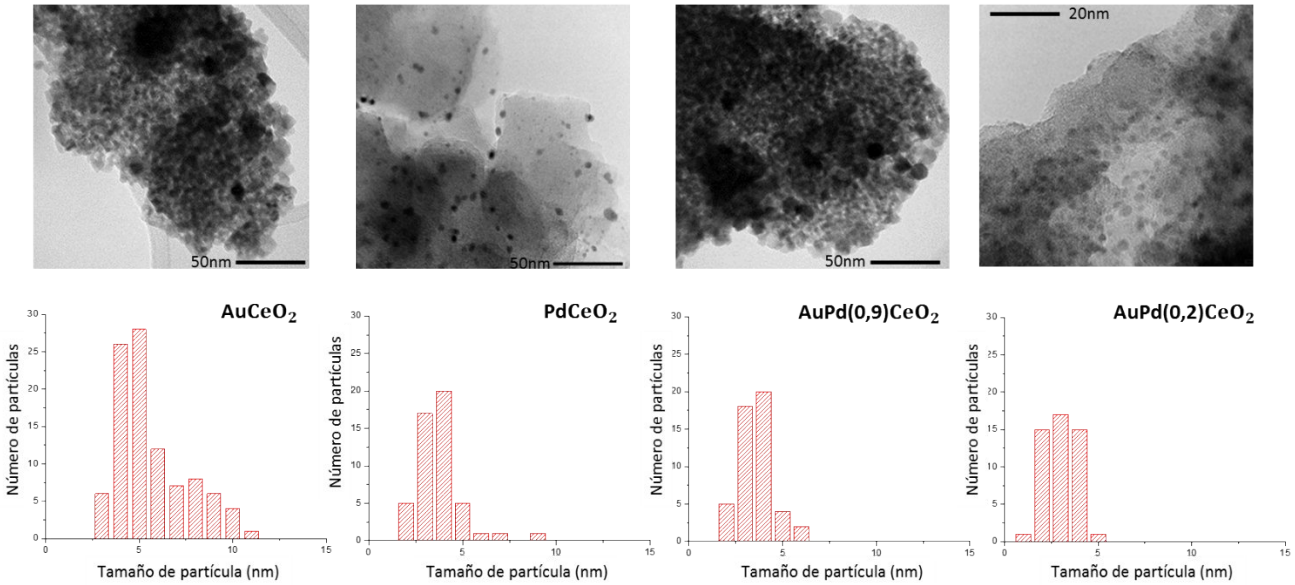


Figura 2. Micrografías TEM e histogramas de los catalizadores preparados.

Ensayos de actividad catalítica

Los catalizadores fueron evaluados en la oxidación de glicerol (GLY) en medio acuoso básico, utilizando oxígeno molecular como agente oxidante. Los principales productos detectados fueron ácido glicérico (AGL), ácido láctico (AL), ácido fórmico (AF) y ácido oxálico (AO). En menor proporción, se observaron productos secundarios como ácido tartrónico (AT) y ácido glicólico (AGLIC).

El catalizador Au/CeO_2 no alcanzó el 100% de conversión en las 5 h de reacción, pero la evolución de la misma indica que podría alcanzarse conversión total en un tiempo mayor. Se puede ver en la Figura 3, una alta selectividad hacia AGL a bajos niveles de conversión (10 %), que disminuye a medida que aumenta la conversión, favoreciéndose la formación de AL y productos secundarios como AF y AO. Este comportamiento puede atribuirse a una alta actividad del oro, que promueve reacciones consecutivas de oxidación más profunda de los intermediarios como el AGL.

Por otro lado, el Pd/CeO_2 alcanzó un máximo de conversión de GLY de 70 %, siendo significativamente menos activo que Au/CeO_2, pero con una mayor selectividad hacia AL, incluso a niveles altos de conversión. Su alta selectividad hacia AL (42 %) se correlaciona con la elevada densidad de sitios ácidos mencionada anteriormente, debido a que los sitios ácidos promueven la vía de deshidratación.

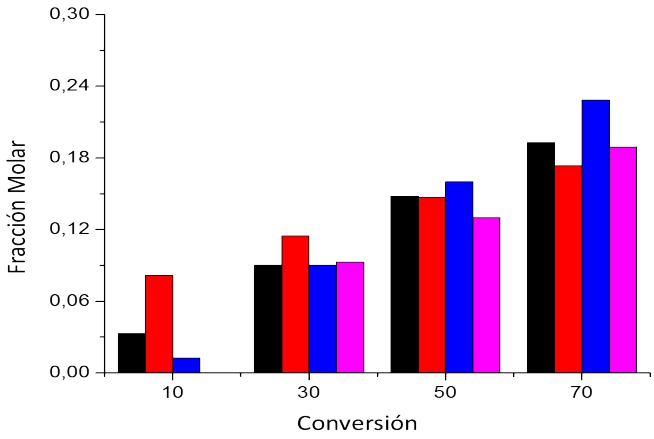
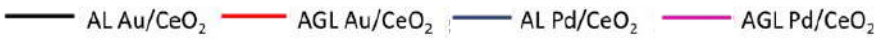


Figura 3. Fracción molar de productos principales a distintas conversiones de GLY para los catalizadores Au/CeO_2 y Pd/CeO_2. C_0 = 0,2 M, 100°C, 5 bar O_2



En los catalizadores monometálicos, la relativa mayor acidez les brinda la propensión a promover reacciones de deshidratación junto con las de oxidación. Sin embargo, esta elevada actividad en la deshidratación también genera una mayor formación de depósitos carbonosos: 2,84 y 1,87 $\%^{p}/_{p}$ respectivamente para Au/CeO_2 y Pd/CeO_2 (Tabla 1), Esto indicaría que los sitios ácidos catalizan tanto la deshidratación como la formación de depósitos carbonosos, lo que afectaría la estabilidad del catalizador a largo plazo.

En cuanto a los catalizadores bimetálicos $AuPd/CeO_2$, estos mostraron una mayor variabilidad en términos de conversión y selectividad. Con ambos catalizadores bimetálicos se obtuvo una conversión de GLY del 100% dentro de las 5 horas de reacción analizadas. El catalizador $AuPd(0,2)/CeO_2$, con mayor contenido de Pd, presentó mejores selectividades a AL que el monometálico de Au, aunque sin alcanzar los valores del Pd monometálico. La presencia de bajas proporciones de Au en este bimetálico disminuyó la actividad intrínseca del Pd hacia la formación de AL. Por otro lado, el catalizador bimetálico $AuPd(0,9)/CeO_2$, con mayor proporción de Au, mostró que la presencia de Pd "activa" al Au, lo que resultó en una mejor selectividad hacia AL. Sin embargo, a tiempos de reacción prolongados, la concentración de AL disminuyó debido a la transformación de este en subproductos no deseados. En este caso, la menor densidad de sitios acidos en bimetalicos se correspondería con una menor selectividad hacia el AL, mientras se minimiza la formación de depósitos carbonosos (0,79 y 1,09 %p/p).

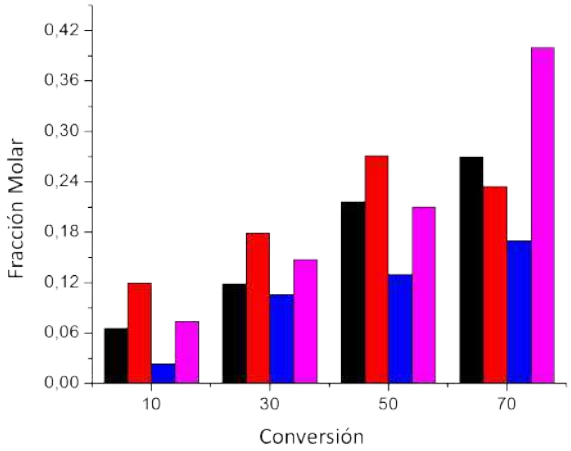
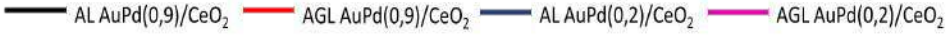


Figura 4. Fracción molar de productos principales a distintas conversiones de GLY para los catalizadores $AuPd(0,9)/CeO_2$ y $AuPd/(0,2)CeO_2$. C_0 = 0,2 M, 100°C, 5 bar O_2



Mediante caracterización por XPS (resultados no presentados aquí), en la muestra de AuPd(0,9)/CeO_2, se observó que el Pd se encuentra mayormente concentrado en la superficie de las partículas bimetálicas y en un estado de oxidación predominantemente cero (metálico). La presencia de Au en estas partículas bimetálicas parece estabilizar el Pd en su estado metálico. Existe una alta interacción entre ambos metales, al menos a nivel superficial, que aumenta significativamente la concentración superficial de átomos de Pd. En la muestra de AuPd(0,2)/CeO_2, la superficie está mayormente formada por átomos de Pd reducidos, con una pequeña fracción en estado de oxidación positivo. Esta oxidación superficial del Pd podría deberse a la transferencia de electrones hacia los átomos de Au.Entonces, los átomos de Au están más diluidos en la superficie que en el volumen interno de las partículas bimetálicas, lo que indica un enriquecimiento superficial de Pd en comparación con su contenido másico. Esto sugiere que la presencia de Au en el sistema bimetálico no solo reduce la densidad de sitios ácidos, sino que también modifica la interacción electrónica entre los metales, promoviendo la oxidación de especies intermedias y evitando la acumulación de coque.

Conclusiones

Este estudio muestra la importancia de la oxidación selectiva de glicerol para la valorización de este subproducto de la industria del biodiésel. La investigación pone de manifiesto que el uso de catalizadores metálicos de Au y Pd soportados en CeO_2, tanto monometálicos como bimetálicos, permite la síntesis eficiente de compuestos de alto valor agregado como los ácidos láctico y glicérico. Los catalizadores monometálicos de Au y Pd mostraron diferencias significativas en su desempeño: mientras que el Au demostró una actividad superior en la conversión completa de glicerol, el paladio se destacó por su mayor selectividad hacia ácido láctico.

Los catalizadores bimetálicos Au-Pd/CeO_2 demostraron ser los más versátiles, ya que permiten ajustar la selectividad hacia productos específicos mediante modificaciones en la relación molar de los metales y las condiciones de reacción. Además, la adición de Au a Pd en catalizadores bimetálicos incrementó la estabilidad del sistema al reducir la formación de depósitos carbonosos, lo que se atribuye a las interacciones electrónicas entre las especies metálicas y la menor acidez de estos catalizadores. Esto no solo mejora el desempeño catalítico, sino que también refuerza su viabilidad en aplicaciones industriales.

Estos hallazgos aportan al desarrollo de tecnologías catalíticas sostenibles para la valorización de subproductos de la industria del biodiésel.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), a CONICET y la ANPCyT por el apoyo financiero dado para la realización de este trabajo. Se agradece especialmente a la ANPCyT por la compra del instrumento de análisis multitécnica SPECS (PME8-2003)

Referencias

[1] S.D. Mürtz, R. Palkovits; Phil. Trans. A. 382 (2024) 20230264.
[2] I. Zahid, M. Ayoub, B.B. Abdullah, M.H. Nazir, M. Ameen, Zulqarnain, M. H. Mohd Yusoff, A. Inayat, M. Danish; Ind. Eng. Chem. Res. 59 (48) (2020) 20961–20978.
[3] J. Wang, B. Liu, Z. Li, Y. Xiao, H. Zhao, L. Jing, N. Zhong, B. Li, Md G.K. Kibria, J. Hu; Chem. Eng. J. 497 (2024) 154016.
[4] M. Checa, S. Nogales-Delgado, V. Montes, J.M. Encinar; Catalysts 10(11) (2020) 1279.
[5] C. Zhang, T. Wang, X. Liu, Y. Ding; Chinese J Cat. 37 (2016) 502-509
[6] F.L. Marques, A. C. Oliveira, J. M. Filho, E. Rodríguez-Castellón, C. L. Cavalcante, R. S. Vieira; Fuel Proces. Tech. 138 (2015) 228-235.
[7] K.T. Li, J.Y. Li, H.H. Li; J. Taiwan Inst. Chem. Eng. (2017), 03, 029.
[8] J. Ftouni, N. Villandier, F. Auneau, M. Besson, L. Djakovitch, C. Pinel; Cat. Today 257 (2015) 267-273.
[9] C.I. Meyer, S.A. Regenhardt, J.Zelin, A.J. Marchi, T.F. Garetto; Top. in Catal. 59 (2016) 168-177

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Reformado de etanol con captura simultánea de CO_2, sobre materiales híbridos de Ni-Mg-Al, modificados con CaO

R. Avendaño[1], M. Paúl Navarrón[2], M. Gonzalez[2], P. J. Lloreda Jurado[2], R. Tejeda[1], N. Amadeo[1], R. Sepúlveda[2], M. L. Dieuzeide[1]

1. *Laboratorio de Procesos Catalíticos. Depto. Ing. Química. Facultad de Ingeniería. UBA. Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (UBA-CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. E-mail: ldieuzeide@fi.uba.ar*
2. *Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte, E.T.S. de Ingenieros, Universidad de Sevilla, Avda. Camino de los Descubrimientos s/n., 41092 Sevilla, España.*

Palabras Claves: hidrógeno, reformado, etanol, captura CO_2, materiales híbridos

Resumen

Para la producción de H_2 de alta pureza mediante el reformado de etanol con vapor y captura simultánea de CO_2, se desarrollaron materiales híbridos en base a un precursor catalítico de Ni-Mg-Al promovido con diferentes contenidos de CaO. La caracterización de los materiales mediante H_2-TPR y DRX, indicó que el incremento del contenido de CaO permitió reducir la sinterización del Ni tras su reducción, promoviendo tamaños de partícula menores. Se evaluó el efecto del contenido de CaO en los materiales sobre la pureza de H_2 obtenida en los ensayos de SE-ESR con reformado a 500 °C. Los resultados describen una curva de breakthrough típica de procesos que involucran la captura de CO_2. A tiempos iniciales se logró una alta pureza de H_2 para todos los materiales con CaO, en comparación con el precursor catalítico, aproximándose al 100% de pureza en el sólido con 30%p/p de CaO. Con este material se realizó la operación multicíclica de reacción y regeneración a 500 y 850 °C respectivamente. Se observó que a bajo tiempos de operación, empleando bajas cargas de material, ha sido posible alcanzar purezas de H_2 cercanas al 99%, acompañadas de purezas muy bajas de óxidos de carbono.

Abstract

Hybrid materials based on a Ni-Mg-Al catalyst precursor promoted with different CaO contents were developed for high-purity hydrogen production via sorption-enhanced ethanol steam reforming (SE-ESR). Characterization by H_2-TPR and XRD showed that increasing the CaO content reduced Ni sintering during reduction, leading to smaller particle sizes. The effect of CaO content on hydrogen production was evaluated through SE-ESR tests at 500 °C, showing a typical breakthrough curve associated with CO_2 capture processes. At initial reaction times, all CaO-promoted materials achieved high hydrogen purity. Increasing the CaO content further enhanced H_2 purity, reaching values close to 100% with the material containing 30 wt.% CaO. This material was subjected to multicycle reaction–regeneration tests (at 500 and 850 °C, respectively), achieving hydrogen purities around 99% over four cycles, under short operation times and low material loadings. These results highlight the potential of CaO-promoted hybrid materials for efficient high-purity hydrogen production.

Introducción

Una alternativa interesante para la obtención de hidrógeno a partir de fuentes renovables (biomasa) es el reformado de bio-etanol (ESR), el cual es obtenido a partir de residuos lignocelulósico, caña de azúcar o maíz. Los principales productos que se obtienen en el reformado de bioetanol con vapor son: CH_4, CO, CO_2 e H_2. A pesar de la aparente simplicidad de la reacción de reformado de etanol: $C_2H_5OH + 3\,H_2O \rightleftharpoons 6H_2 + 2CO_2$, la selectividad y el rendimiento a H_2 se ven limitados por el equilibrio de las reacciones de conversión de CO (WGS): $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ y reformado de metano (MSR): $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ [1]. Como consecuencia, una de las dificultades asociadas con la utilización de H_2 obtenido a partir del reformado de etanol para la producción de energía es, que la corriente de salida del proceso tiene un alto contenido de CO y CO_2. Lo que representa una desventaja si el H_2 se utiliza para alimentar una celda de combustible de baja temperatura tipo PEM, ya que el CO es un veneno para el electrodo de la pila y el CO_2 reduce su eficiencia [2].

Se propone, por lo tanto, integrar la reacción de reformado de etanol con la separación selectiva de CO_2, mediante su adsorción con un material sólido, en una única etapa, proceso que se conoce en inglés como “sorption enhanced ethanol steam reforming” (SE-ESR). La intensificación del proceso permitiría reducir su consumo energético y aumentar la pureza a H_2 [3, 4]. De esta forma, de acuerdo con el principio de *Le Chatelier*, la captura de CO_2 mediante adsorción en un sólido, modifica el equilibrio de las reacciones WGS y MSR, que determinan la distribución de productos a la salida del reactor, incrementando la producción y selectividad de H_2 respecto del reformado convencional. El CO_2 adsorbido durante la reacción puede ser eliminado regenerando el sólido saturado. La adsorción reversible permite la reutilización del adsorbente y la posibilidad de conversión adicional de CO_2, evitando un consumo energético excesivo [5].

Estudios previos han demostrado que el mejor desempeño del reactor, en términos de la remoción de CO_2 y pureza de H_2, se logra con una mezcla homogénea de catalizador y material absorbente [6]; se han desarrollado materiales híbridos o compuestos, los cuales se sintetizan mediante la incorporación de la fase activa para la reacción de reformado a un material que sea activo para la captura de CO_2 en el rango de altas temperaturas (>500 ºC) [7]. Broda y col. [8], lograron obtener a partir de la reducción un óxido mixto de (Al:Ca:Mg:Ni)Ox, partículas dispersas de Ni y CaO soportadas sobre una matriz de (Al:Mg)Ox. Concluyen que la alta capacidad de captura de CO_2 y estabilidad térmica a lo largo de los ciclos de carbonatación – regeneración, se debe a la alta dispersión del CaO en dicha matriz. Asimismo, con esté material lograron obtener una corriente con una fracción molar de H_2 del 99% en la reacción de reformado de metano con captura simultánea de CO_2; sin embargo, no han optimizado la composición del material. Por su parte, Liu y col. [9] llevaron a cabo el reformado de etanol con captura simultánea de CO_2, empleando un material híbrido de Ni-CaO-Al_2O_3, sintetizado por el método sol-gel del citrato con distintos contenidos de CaO. Encontraron que la muestra con un contenido de CaO del 85% presentaba la mayor área superficial y en consecuencia tuvo el mejor desempeño en los ensayos de carbonatación-regeneración, logrando en el caso del SE-ESR una pureza del 96% en el período de pre-breakthrough. Entre otros Nimmas y col. [10] han estudiado el efecto de los precursores de $CaCO_3$, que luego fueron transformados en CaO. El CaO sintetizado a partir de una solución con $CO(NH_2)_2$ y $Ca(CH_3COO)_2$, permitió lograr la mayor conversión comparado con los otros materiales, lo cual fue atribuido a la mayor porosidad del material y el pequeño tamaño de cristal de la fase CaO. Luego a partir de este CaO, sintetizaron el material híbrido incorporando Ni y un soporte de alúmina; con este material en el SE-ESR obtuvieron purezas de H_2 del 86% y con una reusabilidad del material a lo largo de 10 ciclos.

Si bien el desarrollo de materiales híbridos para el reformado de etanol con captura simultánea de CO_2 es un tema que está siendo estudiado, es necesario aún realizar un estudio sistemático considerando no sólo el efecto del contenido de CaO para la captura de CO_2, sino también la composición de la fase activa y de los dopantes para optimizar la producción de H_2, minimizar la desactivación por formación de coque y garantizar la operación cíclica a lo

largo de distintas etapas de reacción y regeneración en el proceso de reformado de etanol con captura simultánea de CO_2.

En este contexto, se propone por lo tanto en el presente trabajo el desarrollo de materiales híbridos o compuestos, en base a un precursor de Ni-Mg-Al al cual se le incorporan distintas cantidades de $CaCO_3$, a fin de lograr sólidos con distintas composiciones de CaO (10-30%p/p). A partir de los ensayos de caracterización de las muestras sintetizadas, como de su desempeño en el proceso de reformado de etanol con captura simultánea de CO_2, se buscará optimizar la carga de CaO que permite obtener una corriente con mayor pureza de H_2.

Experimental

Síntesis del precursor y los materiales híbridos

El precursor de Ni-Mg-Al se sintetiza mediante un método sol-gel. Para la síntesis se prepara una solución acuosa a partir de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (Labkem, ≥ 98%), $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (Labkem, ≥ 98%) y $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Alfa Aesar, ≥ 98%). Se prepara la solución madre de manera que la concentración de iones metálicos totales en solución sea 1,25 M y además se cumplen las siguientes relaciones: [Ni(II)/Mg(II)]=4:1 y [Ni(II)+Mg(II)]/[Al(III)]=3:1. Esta solución madre se agita a 70 ºC. Además, se prepara una solución acuosa de ácido cítrico, también con una concentración de 1,25 M a 70 ºC. Luego, la solución de ácido cítrico se añade a la solución madre y todo se mantiene en agitación y a 75 ºC por 3h. Transcurridas las 3h, la solución se mantiene en agitación y a 75 ºC hasta evaporar el agua y lograr que la mezcla gelifique. El sólido gelificado se seca en mufla a 100 ºC por 24h. Finalmente, se calcina el precursor a 620 ºC por 8h.

La incorporación del $CaCO_3$, se realizó mezclando de manera homogénea ácido esteárico, con una concentración del 50%p/p respecto al material híbrido, con distintas masas de carbonato de Ca, de manera de asegurar el contenido final de CaO en los materiales híbridos. Se consideraron contenidos de CaO de 10, 20 y 30%p/p. Luego la mezcla homogénea se prensó a 200MPa a fin de obtener un pequeño monolito, el cual fue luego reducido en una corriente de H_2/N_2 al 5% a 800 ºC por 2 horas.

La incorporación del $CaCO_3$ al material precursor se realizó mediante molienda mecánica en molino de bolas. Para ello se realizó una mezcla al 50% en volumen de ácido esteárico y material híbrido con distintas masas de carbonato, asegurando un contenido final de 10, 20 y 30%p/p de CaO. Seguidamente se prensó uniaxial la mezcla a 200 MPa para obtener cilindros de 12 mm de diámetro y aproximadamente 1 g de material híbrido. Por último, los cilindros fueron sometido a un tratamiento térmico a 800 ºC por 2 horas bajo una corriente de H_2/N_2 al 5% vol. para, eliminar el ácido esteárico, reducir el NiO y crear un monolito poroso.

Ensayos de caracterización

Se realizaron ensayos de caracterización tanto del precursor en base a Ni, como de los materiales híbridos. Se llevó a cabo un ensayo de reducción a temperatura programada en un equipo Micromeritics AutoChem II. Se utilizó una masa de 100 mg del sólido, y un caudal de 100 mL/min de una mezcla de H_2-Ar al 10%, siguiendo el ensayo con un detector TCD. La estructura cristalina de los materiales se determinó mediante difracción de rayos (DRX), este ensayo se realizó en un equipo marca Bruker modelo D8 ADVANCE A25, los patrones de DRX se obtuvieron a valores 2θ entre 20° y 80° con incrementos de 0,03° por paso y un tiempo de recuento de 5 segundos por paso para garantizar una resolución de fase suficiente.

Ensayos de reformado de etanol con vapor de agua, con y sin captura de CO_2

Los ensayos de reformado con captura simultánea de CO_2 se realizaron en un equipo de flujo escala laboratorio, el cual consta de un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de ½", el cual se calefacciona mediante un horno eléctrico que consta de un controlador de temperatura. La temperatura en el lecho de reacción se mide con una termocupla tipo k. Se alimenta al reactor una mezcla de agua:etanol, con una relación molar de 5,5:1 con un caudal de alimentación de 1,4 mL/h, la cual se alimenta al sistema de reacción mediante una bomba de jeringa. Además, se emplea una corriente de gas inerte (N_2+Ar) de 183 mL/min, la cual es alimentada mediante controladores de flujo másico. La composición en la corriente de entrada

y salida al reactor se determina empleando un cromatógrafo gaseoso con detectores TCD y FID, el cual está acoplado a un sistema de toma de muestra de gases que permite tomar muestras a distintos tiempos de reacción. La masa de material hibrido a emplear en cada ensayo, se calcula fin de mantener constante la masa de precursor en 154 mg. A fin de evitar canalizaciones en el reactor, los monolitos antes mencionados fueron molidos y tamizados para obtener diámetros de partícula de entre 88 μm<dp<125 μm y la masa de los materiales fue diluida con igual cantidad de un material inerte, de igual tamaño de partícula, para asegurar que la fluidodinámica del reactor se corresponda con la de flujo pistón. Se llevó a cabo un ensayo con el precursor, empleando la carga antes mencionada de sólido, a fin de asegurar las condiciones de operación en estado estacionario en ausencia de captura de CO_2. La reacción de reformado de etanol, con y sin captura de CO_2, se realizó a 500 ºC. En el caso del material que presentó las mayores purezas de H_2 en el primer ciclo, se llevaron a cabo 4 ciclos de reacción-regeneración. En la operación cíclica el reformado con captura de CO_2, se llevó a cabo durante 20 minutos, mientras que la regeneración del CaO se realizó en corriente de N_2 con rampa de temperatura de 10 ºC/min hasta 850 ºC, manteniendo está temperatura por 30 minutos, para luego llevar la temperatura nuevamente a 500 ºC en la misma corriente de N_2 y comenzar un nuevo ciclo.

Se define la pureza de la especie j, como: $P_j = \frac{y_j}{1-y_{Ar}-y_{N_2}}$, donde y_j es la fracción molar de la especie j, y_{Ar} es la fracción molar de Argón e y_{N_2} la de Nitrógeno.

Resultados y discusión

Ensayos de caracterización

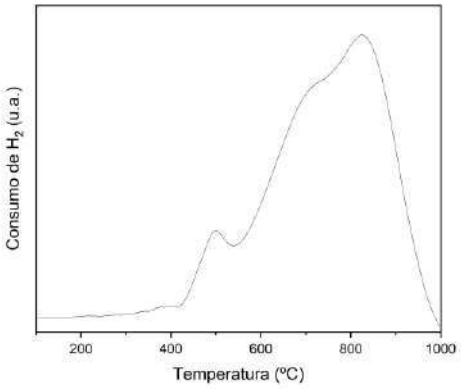


Figura 1. TPR del precursor de Ni-Mg-Al calcinado a 620 ºC

En la Figura 1, se presenta el perfil de reducción a temperatura programada (TPR) correspondiente el precursor de nuestro material híbrido, el cual fue calcinado previamente a 620 ºC. En el perfil de TPR se distinguen principalmente 3 eventos de reducción, atribuidos a la reducción del Ni con distintos grados de interacción con el soporte. Uno a baja temperatura, 500 ºC, el cual podría atribuirse a la reducción del NiO con moderada interacción con el soporte; otro a temperatura intermedia, 700 ºC, el cual podría atribuirse a la reducción de la fase tipo espinela no estequiométrica, $Ni_{1-x}Al_2O_{4-x}$ y uno a alta temperatura, alrededor de 820 ºC el cual podría atribuirse a la reducción de la fase espinela $NiAl_2O_4$ [11].

Los patrones de difracción correspondientes a los materiales híbridos con contenidos de CaO del 10 y 20%p/p, se presentan en la Figura 2. Se han obtenido también el patrón de difracción correspondiente al precursor luego de la etapa de calcinación, no mostrado. En dicho patrón solo se han distinguido reflexiones correspondientes a la fase NiO, en 2θ= 37,2º; 43,2º y 62,8º. En los patrones de difracción correspondientes a los materiales híbridos reducidos, se distinguen reflexiones correspondientes a las fases Ni metálico, NiO y diferentes fases de $CaCO_3$. No se han detectado

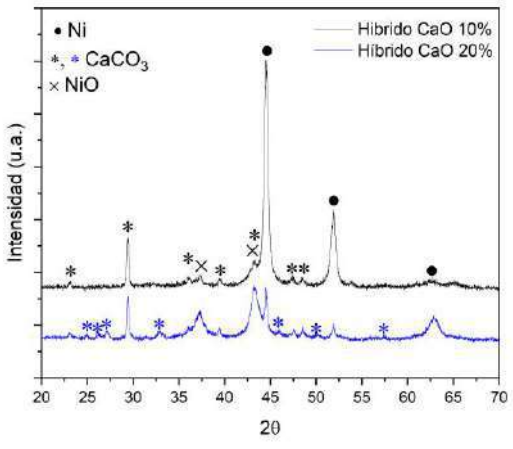


Figura 2. Patrones de DRX de los materiales híbridos con 10 y 20% de CaO, reducidos a 820ºC.

reflexiones asociadas a la fase CaO, es posible que el efecto de la atmosfera reductora y la baja temperatura del tratamiento térmico, inhiba la total descarbonatación.

Asimismo, resulta interesante remarcar que la incorporación de mayores contenidos de $CaCO_3$ al material híbrido, promueven un menor crecimiento de las partículas de Ni^0. Esto es posible inferirlo a partir de las reflexiones correspondientes a la fase Ni^0, cuya intensidad disminuye al aumentar el contenido inicial de carbonato.

Resultados de actividad catalítica

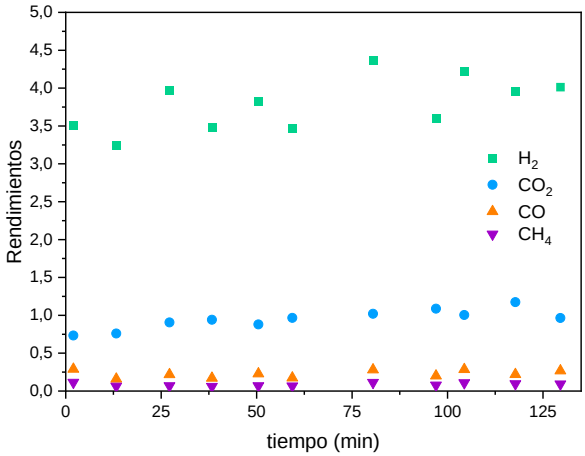


Figura 3. Rendimientos a H_2, CO_2, CO y CH_4, en el ESR a 500ºC, obtenidos con el precursor reducido.

En la Figura 3, se presentan los rendimientos que se obtuvieron con el precursor reducido, en las mismas condiciones mencionadas anteriormente. La conversión de etanol en este caso resultó completa y el rendimiento a H_2 fue cercano a 4. Los principales subproductos resultaron ser los óxidos de carbono, mayoritariamente CO_2 y la producción de CH_4 resultó baja durante todo el ensayo. No se han detectado otros productos como etileno y acetaldehído.

A los efectos de comprobar el desempeño del precursor luego de una etapa de regeneración a 850 ºC por 30 min, se realizaron 2 ciclos de reacción-regeneración. Los resultados de este ensayo demostraron que la actividad catalítica del precursor no se ve afectada por la etapa de regeneración a 850 ºC, ya que en el 2º ciclo de reacción se mantuvieron el rendimiento a H_2 y la distribución de productos, con conversión completa de etanol.

En la Figura 4, se presentan las purezas a H_2 y CO_2 que se obtuvieron con los materiales híbridos con distintos contenidos de CaO, durante el 1º ciclo de reacción de reformado de etanol a 500ºC. En los tres ensayos se logró conversión completa de etanol. Se observa que a bajos tiempos de reacción, para los 3 materiales considerados la pureza a H_2 aumenta respecto a la pureza en condiciones de ESR, alcanzado con el sólido de 30% de CaO purezas de H_2 alrededor del 97%, mientras que con menores contenidos de CaO el aumento de la pureza de H_2 resultó menos marcado.

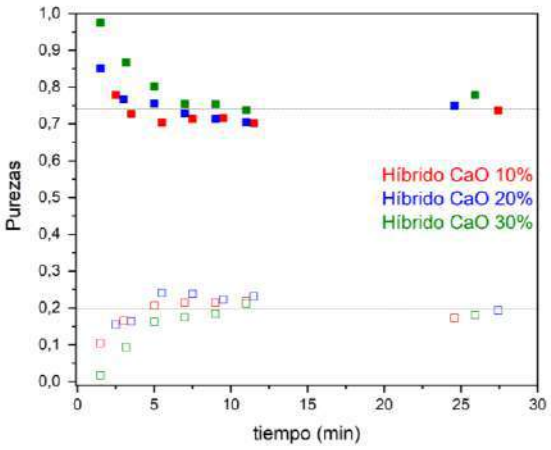


Figura 4. Purezas a H_2 y CO_2 para los materiales híbridos con distinto contenido de CaO, en el 1º ciclo de SE-ESR. Símbolos llenos H_2, símbolos vacíos CO_2 y línea punteada ESR.

En lo que respecta a las purezas de CO_2, las menores purezas también se lograron con el material modificado con 30% de CaO. Asimismo, resulta importante remarcar que en este caso se lograron menores purezas de CO_2 respecto al valor de ESR durante al menos los primeros 5 minutos de reacción, siendo que se emplearon bajas masas de material absorbente. Por último, vale remarcar que con los 3 materiales híbridos se han alcanzado purezas de CO menores al 5% a lo largo de todo el rango de operación, y en el caso de material con 30% de CaO, a bajos tiempos de reacción la pureza a CO resultó menor al 2%, lo cual es un resultado promisorio para continuar con el desarrollo de estos materiales híbridos.

Como se ha mencionado previamente, para estos materiales resulta de suma importancia la estabilidad cíclica para la captura de CO_2 que demuestran a lo largo de varios ciclos de reacción- regeneración. Por lo que con el material que ha presentado el mejor desempeño, se han realizado 4 ciclos de reacción de reformado a 500ºC, seguido por la regeneración a 850ºC en corriente de N_2. Las purezas a lo largo de los 4 ciclos de operación se presentan en la Figura 5, donde se observa que a bajo tiempos de operación ha sido posible alcanzar purezas de H_2 cercanas al 99%, acompañadas de purezas muy bajas de óxidos de carbono.

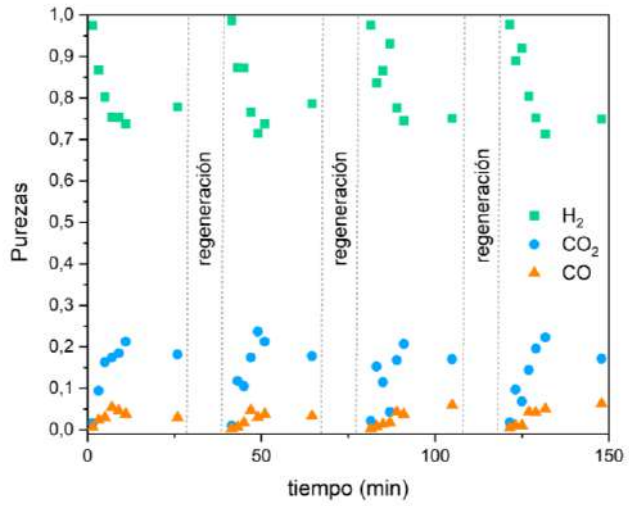


Figura 5. Purezas a H_2, CO_2 y CO, a lo largo de 4 ciclos de reacción-regeneración, con el híbrido con 30% CaO, para el SE-ESR.

Conclusiones

En este estudio preliminar ha sido posible sintetizar materiales híbridos de Ni-Mg-Al con distintos contenidos de CaO. A partir de los resultados de caracterización ha sido posible concluir que el aumento de la composición de CaO, minimiza el sinterizado de las partículas de Ni durante la reducción del material.

En lo que respecta a los ensayos en condiciones de reformado de etanol, con el precursor catalítico ha sido posible obtener conversión completa de etanol y rendimiento a H_2 alrededor de 4.

Por su parte, todos los materiales híbridos han resultado activos para la captura de CO_2 a bajos tiempos de reacción, permitiendo obtener purezas a H_2 mayores a las correspondientes al ESR. No obstante, las purezas a H_2 han resultado mayores al aumentar el contenido de CaO, al igual que el período de pre-breakthrough. Con el material con 30% CaO, que fue el que presentó los mejores resultados en el 1º ciclo de reacción, se llevaron a cabo 4 ciclos de reacción (SE-ESR) y regeneración, lo que ha mostrado que el material mantiene su capacidad de captura, ya que fue posible alcanzar en los 4 ciclos purezas a H_2 mayores al 95%, con purezas de CO menores al 2%.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a CONICET por la beca postdoctoral de Roger Avendaño y a UBA, CONICET y ANCyPT por el financiamiento,

Referencias

[1] C. Graschinsky, M. Laborde, N. Amadeo, A. Le Valant, N. Bion, F. Epron, D. Duprez, Ind. Eng. Chem. Res. 49(24) (2010) 12383–12389.
[2] B. Dou, V. Dupont, G. Rickett, N. Blakeman, P. Williams, H. Chen, Y. Ding, M. Ghadiri , Bioresour. Technol. 100(14) (2009)3540–3547.
[3] R. Wess, F. Nores-Pondal, M. Laborde, P. Giunta, Chem. Eng. Sci. 134 (2015) ,86–95.
[4] A. F. Cunha, Y. J. Wu, J. C. Santos, A. E. Rodrigues, Chem. Eng. Res. Des. 91(3) (2013) 581–592.
[5] S. A. Ghungrud, K. D. Dewoolkar, P. D. Vaidya, Int. J. Hydrogen Energy, 44(2) (2019) 694–706.
[6] R. B. Menendez, C. Graschinsky, N. E. Amadeo, Ind. Eng. Chem. Res., 57(34) (2018) 11547–11553.
[7] Y. Wu, P. Li, J. Yu, A. F. Cunha, A, E. Rodrigues; Rev Chem Eng., 32(3) (2016) 271-303.
[8] M. Broda, A. M. Kierzkowska, D. Baudouin, Q. Imtiaz, C. Copéret, C- R. Müller. ACS Catal. 2 (2012) 1635−1646
[9] L- Liu, D- Hong, N- Wang, X- Guo; Int. J. of Hydrogen Energy 45 (2020) 34449 - 34460.
[10] T- Nimmas, P. Jamrunroj, S- Wongsakulphasatch. W. Kiatkittipong, N. Laosiripojana, J. Gong, S. Assabumrungrat, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 20649-20662.
[11] L. Anzacot, L.F. Bobadilla, J.L. Santos, J.M.Córdoba, M. A. Centeno, J.A. Ordiozola. Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 19827-19840.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Catalizadores de óxidos mixtos cuaternarios de Ni-Zn-Mg-Al: impacto de sus propiedades básicas y ácidas en la producción de carbonato de glicerol

Dalma S. Argüello[1]*, Angélica C. Heredia[1], Nancy F. Bálsamo[1], Griselda A. Eimer[1], Enrique Rodríguez-Castellón[2], Mónica E. Crivello[1]

*[1]Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina. *darguello@frc.utn.edu.ar*

[2] Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Avda. Cervantes, 2, CP 29071, Málaga, España.

Palabras Claves: Hidróxidos dobles laminares, Óxidos mixtos, Glicerol, Catálisis heterogénea

Resumen

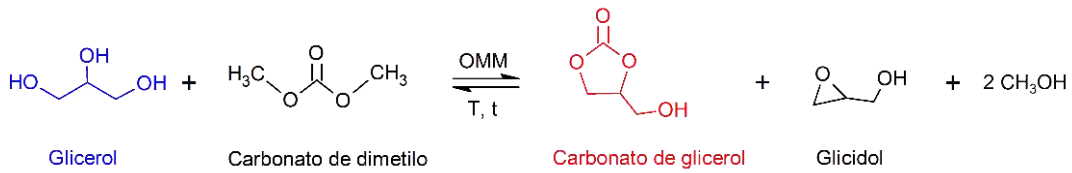
Catalizadores de óxidos metálicos mixtos (OMMs) de Ni-Zn-Mg-Al se sintetizaron con distintos contenidos de Zn por coprecipitación. Dichos materiales se evaluaron en la producción de carbonato de glicerol (CG) a través de la reacción de transesterificación entre glicerol y carbonato de dimetilo, buscando valorizar el glicerol, subproducto de la industria del biodiesel. El CG es un solvente novedoso, alineado con los principios de la química verde, debido a sus propiedades fisicoquímicas. Los sólidos fueron caracterizados por MP-AES, DRX, porosidad, SEM, DTP-CO_2 y DTP-NH_3 para establecer relaciones entre propiedades fisicoquímicas y comportamiento catalítico. Los resultados mostraron rendimientos elevados cuando se emplearon OMMs que incorporaban ambos metales de transición en comparación con aquellos que presentaban uno solo o ninguno. El catalizador OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$, que contiene las menores proporciones de Ni y Zn utilizadas, alcanzó un rendimiento a CG del 74,1 % bajo condiciones suaves de reacción y sin disolventes. Las elevadas actividades catalíticas se atribuyen al predominio de sitios básicos fuertes y ácidos de Lewis, en menor proporción. El OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$ mostró buena estabilidad frente a reusos, posicionándolo como un catalizador promisorio para procesos de biorrefinería.

Abstract

Ni-Zn-Mg-Al mixed metal oxide (MMOs) catalysts with different Zn contents were synthesized by coprecipitation. The MMOs were evaluated for glycerol carbonate (GC) production via the transesterification reaction between glycerol and dimethyl carbonate, aiming to valorize glycerol, a byproduct of the biodiesel industry. GC is a novel solvent aligned with the principles of green chemistry due to its favorable physicochemical properties. MP-AES, XRD, Porosity, SEM, TPD-CO_2 and TPD-NH_3 techniques characterized the catalysts to establish the relationships between physicochemical properties and catalytic behavior. The results showed higher yields when using MMOs incorporating both transition metals compared to those with only one or none of them. The MMO-$Ni_{15}Zn_{15}$ catalyst, containing the lowest proportions of Ni and Zn used, achieved a GC yield of 74.1% under mild reaction conditions and without solvents. The high catalytic activities are attributed to the predominance of strong basic and Lewis acid sites, in less proportion. MMO-$Ni_{15}Zn_{15}$ exhibited good stability upon reuse, positioning it as a promising catalyst for application in biorefinery processes.

Introducción

Las biorrefinerías, como alternativa sostenible a las refinerías de petróleo, utilizan biomasa para producir biocombustibles, productos químicos y materiales. Entre los principales desafíos se encuentra la valorización del glicerol, subproducto clave cuya transformación puede impactar positivamente en la rentabilidad de estas plantas [1]. Una estrategia prometedora es su conversión en carbonato de glicerol (CG), un compuesto de alta estabilidad térmica, baja toxicidad y amplias aplicaciones industriales. La transesterificación de glicerol con carbonato de dimetilo (DMC), utilizando catalizadores básicos bajo condiciones suaves, representa una vía eficiente y respetuosa con el medio ambiente para obtener CG (Esquema 1). En este proceso, los óxidos metálicos mixtos (OMMs) han cobrado especial relevancia debido a su elevada área superficial y a la presencia controlada de sitios básicos y ácidos en su superficie, propiedades que optimizan tanto la actividad como la selectividad catalítica [2]. Estos OMMs se obtienen mediante calcinación de hidróxidos dobles laminares (HDLs), materiales de estructura laminar similar a la brucita ($Mg(OH)_2$) cuya fórmula general es: $\left[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{x}(OH)_2\right]^{x+}(A_{x/n})^{n-}\cdot mH_2O$. En esta fórmula, M^{2+} y M^{3+} representan cationes metálicos di, tri o tetravalentes, A^{n-} corresponde a aniones compensadores de carga (generalmente carbonato) y *m* moléculas de agua que se alojan en el espacio interlaminar. El valor de *x* puede variar entre 0,17 y 0,33 según la combinación de metales. Al incorporar diferentes cationes y aniones en su estructura, es posible ajustar las propiedades ácido-base superficiales de los HDLs, logrando materiales precursores ideales para obtener catalizadores altamente dispersos, térmicamente estables y con actividad mejorada [3]. En este contexto, el objetivo de este trabajo fue sintetizar y caracterizar catalizadores de óxidos metálicos mixtos cuaternarios Ni-Zn-Mg-Al con distintas cargas de Zn, evaluar su desempeño en la producción de carbonato de glicerol, y establecer correlaciones entre sus propiedades ácido-base y su actividad catalítica.



Esquema 1. Reacción de síntesis de CG a partir de glicerol y DMC.

Experimental

Síntesis de catalizadores

Los precursores HDLs se sintetizaron por coprecipitación utilizando nitratos de Ni, Zn, Mg y Al como fuentes de metales [4]. Se reemplazó al Mg por un 15, 20 o 25 % de Zn, y un 15 % de Ni, ambos forman el par de metales de transición divalentes. La relación atómica entre los cationes divalentes (Ni + Zn + Mg) y el trivalente (Al) fue de 3:1 para todos los HDLs. El sólido obtenido se secó a 110 °C durante 12 h, luego fue mortereado hasta obtener un polvo fino y se calcinó a 450 °C durante 9 h a una velocidad de calentamiento de 3 °C·min^{-1} para formar los OMMs. Los HDLs y los OMMs se designaron HDL-Ni_xZn_y y OMM-Ni_xZn_y, respectivamente, donde "*x*" e "*y*" representan el porcentaje atómico de Ni y Zn, respectivamente. La matriz de Mg-Al sin metales de transición se designó HDL-MgAl para el precursor y OMM-MgAl para su respectivo material calcinado. Los materiales con un metal de transición adicional se denominaron ternarios, y los que contienen dos metales de transición, cuaternarios.

Técnicas de caracterización

El análisis elemental de las muestras se realizó mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES) con un equipo Agilent 4200. Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina y las fases presentes utilizando un difractómetro X'Pert Pro-PANalytical equipado con radiación CuKα (λ = 1,54 Å). Los difractogramas se obtuvieron en un rango 2θ de 4–70◦. Las fases

cristalinas se analizaron utilizando el software PANalytical X′pert High Score con referencia a la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción/Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvos (ICDD/JCPDS). El tamaño de cristalito (D) se estimó mediante la ecuación de Debye-Scherrer. El área superficial y las características de poro de los materiales calcinados se determinaron mediante análisis de sorción de N_2 a -196 °C utilizando el equipo ASAP 2020 Plus 2.0. El área superficial se estimó mediante la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los tamaños y volúmenes de poro se obtuvieron mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda. Las morfologías de los materiales calcinados se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución en un equipo Σigma-ZEISS. La basicidad y acidez superficial de los óxidos mixtos se evaluó mediante desorción a temperatura programada de CO_2 (DTP-CO_2) y de NH_3 (DTP-NH_3), respectivamente. Los análisis se realizaron en un Chemisorb 2720 y un AutoChem III, respectivamente. Los perfiles de desorción se registraron en los rangos de 80–950 °C para CO_2 y 50–550 °C para NH_3. La detección del CO_2 se realizó con un detector de conductividad térmica (DCT) y la del NH_3 mediante espectrometría de masas.

Experiencias catalíticas

La reacción de transesterificación entre glicerol (Gly) y DMC se llevó a cabo en un reactor discontinuo de vidrio con agitación magnética (20 mL), sumergido en un baño termostatizado y equipado con un sistema de condensación. Los parámetros de reacción utilizados fueron previamente optimizados: 24 mmol de carbonato de dimetilo (DMC) (≥ 99 %, Sigma-Aldrich), 12 mmol de glicerol (Gly) (99,5 %, Cicarelli), y 7,5 % en peso de catalizador (respecto a la masa de Gly) a 85 °C durante 270 min, sin disolventes. Una vez finalizado el tiempo de reacción, el catalizador se separó del medio de reacción mediante centrifugación seguida de filtración. El sólido recuperado se lavó con metanol y se secó a 120 °C durante la noche. Posteriormente, se calcinó de nuevo a 450 °C durante 9 h para estudios de estabilidad. El medio de reacción se analizó mediante cromatografía de gases con un cromatógrafo Agilent Technologies 7820 A equipado con una columna capilar (HP-20M, 25 m x 0,20 mm x 0,20 µm) y un detector de ionización de llama. El análisis cuantitativo de la mezcla de reacción se realizó utilizando factores de respuesta y ciclohexanol (≥ 99 %, Merck) como estándar interno.

Resultados y discusión

La composición metálica obtenida por MP-AES se presenta en la Tabla 1 (donde M indica la suma de Ni + Zn + Mg). Los contenidos metálicos fueron cercanos a los valores teóricos. Los porcentajes atómicos de Ni y Al aumentaron y disminuyeron, respectivamente, en comparación con los valores teóricos, a medida que se incrementó el contenido de zinc.

Tabla 1. Composición metálica por MP-AES de los materiales calcinados.

OMM	Ni (% at.)	Zn (% at.)	Mg (% at.)	Al (% at.)	M/Al
MgAl	-	-	74,90 (75,00)	25,10 (25,00)	3,0 (3,0)
$Ni_{15}Zn_0$	11,54 (11,25)[a]	-	63,70 (63,75)	24,65 (25,00)	3,1 (3,0)
Ni_0Zn_{15}	-	10,63 (11,25)	64,12 (63,75)	25,25 (25,00)	3,0 (3,0)
$Ni_{15}Zn_{15}$	10,95 (11,25)	10,67 (11,25)	54,45 (52,50)	23,93 (25,00)	3,2 (3,0)
$Ni_{15}Zn_{20}$	10,64 (11,25)	14,78 (15,00)	50,63 (48,75)	23,95 (25,00)	3,2 (3,0)
$Ni_{15}Zn_{25}$	10,65 (11,25)	19,94 (18,75)	46,15 (45,00)	23,25 (25,00)	3,3 (3,0)

[a] Entre paréntesis se indican los valores teóricos.

La Fig. 1-a muestra los difractogramas de los HDLs y los parámetros cristalográficos se muestran en la Tabla 2. Las reflexiones típicas (2θ ≈ 11, 23, 35, 39, 46, 60 y 62°) se corresponden con los planos cristalinos de los HDLs [5]. La ausencia de otras fases sugiere que los iones Ni^{2+} y Zn^{2+} reemplazaron de manera isomorfa a los iones Mg^{2+}. Esto se puede atribuir a la similitud de los tamaños iónicos [3]. El espaciamiento basal (parámetro de red, c) varió ligeramente, posiblemente por diferentes grados de hidratación interlaminar. La distancia catión-catión (parámetro de red, a) siguió una tendencia en concordancia con los tamaños iónicos de Ni^{2+} y Zn^{2+}, ligeramente mayores que el del Mg^{2+} [6]. Por otro lado, los

difractogramas de los OMM-Ni_xZn_y se presentan en la Fig. 1-b, donde se identificaron fases desordenadas. En todos los OMMs se observó una estructura tipo MgO, con reflexiones ensanchadas ubicadas en 2θ = 37, 43 y 62° (JCPDS 00-001-1235). Además, se detectó la superposición de las líneas de difracción de las fases NiO, ZnO y MgO. La ausencia de reflexiones correspondientes a la fase Al_2O_3, sugiere que esta podría encontrarse en forma amorfa o con un tamaño de cristalito indetectable. El parámetro de red *a*, fue ligeramente menor que los valores reportados en la literatura [7]. Asimismo, los tamaños de cristalitos de los OMMs fueron menores en comparación con los de los HDLs, lo que podría estar relacionado con una menor cristalinidad de la fase MgO. Una señal atribuida al portamuestras se simboliza con "x".

Los parámetros texturales de los materiales se presentan en la Tabla 2. Como sucede con estos materiales, los OMMs exhibieron mayor área superficial en comparación con sus precursores HDLs. Los OMMs mostraron isotermas de tipo IV con bucles de histéresis H3, según la clasificación de la IUPAC. Esto sugiere la presencia de estructuras mesoporosas con poros en forma de rendijas ("slit"). Tanto el diámetro como el volumen de poro aumentaron a medida que se incrementó el contenido de Zn.

Las morfologías obtenidas por SEM se presentan en la Fig. 2, donde se pueden observar las típicas nanoplacas desordenadas y superpuestas [8]. Se evidenció que el incremento en el contenido de zinc estuvo acompañado por un aumento en el tamaño de las nanoplacas.

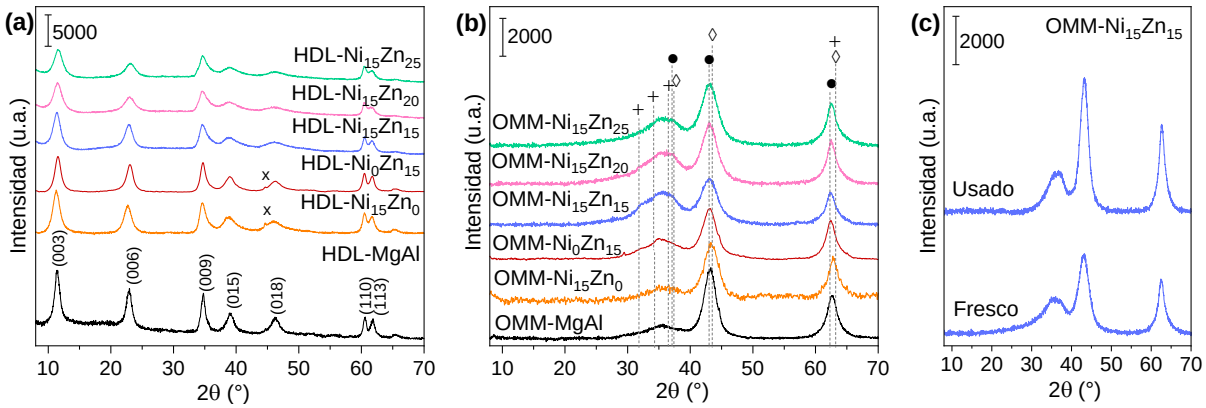


Figura 1. DRX de **(a)** HDL-Ni_xZn_y, **(b)** OMM-Ni_xZn_y y **(c)** OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$ fresco y usado cuatro veces-recalcinado. (●) MgO; (◊) NiO; (+) ZnO.

Tabla 2. Parámetros cristalográficos y texturales de los materiales.

Material	HDL					OMM				
	d_{003} (Å)	*c* (Å)	*a* (Å)	*D* (Å)[a]	Área sup. (m^2g^{-1})	*a* (Å)	*D* (Å)[b]	Área sup. (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
MgAl	7,715	23,15	3,056	86,7	110	4,193	40,1	253	14,00	0,80
$Ni_{15}Zn_0$	7,836	23,51	3,061	64,5	119	4,178	33,2	247	11,28	0,81
Ni_0Zn_{15}	7,606	22,82	3,057	76,7	118	4,199	35,4	241	17,48	0,92
$Ni_{15}Zn_{15}$	7,755	23,27	3,059	55,7	148	4,201	31,0	265	13,56	1,05
$Ni_{15}Zn_{20}$	7,725	23,18	3,065	47,4	150	4,200	32,6	244	15,66	1,15
$Ni_{15}Zn_{25}$	7,629	22,89	3,062	47,6	163	4,205	29,6	286	15,69	1,19
$Ni_{15}Zn_{15}$[c]	-	-	-	-	-	4,189	40,7	210	-	-

[a] Tamaño de cristalito estimado a partir de la reflexión (003) usando la ecuación de Scherrer.
[b] Tamaño de cristalito estimado a partir de la reflexión (200) del MgO usando la ecuación de Scherrer.
[c] OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$ usado cuatro veces y recalcinado antes del análisis.

Los perfiles de DTP-CO_2 de los OMM-Ni_xZn_y se muestran en la Fig. 3-a y la cuantificación de los sitios básicos (SB) se encuentra en la Tabla 3. Se identificaron tres zonas principales de desorción de CO_2: 50–300 °C (SB débiles, SB_D, asociados a grupos OH superficiales de carbonatos residuales, 300–500 °C (SB moderados, SB_M, relacionados a pares iónicos M^{n+}–O^{2-}) y > 500 °C (SB fuertes, SB_F, atribuidos a aniones O^{2-} aislados de baja coordinación) [9]. Los OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$ y OMM-$Ni_{15}Zn_{20}$ presentaron las mayores cantidades de SB_F y de SB

totales (SB_T). Los perfiles de desorción y la cuantificación de sitios ácidos (SA) de los OMMs se determinaron mediante DTP-NH_3 que se muestran en la Fig. 3-b y en la Tabla 3, respectivamente. Luego de la deconvolución se identificaron tres regiones de desorción: 50-200 °C (SA débiles, SA_D), 200-300 °C (SA moderados, SA_M) y > 300 °C (SA fuertes, SA_F). La primera región corresponde a la desorción de NH_3 de grupos OH. La segunda región, a la desorción desde pares ácido-base Al^{3+}–O^{2-}–M^{2+}. La tercera, principalmente, a la desorción de Al^{3+} deficiente en electrones [5,10]. Los SA_D también se consideran SA de Brønsted, mientras que los SA_M y SA_F se clasifican como SA de Lewis [10]. El OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$ y el OMM-$Ni_{15}Zn_{20}$ presentaron las mayores cantidades de SA_F. La asignación de los tipos de sitios ácido-base se basa en la correlación entre los rangos de temperatura de desorción y su naturaleza, ampliamente reportada en la literatura para este tipo de materiales [9,10].

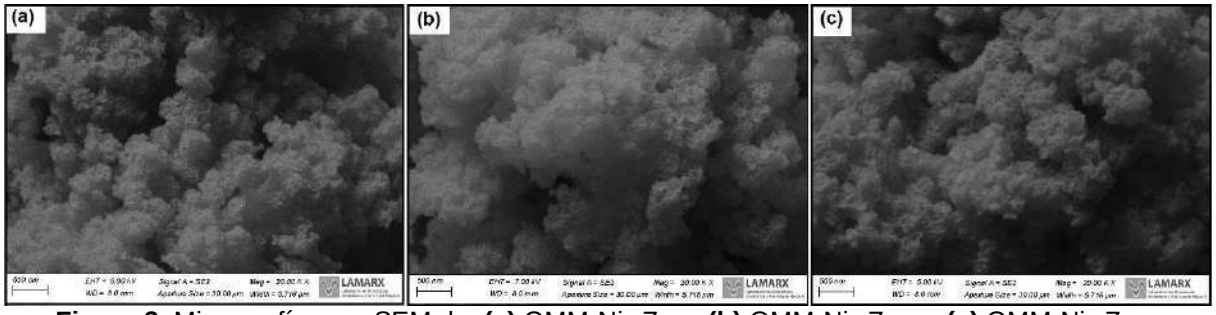


Figura 2. Micrografías por SEM de: **(a)** OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$; **(b)** OMM-$Ni_{15}Zn_{20}$ y **(c)** OMM-$Ni_{15}Zn_{25}$.

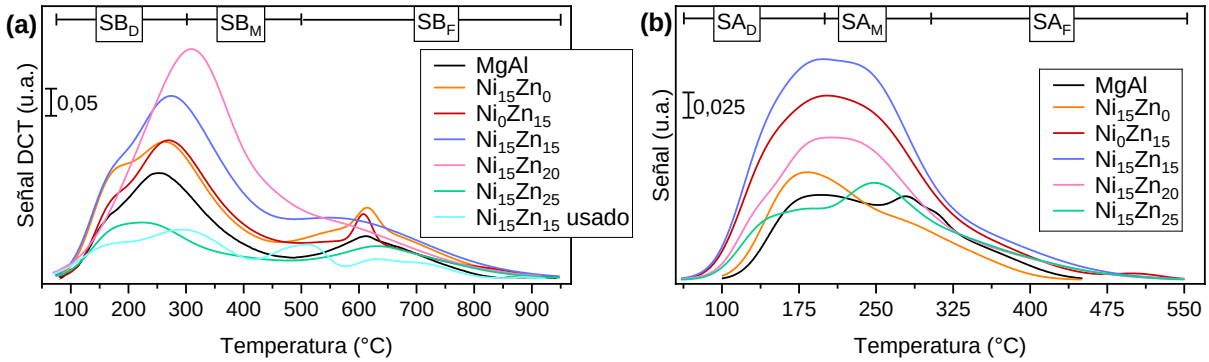


Figura 3. Perfiles de **(a)** DTP-CO_2 y **(b)** DTP-NH_3 de los OMMs.

Tabla 3. Cuantificación de la basicidad y acidez de los OMMs.

OMM	Sitios básicos (mmol g^{-1})				Sitios ácidos (mmol g^{-1})			
	SB_D	SB_M	SB_F	SB_T	SA_D	SA_M	SA_F	SA_T
MgAl	0,97	0,61	0,60	2,18	0,13	0,17	0,03	0,34
$Ni_{15}Zn_0$	1,72	0,35	1,17	3,24	0,19	0,09	0,03	0,31
Ni_0Zn_{15}	1,17	0,79	0,97	2,92	0,38	0,48	0,22	1,07
$Ni_{15}Zn_{15}$	1,87	0,68	1,65	4,20	0,39	0,55	0,37	1,31
$Ni_{15}Zn_{20}$	0,96	1,69	1,93	4,58	0,13	0,46	0,24	0,83
$Ni_{15}Zn_{25}$	1,07	0,37	0,58	2,02	0,16	0,27	0,19	0,62
$Ni_{15}Zn_{15}$[a]	0,84	0,25	0,24	1,33	n.d.[b]	n.d.	n.d.	n.d.

[a] OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$ usado cuatro veces y recalcinado antes del análisis.
[b] La técnica no fue realizada.

La Tabla 4 presenta los resultados catalíticos de los OMMs bajo las siguientes condiciones de reacción: 270 min, 85 °C, Gly/DMC = 1/2 y 7,5 % en peso de catalizador. Según el mecanismo de reacción: los SB desprotonan el Gly, generando un intermedio nucleofílico que ataca al DMC para formar CG y liberar metanol, mientras que los SA de Lewis coordinan al DMC, aumentando su reactividad. Ambos sitios estabilizan los intermediarios [11]. Los SB tienen un rol fundamental en el mecanismo y los SA una función complementaria. Sin embargo, el CG en presencia de SB de gran fuerza puede descarboxilarse formando glicidol (GD) y CO_2. Las mayores conversiones se obtuvieron con los catalizadores cuaternarios en

comparación con los ternarios. Con el OMM-$Ni_{15}Zn_{20}$, la gran cantidad de SB_F favoreció la descarboxilación del CG. Por su parte, la conversión del OMM-$Ni_{15}Zn_{25}$ podría atribuirse a su elevada área superficial, que compensaría su menor cantidad de SB_F. La conversión de Gly observada en el OMM-$Ni_{15}Zn_0$ se asociaría a los abundantes SB_F. El buen rendimiento y alta selectividad al producto deseado, del OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$, se lo asoció a un adecuado balance de SB_F y SA_F. Debido al buen comportamiento catalítico fue seleccionado para las pruebas de estabilidad mediante reusos demostrando una recuperación aceptable de su actividad catalítica (Tabla 4). Tras el tercer reuso, las fases cristalinas se mantuvieron (Fig. 1-c), el aumento del tamaño de cristalito indicó sinterizado. Esta aglomeración habría provocado la disminución del área superficial (Tabla 2) y, por consiguiente, de los SB (Tabla 3).

Tabla 4. Resultados catalíticos de los OMM-Ni_xZn_y.

Catalizador OMM	Conversión de Gly (%)	Selectividad a CG (%)	Selectividad a GD (%)	Rendimiento a CG (%)
MgAl	49,4	100,0	0,0	49,4
$Ni_{15}Zn_0$	62,8	95,2	4,8	59,8
Ni_0Zn_{15}	46,8	100,0	0,0	46,8
$Ni_{15}Zn_{15}$	75,8	97,7	2,3	74,1
$Ni_{15}Zn_{20}$	98,3	81,2	18,8	74,4
$Ni_{15}Zn_{25}$	75,0	95,1	4,9	71,3
1° reuso	52,2	100,0	0,0	52,2
2° reuso	51,8	100,0	0,0	51,8
3° reuso	47,4	100,0	0,0	47,4

Conclusiones

Una serie de HDLs con incorporaciones controladas de Ni y Zn se sintetizó mediante coprecipitación, y tras su calcinación se obtuvieron los catalizadores OMM-Ni_xZn_y. La adición de dos metales de transición modificó notablemente las propiedades fisicoquímicas, logrando una integración exitosa de los contenidos metálicos. Se confirmó la estructura típica de los HDLs por DRX y, tras la calcinación, la formación de fases mayormente amorfas de MgO, NiO y ZnO. Los OMMs mostraron áreas superficiales superiores a sus precursores. Estos óxidos mixtos fueron activos para la transesterificación entre glicerol y DMC, debido a su basicidad y acidez adecuadas. Los catalizadores OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$ y OMM-$Ni_{15}Zn_{20}$, con un balance apropiado de la cantidad de sitios básicos fuertes y ácidos de Lewis, alcanzaron elevados rendimientos a CG (74,1 % y 74,4 %, respectivamente). El OMM-$Ni_{15}Zn_{15}$ además mostró buena estabilidad, manteniendo una selectividad del 100 % tras tres reusos bajo condiciones suaves y sin disolventes. Este trabajo aporta al desarrollo de catalizadores con propiedades fisicoquímicas óptimas para la producción eficiente de CG.

Referencias

[1] L. Ferrari, F. Tuler, E. Promancio, L. Gusé, D.G. Touza, C. Casas, R.A. Comelli; Catal. Today 394–396 (2022) 247–255.
[2] S.M. Gade, V.B. Saptal, B.M. Bhanage; Catal. Commun. 172 (2022) 106542.
[3] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari; Catal. Today 11 (1991) 173–301.
[4] D.S. Argüello, I. Barroso-Martín, N.F. Bálsamo, E. Rodríguez-Castellón, G.A. Eimer, M.E. Crivello; Chem. Eng. Res. Des. 212 (2024) 555–568.
[5] J. Mazarío, P. Concepción, M. Ventura, M.E. Domine; J. Catal. 385 (2020) 160–175.
[6] P. Liu, M. Derchi, E.J.M. Hensen; Appl. Catal. B Environ. 144 (2014) 135–143.
[7] S. Basąg, F. Kovanda, Z. Piwowarska, A. Kowalczyk, K. Pamin, L. Chmielarz; J. Therm. Anal. Calorim. 129 (2017) 1301–1311.
[8] J. Jian, D. Yang, P. Liu, K. You, W. Sun, H. Zhou, Z. Yuan, Q. Ai, H. Luo; Chinese J. Chem. Eng. 42 (2021) 269–276.
[9] E. Dahdah, J. Estephane, C. Gennequin, A. Aboukaïs, S. Aouad, E. Abi-Aad; J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020).
[10] J. Kuljiraseth, A. Wangriya, J.M.C. Malones, W. Klysubun, S. Jitkarnka; Appl. Catal. B Environ. 243 (2019) 415–427.
[11] S. Sahani, S. Jaiswal, S. Mishra, Y.C. Sharma, S.S. Han; Mol. Catal. 550 (2023) 113508.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Producción del biodiésel de segunda generación valerato de butilo sobre Pt/SiO_2-Al_2O_3 a partir de γ-valerolactona, butanol e H_2

Francisco Agustín Martínez [a], María Julia Vecchieti [b], Darío Jobino Segobia [a], Nicolás Maximiliano Bertero [a]*

[a] Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET, Centro Científico Tecnológico, Paraje El Pozo, Santa Fe (3000), Santa Fe, Argentina. E-mail: nbertero@fiq.unl.edu.ar
[b] Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, UNL-CONICET, Güemes 3450, Santa Fe (3000), Santa Fe, Argentina.

Palabras Claves: biodiésel, valerato de butilo, γ-valerolactona, Pt/SiO_2-Al_2O_3.

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto del precursor metálico sobre la producción catalítica de biodiésel de segunda generación valerato de butilo (BV) a partir de γ-valerolactona (GVL) y n-butanol (BuOH) en fase líquida a 250 °C y 10 bar de presión de H_2, empleando catalizadores de Pt/SiO_2-Al_2O_3 (Pt/SA) preparados por impregnación a humedad incipiente con 0,3% de Pt. La muestra preparada a partir del precursor H_2PtCl_6 (Pt-C/SA) mostró una densidad total de sitios ácidos ligeramente mayor y tamaños de partículas metálicas menores que la muestra preparada desde $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$ (Pt-N/SA). Pt-N/SA exhibió una proporción ligeramente menor de sitios ácidos de Lewis que Pt-C/SA. Luego de 8 h de ensayos catalíticos, la conversión de GVL fue de 67,1 y 69,2% y el rendimiento a BV de 35 y 45% con Pt-C/SA y Pt-N/SA respectivamente, lográndose una productividad notable de BV de 1089 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$ con Pt-N/SA. Este valor resulta ser entre 11 y 15 veces superior al informado con catalizadores de Cu y casi el doble del mostrado con un catalizador de Pd(1%)/SA.

Abstract

The effect of the metal precursor on the catalytic production of 2nd generation biodiesel butyl valerate (BV) from γ-valerolactone (GVL) and n-butanol (BuOH) in liquid phase at 250 °C and 10 bar of H_2 over Pt/SiO_2-Al_2O_3 (Pt/SA) catalysts with a 0.3 wt% metal loading prepared by incipient wetness impregnation was studied in this work. The sample prepared from H_2PtCl_6 (Pt-C/SA) exhibited a total acid site density slightly higher and a smaller metal particle size than the sample prepared from $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$ (Pt-N/SA). Besides, Pt-N/SA showed a slightly lower proportion of Lewis acid sites than Pt-C/SA sample. After 8 h catalytic tests, the GVL conversion was 67.1 and 69.2%, whereas the molar yield to BV was 35 and 45% over Pt-C/SA and Pt-N/SA, respectively, reaching a remarkable BV productivity of 1089 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$ with Pt-N/SA. This value is between 11 and 15 times higher than that reported with Cu-based catalysts and almost twice that the value reached with a Pd(1%)/SA catalyst.

Introducción

Los biocombustibles más prometedores para cubrir la creciente demanda energética del transporte son los de segunda generación, obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica renovable, abundante y económica [1]. Sus dos principales ventajas son: (1) no compiten con los cultivos comestibles por el uso del suelo y (2) presentan una baja huella de carbono [2]. La estrategia para transformar materias primas derivadas de biomasa en biocombustibles en biorrefinerías se basa en: a) deconstrucción de la lignocelulosa en moléculas de plataforma más simples como el ácido levulínico (LA) y la γ-valerolactona (GVL); b) transformación de estos productos químicos de plataforma en biocombustibles [3][4]. Así, las biorrefinerías han evolucionado desde solo conceptos e ideas a realidades tangibles, como la planta de producción comercial de ácido levulínico más grande (con 2000 MT/a) de GF Biochemicals [5] en Caserta, Italia, seguida por los proyectos de Biofine [6], Segetis [7], etc. Entre los biocombustibles de segunda generación, los biocombustibles valéricos son ésteres del ácido pentanoico que presentan las siguientes propiedades: (1) densidades energéticas considerables, (b) polaridades más bajas que los biocombustibles actuales de primera generación y (c) propiedades adecuadas de volatilidad-ignición [8][9]. Además, dependiendo de su grupo alquilo, estos valeratos pueden ser compatible con combustibles tipo gasolina o diésel. Por ejemplo, el valerato de butilo (BV) y el valerato de pentilo (PV) pueden mezclarse con diésel hasta en un 20 % sin un impacto significativo en las emisiones ni en la eficiencia del motor, mostrando mejor lubricidad, volatilidad y propiedades de flujo en frío que los ésteres metílicos de ácidos grasos [8][10].

En 2010, Lange y col. informaron la novedosa producción de ésteres valéricos mediante catalizadores bifuncionales basados en metales nobles, que comprende las siguientes reacciones (Ruta 1): (i) conversión de GVL en ácido pentanoico (PA); (ii) esterificación de PA con alcoholes [8]. Tres años después, Chan-Thaw y col. propusieron un proceso *"one-pot"* a partir de GVL, un exceso de alcohol e H_2 (Ruta 2), empleando catalizadores bifuncionales basados en Cu [11]. En particular, para la producción de BV siguiendo la Ruta 2, se deben realizar tres reacciones catalíticas consecutivas en este proceso (Figura 1): (1) adición nucleófila de n-butanol (BuOH) a GVL sobre sitios ácidos para formar el 4-hidroxibutil valerato (HBV); (2) deshidratación catalizada por ácido del HBV a 2-pentenoato de butilo (BP), evitando la formación indeseable de 4-butoxibutil valerato (BBV), y (3) hidrogenación del BP a valerato de butilo (BV) sobre sitios metálicos.

La Ruta 2 de producción de estos ésteres ha atraído considerablemente la atención científica, en particular para la producción de PV [12–15]. En el caso de la producción de BV, en la literatura solamente se ha informado el uso de catalizadores basados en Cu soportado en ZrO_2 [16] y ZrO_2-$ZnAl_2O_4$ [17], a temperaturas entre 230-250 °C y una presión de H_2 entre 10 y 15 bar, alcanzándose buenos valores de conversión GVL y selectividades en reactores de laboratorio operados de manera discontinua, con valores de productividad de BV entre 71 y 94 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$.

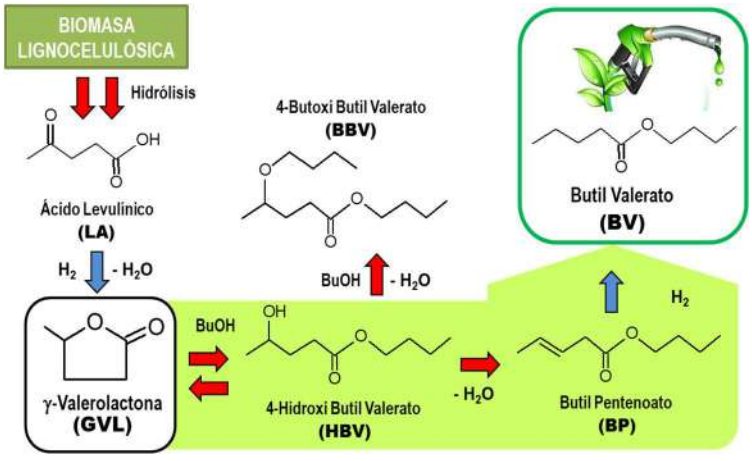


Figura 1. Esquema de reacción para la producción de BV desde GVL, BuOH e H_2.

El objetivo de este trabajo en particular es explorar el potencial de catalizadores de Pt/SiO_2-Al_2O_3 con una carga metálica de 0,3% para producir BV a partir de GVL, BuOH e H_2, analizando el efecto del precursor de Pt sobre la productividad de biocombustible diésel BV.

Experimental

Preparación de catalizadores

Las muestras de Pt/SiO_2-Al_2O_3 fueron preparadas por impregnación a humedad incipiente de una muestra comercial de SiO_2-Al_2O_3 (87,7%pp de SiO_2 y previamente calcinada a 500 °C por 2 h en flujo de aire) con soluciones acuosas de H_2PtCl_6 ó $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$, las cuales fueron secadas a 100 °C por 12 h, calcinadas a 450 °C en flujo de aire (60 cm^3/min) durante 3 h y posteriormente activadas en flujo de H_2 (60 cm^3/min) a 450 °C durante 2 h. La muestra preparada a partir de H_2PtCl_6 (precursor clorado) se denominó Pt-C/SA, mientras que la preparada a partir de $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$ (precursor nitrato) se llamó Pt-N/SA, donde SA indica el soporte SiO_2-Al_2O_3.

Caracterización de los catalizadores

Las muestras preparadas y la SA fueron caracterizadas por: espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), difracción de rayos X (XRD), adsorción física de N_2 a -196 °C, reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier de piridina preadsorbida (FTIR de piridina) como se describe en un trabajo previo [14].

Ensayos catalíticos

Los ensayos de actividad catalítica de conversión de GVL se realizaron en un reactor tanque agitado comercial de 100 ml (Parr 4565), operado de manera discontinua. En estos ensayos se cargaron 40 ml de BuOH, 1,5 ml de GVL, 0,5 ml de hexadecano utilizado como estándar interno y 250 mg de catalizador activado ex situ. El BuOH cumplió la función de solvente y reactivo simultáneamente, siendo la concentración inicial de GVL de 0,37 M. La temperatura de reacción fue de 250 °C y la presión parcial de H_2 de 10 bar. Se extrajeron del reactor muestras líquidas a tiempos determinados, las cuales fueron filtradas y analizadas mediante cromatografía gaseosa. Para la cuantificación del número de moles de las especies químicas se utilizó el método del estándar interno.

Resultados y discusión

Los principales resultados de caracterización de las muestras se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de caracterización de los catalizadores.

Muestra	% Pt [a]	S_g [b] (m^2/g)	V_P [c] (cm^3/g)	T_{MAX} [d] TPR (°C)	d_M [e] (nm)	n_A [f] (µmol/g)	L/(L+B) [g]
SA	0	460	0,74	-	-	1117	0,79 / 0,95 / 1
Pt-C/SA	0,30	372	0,55	147	1,3 / 5,0	1075	0,87 / 0,99 / 1
Pt-N/SA	0,33	385	0,58	142	2,0 / 13,7	976	0,83 / 0,99 / 1

(a) Contenido de Pt por ICP; (b) Superficie específica determinada por adsorción física de N_2 y el método de BET; (c) volumen total de poros por adsorción física de N_2; (d) Temperatura del máximo consumo de H_2 TPR; (e) Tamaño de las partículas metálicas por TEM: promedio aritmético $d_M = \sum n_i \cdot d_i / \sum n_i$ y promedio (volumen/área) $d_M = \sum n_i \cdot d_i^3 / \sum n_i \cdot d_i^2$; (f) densidad total de sitios ácidos a 30 °C por FTIR de piridina; (g) proporción de sitios ácidos de Lewis a totales por FTIR de piridina a 150/300/450 °C.

En el caso de la muestra Pt-C/SA, la cantidad de Pt depositada fue del 0,30 %, mientras que en el caso de la muestra Pt-N/SA, la carga metálica fue del 0,33 %, lo que indica que los valores reales de carga metálica lograda resultan muy similares a los de la carga nominal deseada del 0,3%. Los difractogramas de rayos X de las dos muestras Pt/SA calcinadas (no presentados aquí) solo mostraron el halo característico del soporte amorfo de SA, sin señales de difracción, lo que indica que todas las fases de óxido de Pt consistieron en cristalitos menores de 4 nm. Las propiedades texturales de las muestras activadas se determinaron mediante fisisorción de N_2 a -196 °C, mostrando las muestras de Pt-C/SA y Pt-N/SA valores de S_g de 372 m²/g y 385 m²/g respectivamente (Tabla 1), es decir valores entre 19,1 y 16,3 %

inferiores al del soporte de SA, lo que evidencia un cierto bloqueo de poros tras la impregnación. Esto también se confirmó con la reducción en el volumen de poros de las muestras Pt/SA entre un 25,7 y un 21,6 % respectivamente, respecto al soporte de SA.

La reducibilidad relativa de los óxidos metálicos PtO_x se estudió mediante TPR (no mostrado aquí), observándose que la temperatura del máximo de consumo de H_2 se encontró en 142 y 147 °C para Pt-N/SA y Pt-C/SA respectivamente (Tabla 1) [18][19].

La densidad total de sitios ácidos y la naturaleza Lewis/Brønsted de los sitios ácidos presentes en las muestras se analizó por FTIR de piridina adsorbida. La densidad total de sitios (n_A) se determinó adsorbiendo la piridina a 30 °C, por medio de la vaporización de 20 µl de la misma y su posterior arrastre hasta la celda de medición, dejando estabilizar por 1 h. Luego se calentó la muestra en flujo de N_2 hasta 450 °C, tomando espectros con una resolución de 4 cm^{-1} con un promedio de 25 barridos. Las bandas de IR en torno a 1540 cm^{-1} y 1440-1460 cm^{-1} corresponden a la piridina quimisorbida en los sitios de Brønsted (B) y Lewis (L) respectivamente [20]. Los valores de n_A a 30 °C y de la relación L/(L+B) a 150, 300 y 450 °C para las muestras activadas y el soporte de SA se presentan en la Tabla 1. La variación de la densidad total de sitios ácidos y de la proporción de sitios Lewis a totales con la temperatura se presentan en las Figura 2.a y 2.b respectivamente.

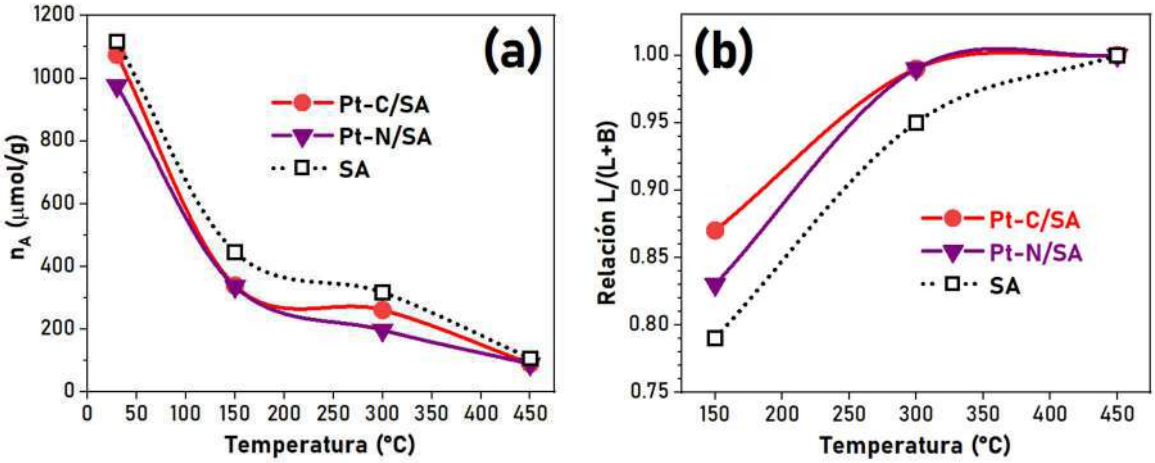


Figura 2. Resultados de FTIR de piridina adsorbida: (a) densidad total de sitios ácidos (n_A) vs. temperatura y (b) relación L/(L+B) vs. temperatura sobre Pt-C/SA, Pt-N/SA y SA.

En la Figura 2.a se observa que las muestras Pt/SA muestran una densidad total de sitios ácidos levemente inferior a la del soporte de SA a cualquier temperatura, disminuyendo los valores de n_A para una misma muestra alrededor de un orden de magnitud desde 30 °C hasta 450 °C. Por otro lado, respecto a la proporción de sitios Lewis respecto a los sitios totales, puede decirse que a 150 °C el patrón para la relación L/(L+B) fue: Pt-C/SA > Pt-N/SA > SA, a 300 °C dicho patrón se modificó a: Pt-C/SA ≅ Pt-N/SA > SA, mientras que a 450 °C el mismo fue: Pt-C/SA ≅ Pt-N/SA ≅ SA, exhibiendo todas las muestras únicamente sitios ácidos de Lewis a 450 °C, lo que confirma la presencia de sitios ácidos de Lewis fuertes sobre estas muestras. Además, la deposición de Pt sobre la superficie de la SA modificó el balance Lewis/Brønsted de la superficie, aumentando la proporción de sitios ácidos de Lewis [19].

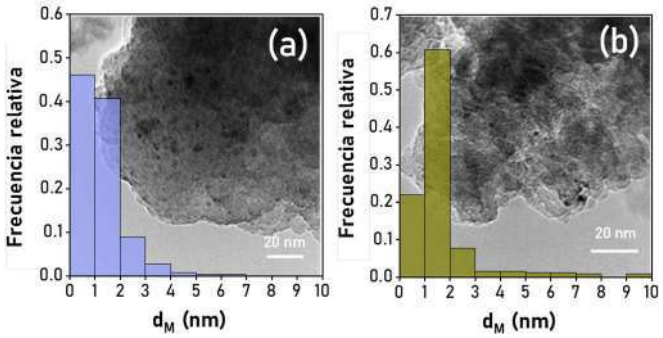


Figura 3. Micrografías TEM y distribución de tamaño de partículas de: (a) Pt-C/SA y (b) Pt-N/SA.

Los resultados de TEM, mostrados en la Figura 3, evidenciaron la presencia de partículas metálicas de Pt en las dos muestras activadas, cuyos tamaños se encontraron comprendidos en los rangos de 0,3-

12,5 nm y 0,4-22,1 nm para Pt-C/SA y Pt-N/SA respectivamente.

El patrón para el tamaño promedio aritmético (en acuerdo con Figura 3) de las partículas metálicas fue: Pt-N/SA (2,0 nm) > Pt-C/SA (1,3 nm) (Tabla 1).

La Tabla 2 resume los resultados de actividad catalítica para la producción de BV sobre las muestras de Pt/SA. Al ensayar la conversión de GVL en presencia de BuOH sobre el soporte de SA se logró una conversión del 67,4% luego de 8 h con un rendimiento a BP del 34,1%, no obteniéndose BV por la ausencia de función metálica hidrogenante. Las dos muestras de Pt/SA fueron considerablemente activas, aunque inicialmente se mostraron menos activas que el soporte de SA (menores valores de r^0_{GVL}), alcanzaron valores de conversión de GVL después de 8 h entre 67,1 y 69,2%, con rendimientos al producto deseado BV entre 35,0 y 45,0% (Tabla 2). El balance de carbono al cabo de 8 h fue igual o superior al 92,9% para las muestras de Pt/SA, mientras que para SA sólo alcanzó el 87,0%, debido a la ausencia de metal hidrogenante para favorecer la desorción de intermediarios fuertemente adsorbidos sobre el soporte de SA [13].

Tabla 2. Resultados de actividad catalítica en la producción de BV con las muestras Pt/SA [t= 8 h, T= 250 °C, p= 10 bar (H_2), W_C= 0,25 g, V_{BuOH}= 40 mL, C^0_{GVL}= 0,37 M, agitación= 650 rpm].

Catalizador	r^0_{GVL} [(a)] ($mol.g_C^{-1}.h^{-1}$)	X_{GVL} [(b)] (%)	η_{HBV} [(c)] (%)	η_{BP} [(d)] (%)	η_{BV} [(e)] (%)	η_{BBV} [(f)] (%)	η_{PeOH} [(g)] (%)	BC [(h)] (%)
SA	7,88 x10^{-2}	67,4	4,2	34,1	0	16,1	0	87,0
Pt-C/SA	4,58 x10^{-2}	67,1	5,0	6,8	35,0	11,0	2,3	92,9
Pt-N/SA	7,33 x10^{-2}	69,2	3,6	6,2	45,0	11,7	2,6	99,8

(a) Velocidad inicial de conversión de GVL; (b) Conversión de GVL; (c) rendimiento molar a HBV; (d) rendimiento molar a BP; (e) rendimiento molar a BV; (f) rendimiento molar a BBV; (g) rendimiento molar a PeOH; (h) Balance de carbono.

Las evoluciones temporales de la concentración del reactivo GVL y de los productos para la muestra Pt-N/SA, la más activa y selectiva a BV, se muestran en la Figura 4. La evolución con el tiempo de las especies fue similar para las dos muestras Pt/SA, estando en total acuerdo con el esquema de reacción de conversión de GVL en presencia de BuOH e H_2 de la Figura 1. Adicionalmente, se detectó PeOH al ensayar los catalizadores Pt/SA, debido a la reducción del ácido pentanoico, minoritariamente formado por la Ruta 1.

La productividad a BV obtenida sobre los catalizadores Pt-C/SA y Pt-N/SA fue de 928,4 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$ y 1088,9 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$ respectivamente. Es de notar que la productividad de 1088,9 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$ de BV lograda sobre Pt-N/SA resulta ser entre 11 y 15 veces superior a los valores informados con catalizadores basados en Cu. Además, dicha productividad a BV es la más alta informada hasta el momento para la producción de un biocombustible valérico por esta ruta, siendo casi el doble de la productividad a PV (660 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$) obtenida en nuestro grupo con un catalizador de Pd(1%)/SA [15].

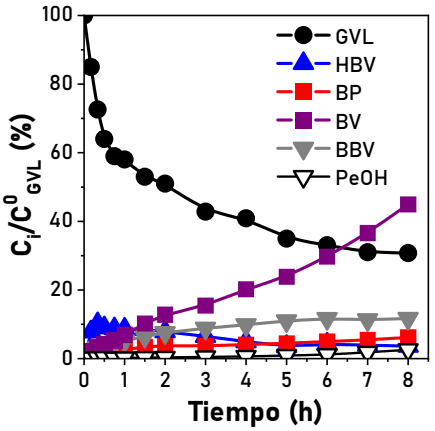


Figura 4. Evolución temporal de las especies durante la conversión de GVL, BuOH e H_2 sobre Pt-N/SA [T= 250 °C, p= 10 bar (H_2), W_C= 0,25 g, V_{BuOH}= 40 mL, C^0_{GVL}= 0,37 M, agitación= 650 rpm].

Conclusiones

Los catalizadores de Pt soportados en SiO_2-Al_2O_3 (SA) con cargas relativamente bajas del 0,3% resultan activos y relativamente selectivos para producir BV desde GVL, BuOH e H_2. Se observó que al depositar el Pt sobre la superficie de la SA, no sólo las propiedades texturales, sino también la densidad de sitios ácidos resulta levemente inferior que la de SA debido a un cierto bloqueo de poros y sitios ácidos del soporte de SA. La muestra preparada a partir de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ exhibe una proporción de sitios ácidos de Lewis algo inferior a la preparada a

partir de H_2PtCl_6, aunque ambos catalizadores Pt/SA muestran la presencia de sitios ácidos de Lewis fuertes, al igual que el soporte de SA. Todo esto confirma que la densidad total de sitios ácidos y el balance Lewis/Brønsted en el catalizador bifuncional resultan propiedades muy relevantes para su desempeño catalítico. Con respecto al tamaño de las partículas metálicas de Pt, se detectaron tamaños menores para la muestra preparada desde H_2PtCl_6, lo que indica que el precursor metálico influye en cierta medida en la dispersión de la fase metálica final del catalizador bifuncional. Respecto a la actividad catalítica, el catalizador preparado desde $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ resulta más activo y selectivo que el preparado desde H_2PtCl_6. Sobre ambas muestras el rendimiento a BV se encontró entre 35 y 45%, lo cual condujo para el catalizador preparado desde $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$ a una notable productividad a BV de 1088,9 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$, valor que supera todo lo informado hasta el momento por esta ruta.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET (Proyecto TE_2023_1_1012615) y la Universidad Nacional del Litoral (Proyecto CAID-2020-50620190100066LI) por el apoyo financiero.

Referencias

[1] S. Zinoviev, F. Müller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fornasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi, S. Miertus, ChemSusChem 3 (2010) 1106–1133.
[2] M. Kashif, A. Batool, A. Kashif, M. Haq, M. Aslam, N. Iqbal, Y. Choi, J Environ Manage 297 (2021) 113268.
[3] Z. Yu, X. Lu, J. Xiong, N. Ji, ChemSusChem 12 (2019) 3915–3930.
[4] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu, Appl Catal B 179 (2015) 292–304.
[5] B.D. Mullen, D.J. Yontz, C.M. Leibig, Process to Prepare Levulinic Acid, US9598341B2, 2017.
[6] S.W. Fitzpatrick, Production of Levulinic Acid from Carbohydrate-Contaning Materials, US5608105, 1997.
[7] B.D. Mullen, D.J. Yontz, C.M. Leibig, Process to Prepare Levulinic Acid, 2014/0128634A1, 2014.
[8] J.P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, Angewandte Chemie - International Edition 49 (2010) 4479–4483.
[9] K.G. Martínez Figueredo, F.A. Martínez, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Chempluschem 88 (2023) e2023003.
[10] F. Contino, P. Dagaut, G. Dayma, F. Halter, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle, Journal of Energy Engineering 140 (2014) 1–7.
[11] C.E. Chan-Thaw, M. Marelli, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, RSC Adv 3 (2013) 1302–1306.
[12] K.G. Martínez Figueredo, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Catal Commun 144 (2020) 106087.
[13] K.G. Martínez Figueredo, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Energy Conversion and Management: X 13 (2022) 100162.
[14] K.G. Martínez Figueredo, E.M. Virgilio, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Chempluschem 86 (2021) 1342–1346.
[15] K.G. Martínez Figueredo, E.M. Virgilio, D.J. Segobia, N.M. Bertero, React Chem Eng 7 (2022) 1997–2008.
[16] S. Liu, G. Fan, L. Yang, F. Li, Appl Catal A Gen 543 (2017) 180–188.
[17] W. Li, Y. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li, ACS Sustain Chem Eng 5 (2017) 2282–2291.
[18] S.M. Rosas, V.M. Benitez, C.L. Pieck, S.A. D'Ippolito, Energy Fuels 39 (2025) 1362–1374.
[19] Y. Wang, Z. Tao, B. Wu, J. Xu, C. Huo, K. Li, H. Chen, Y. Yang, Y. Li, J Catal 322 (2015) 1–13.
[20] M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, Appl Catal A Gen 433–434 (2012) 135–145.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Conversión de γ-valerolactona en el biocombustible valerato de pentilo sobre Pt/SiO_2-Al_2O_3

Francisco Agustín Martínez [a], María Julia Vecchieti [b], Darío Jobino Segobia [a], Nicolás Maximiliano Bertero [a]*

[a] Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET, Centro Científico Tecnológico, Paraje El Pozo, Santa Fe (3000), Santa Fe, Argentina. E-mail: nbertero@fiq.unl.edu.ar
[b] Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, UNL-CONICET, Güemes 3450, Santa Fe (3000), Santa Fe, Argentina.

Palabras Claves: biocombustibles, diésel, valerato de pentilo, γ-valerolactona, Pt/SiO_2-Al_2O_3.

Resumen

Se estudió la producción de valerato de pentilo a partir de γ-valerolactona y pentanol en fase líquida a 250 °C y 10 bar de presión de H_2, empleando catalizadores de Pt/SiO_2-Al_2O_3 con carga de 0,3% preparados con dos precursores metálicos diferentes (H_2PtCl_6 y $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$). La muestra preparada desde el precursor de H_2PtCl_6 (Pt-C/SA) mostró partículas metálicas más pequeñas, una densidad total de sitios ácidos ligeramente mayor y una mayor proporción de sitios Lewis a 150 °C que la muestra preparada a partir de $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$ (Pt-N/SA). Para Pt-N/SA y Pt-C/SA la conversión de γ-valerolactona fue de 73 % aproximadamente, mientras que el rendimiento molar a valerato de pentilo fue de 40,1 y 42,3% respectivamente después de 8 h de reacción. La productividad de valerato de pentilo obtenida usando Pt-C/SA fue de 1096,2 $mmol.g_{Pt}^{-1}.h^{-1}$, valor muy superior a los valores obtenidos sobre catalizadores de Cu y Pt informados hasta el momento, lo que evidencia el potencial de los catalizadores de Pt/SA en la producción de biocombustibles valéricos a partir de la molécula plataforma γ-valerolactona derivada de la biomasa.

Abstract

The production of pentyl valerate from γ-valerolactone and pentanol in liquid phase at 250 °C and 10 bar H_2 pressure was studied using Pt/SiO_2-Al_2O_3 catalysts with Pt loading of 0.3% prepared with two different metal precursors (H_2PtCl_6 and $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$). The sample prepared from H_2PtCl_6 (Pt-C/SA) showed smaller metal particles, a total acid site density slightly higher and a higher proportion of Lewis sites at 150 °C than the sample prepared from $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$ (Pt-N/SA). For Pt-N/SA and Pt-C/SA the conversion of γ-valerolactone was approximately 73%, while the molar yield to pentyl valerate was 40.1 and 42.3%, respectively, after 8 h of reaction. The pentyl valerate productivity obtained over Pt-C/SA was equal to 1096.2 $mmol.g_{Pt}^{-1}.h^{-1}$, a value much higher than those reported employing Cu- and Pt-based catalysts so far. This shows the potential of the Pt/SA catalysts in the valeric biofuel production from the biomass-derived γ-valerolactone platform molecule.

Introducción

Los combustibles para el sector transporte representan una parte significativa de la demanda energética mundial. Por ejemplo, en Estados Unidos, durante 2018, el sector del transporte demandó el 28 % de la energía total, siendo el 92% de esta demanda cubierta con combustibles derivados de fuentes fósiles [1]. Sin embargo, debido a la creciente preocupación por los problemas ambientales y energéticos relacionados con las emisiones de gases de efecto invernadero y el agotamiento de los recursos fósiles convencionales, la comunidad científica está explorando alternativas más sustentables que los combustibles fósiles para un futuro cercano. En este sentido, la biomasa lignocelulósica es la fuente renovable más prometedora debido a su abundancia y precio relativamente bajo [2]. La estrategia actual para la producción de biocombustibles a partir de biomasa comprende: (a) la deconstrucción de la lignocelulosa en moléculas plataforma como el ácido levulínico (AL) y la γ-valerolactona (GVL); (b) la transformación de estos productos químicos plataforma en biocombustibles [3]. Entre los productos que se pueden obtener a partir de GVL, los ésteres valéricos son considerados biocombustibles atractivos debido a su baja polaridad, buena estabilidad a la oxidación y que no son corrosivos. Por lo tanto, estos éteres pueden utilizarse como biocombustibles y aditivos en combustibles como la gasolina o el diésel, dependiendo de su grupo alquilo. En particular, el valerato de pentilo (VP) tiene algunas ventajas sobre los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), ya que presenta mejor volatilidad, propiedades de flujo en frío y beneficios de lubricidad [4]. Además, es posible agregar VP al diésel tradicional hasta un 20 % sin causar un impacto significativo en la eficiencia del motor ni en las emisiones [5].

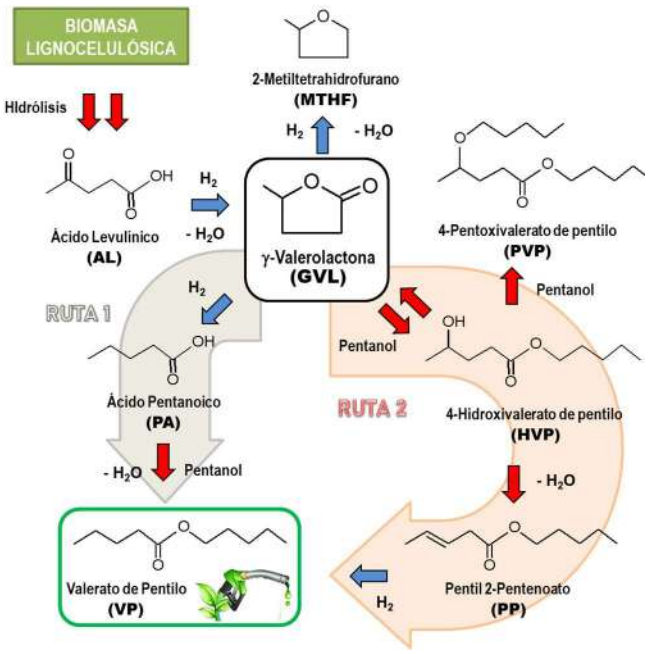


Figura 1. Esquema de reacción para la producción de VP desde GVL, PL e H_2 sobre catalizadores

Existen dos rutas posibles para obtener VP a partir de GVL. La Ruta 1, que se basa en la producción de ácido pentenoico mediante la apertura del anillo de GVL, que luego se hidrogena al ácido pentanoico (PA) y la posterior esterificación de PA con pentanol (PL) (RUTA 1 de la Figura 1) [4][6]. Por otro lado, la Ruta 2 implica la adición nucleofílica de PL para lograr la apertura del anillo de la GVL generando el 4-hidroxivalerato de pentilo (HVP), que puede deshidratarse sobre sitios ácidos a pentil 2-pentenoato (PP), el cual finalmente se hidrogena a VP sobre sitios metálicos. Además, el HVP, en presencia de PL y un catalizador ácido, puede eterificarse a 4-pentoxivalerato de pentilo (PVP) [7]. Esta Ruta 2 ha generado mucho interés en los últimos años, lográndose progresos significativos en términos de productividad de VP. Nuestro grupo ha informado una productividad a VP de 300,1 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$ utilizando un catalizador de $Pt(0,94\%)/SiO_2$-Al_2O_3, la cual es mucho mayor a valores obtenidos por otros autores sobre catalizadores de Cu (entre 87,5 y 91,8 $mmol.g_M^{-1}.h^{-1}$), aunque con un catalizador más costoso [8]. La reducción de la carga metálica cuando el metal es noble, como el caso del Pt, implica una reducción importante en el costo del sistema catalítico. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es investigar la influencia del precursor de Pt con cargas del 0,3% en catalizadores de Pt/SiO_2-Al_2O_3 en la conversión de GVL, PL e H_2 en el biocombustible de tipo diésel valerato de pentilo.

Experimental

Preparación de catalizadores

Los catalizadores de Pt/SiO_2-Al_2O_3 fueron preparados por impregnación a humedad incipiente de un soporte comercial de SiO_2-Al_2O_3 (Aldrich G135, 87,7%pp de SiO_2 previamente calcinada a 500 °C por 2 h en flujo de aire) [9] utilizando soluciones acuosas de H_2PtCl_6 o $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$. Las muestras impregnadas se secaron durante 12 h a 100 °C y se calcinó en aire a 450 °C durante 3 h. La activación del catalizador se realizó ex situ en flujo de H_2 (60 mL/min) por 2 h a 450 °C. La muestra preparada a partir de H_2PtCl_6 (precursor clorado) se denominó Pt-C/SA, mientras que las sintetizada a partir de $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$ (precursor nitrato) se llamó Pt-N/SA, donde SA indica el soporte de SiO_2-Al_2O_3.

Caracterización de los catalizadores

Las muestras preparadas fueron caracterizadas por: espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), adsorción física de N_2 a -196 °C, reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier de piridina preadsorbida (FTIR de piridina) como se describe en un trabajo previo [10].

Ensayos catalíticos

Las experiencias de actividad catalítica se realizaron en un reactor Parr 4565 operado en forma discontinua a 250 °C, con una presión parcial de H_2 de 10 bar y una velocidad de agitación de 650 rpm. El reactor se cargó con 40 mL de PL, 0,5 mL de hexadecano (estándar interno), 0,25 g de catalizador y 1,5 mL de GVL. La evolución de las concentraciones del reactivo y productos durante la reacción se analizaron con un cromatógrafo gaseoso Agilent 6850 GC equipado con una columna capilar HP-1 (50 m × 0.32 mm ID, 1.05 µm film). La conversión de GVL fue calculada como $X_{GVL}=100x(C^0_{GVL}-C_{GVL})/C^0_{GVL}$, donde C^0_{GVL} es la concentración inicial de GVL y C_{GVL} es la concentración a tiempo t. La selectividad (S_i) a un dado producto i se calculó como $S_i(\%)=100xC_i/(C^0_{GVL}-C_{GVL})$, siendo C_i la concentración del producto i. El rendimiento a un producto i (η_i) fue calculado como $\eta i(\%)=100xC_i/C^0_{GVL}$.

Resultados y discusión

Las cargas metálicas y las propiedades fisicoquímicas de las muestras bifuncionales Pt/SA y el soporte de SA se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de los resultados de caracterización de las muestras Pt/SA y soporte SA.

Catalizador	% Pt [(a)]	S_g [(b)] (m^2/g)	V_P [(c)] (cm^3/g)	T_{MAX} [(d)] TPR (°C)	d_M [(e)] (nm)	n_A [(f)] (µmol/g)	L/(L+B) [(g)]
Pt-C/SA	0,30	372	0,55	147	1,3	1075,0	0,87/0,99/1,00
Pt-N/SA	0,33	385	0,58	142	2,0	976,0	0,83/1,00/1,00
SA	-	460	0,74	-	-	1117,0	0,79/0,95/1,00

Determinados por: (a) ICP; (b) Adsorción física de N_2 y el método de BET; (c) Adsorción física de N_2; (d) Temperatura al máximo consumo de H_2 por TPR; (e) Promedio aritmético los tamaños de partículas determinados por TEM $d_M = \sum n_i \cdot d_i / \sum n_i$; (f) densidad total de sitios ácidos a 30 °C por FTIR de piridina; (g) proporción de sitios ácidos de Lewis a totales por FTIR de piridina a 150/300/450 °C.

La superficie específica de Pt-C/SA y Pt-N/SA fue un 19,1 % y un 16,3 % inferior respectivamente que el valor de la SA (460 m²/g), mientras que los volúmenes de poros también mostraron valores entre un 25,7 y un 21,6 % inferiores a los del soporte (0,74 cm³/g).

Todo esto sugiere cierto bloqueo de los poros del soporte de SA por los precursores al cabo del proceso de impregnación a humedad incipiente.

Los perfiles de TPR (no presentados aquí) mostraron el máximo del consumo de hidrógeno a 142 para Pt-N/SA y 147 °C para Pt-C/SA (Tabla 1) relacionado con la reducción de partículas de óxidos de Pt [11].

La densidad total de sitios ácidos y la naturaleza de los sitios ácidos (fracción de sitios ácidos de Lewis respecto de sitios ácidos totales (relación L/(L+B)) presentes en las muestras activadas se evaluó mediante FTIR de piridina adsorbida. La densidad total de sitios (n_A) se determinó adsorbiendo piridina a 30 °C, por medio de la vaporización de 20 µl de la misma y su posterior arrastre hasta la celda de medición, dejando estabilizar por 1 h. Luego se calentó la muestra en flujo de N_2 hasta 450 °C, tomando espectros con una resolución de 4 cm^{-1} con un promedio de 25 barridos. Las bandas de IR alrededor de 1540 cm^{-1} y 1440-1460 cm^{-1} fueron asignadas a piridina quimisorbida sobre sitios de Brønsted (B) y Lewis (L) respectivamente [12]. Los valores de n_A a 30 °C y la proporción relativa de sitios ácidos de Lewis (como relación L/(L+B)) a 150, 300 y 450 °C) para las dos muestras y el soporte SA se presentan en la Tabla 1. La variación de la densidad total de sitios ácidos y de la proporción de L/(L+B) con la temperatura se presenta en la Figura 2.a y 2.b, respectivamente. A partir de los datos de la Tabla 1 y Figura 2a se puede inferir que Pt-N/SA y Pt-C/SA presentaron una densidad de sitios ácidos totales ligeramente inferior que la SA a cualquier temperatura, probablemente debido al bloqueo de los sitios del soporte al incorporar el metal. Por otro lado, respecto a la relación L/(L+B), la Tabla 1 y Figura 2.b muestran que ambos catalizadores bifuncionales contienen principalmente sitios ácidos de Lewis. La relación L/(L+B) para muestras reducidas de Pt-N/SA y Pt-C/SA fue 0,83 y 0,87 respectivamente después de la desgasificación a 150 ºC. Estos valores fueron superiores a lo obtenido sobre SA (0,79). Esta tendencia se repitió al realizar la evacuación a 300 ºC, mientras que a 450 °C todas las muestras mostraron L/(L+B)≅1. Esta modificación del balance Lewis/Brønsted tras la incorporación de Pt al soporte concuerda con los resultados observados por otros autores [13][14]. Además, la relación L/(L+B) aumentó con la temperatura de desgasificación, lo que revela que todas las muestras presentan una fuerte acidez de Lewis.

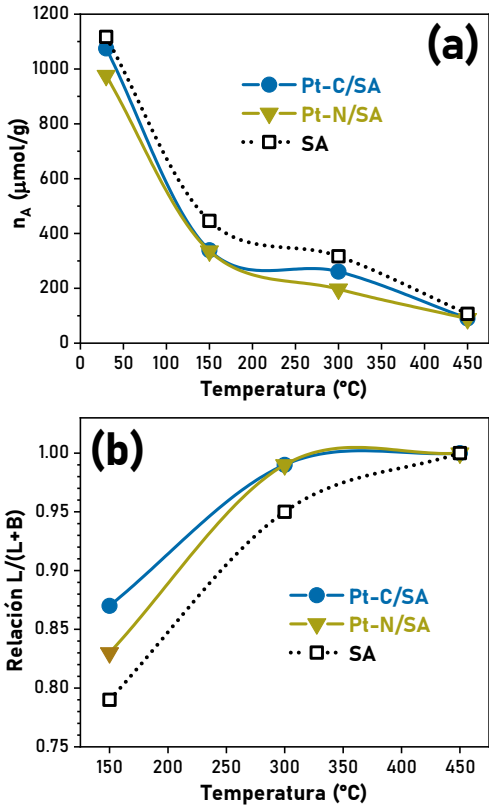


Figura 2.: Resultados de caracterización de la acidez de las muestras por FTIR de piridina adsorbida. (a) Densidad total de sitios ácidos (b) Proporción de sitios ácidos de Lewis.

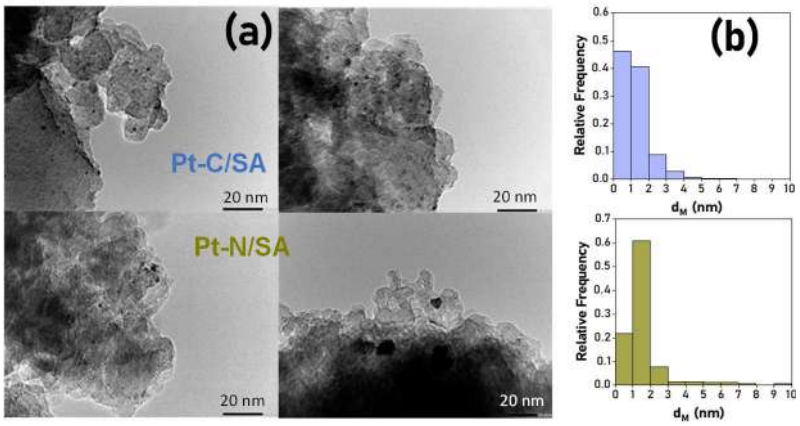


Figura 3. (a) Imágenes TEM de las muestras bifuncionales Pt/SA reducidas. (b) Distribución del tamaño de partículas metálicas de las muestras bifuncionales Pt/SA.

El tamaño de las partículas metálicas de las muestras Pt/SA activadas se determinó mediante TEM. Los resultados de TEM (Figura 3) para los catalizadores bifuncionales mostraron la presencia de nanopartículas metálicas, donde Pt-C/SA presentó un tamaño de partículas menor que Pt-N/SA (Tabla 1).

Los resultados de actividad catalítica obtenidos sobre las muestras bifuncionales de Pt/SA se muestran en la Figura 4 y se resumen en la Tabla 2. Cuando se ensayó la SA, se logró una conversión de GVL del 57% y un rendimiento a PP (precursor del PV) del 34,9 % [15]. Obviamente, sobre SA no se observó producción de PV debido a la falta de una función metálica para hidrogenar PP en PV en presencia de H_2. Para ambos catalizadores bifuncionales, después de 8 h de reacción, la conversión de GVL fue aproximadamente del 73% mientras que las velocidades de conversión iniciales de GVL fueron 1,06x10^{-1} mol·g_C^{-1}·h^{-1} (Pt-C/SA) y 1,11x10^{-1} mol·g_C^{-1}·h^{-1} (Pt-N/SA), valores superiores a lo obtenido sobre SA (1,72x10^{-2} mol·g_C^{-1}·h^{-1}) que tiene mayor densidad de sitios ácidos y menor relación L/(L+B) que los catalizadores bifuncionales. Con respecto a los rendimientos, la Tabla 2 muestra que con Pt-N/SA el rendimiento molar a VP y PVP fue de 40,1 y 11,6%, respectivamente. Por su parte, con Pt-C/SA se obtuvo un rendimiento molar a VP y PVP fue de 42,3 y 11,1%, respectivamente. En efecto, el catalizador preparado a partir del precursor clorado produjo aproximadamente 5% más VP que el del precursor de nitrato. Esto se vio reflejado también en la productividad a VP, con valores de 1096,2 mmol.g_M^{-1}.h^{-1} y 995,7 mmol.g_M^{-1}.h^{-1} para Pt-C/SA y Pt-N/SA respectivamente.

Tabla 2. Resumen de los resultados de la actividad catalítica sobre los catalizadores de Pt/SA en la conversión de GVL con PL e H_2 [t= 8 h, T= 250 °C, p= 10 bar (H_2), W_C= 0,25 g, V_{BuOH}= 40 mL, C^0_{GVL}= 0,37 M, agitación= 650 rpm].

Catalizador	r^0_{GVL} [a] (mol.g_C^{-1}.h^{-1})	X_{GVL}[b] (%)	η_{HVP}[c] (%)	η_{PP}[d] (%)	η_{VP}[e] (%)	η_{PVP}[f] (%)	P_{VP} [g] (mmol VP/h.g_{Pt})
SA	1,72x10^{-2}	57,0	1,9	34,9	0,0	13,0	-
Pt(0.30%)-C/SA	1,06x10^{-1}	73,8	0,8	2,6	42,3	11,1	1096,2
Pt(0.33%)-N/SA	1,11x10^{-1}	73,3	1,3	5,3	40,1	11,6	995,7

(a) Velocidad inicial de conversión de GVL; (b) Conversión de GVL; (c) rendimiento molar a HVP; (d) rendimiento molar a PP; (e) rendimiento molar a VP; (f) rendimiento molar a PVP; (g) productividad a VP por hora y gramo de metal.

En síntesis, Pt-C/SA con un menor tamaño de partículas metálicas, una densidad total de sitios ácidos ligeramente mayor y una mayor proporción de sitios Lewis produjo una mayor productividad a VP. Es importante resaltar que las productividades a VP obtenidas con ambas muestras son las más altas informadas hasta el momento, siendo más de diez veces mayor que la informada con catalizadores de cobre [16] [17], casi el triple que la informada con un catalizador de Pt(0,94%)/SA (300 mmol.g_M^{-1}.h^{-1}) [8] y casi el doble del mayor valor informado obtenido con un catalizador de Pd (660 mmol.g_M^{-1}.h^{-1}) con 1% de carga [18].

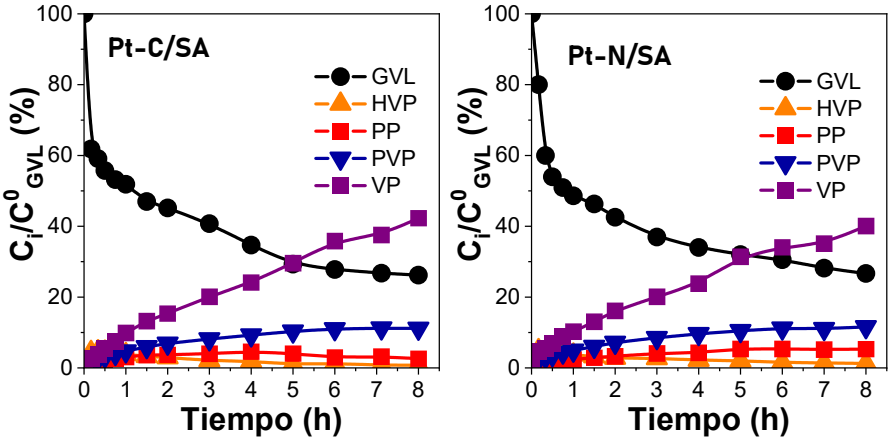


Figura 4. Resultados de la actividad catalítica durante la conversión de GVL a VP en presencia de PL e H_2 [T=250 °C, p=10 bar (H_2), M_C=0,25 g, V_{PL}=40 mL, agitación=650 rpm].

Conclusiones

Catalizadores bifuncionales basados en Pt y soportados en SiO_2-Al_2O_3 con 0,3% de carga metálica exhiben un gran potencial para producir el biocombustible valerato de pentilo a partir γ-valerolactona, pentanol e hidrógeno a 250 °C y 10 bar de H_2. El balance Lewis/Brønsted y la densidad total de sitios ácidos en el catalizador bifuncional resultan ser propiedades relevantes para el desempeño catalítico en cuanto a la productividad de VP. Para los catalizadores de Pt/SA, ya sea preparados desde H_2PtCl_6 ó $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$ la conversión de γ-valerolactona fue de aproximadamente del 73 % luego de 8 h de reacción. Esto demostró que la influencia del precursor de Pt no resulta dramática, pero que sí resulta factible disminuir la carga metálica por debajo del 1% para mejorar la productividad al biocombustible. El catalizador de Pt/SA preparado desde H_2PtCl_6 con menor tamaño de partículas metálicas, una densidad total de sitios ácidos ligeramente mayor y mayor relación L/(L+B) exhibió la mayor productividad a valerato de pentilo informada hasta este momento.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET (Proyecto TE_2023_1_1012615) y la Universidad Nacional del Litoral (Proyecto CAID-2020-50620190100066LI) por el apoyo financiero.

Referencias

[1] B.A. Babb, M.K. Pruett, Fam Court Rev 57 (2019) 155–157.
[2] T.N. Pham, D. Shi, D.E. Resasco, Appl Catal B 145 (2014) 10–23.
[3] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu, Appl Catal B 179 (2015) 292–304.
[4] J.P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, Angewandte Chemie - International Edition 49 (2010) 4479–4483.
[5] F. Contino, P. Dagaut, G. Dayma, F. Halter, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle, J. Energy Eng 140 (2014) 1–7.
[6] K. Yan, T. Lafleur, X. Wu, J. Chai, G. Wu, X. Xie, Chemical Communications 51 (2015) 6984–6987.
[7] C.E. Chan-Thaw, M. Marelli, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, RSC Adv 3 (2013) 1302–1306.
[8] K.G. Martínez Figueredo, E.M. Virgilio, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Chempluschem 86 (2021) 1342–1346.
[9] K.G. Martínez Figueredo, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Energy Conversion and Management: X 13 (2022) 100162.
[10] K.G. Martínez Figueredo, E.M. Virgilio, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Chempluschem 86 (2021) 1342–1346.
[11] S.M. Rosas, V.M. Benitez, C.L. Pieck, S.A. D'Ippolito, Energy Fuels 39 (2025) 1362–1374.
[12] M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, Appl Catal A Gen 433–434 (2012) 135–145.
[13] Y. Wang, Z. Tao, B. Wu, J. Xu, C. Huo, K. Li, H. Chen, Y. Yang, Y. Li, J Catal 322 (2015) 1–13.
[14] M. Fedyna, A. Żak, K. Jaroszewska, J. Mokrzycki, J. Trawczyński, Microporous and Mesoporous Materials 305 (2020).
[15] F.A. Martínez, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Sustain Energy Fuels (2024).
[16] W. Li, Y. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li, ACS Sustain Chem Eng 5 (2017) 2282–2291.
[17] N. Scotti, M. Dangate, A. Gervasini, C. Evangelisti, N. Ravasio, F. Zaccheria, ACS Catal 4 (2014) 2818–2826.
[18] K.G. Martínez Figueredo, E.M. Virgilio, D.J. Segobia, N.M. Bertero, React Chem Eng 7 (2022) 1997–2008.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Empleo de un catalizador de Co en la transformación de furfural derivado de biomasa a compuestos combustibles en fase líquida

Juan Manuel Gimenez[1*], Nicolás Bertero[1], Cristian Ferretti[2], Claudia Neyertz[1], María Soledad Zanuttini[1].

[1]Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Colectora Ruta Nac. Nº 168 Km. 0 – Paraje El Pozo, 3000, Santa Fe, Argentina. [2]Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, FIQ-CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. jmgimenez@fiq.unl.edu.ar.

Palabras Claves: biofuel, furfural, cobalto, biomasa.

Resumen

En este trabajo se estudió la producción de 2-metilfurano (2MF) mediante hidrodesoxigenación (HDO) de furfural (FUR) en fase líquida, utilizando un catalizador de cobalto soportado en sílice mesoporosa, 7,7 %-Co/SiO_2. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor batch, operado a 170-190 ºC y 2,75-3,75 MPa de H_2 durante 2-5 horas y distintas relaciones FUR/catalizador (g/g) empleando butil acetato como solvente. Se determinó la obtención de 2MF, así como la formación de subproductos y la deposición de depósitos carbonosos, evaluada mediante oxidación a temperatura programada (TPO, %C). Este catalizador mostró alta actividad, alcanzando elevadas conversiones de FUR y buena selectividad hacia 2MF (95%), con mínima formación de coque (180 °C - 5 h - FUR/catalizador 9,5 g/g - 3,75 MPa). Además, se utilizó baja cantidad de solvente. No se detectó lixiviación del metal activo. Los resultados obtenidos destacan la relevancia del catalizador de cobalto soportado sobre sílice como un material altamente activo, eficiente y de bajo costo, incluso bajo condiciones de operación suaves. Estas propiedades le confieren ventajas técnicas y ambientales significativas, lo que lo convierte en una alternativa prometedora para la valorización sostenible de biomasa y la producción de biocombustibles líquidos.

Abstract

In this work, the production of 2-methylfuran (2MF) by hydrodeoxygenation (HDO) of furfural (FUR) in liquid phase was studied employing a cobalt catalyst supported on mesoporous silica, 7,7 %-Co/SiO_2. Catalytic tests were performed in a batch reactor, initially operating at 170-190 ºC and 2,75-3,75 MPa H_2 for 2-5 hours and different FUR/catalyst ratios (g/g) using butyl acetate as solvent. Performance towards 2MF was assessed, as well as the formation of by-products and the deposition of carbonaceous deposits, evaluated by programmed temperature oxidation (TPO, %C). This catalyst showed high activity, achieving high FUR conversions and good selectivity towards 2MF (95%), with minimal coke formation (180 °C - 5 h - FUR/catalyst 9,48 g/g - 3,75 MPa). Moreover, a low amount of solvent was used. No leaching of the active metal was detected. The results highlight the relevance of the cobalt catalyst supported on silica as a highly active, efficient, and cost-effective material, even under mild operating conditions. This combination of properties provides significant technical and environmental advantages, making it a promising alternative for the sustainable valorization of biomass and the production of liquid biofuels.

Introducción

Los biocombustibles representan una alternativa energética estratégica por su capacidad de reducir emisiones de CO_2 y por poder producirse localmente, lo que fortalece la autonomía energética [1]. La biomasa lignocelulósica se destaca como fuente renovable por su abundancia y bajo costo. A partir de la misma, es posible obtener furfural (FUR), una molécula plataforma que es obtenida por hidrólisis de azúcares C5 o de biooil generado por pirólisis [2, 3]. El FUR puede transformarse en 2-metilfurano (2MF), un compuesto de alto octanaje, mediante hidrodesoxigenación (HDO) en condiciones suaves de operación, siendo la fase líquida la opción preferida por su compatibilidad con su producción previa [3-6]. La obtención de 2MF suele implicar la formación de alcohol furfurílico (F-AL) en un paso intermedio y su rendimiento depende fuertemente del catalizador y las condiciones operativas [4, 7, 8]. Históricamente, se utilizó cromita de cobre para este tipo de reacciones, pero debido a restricciones ambientales se han desarrollado alternativas basadas en metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh) y metales de transición (Cu, Ni, Fe, Co), tanto en formulaciones mono como bimetálicas. Los metales nobles favorecen la hidrogenación de enlaces C=C, mientras que los de transición tienden a reducir enlaces C=O [3, 7- 9].

Por ejemplo, Wang et al., lograron un 76 % de rendimiento a 2MF con un catalizador Pt-Co sobre carbono, donde el Co suprime la sobrehidrogenación [8]. Mientras que catalizadores bimetálicos como Ni-Cu, Fe-Ni, Fe-Cu y Cu-Co han demostrado ser altamente selectivos, alcanzando hasta un 88 % [8]. Más recientemente, formulaciones basadas en Cu-Co y Co-Mo sobre alúmina han logrado rendimientos entre el 80 y 90 % hacia 2MF por HDO en fase líquida [6,10]. Por otro lado, se reportó el uso exitoso de Co/SBA-15 para la hidrogenación selectiva hacia el intermediario F-AL, con conversión >95 % y selectividad del 96 % en fase líquida (150 °C, 2 MPa) [10].

Además del catalizador, la temperatura y la presión de hidrógeno son determinantes. Se ha observado que temperaturas moderadas (~200 °C) y presiones de hidrógeno exógeno cercanas a 3 MPa favorecen la producción de 2MF, mientras que, a temperaturas demasiado altas se producen reacciones indeseadas como la apertura de anillos y la descarbonilación [4, 7- 9, 11-15]. Asimismo, las altas presiones aumentan el cubrimiento superficial del catalizador con H_2, modificando la adsorción del FUR y precursores de coque, reduciendo productos no deseados y mejorando la estabilidad del catalizador, sin embargo, presiones excesivamente altas o bajas pueden desviar la selectividad hacia otros productos [8].

En este contexto, y en línea con estudios previos del grupo en similares condiciones de reacción, en este trabajo se propuso estudiar un sistema basado en cobalto soportado en sílice mesoporosa (Co/SiO_2) para la conversión de FUR a 2MF por HDO en fase líquida. El cobalto, además de ser eficaz para la hidrogenación de grupos carbonilo, es un metal de transición abundante, económico y con menor toxicidad e impacto ambiental que los catalizadores tradicionales. Por su parte, la sílice es un soporte térmicamente estable, barato, químicamente inerte y fácilmente modificable. Estas propiedades convierten a este sistema en una opción eficiente y sustentable para la obtención de biocombustibles a partir de FUR [9, 16, 17]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para la reacción de HDO de 2MF a partir de FUR en fase líquida y condiciones moderadas con un catalizador de 7,7% de Co sobre SiO_2.

Experimental

Preparación y caracterización del catalizador

El catalizador de Co/SiO_2 fue preparado utilizando el método de impregnación a humedad incipiente de SiO_2 mesoporosa comercial (Sigma-Aldrich Grade 62). La impregnación se realizó a temperatura ambiente con una solución acuosa de $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (Aldrich 98%), calculada para obtener una carga teórica de 8% de Co [18]. La muestra impregnada fue secada en estufa por 12 h a 100 °C y luego calcinada en flujo de aire por 3 h a 400 °C.

Se llevaron a cabo diversas caracterizaciones para evaluar las propiedades del catalizador. La carga metálica del material se determinó mediante espectrometría de plasma acoplado

inductivamente (ICP). Las propiedades texturales se analizaron a partir de la isoterma de adsorción de N_2. La reducibilidad de las especies de cobalto se estudió mediante reducción a temperatura programada (TPR).

La identificación de las fases cristalinas presentes se realizó mediante difracción de rayos X (DRX, Cu Kα (λ = 1.540 Å)) y en conjunto con TEM se estudió la morfología y partículas presentes. La acidez del catalizador se evaluó mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH_3). Finalmente, el contenido de coque en los catalizadores usados se caracterizó mediante oxidación a temperatura programada (TPO).

Por último, se evaluó el posible lixiviado del catalizador evaluando la presencia de Co en los productos de reacción por medio de ICP.

Ensayos catalíticos

Una vez activado el catalizador en flujo de H_2 a 400 °C durante 2 h, se evaluó su actividad catalítica en un reactor discontinuo de alta presión de acero inoxidable (100 ml), con control de agitación y temperatura. Se empleó una relación FUR/catalizador de 4,7 g/g, bajo atmósfera de H_2 (2,75 - 3,75 MPa) a 170-190 °C durante 2-6 horas. Las reacciones se llevaron a cabo en fase líquida, utilizando furfural comercial (Merck) y butil-acetato como solvente (0,74 mol FUR/L), con un volumen final de 20 ml (1,23 ml FUR+18,77 ml solvente). Se realizaron distintos ensayos con el objetivo de evaluar el efecto de las variables principales y así determinar las condiciones óptimas de reacción.

El análisis de los productos de reacción se efectuó por cromatografía de gases (GC) utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, equipado con una columna MEGA-1 y un detector de ionización de llama (FID). La temperatura del inyector y del detector se fijó en 250 °C. El programa de temperatura de la columna consistió en 12 min a 40 °C, seguido de un incremento hasta 90 °C a 3,5 °C/min, y luego hasta 250 °C a 10 °C/min, utilizando nitrógeno como gas *carrier*.

Los datos obtenidos fueron corregidos mediante factores de respuesta internos y utilizados para calcular la conversión, selectividad y rendimiento de la reacción, según el procedimiento descripto por Zanuttini et al. [19]. La identificación de los principales productos se realizó previamente mediante GC-MS, empleando una columna HP-5 con un programa de temperatura que comenzó a 40 °C durante 5 minutos y luego aumentó hasta 300 °C a 10 °C/min.

Resultados y discusión

Caracterización del catalizador

La carga final de cobalto en el catalizador, determinada por ICP, fue de 7,7%, valor cercano al teórico (8%), por lo tanto se denominó al catalizador como Co(7,7)/SiO_2. Esta incorporación produjo una ligera disminución en el volumen poroso, aunque se conservaron adecuadamente las propiedades texturales del soporte. La muestra calcinada presentó una superficie específica (S_g) de 233 m^2/g y un volumen total de poros (V_p) de 0,42 cm^3/g. Mientras que la sílice comercial utilizada como soporte exhibió valores de S_g = 245 m^2/g y V_p = 0,49 cm^3/g. El perfil TPR (Figura 1) evidenció dos procesos de reducción sucesivos. El primero, a menor temperatura (~305 °C), corresponde a la transformación de Co_3O_4 a CoO, mientras que el segundo, observado a una temperatura más elevada (~355 °C), se asocia con la posterior reducción de CoO a cobalto metálico. Estos resultados llevaron a la elección de las condiciones de activación mencionadas, para garantizar la reducción completa del óxido sin inducir sinterización del metal.

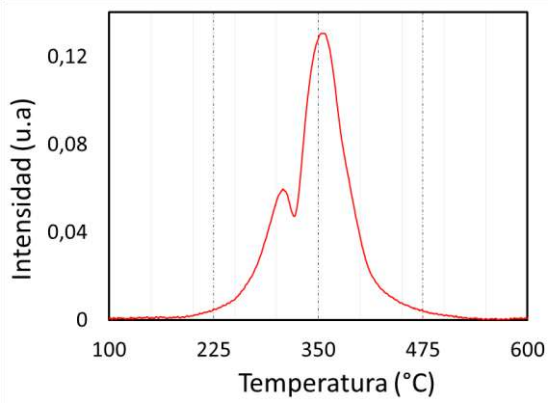


Figura 1. Perfil TPR para Co(7,7)/SiO_2.

El análisis DRX de la muestra calcinada evidenció la presencia de la fase Co_3O_4 (óxido cobaltoso cobáltico), de acuerdo con la referencia ASTM 9-418. Utilizando la ecuación de Scherrer, se estimó un tamaño promedio de cristalita de 13 nm para esta fase. Tras la activación del catalizador, el DRX mostró la aparición de señales correspondientes al cobalto metálico (JCPDS 15–0806), con una atenuación casi total de las señales asociadas al óxido (Figura 2A). En este estado, el tamaño promedio de cristalita se redujo a 8 nm. Por su parte, TEM permitió además observar partículas menores a 2 nm (Figura 2B). El análisis combinado de DRX y TEM permitió una caracterización estructural detallada del material, confirmando la reducción del tamaño de cristalita tras la activación, variedad de tamaño y estructuras y su distribución homogénea sobre la superficie del soporte.

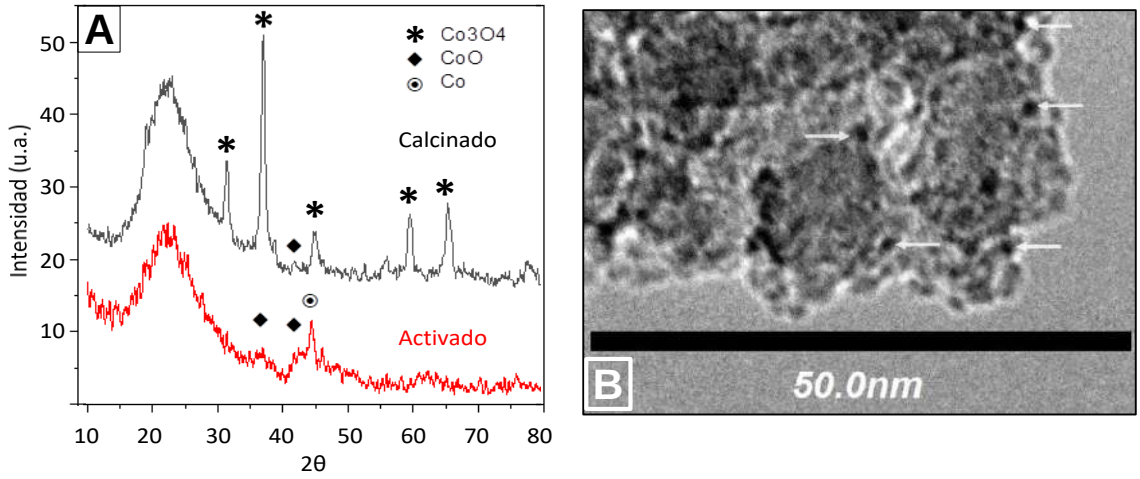
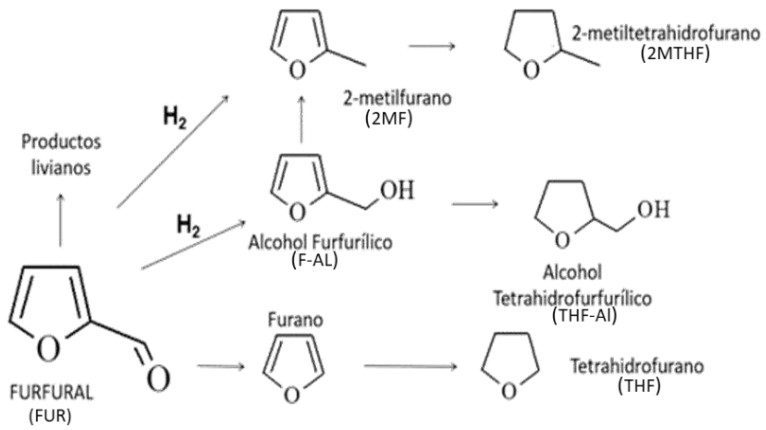


Figura 2. A) DRX, $Co(7,7)/SiO_2$ calcinado y activado. B) TEM, $Co(7,7)/SiO_2$ activado

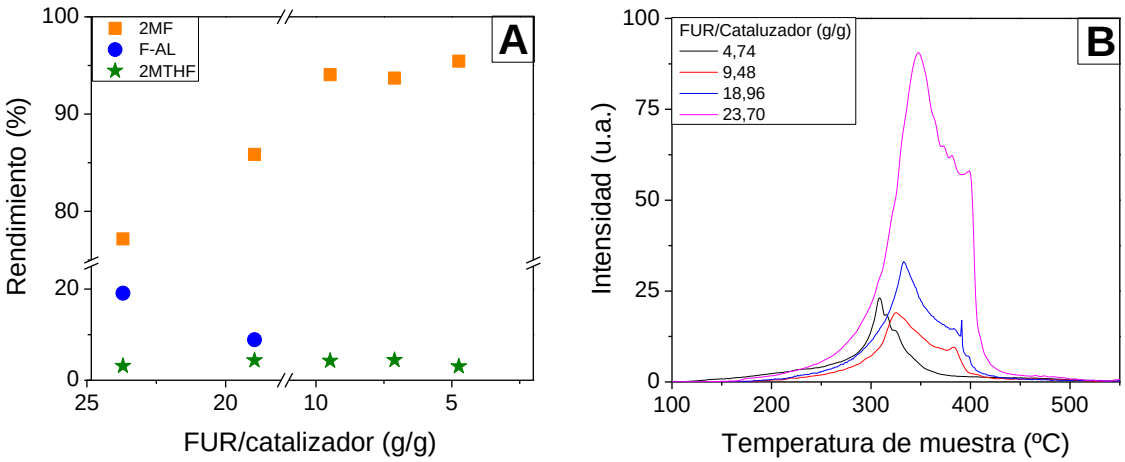
Por último, el estudio de acidez mediante TPD-NH_3, evidenció la ausencia de sitios ácidos, lo cual sugiere que la actividad catalítica está asociada exclusivamente al metal presente en el sistema.

Ensayos catalíticos y estabilidad

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las distintas condiciones evaluadas. Comenzando con el análisis del efecto de la temperatura sobre el desempeño catalítico respecto de las condiciones iniciales, y se observó que por encima de 180 °C el rendimiento hacia 2MF disminuyó significativamente, debido principalmente a la hidrogenación del anillo furánico que conduce a la formación de 2-metiltetrahidrofurano (2MTHF, Esquema 1). En cambio, a temperaturas inferiores a este valor, se favoreció la formación de furano, provocando una leve caída en el rendimiento de 2MF. Respecto al efecto de la carga de FUR (Figuras 3A y 3B), se alcanzó una conversión total incluso a la mayor carga estudiada. En consecuencia, el desempeño estuvo determinado por la selectividad y la estabilidad del catalizador. A medida que aumenta la concentración inicial de FUR, se evidenció una disminución en el rendimiento al 2MF. Esta tendencia decreciente es más marcada a partir de 18,96FUR/catalizador, donde la presencia de F-AL se volvió más significativa. Al mismo tiempo, la selectividad hacia 2MTHF disminuyó, lo que sugiere que la hidrogenación ocurre primero sobre el grupo carbonilo, generando F-AL, y



Esquema 1. Rutas de conversión de FUR por HDO.



Figuras 3. A) Rendimiento vs carga. B) Perfiles de TPO vs carga. 5h-180ºC-3,75 MPa.

luego sobre el anillo del 2MF. No se detectó formación de alcohol tetrahidrofurfurílico, lo que indica una alta selectividad del catalizador hacia la ruta de 2MF (Esquema 1). Por su parte, los perfiles de TPO mostraron que a mayor carga de FUR se favorece la formación de depósitos carbonosos (12,22 %C para 18,96 FUR/catalizador y 37,12 %C para 23,70 FUR/catalizador), en línea con lo reportado por Zanuttini et al. [3], sobre precursores de coque. Adicionalmente, los análisis por ICP no detectaron lixiviación de cobalto, lo que sugiere una buena estabilidad de la carga metálica en el catalizador. Estos resultados, indican que la desactivación está más asociada al cubrimiento superficial del metal activo por especies carbonosas que a la pérdida del mismo.

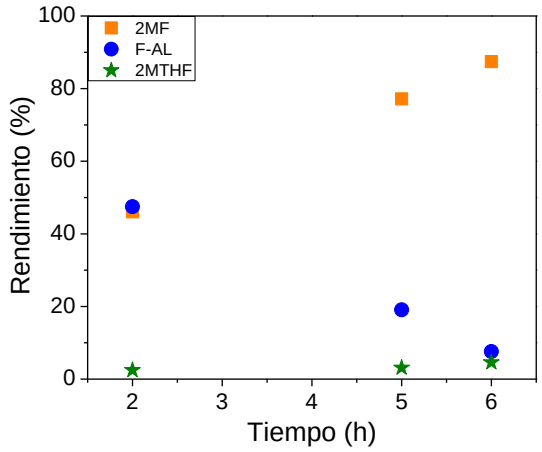


Figura 4. Rendimiento vs tiempo. 180 ºC-3,75 MPa- 23,70 FUR/Catalizador (g/g)

Tabla 1. Rendimiento (%) vs Presión (MPa).

Presión	% 2MF	% F-AL	% 2MTHF
2,75	75	18	6
3,75	86	9	4

180 ºC - 5 h - 18,96 FUR/catalizador (g/g)

Finalmente, tanto el aumento del tiempo de reacción como la presión de hidrógeno favorecieron la selectividad hacia 2MF (Figura 4 y Tabla 1). A mayor tiempo y altas cargas de FUR, disminuyó la concentración de F-AL y aumentó levemente la formación de 2MTHF, lo que respalda una transformación consecutiva del 2MF. En contraste, al reducir la presión de hidrógeno, se observó una menor selectividad a 2MF y un incremento relativo de 2MTHF, posiblemente asociado a un cubrimiento de H_2 diferente sobre el catalizador [8]. No obstante, la conversión se mantuvo elevada, alcanzando un 99%.

En conjunto, los ensayos realizados muestran que el catalizador Co(7,7)/SiO_2 alcanzó un rendimiento del 95 % hacia 2-metilfurano, con conversión total de furfural y baja formación de depósitos carbonosos (7,64 %C). Estos resultados se lograron a 180 °C, 3,75 MPa de H_2, durante 5 horas de reacción y empleando una relación FUR/catalizador de 9,48 (Figuras 3A y 3B).

Conclusiones

El catalizador de cobalto soportado en sílice mesoporosa, Co(7,7)/SiO_2, presentó alta actividad, elevada selectividad y buena estabilidad en la conversión de furfural a 2-metilfurano en fase líquida. La influencia significativa de la temperatura y la presión de hidrógeno sobre la selectividad en la ruta de reacción confirma la importancia de optimizar las condiciones. Estos

resultados demuestran que los sistemas basados en metales de transición como el cobalto son una opción prometedora para procesos de valorización de biomasa, contribuyendo al desarrollo de rutas sostenibles para la producción de biocombustibles líquidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a FIQ-UNL, CONICET y FONCyT por el respaldo financiero brindado.

Referencias

[1] J.P. Lange, E. Van Der Heide, J. van Buijtenen, R. Price; ChemSusChem 5 (2012) 150–166.
[2] M. Ershov, E. Grigor'eva, A. Guseva, N.Y. Vinogradova, D. Potanin, V. Dorokhov, P. Nikul'shin, K. Ovchinnikov; Russ. J. Appl. Chem. 90 (2017) 1402–1411.
[3] M.S. Zanuttini, M. Gross, G. Marchetti, C. Querini; Appl. Catal. A: Gen. 587 (2019) 117217.
[4] N.S. Date, A.M. Hengne, K.-W. Huang, R.C. Chikate, C.V. Rode; Green Chem. 20 (2018) 2027–2037.
[5] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M.L. Granados; Energy Environ. Sci. 9 (2016) 1144–1189.
[6] S. Srivastava, G.C. Jadeja, J. Parikh; RSC Adv. 6 (2016) 1649–1658.
[7] X. Gong, N. Li, Y. Li, R. Hu; Mol. Catal. 531 (2022) 112651.
[8] C. Wang, J. Luo, V. Liao, J.D. Lee, T.M. Onn, C.B. Murray, R.J. Gorte; Catal. Today 302 (2018) 73–79.
[9] S.K. Jaatinen, R.S. Karinen, J.S. Lehtonen; ChemistrySelect 2 (2017) 51–60.
[10] Z. Moravvej, F. Farshchi Tabrizi, M.R. Rahimpour, A.B. Vakylabad; Fuel 332 (2023) 126193.
[11] K. Xiong, W. Wan, J.G. Chen; Surf. Sci. 652 (2016) 91–97.
[12] K. Xiong, J.G. Chen; Catal. Today 339 (2020) 289–295.
[13] F. Toledo, I. Ghampson, C. Sepúlveda, R. García, J. Fierro, A. Videla, R. Serpell, N. Escalona; Fuel 242 (2019) 532–544.
[14] S. Castelazzi; en Tesis de Maestría, Politecnico Milano 1863, Milán, Italia (2015).
[15] I. Mudi, A. Hart, A. Ingram, J. Wood; Catalysts 14 (2024) 54.
[16] Y. Zhao, C. Wang, N.P. Mankad; Eur. J. Org. Chem. 2024 (2024) e202400979.
[17] R. Katal, N. Raut, M.A. Dar; Mater. Adv. 3 (2022) 8727–8753.
[18] N.M. Bertero, C.R. Apesteguía, A.J. Marchi; Chem. Eng. Sci. 254 (2022) 117629.
[19] M.S. Zanuttini, L.G. Tonutti, C.A. Neyertz, C. Ferretti, B.S. Sánchez, B.O. Dalla Costa, C.A. Querini; Appl. Catal. A 665 (2023) 119383.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Producción de compuestos de alto peso molecular como precursores para jetfuel

Juan Manuel Gimenez[1*], Lucas Tonutti[1], Cristian Ferretti[2], Carlos Querini[1], María Soledad Zanuttini[1]

[1]Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ-CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Colectora Ruta Nac. Nº 168 Km. 0 – Paraje El Pozo, 3000, Santa Fe, Argentina. [2]Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, FIQ-CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. jmgimenez@fiq.unl.edu.ar.

Palabras clave: acoplamiento C–C, SBA-15, furfural, 2-metilfurano, biomasa.

Resumen

La producción de combustibles sostenibles para la aviación (SAF, por sus siglas en inglés) a partir de biomasa lignocelulósica representa una alternativa viable a los combustibles fósiles. En este estudio se evaluaron catalizadores mesoporosos basados en SBA-15, funcionalizados con grupos ácidos y diversos grupos hidrofóbicos, con el fin de promover la reacción de hidroalquilación/alquilación (HAA) entre furfural (FUR) y 2-metilfurano (MF), derivados de biomasa. El objetivo principal fue obtener compuestos de alto peso molecular (C10-C15), adecuados como precursores para jetfuel, y al mismo tiempo enfrentar las dificultades asociadas a la presencia de agua en el medio de reacción. Los catalizadores modificados con grupos octilo mostraron un comportamiento anfifílico particularmente favorable. En especial, el material S(7.5)Oc(7.5) evidenció el mejor desempeño. A partir de estos resultados, se aplicó un diseño experimental para optimizar las condiciones de reacción utilizando dicho catalizador. En las condiciones óptimas —70 °C, 2 h, relación estequiométrica MF/FUR, y 2,34 mmol de sitios activos por mol de FUR— se logró conversión completa y selectividad del 97 % hacia productos C15. Estos hallazgos destacan el rol de la anfifilicidad en el diseño de catalizadores sólidos para su aplicación en medios de reacción complejos.

Abstract

The production of sustainable aviation fuels (SAF) from lignocellulosic biomass represents a viable alternative to fossil fuels. In this study, mesoporous SBA-15-based catalysts functionalized with acidic groups and various hydrophobic groups were evaluated to promote the hydroalkylation/alkylation (HAA) reaction between furfural (FUR) and 2-methylfuran (MF), both biomass-derived compounds. The primary objective was to obtain high molecular weight compounds (C10-C15) suitable as precursors for jet fuel, while addressing the challenges posed by the presence of water in the reaction medium. Catalysts modified with octyl groups exhibited particularly favourable amphiphilic behaviour. Notably, the S(7.5)Oc(7.5) material demonstrated the best performance. Based on these findings, an experimental design was applied to identify the optimal reaction conditions using this catalyst. The optimal conditions—70 °C, 2 h, stoichiometric MF/FUR ratio, and 2,34 mmol of active sites per mol of FUR—led to complete conversion and 97% selectivity toward C15 products. These results underscore the crucial role of amphiphilic properties in the design of solid catalysts for applications in complex reactive media.

Introducción

La transición energética hacia fuentes renovables plantea un desafío significativo para sectores de alto consumo energético como la aviación, donde las alternativas tecnológicas a los combustibles fósiles son aún limitadas. En este contexto, la producción de combustibles sostenibles para aviación (SAF, por sus siglas en inglés) a partir de biomasa lignocelulósica representa una opción estratégica, ya que se trata de un recurso abundante, renovable y con un impacto mínimo sobre las cadenas alimentarias y el medio ambiente [1, 2].

El desarrollo de sistemas catalíticos robustos, junto con estrategias de upgrading avanzadas como el hidroprocesado catalítico, abre la posibilidad de producir SAF a gran escala, contribuyendo a la disminución de emisiones de CO_2 en el sector aeronáutico y al cumplimiento de los objetivos globales de sostenibilidad. No obstante, la conversión eficiente de biomasa lignocelulósica en hidrocarburos líquidos tipo jet fuel enfrenta numerosas barreras tecnológicas, entre ellas la necesidad de transformar compuestos oxigenados livianos, como el furfural (FUR) y el 2-metilfurano (MF), en productos de mayor peso molecular que cumplan con los requisitos de la industria aeronáutica. Una de las rutas más viablres para alcanzar este objetivo es la reacción de hidroalquilación/alquilación (HAA), la cual involucra la formación de enlaces C–C entre moléculas oxigenadas, generando compuestos intermedios de 10 a 15 átomos de carbono (Esquema 1) [1, 2, 3]. Estos intermediarios pueden ser posteriormente sometidos a procesos de hidrogenación e hidrodesoxigenación para obtener alcanos compatibles con combustibles para aviación. La eficacia de esta transformación depende en gran medida del desarrollo de catalizadores sólidos que faciliten el acoplamiento C–C en fase líquida, con alta eficiencia y selectividad, minimizando a su vez la formación de subproductos no deseados [2].

En este marco, los materiales mesoporosos tipo SBA-15 funcionalizados con grupos ácidos propilsulfónicos han demostrado un desempeño notable en la reacción HAA, gracias a su elevada área superficial, porosidad ordenada y capacidad para albergar sitios ácidos activos. Sin embargo, su eficacia puede verse limitada por la polaridad del medio de reacción y, especialmente, por la presencia de agua, subproducto inherente de las reacciones de acoplamiento. La acumulación de agua puede desactivar los sitios ácidos y alterar la eficiencia del catalizador [1, 2, 4]. Para superar estas limitaciones, se plantea la incorporación de grupos hidrofóbicos, como cadenas alquílicas de distinta longitud, en la estructura del material. Esta modificación busca ajustar las propiedades interfaciales del catalizador, promoviendo su estabilidad en medios acuosos y facilitando su interacción selectiva con los reactivos. La hipótesis de trabajo sostiene que un equilibrio óptimo entre acidez e hidrofobicidad permite diseñar materiales con carácter anfifílico, capaces de posicionarse eficazmente en la interfase entre fases polares y no polares, mejorando así la selectividad, la conversión y la durabilidad del sistema catalítico [2, 5].

Por lo tanto, en este estudio se compararon diferentes catalizadores basados en SBA-15, funcionalizados con diversas combinaciones de grupos ácidos e hidrofóbicos [5], con el objetivo de analizar cómo sus propiedades fisicoquímicas influyen en el desempeño en la reacción HAA para la obtención de un compuesto C15 precursor de jet fuel (Esquema 1). A partir de estos estudios, se identificó el material con el mejor desempeño catalítico, sobre el cual se llevó a cabo posteriormente una optimización detallada de las condiciones de reacción mediante un diseño experimental riguroso. Esta estrategia permitió determinar las condiciones de operación más favorables y garantizar la validez estadística de los resultados, superando una limitación habitual en estudios catalíticos [6]. Los resultados obtenidos refuerzan el potencial de estos catalizadores para enfrentar los desafíos energéticos y ambientales del sector.

Experimental

Síntesis y caracterización de materiales

Los catalizadores fueron sintetizados mediante un método de co-condensación asistida por microondas, utilizando como soporte sílice mesoporosa del tipo SBA-15. La funcionalización

se llevó a cabo incorporando diferentes proporciones de grupos propilsulfónicos y grupos hidrofóbicos de cadena corta (metilo) o larga (octilo) durante la etapa de maduración del material según lo reportado por Tonutti et al. [5]. Se obtuvieron cinco formulaciones principales: S(10) (sólo grupos ácidos), S(10)Me(5), S(10)Oc(5), S(7,5)Oc(7,5) y S(10)Oc(7,5), donde los números indican las cargas relativas de grupos funcionales añadidos.

La caracterización de los sólidos incluyó la determinación del contenido de azufre y silicio mediante fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDX), y la cuantificación de los sitios ácidos mediante titulaciones potenciométricas en acetonitrilo usando butilamina como titulante. Las propiedades texturales de los materiales se analizó a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno, permitiendo calcular el área superficial específica mediante el modelo BET, así como el volumen de poro y el diámetro de poro medio. Adicionalmente, se realizaron observaciones por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para verificar la integridad de la estructura y confirmar la organización mesoporosa. Por último, se midieron los ángulos de contacto de agua en films de los catalizadores preparados sobre placas de vidrio, con el objetivo de evaluar su grado de hidrofobicidad superficial. Los ángulos se midieron utilizando el método LBADSA implementado con el software ImageJ [5]

Ensayos de hidroalquilación/alquiilación y optimización

Las pruebas catalíticas de la reacción de HAA entre FUR y MF se llevaron a cabo en un reactor de vidrio sellado de 10 mL, sin solvente, equipado con agitación magnética y control de temperatura mediante un baño termostatizado. Se analizó cómo la relación entre grupos propilsulfónicos e hidrófobos influye en las propiedades fisicoquímicas y el rendimiento catalítico. A partir de estos resultados, se implementó un diseño experimental basado en la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) utilizando el catalizador S(7,5)Oct(7,5) [7]. Se estudió tanto el efecto de variables individuales como de sus combinaciones, se aplicó un diseño compuesto central circunscrito (CCCD, Tabla 1), considerando como factores principales la temperatura de reacción (Temp), el tiempo de reacción, la relación molar entre sitios ácidos y FUR (Sitios/FUR) y la relación molar entre MF y FUR (MF/FUR). Además, se estudió el impacto de la adición de agua en el medio de reacción sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores.

Tabla 1. CCCD. Factores en codificadas y naturales.

Factor/Codificación	1	-1	0	2	-2
Temperatura (ºC)	70	60	65	75	55
Tiempo (min)	120	60	90	150	30
Sitios/FUR (mmol/mol)	4,684	3,125	3,905	5,464	2,346
MF/FUR (mol/mol)	2	1	1,5	2,5	0,5

Niveles: factoriales (1,-1), axiales, (2,-2), central (0)

Luego de las reacciones, los productos líquidos fueron diluidos en acetonitrilo y analizados mediante cromatografía gaseosa (GC) utilizando un equipo Perkin Elmer Clarus 500 con columna MEGA-1. Los datos obtenidos fueron corregidos mediante factores de respuesta internos y utilizados para calcular la conversión (%X), selectividad (%S) y rendimiento (%Y) de la reacción, según el procedimiento descrito por Zanuttini et al. [2]. La identificación de los principales productos se realizó previamente mediante GC-MS.

Resultados y discusión

La incorporación de grupos hidrofóbicos en los catalizadores SBA-15 funcionalizados tuvo un impacto significativo sobre las propiedades texturales y químicas del material. Principalmente reduciendo el área específica, volumen y tamaño de poro (Tabla 2). En particular, la funcionalización con grupos octilo (S(7,5)Oc(7,5)) redujo estas propiedades texturales a 598 m^2/g de área, 0,68 cm^3/g de volumen de poro y 6,5 nm de diámetro, respectivamente aunque mantuvo las propiedades mesoporosas. Los catalizadores sintetizados con un mayor contenido de precursores hidrófobos exhibieron una ligera

contracción en su estructura, como lo indican las mediciones de d100. A su vez, se observó un incremento en el espesor de pared, a 4,3 nm, reflejando un fortalecimiento de la estructura mesoporosa [5].

Tabla 2. Propiedades ácidas y texturales de los catalizadores SBA-15.

Propiedades/Catalizador	S(10)	S(10)Me(5)	S(10)Oc(5)	S(7,5)Oc(7,5)	S(10)Oc(7,5)
S/Si (mol%)	0,058	0,053	0,050	0,050	0,047
Sitios ácidos (mmol.g^{-1})	1,5	1,2	1,2	1,2	1,0
Área BET (m^2.g^{-1})	747	582	591	598	633
Volumen de poro (m^3.g^{-1})	1,10	0,94	0,78	0,68	0,62
Diametro de poro	9,1	9,1	7,6	6,5	5,6
Espacio interplanar, d_{100} (nm)	10,1	10,9	11,1	9,3	9,6
Espesor de pared (nm)	2,5	3,5	5,3	4,3	5,5

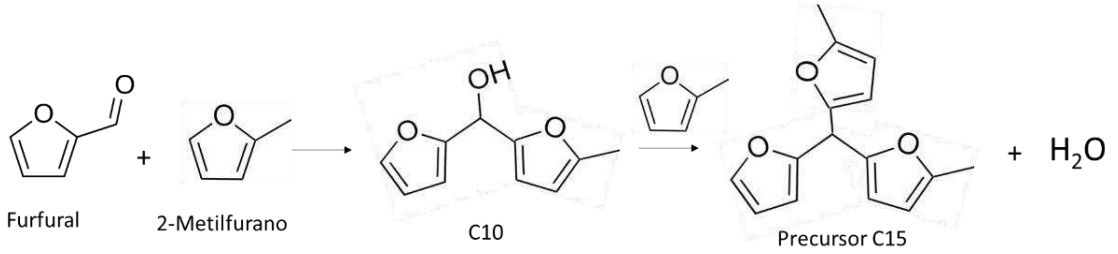
La incorporación de grupos ácidos fue eficiente, con concentraciones de sitios ácidos cercanas a 1,2 mmol/g para S(7,5)Oc(7,5), comparables al material de referencia. Estos resultados fueron coherentes con la proporción de azufre detectada por EDX, cercana a 0,05 mol% S/Si en todos los catalizadores. Además, se observó que la modificación con cadenas octilo confería a los sólidos un comportamiento anfifílico, evidenciado por ángulos de contacto mayores a 90°, lo que favorece la localización del catalizador en la interfase líquido-líquido [5].

Tabla 3. Desempeño de catalizadores con grupos propilsulfónicos y octilos.

Catalizador	%X	%S-C15	%Y-C15	%S-C10	%S-Otros
S(10)Oc(7,5)	76,75	96,44	73,88	2,33	1,22
S(10)Oc(5)	77,51	96,97	75,16	2,06	0,97
S(7,5)Oc(7,5)	78,87	97,00	76,51	1,9	1,29

Comparación con misma relación catalizador-reactivo e iguales condiciones de reacción.

Desde el punto de vista catalítico, la comparación entre los diferentes materiales mostró que S(7,5)Oc(7,5) presentó la mejor combinación de conversión y selectividad hacia el producto deseado (C15), alcanzando una conversión cercana al 79% y una selectividad del 97%. En comparación, bajo las mismas condiciones, los catalizadores sin grupos hidrofóbicos (S(10)) y aquellos funcionalizados con grupos metilo (S(10)Me(5)) exhibieron menores conversiones (Tabla 3). Teniendo en cuenta estos resultados y los objetivos del trabajo, un aspecto crítico evaluado fue el efecto del agua en la reacción sobre el catalizador S(7,5)Oc(7,5). La adición de un 5% de agua inicial redujo la conversión en aproximadamente un 80%, evidenciando la sensibilidad del sistema a la presencia de agua. No obstante, los catalizadores funcionalizados con grupos octilo mostraron una mayor tolerancia al agua en comparación con aquellos modificados con grupos metilo, destacando el beneficio de una



Esquema 1. Reacción HAA entre furfural y 2-metilfurano hacia precursores de jetfuel.

mayor hidrofobicidad en la estabilidad de los materiales [2,5]. Siguiendo con el análisis y optimización de condiciones para S(7,5)Oc(7,5), a partir de CCCD se obtuvo un modelo cuadrático adecuado que permitió explicar la variabilidad el sistema (R^2 = 0,9484). Los

factores más relevantes fueron la relación MF/FUR y el tiempo de reacción, seguidos por la temperatura, observándose sinergias positivas entre ellos.

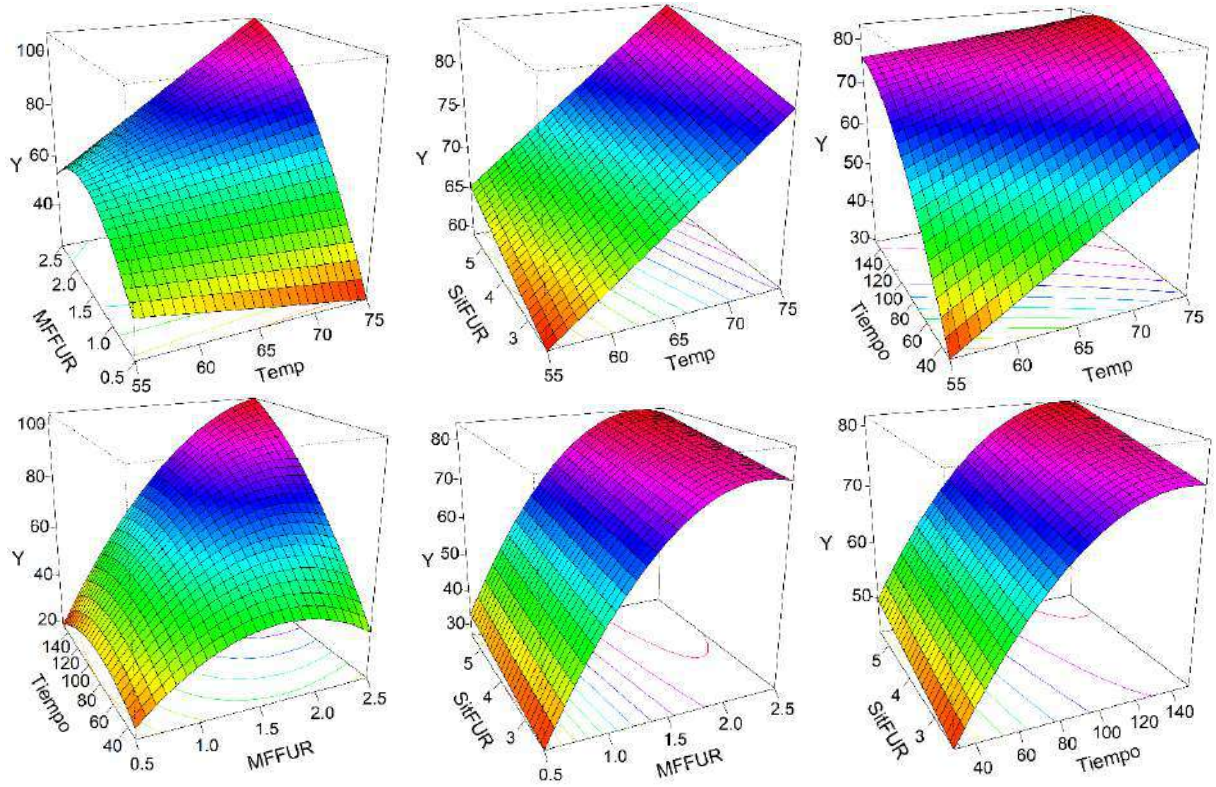


Figura 1. Superficies de respuesta. Factores no graficados se establecen en el valor central.

El análisis de superficie de respuesta en conjunto con el análisis de las variables individuales (figuras 1 y 2) reveló tendencias claras, la relación de sitios ácidos respecto al FUR, se encontró que un valor de 2,34 mmol/mol era suficiente para alcanzar conversión completa (Figura 2A), sin mejoras adicionales a relaciones mayores, asimismo la selectividad hacia C15 aumenta a medida que disminuye el dímero (Esquema 1). Un comportamiento similar se observa con el tiempo de reacción (Figura 2B), donde la conversión aumenta hasta alcanzar un máximo a los 120 minutos, sin mejoras posteriores a tiempos mayores. La temperatura mostró un efecto positivo (Figura 2C), alcanzándose la conversión completa a 70 °C, mientras que valores superiores favorecieron la formación de subproductos. Respecto a la relación molar entre los reactivos, se observó que un valor cercano al estequiométrico maximiza el rendimiento (Figura 2D),

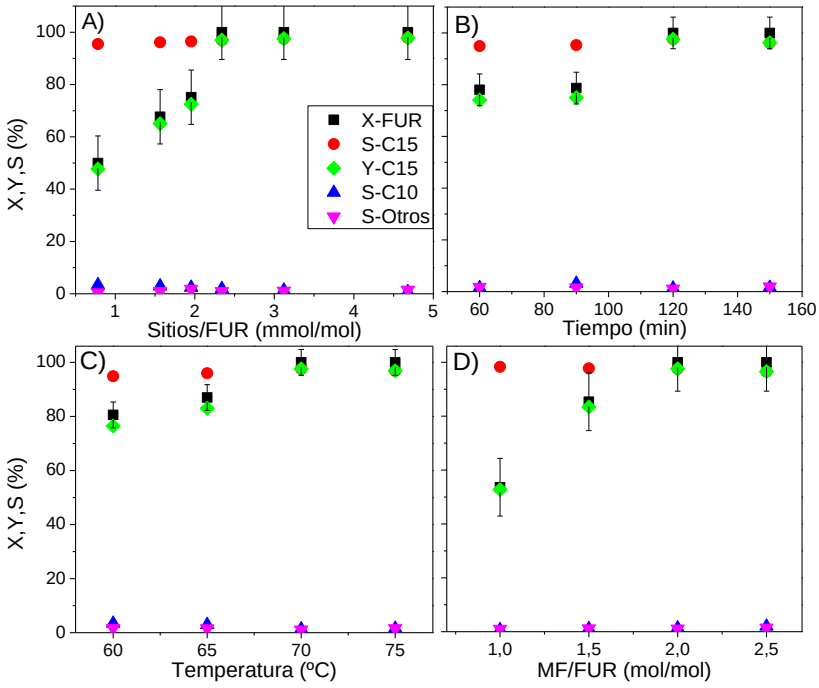


Figura 2. Efecto de los factores individuales en HAA. Condición de partida: 3,12 sitios/FUR - 70 ºC-120 min-2 MF/FUR.

mientras que excesos de MF disminuyen la selectividad. En base a los ensayos realizados, las condiciones óptimas predichas resultaron ser 70 °C, 120 min, 2,34 mmol Sit/ mol FUR, 2 mol MF/ mol FUR. Las mismas fueron validadas experimentalmente, alcanzándose rendimientos de C15 superiores al 97%.

Conclusiones

Se demostró que la incorporación de grupos octilo confiere a los materiales un carácter anfifílico que mejora significativamente su rendimiento en medios con contenido de agua, al minimizar la desactivación de los sitios ácidos. El catalizador S(7,5)Oc(7,5) mostró el mejor desempeño, alcanzando conversión total y una selectividad superior al 97% hacia el producto deseado, junto con un buen comportamiento en presencia de agua. Estos resultados subrayan la importancia de ajustar de forma precisa la acidez y la hidrofobicidad superficial para lograr catalizadores eficientes y estables. En conjunto, estos resultados representan un avance en el desarrollo de tecnologías sostenibles para la producción de combustibles para aviación a partir de biomasa.

Agradecimientos

Los autores agradecen a FIQ-UNL, CONICET y FONCyT por el respaldo financiero brindado.

Referencias

[1] Y.J. Luo, Y.H. Zhou, Y.B. Huang; Catal. Lett. 149 (2019) 292–302.
[2] M.S. Zanuttini, L.G. Tonutti, C.A. Neyertz, C. Ferretti, B.S. Sánchez, B.O. Dalla Costa, C.A. Querini; Appl. Catal. A 665 (2023) 119383-119397.
[3] A.V. Subrahmanyam, S. Thayumanavan, G.W. Huber; ChemSusChem 3 (2010) 1139–1145.
[4] L.J. Konwar, A. Samikannu, P. Mäki-Arvela, J.P. Mikkola; Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 2449–2459.
[5] L.G. Tonutti, M.A. Maquirriain, C.A. Querini, M.L. Pisarello, B.O. Dalla Costa, Appl. Catal. A 692 (2025) 120115.
[6] C.E. Aristizábal-Alzate, E. Castillejos-López, A.B. Dongil, M. Romero-Sáez; ChemistryOpen 14 (2025) e202400148.
[7] D.C. Montgomery; Design and Analysis of Experiments, 9th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2017).

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Oxidación aeróbica de ciclohexeno utilizando catalizadores tipo perovskitas ($LaCoO_3$, $LaFeO_3$ y $LaNiO_3$).

Jarly Y. Cepeda-Gómez[1], Juan J. Musci[1,2], Enrique Rodríguez-Castellón[3], Ileana D. Lick[4], Mónica L. Casella[2,4], Evgenia Spodine[5], Patricio Cancino[5]

[1]Centro de Investigaciones y Transferencia del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (CITNOBA) – (UNNOBA-UNSAdA-CONICET). Monteagudo 2772 (2700) Pergamino, Buenos Aires, Argentina.
[2]Departamento de Ciencias Básicas y Experimentales, UNNOBA, R. Sáenz Peña 456 (6000) Junín, Buenos Aires, Argentina.
[3]Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Instituto Interuniversitario de Investigación en Biorrefinerías I3B, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, España.
[4]Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) (CCT La Plata-CONICET, UNLP, CICPBA), 47 N◦257, 1900 La Plata, Argentina
[5] Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago 8380492, Chile.
E-mail del autor a quien dirigir la correspondencia: cepedagoj@gmail.com (JYCG)

Palabras Claves: Perovskitas, Catálisis Heterogénea, Oxidación aeróbica, Ciclohexeno.

Resumen

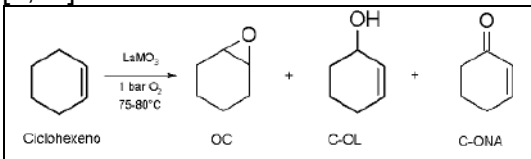
El presente trabajo corresponde a un estudio catalítico de la oxidación de ciclohexeno utilizando perovskitas como catalizadores y O_2 como oxidante verde. Se sintetizaron perovskitas $LaMO_3$ (M= Co, Fe y Ni) por el método sol-gel. Los resultados de las caracterizaciones de morfología, estructura cristalina y composición química realizados por SEM-EDS, DRX, BET y XPS, demostraron el éxito de la síntesis de los catalizadores. Los resultados catalíticos inicialmente llevados a cabo, demostraron que la perovskita $LaCoO_3$ fue el catalizador más activo para la conversión de ciclohexeno (81%). La selectividad para los productos obtenidos fue la siguiente: 3% óxido de ciclohexeno, 37% ciclohexen-1-ol y 59% ciclohexen-1-ona. Los catalizadores $LaFeO_3$ y $LaNiO_3$ fueron menos activos, alcanzando conversiones de 41% y 50%, respectivamente. En ambos casos, el producto principal fue el óxido de ciclohexeno, con selectividades para $LaFeO_3$ y $LaNiO_3$ de 19% y 20%, respectivamente. Luego de este barrido preliminar se realizó un estudio más profundo con el catalizador $LaCoO_3$, encontrando que las mejores condiciones de reacción (entre las estudiadas) correspondían a 20 mg de $LaCoO_3$, 75 °C, 1 bar de O_2 y 24 h de reacción. Bajo estas condiciones, el catalizador se sometió exitosamente a dos ciclos de reacción adicionales.

Abstract

The objective of this research is to investigate the oxidation of cyclohexene using perovskites as catalysts and O_2 as a green oxidant. $LaMO_3$ perovskites (M= Co, Fe, and Ni) were synthesized by the sol-gel method. Morphology, crystalline structure and chemical composition characterizations (SEM-EDS, XRD, BET and XPS) showed successful catalyst synthesis. The catalytic results showed that the perovskite $LaCoO_3$ was the most active catalyst for converting cyclohexene (81%). The products obtained were cyclohexene oxide (3%), cyclohexen-1-ol (37%), and cyclohexen-1-one (59%). $LaFeO_3$ and $LaNiO_3$ were less active, achieving conversions of 41% and 50%, respectively. The main products were cyclohexene oxide, with selectivities of 19% and 20%, respectively. After this preliminary study, a more detailed study of the $LaCoO_3$ catalyst was carried out and it was found that the best reaction conditions (among those studied) corresponded to 20 mg $LaCoO_3$, 75 °C, 1 bar O_2 and 24 h of reaction. Under these conditions, the catalyst was successfully submitted to two additional reaction cycles.

Introducción

La oxidación del ciclohexeno ha sido objeto de gran atención debido a que sus principales productos, óxido de ciclohexeno (OC), 2-ciclohexen-ol (C-OL) y 2-ciclohexen-1-ona (C-ONA), son sustancias químicas intermedias claves para la producción de insecticidas, perfumes y otros productos (Esquema 1).[1,2] Se han desarrollado numerosos métodos para la oxidación del ciclohexeno que implican el uso de diferentes catalizadores y oxidantes estequiométricos, tales como el TBHP (peróxido de tert-butilhidrógeno) o peróxido de hidrógeno [3,4]. Con la atención puesta en la química verde, la oxidación del ciclohexeno mediante oxígeno molecular es extremadamente atractiva debido al uso de un oxidante económico y ambientalmente amigable. La literatura registra el uso de numerosos tipos de catalizadores homogéneos y heterogéneos conteniendo Mn [5], Cu [6], Co [4], Fe [7], Au [8] etc. en la oxidación aeróbica de ciclohexeno. Como otros materiales catalíticos interesantes, los óxidos de metales de transición con estructuras tipo perovskita presentan ventajas intrínsecas, como simplicidad y flexibilidad estructurales, elevada estabilidad hidrotérmica, alta resistencia al envenenamiento, rentabilidad y excelente movilidad del oxígeno, por lo que han recibido una amplia atención y se han considerado catalizadores ecológicos, especialmente en reacciones de oxidación [9,10].



Esquema 1. Productos obtenidos en la oxidación aeróbica del ciclohexeno utilizando perovskitas $LaMO_3$ (M= Co, Fe, Ni) como catalizadores

A partir de lo antedicho, el objetivo de este trabajo es analizar la actividad catalítica de óxidos mixtos tipo perovskita en la oxidación aeróbica de ciclohexeno en condiciones suaves de reacción. Para alcanzar el objetivo se prepararon tres catalizadores: $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ y $LaNiO_3$, realizando un estudio para determinar el efecto del ion metálico de transición sobre la actividad catalítica en la reacción mencionada. Al sistema con mejor rendimiento se le efectuó una profunda caracterización para establecer una correlación estructura-comportamiento catalítico. Se determinaron las condiciones operativas más favorables modificando parámetros tales como: relación sustrato/catalizador, tiempo y temperatura. Por último, se analizó el reuso del catalizador.

Experimental

Síntesis de los catalizadores.

Las perovskitas $LaMO_3$ (M= Co, Fe y Ni) se sintetizaron por el método sol-gel, adaptando la técnica descrita por [11]. Se utilizaron ($Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$), ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) como precursores metálicos. Para la perovskita de cobalto se disolvieron por separado sales de cobalto y lantano en volúmenes de agua desionizada, luego se agregó ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) en una proporción molar 1:1:2 (lantano:cobalto:ácido cítrico). Se adicionó de forma continua amoníaco acuoso ($NH_{3\ aq.}$) al 30%. La mezcla se llevó a baño de agua a 80 °C y se mantuvo con agitación magnética hasta la formación de un sol-gel. El sol-gel obtenido se secó en estufa a 120 °C. Finalmente, se calcinó durante 8 h a 700 °C, obteniéndose un polvo negro. El método anterior se aplicó a las dos perovskitas restantes.

Caracterización física y química de los catalizadores

La morfología de los catalizadores se analizó mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS) utilizando microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) FEI, Quanta 200.

El área superficial de los catalizadores se midió mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) se evaluó por medio de isotermas de adsorción física de N_2 a -196°C usando un equipo Micromeritics ASAP 2020.

La estructura cristalina de las perovskitas se determinó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO a 45 Kv y 45 mA. Los difractogramas se obtuvieron en el rango angular 5°-70° (2θ). La radiación Cu Kα (λ=1,542 Å) fue monocromatizada con monocromador de grafito. Las fases cristalinas se identificaron por comparación con las tarjetas JCPDS (Joint Committee on Powder Difraction Standards).

La obtención de la composición química de la superficie y el estado de oxidación se analizó por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), empleando un equipo PHI Versa Probe

II Scanning XPS Microprobe con radiación monocromática de rayos X Al Kα como fuente de excitación (1486,6 eV) y un neutralizador de carga. La presión en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de $2{,}0\times10^{-6}$ Pa. Los espectros se calibraron con referencia a la señal C 1*s* del carbono adventicio a 284,8 eV. Se empleó la versión 9.6.0.15 del software Multipak para analizar los espectros registrados.
Los catalizadores reutilizados se analizaron mediante FTIR en un equipo "Spectrum Two" Perkin-Elmer con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) (Pike). Las medidas se realizaron entre 400-4000 cm^{-1}.

Oxidación catalítica del ciclohexeno con O_2
El estudio catalítico se llevó a cabo según lo descrito por [7]. Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en reactores de vidrio conectados a un sistema refrigerante y con control de presión de oxígeno. El reactor se llevó a un baño de silicona para el control de la temperatura. Se realizó el estudio de los siguientes parámetros: relación sustrato/catalizador, temperatura, presión y tiempo. Al finalizar cada reacción se extrajo un volumen determinado de muestra; se pasó por filtro de jeringa de PTFE 0,45 µm, se llevó a un Eppendorf, aforando con carbonato de dimetilo (DMC). Las muestras se conservaron en refrigeración para su posterior identificación y cuantificación de productos por cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard modelo 5890 SERIES II, equipado con una columna capilar no polar Equity-1 y un detector FID.
Se realizaron dos ciclos para probar la reutilización del catalizador. El catalizador separado de la mezcla anterior se lavó tres veces de forma continua con agua, metanol y éter. Luego se llevó a estufa para secado y reutilizarlo en la siguiente reacción.

Resultados y discusión.

Ensayos catalíticos
Se realizó un barrido preliminar para ver el efecto del catión de metal de transición del sitio B (Co, Fe, Ni) sobre la actividad catalítica en la oxidación aeróbica de ciclohexeno, así como sobre la distribución de productos de reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Oxidación del ciclohexeno en presencia de diferentes perovskitas*.

N°	Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)		
			OC	C-OL	C-ONA
1	$LaCoO_3$	81	4	37	59
2	$LaFeO_3$	41	19	41	40
3	$LaNiO_3$	50	20	43	37

* Condiciones de reacción: S/C = 592/1; 75 - 80 °C; 24 h; 1 bar O_2.

Se observa que el catalizador $LaCoO_3$ presentó la mayor actividad, con un 81% de conversión de ciclohexeno. Adicionalmente, se observó que el producto mayoritario fue la C-ONA (59%). Los productos obtenidos por ataques sobre la posición alílica (C-OL+C-ONA) alcanzan un 81% lo que muestra que la combinación de iones La-Co genera productos más oxidados. En comparación, los otros dos catalizadores, $LaNiO_3$ y $LaFeO_3$ generan sistemas menos activos y también más suaves frente a la oxidación de ciclohexeno, lo que se ve reflejado en la selectividad hacia OC (20% para $LaNiO_3$ y 19% para $LaFeO_3$), el cual se descompone rápidamente, para dar paso a productos más oxidados [7].
El cobalto presenta dos estados de oxidación estable, Co(II) y Co(III), lo que favorece la activación de oxígeno molecular, para dar paso a la generación de los productos [8]. El Ni no tiene este par redox disponible, lo cual explica la menor actividad del catalizador $LaNiO_3$ en

esta reacción. A pesar de que Fe si tiene la posibilidad de formar esta dupla, los resultados indican que también el catalizador $LaFeO_3$ es menos activo que el catalizador conteniendo cobalto. La presencia de lantano le otorga acidez a los catalizadores, lo que aporta al proceso catalítico, modificando y haciendo más activos a los iones metálicos 3d [12].
Como el catalizador $LaCoO_3$ mostró el mejor rendimiento, se utilizó para la optimización de algunos parámetros operativos, y se caracterizó a fondo para encontrar una explicación a la relación estructura/actividad.
En cuanto al área superficial, las mediciones de fisisorción de N_2 dieron lugar a una isoterma que corresponde al perfil tipo IV con un bucle de histéresis H_1 observado en al rango de 0,9 – 1,0 p/p° lo que indica la presencia de mesoporos [6]. El área superficial especifica fue pequeña (6 m²/g); un valor esperado para óxidos tipo perovskita en general [13], atribuido a la alta temperatura de calcinación (700 °C), que habilita la formación de grandes granos de sólidos mediante la sinterización de la perovskita [7]

Según los resultados SEM obtenidos a distintos aumentos (no mostrado aquí), la muestra de $LaCoO_3$ presentó agregados de partículas de tamaño micrométrico en el catalizador, observándose algunos dominios de partículas casi esféricas de distintos tamaños, algunas muy pequeñas y otras de mayor tamaño (aprox. 50 µm de diámetro). Estos agregados esféricos son típicos de la perovskita $LaCoO_3$ [14]. La distribución de los elementos La:Co:O en el material resultó homogénea. Los resultados del análisis semicuantitativo (no mostrados) indicaron que la relación La/Co es ligeramente mayor a la estequiométrica en algunos sitios observados, en tanto que en otros la relación atómica La/Co fue cercana a la estequiométrica, evidenciando microdominios con la estequiometría típica de una fase de perovskita pura.
Respecto a los patrones de difracción de rayos X de $LaCoO_3$. Se observaron picos estrechos que indican una buena cristalización de la perovskita y característicos de una fase pura. Las líneas de difracción obtenidas (2-theta = 23,3° (101); 32,93° (110); 33,33° (104); 40,67° (202); 41,35° (006); 47,55° (024); 53,55° (122); 53,79° (116); 58,99° (214), entre otras) pertenecen a una perovskita que cristaliza en una estructura romboédrica (JCPDS nº 00-048-0123) con grupo espacial R-3c confirmando lo indicado en literatura [15]. La temperatura de calcinación influye en la eliminación de algunas impurezas como óxidos de cobalto, como lo señala [16]. En el difractograma no se observaron líneas de difracción que pueden asociarse a la presencia de fases oxídicas de cobalto segregadas del tipo Co_3O_4 (2- theta = 36,85°) ni a especies de lantano, $La(OH)_3$ (2-theta = 27,9) o $La_2O_2CO_3$ (2-theta = 30,36), lo que refleja la cobaltita sintetizada de alta calidad.

La información sobre el estado químico de los elementos como sobre la composición química superficial de los catalizadores fue determinada por análisis XPS. Se analizaron las señales de las regiones del espectro donde aparecen las fotoemisiones de los orbitales C 1*s*, La 3*d*, Co 2*p* y O 1*s*. En la Tabla 2. se muestra el resumen de las energías de enlace obtenidas a partir del análisis de los espectros.

El análisis de los espectros de alta resolución del catalizador $LaCoO_3$ en la región espectral Co 2*p* sugiere que la muestra contiene especies de cobalto con dos estados de oxidación, dado que la señal del nivel Co $2p_{3/2}$ deconvolucionada contiene dos bandas ubicadas a 779,4 y 781,0 eV, las cuales se atribuyen a la presencia de iones Co^{3+} e iones Co^{2+}, respectivamente. De la relación de áreas de las señales surge que la especie de cobalto predominante es Co(III), la cual es la especie esperada en una estructura de una perovskita estequiométrica, y esta especie contribuye en un 62 % a la señal. Al igual que la energía de enlace de nivel Co $2p_{3/2}$ coincide ampliamente con el valor habitual reportado para $LaCoO_3$ [5,14] donde domina el estado Co(III). La presencia de especies Co(II) en la muestra, no esperada en una perovskita pura, sugiere la formación de defectos de red. Del análisis de la región del O 1*s* del espectro se puede comprobar la generación de vacantes de oxígeno, compensando las cargas que se generan por los defectos de red de cobalto antes mencionados. Por otro lado, En la región del La 3*d* aparecen los típicos dos pares de señales de los dobletes La $3d_{3/2}$ y La $3d_{5/2}$ ubicadas entre 830-845 eV y 849-860 eV respectivamente, estos valores son los esperados, confirmando la existencia de La^{3+} en la muestra [5].

Tabla 2. Resultados de XPS obtenidos para $LaCoO_3$.

Energías de enlace (eV)							
C 1*s*	Co $2p_{3/2}$	Co $2p_{3/2}$ sat	Co $2p_{1/2}$	O 1*s*	La $3d_{5/2}$	La $3d_{5/2}$ Sat	La $3d_{3/2}$
284,8 285,8 288,2 289,3	779,4 (61,8%) 781,0 (38,2%)	790,1	794,4 796,0	528,5 (46,0%) 531,2 (51,3%) 533,7 (2,7%)	832,9 (32,9%) 834,9 (29,6%) 837,59 (37,5%)	846,5	849,7 851,7 854,4

% atómico	C 33,86	Co 6,22	O 49,64	La 10,27
Relaciones atómicas	O/La 4,83	O/Co 7,98	La/Co 1,65	

Considerando los resultados anteriores, se utilizó el catalizador más activo $LaCoO_3$ para determinar las mejores condiciones de reacción. Para los ensayos se modificaron los siguientes parámetros de reacción: relación sustrato/catalizador, temperatura y tiempo. La figura 1 muestra el comportamiento de la variación de la relación sustrato/catalizador. Se llega a una relación favorable de 592/1 en la cual se obtiene el mejor valor de conversión (81%) y selectividad al producto mayoritario, C-ONA, (59%).

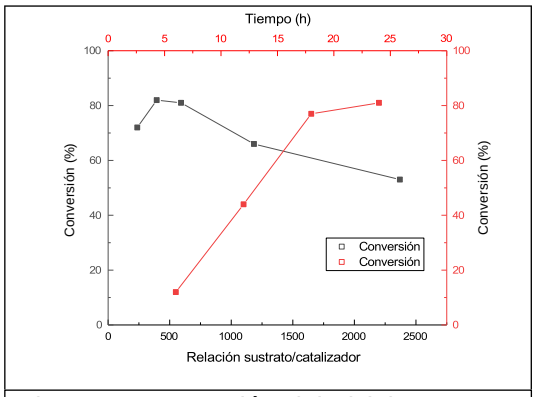


Figura 1. Conversión del ciclohexeno en función de la relacion sustrato/catalizador y del tiempo de reacción.

Al disminuir esta relación se aumenta la cantidad de masa, lo que hace que la difusión en el medio de reacción sea más complicada. Esto se ve reflejado en la reducción que existe en la conversión, a pesar de tener una mayor cantidad de catalizador presente en el medio de reacción. Por otra parte, la dependencia con la temperatura es clara, siendo la temperatura viable de reacción 75°C, la cual está cerca del punto de ebullición del ciclohexeno. El estudio de la dependencia entre la actividad y el tiempo muestra interesantes resultados. La reacción tiene un tiempo de activación bastante elevado, se observa que a las 6 h la conversión es solo de un 12%, aumentando progresivamente hasta 18 h (77%), a partir de ese momento, la reacción sufre una disminución en su velocidad y la conversión se ve afectada con un ligero aumento hasta 24 h (81%). El estudio preliminar del reuso mostró que el catalizador $LaCoO_3$ mantiene su estructura, como lo evidenció el espectro infrarrojo. Además, la conversión obtenida en el segundo ciclo resultó ser similar a la obtenida en el ciclo inicial.

Conclusiones

Las caracterizaciones analizadas por SEM-EDS, fisisorción de N_2, DRX y XPS fueron específicas para la perovskita $LaCoO_3$ la cual mostró la mayor actividad catalítica. Se encontró que $LaCoO_3$ presentó alta porosidad, con algunos agregados de mayor tamaño producto de la sinterización, y 6 m^2/g de área superficial específica, un valor bajo esperado para las perovskitas. Se observaron picos estrechos que indican una buena cristalización, y según las líneas de difracción obtenidas por DRX son de una estructura romboédrica. Mediante XPS se observó que la muestra contiene especies de cobalto con dos estados de oxidación, dado que la señal deconvolucionada del nivel Co $2p_{3/2}$ produce dos bandas ubicadas a 779,4 y 781,0

eV, las cuales se atribuyen a la presencia de iones Co^{3+} e iones Co^{2+}.La presencia de especies Co(II) en la muestra, no esperada en una perovskita pura, sugiere la formación de defectos de red.
En la oxidación del ciclohexeno, $LaCoO_3$ produjo la mayor conversión, mientras que $LaNiO_3$ y $LaFeO_3$ muestran una actividad catalítica menor al 50 %. Esto puede atribuirse a la existencia de los dos estados de oxidación (II y III) de la especie de Co lo cual favorece la activación de oxígeno molecular, para dar paso a la generación de los productos.

Agradecimientos
Los autores agradecen a la Téc. Daiana C. Latorre por la realización de los ensayos de UHPLC. Se agradece la financiación recibida de UNNOBA, UNLP y CONICET (Argentina). ERC agradece la financiación de los proyectos TED2021-130756B-C31 de MCIN/AEI/10.1309/501100011033.

Referencias
[1] I. Denekamp, M. Antens, T. Slot, G. Rothenberg; ChemCatChem, 10 (5) (2018) 1035-1041.
[2]J. Büker, J. Angel, S. Salamon, S. Landers, J. Falk, T. Wende, B. Peng; Catalysis Science & Technology 12 (11) (2022) 3594-3605.
[**3**] N. Li, C. Jian, Y. Song, L. Wang, A. U. Rehman, Y. Fu, W. Zhu; Molecular Catalysis 535 (2023) 112899.
[4] F. Toniolo, R. Magalhaes, C. Perez, M. Schmal; Applied Catalysis B: Environmental 117 (2012) 156-166.
[5]R. R. Solis, F. J. Rivas, O. Gimeno, J. L. Pérez-Bote; Journal of Chemical Technology & Biotechnology 92(8) (2017) 2159-2170.
[6] S. Fu, H.,Niu, Z. , Tao, J., Song, C. , Mao, S. , Zhang, D. Wang; Journal of Alloys and Compounds 576 (2013) 5-12.
[7] F. Movilla, J. M., Rey, M. E., Saleta, M., Gonzaléz-Carvajal, E., Spodine, P., Cancino, F. Di Salvo; Inorganic Chemistry 62(42) (2023) 17136-17149.
[8] L. Santibáñez, N. Escalona, J.Torres, C. Kremer, P. Cancino, E. Spodine; Catalysts 10(5) (2020) 589.
[9] J. Cho, M. Kim, I. Yang, K. T. Park, C. H. Rhee, H. W. Park, J. C. Jung; Journal of Rare Earths 42(3) (2024) 506-514.
[10] H. Wei, C. Yang, Y. Wu, B. Cao, M. Lorenz, M. Grundmann; Journal of Materials Chemistry 8(44) (2020) 15575-15596.
[11] R. Wang, K. Zhang, X. Zhong, F. Jiang; RSC advances 12(37) (2022) 24026-24036.
[12] P. Cancino, V. Paredes-García, C. Aliaga, P. Aguirre, D. Aravena, E. Spodine ; Catalysis Science & Technology 7(1) (2017) 231-242.
[13] E. Yang, D. Moon; RSC advances 6 (114) (2016) 112885-112898.
[14] E. Muhumuza, P. Wu, T. Nan, L. Zhao, P. Bai, S. Mintova, Z. Yan; Industrial & Engineering Chemistry Research 59(49) (2020) 21322-21332.
[15] C. Zhou, Z. Feng, Y. Zhang, L. Hu, R. Chen, B. Shan, A. Huang; Rsc Advances 5(36) (2015) 28054-28059.
[20] A. Worayingyong, P., Kangvansura, S., Ausadasuk, P. Praserthdam; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 315 (1-3) (2008) 217-225.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Valorización Sostenible de Baterías de Ion-Litio Agotadas: Catalizadores Basados en Metales Recuperados para el Reformado Seco de Metano.

Franco Dubois[1], María Volpe[2,3], Francisco Pompeo[2,3], Miguel A. Peluso[1*], Jorge Sambeth[2].

1 Laboratorio UPL (FCE, UNLP-CICPBA) Camino Centenario y 508, Gonnet (La Plata), Argentina

2 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" CINDECA (FCE, UNLP – CONICET – CICPBA) 47 Nro 257 La Plata, Argentina.

3 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 1 esq. 47, La Plata 1900, Argentina.

**Email: apelu@quimica.unlp.edu.ar*

Palabras Claves: Baterías de ión-litio, Reciclado, NiMnCo, Reformado seco de metano.

Resumen

A partir de la recuperación de Ni, Co y Mn de baterías de ión-litio utilizando la técnica hidrometalúrgica, se prepararon dos catalizadores soportados en Al_2O_3 con diferentes concentraciones de carga metálica. Los catalizadores fueron caracterizados utilizando XRD, SEM, TPR, XPS y mediciones de área superficial BET. Estos catalizadores se estudiaron en la reacción de reformado seco de metano a 600°C. Los resultados mostraron que los sólidos preparados a partir de una solución de lixiviación de baterías de ión-litio exhiben buena actividad catalítica en la reacción de DRM a bajas temperaturas (600°C). Los catalizadores preparados demostraron un buen rendimiento con tasas de conversión comparables a otros estudios y una relación H_2/CO de 0,9, lo que los hace prometedores para aplicaciones catalíticas destinadas a reducir los gases de efecto invernadero y los residuos peligrosos, como estas baterías.

Abstract

From the recovery of Ni, Co, and Mn from Li-ion batteries using the hydrometallurgical technique, two catalysts supported on Al_2O_3 with different metal load concentrations were prepared. The catalysts were characterized using XRD, SEM, TPR, XPS and BET surface area measurements. These catalysts were studied in the dry reforming of methane reaction at 600°C. The results showed that the solids prepared from a leach solution of lithium-ion batteries exhibit good catalytic activity in the DRM reaction at low temperatures (600°C). The prepared catalysts demonstrated good performance with conversion rates comparable to other studies and an H_2/CO ratio of 0.9, making them promising for catalytic applications aimed at reducing greenhouse gases and hazardous waste, such as these batteries.

Introducción

La valorización de baterías de ión litio (LIBs) agotadas es crucial para la gestión sostenible de recursos y la conservación ambiental, dada la creciente demanda en vehículos eléctricos y sistemas de energía renovable. Las LIBs contienen metales valiosos como litio, cobalto, níquel y manganeso. Técnicas como la hidrometalurgia permiten extraer estos metales para su reúso, reduciendo la dependencia minera y el impacto ambiental, contribuyendo a una economía circular [1,2]. El Reformado Seco de Metano (DRM) es un proceso catalítico que convierte CH_4 y CO_2 en gas de síntesis (H_2, CO), ofreciendo una ruta para utilizar dos gases de efecto invernadero. Los catalizadores son esenciales en DRM. Los catalizadores de Ni son activos y de bajo costo, pero presentan desafíos como la deposición de carbono (coquización) y desactivación. Esto ha impulsado el estudio de catalizadores bimetálicos y trimetálicos como Ni-Co, Ni-Mn. La combinación NiCoMn puede ofrecer ventajas sinérgicas: Ni para la activación de metano, Co para resistencia a la coquización y Mn para estabilidad estructural y adsorción de CO_2. La interacción metal/soporte también puede mejorar la actividad y estabilidad. Yao y col. [3] observaron que Mn mejoró la dispersión de Ni. Rouibah y col. [4] relacionaron la actividad Ni-(Cr, Mn, Co)/Al_2O_3 con homogeneidad y reducibilidad. Considerando esta hipótesis, el objetivo de este trabajo es evaluar catalizadores NiCoMn/Al_2O_3 preparados a partir de LIBs agotadas para la reacción de DRM.

Experimental

En este trabajo se emplearon celdas cilíndricas del tipo 18650, comunes en baterías de notebooks por su buena densidad energética, disponibilidad y facilidad de desarme, lo que las hace especialmente adecuadas para procesos de reciclaje. Se descargaron en solución de NaCl al 5% p/v, se lavaron y secaron. Luego se desensamblaron para separar componentes; el material catódico se desprendió por calentamiento a 250°C, se calcinó a 750°C para eliminar residuos de carbono, se molió y tamizó (<200 µm).

Para la lixiviación, 9 g de material catódico se trataron con HNO_3 al 20% y H_2O_2 al 5% v/v como agente reductor, obteniendo 300 mL de lixiviado, con una relación sólido-líquido de 30 g L^{-1} y agitación magnética por 2 h a temperatura ambiente. Una porción del lixiviado se usó directamente para preparar el catalizador L/Al_2O_3, y otra se concentró (volumen reducido a la mitad) para el catalizador Lc/Al_2O_3.

Los catalizadores se sintetizaron por impregnación a humedad incipiente sobre γ-Al_2O_3 (S_{BET} = 185 m^2 g^{-1}). Se prepararon dos sólidos con diferentes concentraciones de lixiviado, denominándolos L/Al_2O_3 para el preparado con lixiviado original, y Lc/Al_2O_3 con lixiviado concentrado. Los soportes impregnados se secaron a 105°C (24 h) y se calcinaron a 600°C (4 h).

Los metales en el lixiviado y catalizadores se analizaron por ICP-AES. Sus propiedades texturales (S_{BET}, Volumen de Poro, Diámetro de Poro) se estudiaron por adsorción de N_2. Las fases formadas se analizaron por XRD. Los espectros de XPS se obtuvieron en un sistema multi-técnica. La morfología y composición relativa (EDS) se analizaron por SEM. Los ensayos de H_2-TPR se realizaron con flujo de H_2/N_2 (2% H_2) y rampa de temperatura.

La reacción de DRM se realizó a 600°C y presión atmosférica, en un reactor de flujo continuo con controladores másicos. Los catalizadores se diluyeron con alfa-alúmina (relación 1/10) la cual no presentó actividad catalítica. Se usó mezcla estequiométrica $CH_4/CO_2/N_2$ = 1/1/8 con flujo total de 100 mL min^{-1} (10 mL min^{-1} de CH_4 y 10 mL min^{-1} de CO_2 en N_2). Se usaron 30 mg de catalizador, resultando en un GHSV de 200 L h^{-1} $gcat^{-1}$. Antes de la reacción, el catalizador se redujo a 600°C por 1,5 h con H_2, seguido de purga con Ar. La actividad se evaluó por 3 h a 600°C. El análisis de gases se hizo con un cromatógrafo Shimadzu GC-8A. Para el cálculo de las conversiones, se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$XCH_4 = (FCH_4e - FCH_4s) / FCH_4e \times 100$
$XCO_2 = (FCO_2e - FCO_2s) / FCO_2e \times 100$

Donde XCH_4 y XCO_2 representan las conversiones de metano y dióxido de carbono respectivamente; FCH_4e, FCO_2e, FCH_4s y FCO_2s representan los flujos molares de metano y dióxido de carbono a la entrada y salida del reactor respectivamente. Para el cálculo de la selectividad de hidrógeno (S_{H_2}) y el grado de desactivación (%D), se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$S_{H2} = FH_2S / (FCH_4e - FCH_4s) \times 100$
$\%D = (X_{X,i} - X_{X,f}) / X_{X,i} \times 100$

Donde $X_{X,i}$ y $X_{X,f}$ representan la conversión del componente x al tiempo inicial (i) y final (f), respectivamente.

Resultados y discusión

El material catódico crudo fue identificado como $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ por XRD y SEM-EDS. La Tabla 1 resume la composición y propiedades texturales de los sólidos. El aumento de la carga metálica disminuye el área superficial (S_{BET}) y ligeramente el volumen de poro (Vp), mientras que el diámetro de poro (Dp) aumenta ligeramente, característico de materiales mesoporosos. El aumento en Dp podría deberse al colapso de la fracción microporosa durante la calcinación. Al aumentar la concentración del lixiviado se observa una modificación en las relaciones relativas entre algunos metales. Específicamente, las relaciones Ni/Co y Ni/Mn aumentan en el catalizador $Lc/A_{l2}O_3$ en comparación con L/Al_2O_3 (por ejemplo, la relación Ni/Co pasa de aproximadamente 2,9 a 3,6). Esto sugiere que, a pesar de que la técnica de impregnación es reproducible en la incorporación general de los metales, la concentración de lixiviado influye en la proporción final en que se impregnan los metales activos de la batería en el soporte de γ-Al_2O_3. Estas variaciones en las proporciones de metales podrían influir en la formación de las diferentes fases activas y en sus interacciones con el soporte, impactando así el rendimiento catalítico observado, especialmente en términos de actividad y estabilidad.

Tabla 1. Composición y propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	%p/p de metales*				SBET	Vp	Dp	Dc
	Ni	Co	Mn	Li	(m^2g^{-1})	(cm^3g^{-1})	(nm)	(nm)
Al_2O_3	-	-	-	-	190	0,47	9,9	4,6
L/Al_2O_3	3,2	1,1	1,7	1,4	139	0,40	11,4	4,5
Lc/Al_2O_3	6,8	1,9	2,8	2,0	120	0,38	12,9	4,5

*Concentraciones medidas por ICP.

El análisis por XRD (Figura 1) mostró fases de Co_3O_4, Mn_2O_3 y Mn_3O_4. La fase NiO no se detectó, pero la formación de espinelas $NiAl_2O_4$ es probable. También son posibles las espinelas de Co y Mn ($CoAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$) [5, 6]. Se detectaron picos atribuidos a fases de litio con el soporte, como $LiAlO_2$. El incremento en la carga de litio es consistente con la detección de la fase $LiAlO_2$ mediante XRD y su correlación con la morfología de 'nanoflakes' o agregados de planos observada por SEM (Figura 2) en el catalizador Lc/Al_2O_3. La fase $LiAlO_2$ puede formarse como una capa sobre el cátodo en baterías de Li-ion, lo que sugiere su rol en la influencia de la morfología superficial y posiblemente en las propiedades de transporte de iones y vacancias de oxígeno en el catalizador [7].

Los espectros de XPS indicaron para Ni $2p_3/_2$ la presencia de NiO y $NiAl_2O_4$. Para Co 2p, se observaron especies Co^{3+} y Co^{2+}; mientras que los valores del split ΔS sugieren la presencia de Co_3O_4 y $CoAl_2O_4$. Para Mn 2p, se identificaron especies Mn^{2+}, Mn^{3+} y Mn^{4+}; los valores de ΔS se asignaron a la fase Mn_2O_3.

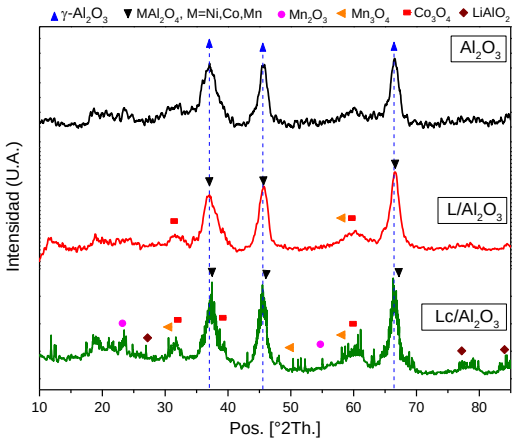


Figura 1. Espectros DRX de los catalizadores calcinados.

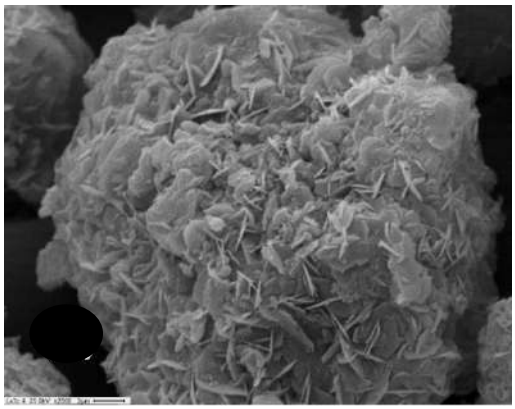


Figura 2. Micrografía SEM de la estructura característica hallada en el catalizador Lc/Al_2O_3.

El aumento de la carga metálica incrementó la proporción de Mn^{2+} y Mn^{3+} respecto a Mn^{4+}. Las diferencias entre las relaciones metálicas superficiales (XPS) y globales (EDS) existen, pero el orden (Ni > Mn > Co) se mantiene. El análisis O1s reveló un aumento de vacancias de oxígeno (OII) con el aumento de carga de lixiviado. Estas vacancias podrían beneficiar las partículas de Ni y la adsorción de CO_2, mejorando la eliminación de carbono [8,9].

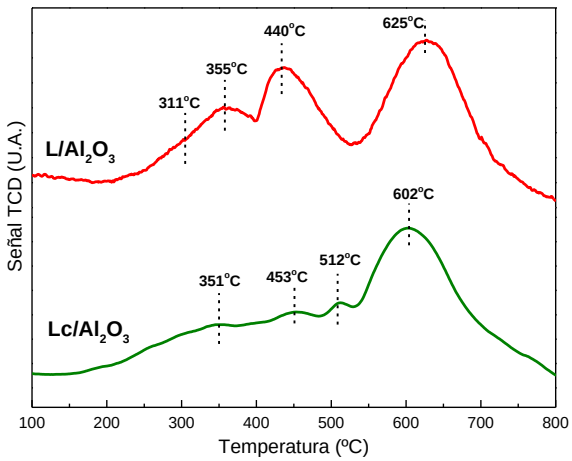
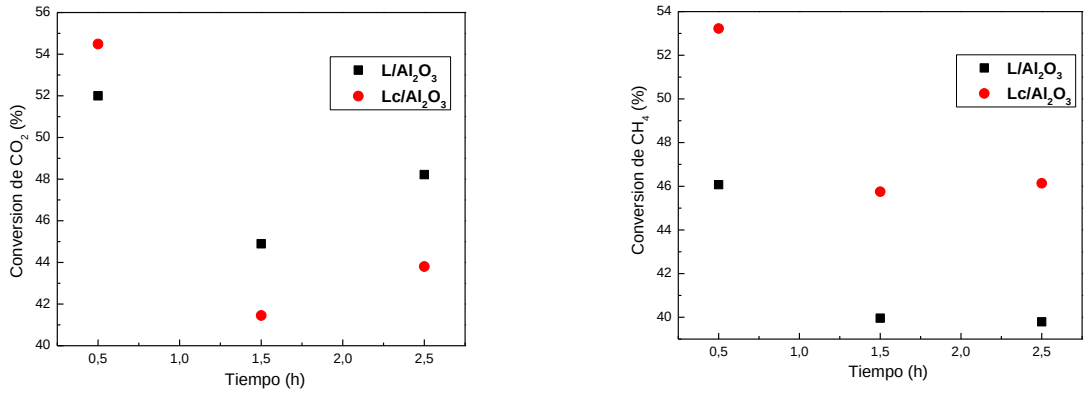


Figura 3. H_2-TPR de los catalizadores.

Los perfiles de H_2-TPR de la Figura 3 mostraron varios eventos de reducción. Los picos entre 300-450°C se correlacionan con la reducción de NiO y Co_3O_4. La reducción de cobalto implica dos etapas: $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ (250-400°C) y $Co^{2+} \rightarrow Co^0$ (400-600°C). El catalizador L/Al_2O_3 mostró picos a 311, 355 y 440°C, y un evento mayor a 625°C, sugiriendo mayores interacciones entre los metales del lixiviado y el soporte de Al_2O_3. Al aumentar la carga en Lc/Al_2O_3, el evento principal se desplazó a menor temperatura (602°C), indicando una mejora en la reducibilidad. La presencia de Litio podría facilitar la activación de los metales a temperaturas de reacción [9,10].

En la reacción de DRM a 600°C por 3 h (Figura 4), la conversión de CH_4 aumentó con la carga de lixiviado. Lc/Al_2O_3 mostró la mayor actividad al final del ensayo (XCH_4 = 46,1%, XCO_2 = 43,8%). La relación H_2/CO (Figura 5a) también mejoró con el aumento de carga (0,91 para Lc/Al_2O_3 vs 0,87 para L/Al_2O_3). La selectividad a H_2 (Figura 5b) fue similar (~92%) para ambos catalizadores. Al analizar la Figura 4A, se observa que la conversión de CO_2 disminuye a lo largo del tiempo de reacción para ambos catalizadores. Sin embargo, es notable que el catalizador Lc/Al_2O_3, a pesar de tener una carga metálica más alta, muestra un mayor grado de desactivación de CO_2 en comparación con L/Al_2O_3 (Tabla 2). Este

comportamiento contrasta con la conversión de CH_4, donde Lc/Al_2O_3 mantiene una desactivación similar. La mayor desactivación de CO_2 podría estar relacionada con la disponibilidad superficial de Mn, aunque el mecanismo exacto es complejo debido a la composición heterogénea del lixiviado y las interacciones entre metales. La inactivación de los sitios activos para la adsorción y activación de CO_2, o la formación de especies de carbono que los bloqueen, podría ser más pronunciada en este catalizador, a pesar de sus ventajas en la reducibilidad general de los metales.



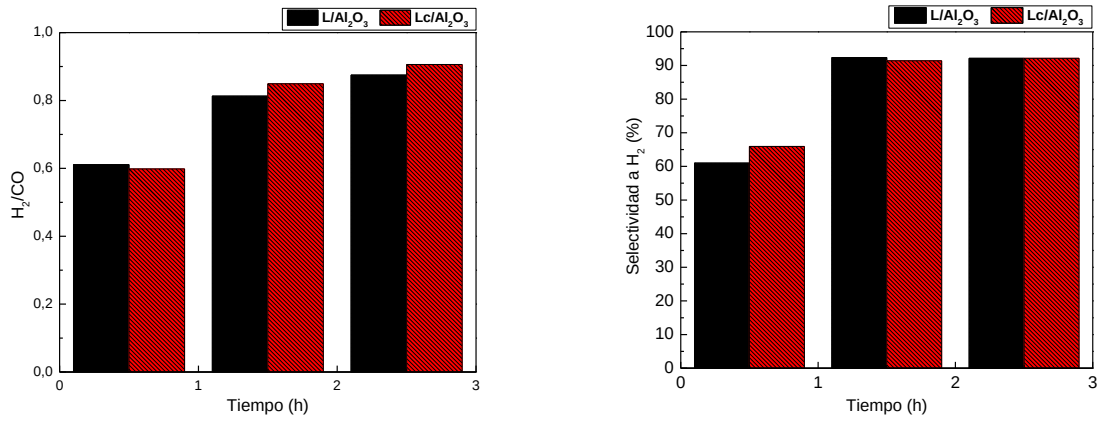
(A) (B)

Figura 4. Conversiones de: A) CO_2 y B) CH_4 a 600°C.

Tabla 2. Grado de desactivación de los catalizadores.

Catalizador	%D CH_4	%D CO_2
L/Al_2O_3	13,6	7,3
Lc/Al_2O_3	13,3	19,6

Los catalizadores derivados del lixiviado de LIBs mostraron buena actividad en DRM a 600 °C, con conversiones comparables a otros estudios a temperaturas similares y una relación H_2/CO favorable (~0,9). El mejor rendimiento con mayor carga metálica puede atribuirse a la presencia de Mn^{3+} , Co^{3+} y vacancias de oxígeno en superficie (según XPS), la mayor cantidad total de metales activos (Ni, Co), y la mayor reducibilidad promovida por Li y Mn. No obstante, los resultados de H_2-TPR sugieren que a 600 °C la reducción de metales podría no ser completa, lo que podría incidir en la disponibilidad de sitios activos.



(A) (B)

Figura 5. A) Relación H_2/CO y B) Selectividad a H_2, para el reformado a 600°C y 3 h.

Las espinelas de tipo $NiAl_2O_4$ podrían generar vacancias de oxígeno que favorezcan la adsorción de CO_2 y la resistencia a la coquización. Por otro lado, la incorporación de Mn y Co también mejora las interacciones metal-metal y contribuye a la resistencia a la sinterización y coquización [12]. Por otro lado, se ha sugerido que el Li incrementa la basicidad superficial del catalizador, lo que es fundamental para la adsorción y activación del CO_2, y contribuye a la estabilización de los carbonatos [13]. Además, los resultados de H_2-TPR indican que la presencia de litio facilita la activación de los metales bajo las condiciones de reacción al reducir sus temperaturas de reducción, lo que mejora la eficiencia general del catalizador. Finalmente, la mayor concentración de litio en el catalizador Lc/Al_2O_3 se correlaciona con la formación de la fase $LiAlO_2$, que puede generar una morfología superficial específica y vacancias de oxígeno, contribuyendo positivamente a la adsorción de CO_2 y a la resistencia a la deposición de carbono

Conclusiones

Este estudio demostró la exitosa síntesis y aplicación de catalizadores $NiCoMn/Al_2O_3$, preparados a partir de soluciones de metales recuperados de LIBs agotadas, para el DRM. Los catalizadores mostraron buena actividad a 600°C, con conversiones de CH_4 y CO_2 comparables o superiores a las de estudios similares. La relación H_2/CO de aproximadamente 0,9 es favorable para la producción de syngas. Una mayor carga metálica (Lc/Al_2O_3) mejoró la reducibilidad y la conversión de CH_4 pero incrementó la desactivación de CO_2. La presencia de Mn^{3+}, Co^{3+} y vacancias de oxígeno, así como las interacciones entre los metales y el soporte, fueron críticas para el rendimiento. La incorporación de Litio del lixiviado pudo influir en la activación del catalizador y facilitar la reducción de metales. El estudio apoya el potencial de usar metales reciclados de LIBs para producir catalizadores efectivos para DRM, alineándose con los principios de la economía circular y abordando desafíos ambientales (GEI, residuos de baterías). El trabajo futuro debería optimizar la composición, estabilidad y potencial de escalado.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue posible gracias a los fondos recibidos del “Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas” (CONICET PIP 0386 y 0349), y de la “Universidad Nacional de La Plata” (UNLP-I248 y X808).

Referencias

[1] Z. J. Baum, R. Bird, X. Yu, and J. Ma; ACS Energy Lett. 7 (2022) 712–719.
[2] M. Goyal, K. Singh, and N. Bhatnagar; Chem. Eng. Sci. 281 (2023) 119080.
[3] L. Yao, J. Zhu, X. Peng, D. Tong, and C. Hu; Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 18.
[4] K. Rouibah et al., Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017).
[5] M. Aaltonen, C. Peng, B. P. Wilson, and M. Lundström; Recycl. 2 (2017) 20.
[6] G. P. Holland et al.; J. Electrochem. Soc.152 (2005), p. A1714.
[7] A. N. Mansour et al.; Surf. Sci. Spectra 3 (1994) 239–246.
[8] Y. Zhang et al.; Applied Catalysis B: Environmental 315 (2022).
[9] G. Yang, D. Gao, J. Zhang, J. Zhang, Z. Shi, and D. Xue; J. Phys. Chem. C 115 (2011) 16814–16818.
[10] G. de Souza, N. R. Marcilio, and O. W. Perez-Lopez; Mater. Res.17 (2014) no. 4, 1047–1055.
[11] A. Wolfbeisser, O. Sophiphun, J. Bernardi, J. Wittayakun, K. Föttinger, and G. Rupprechter; Catal. Today 277 (2016) 234–245.
[12] S. D. Angeli, L. Turchetti, G. Monteleone, and A. A. Lemonidou; Appl. Catal. B Environ.181 (2016) 34–46.
[13] G. de Souza, N. R. Marcilio, and O. W. Perez-Lopez; Mater. Res.17 (2014) no. 4, 1047–1055.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Exploración de celulasas nativas argentinas para la sacarificación de residuos lignocelulósicos urbanos

Sofía Sampaolesi[a], M. Victoria Toledo[a], Raúl Gamba[b], Mario Saparrat[c], Laura E. Briand[a]

[a] *Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco", CONICET-CIC-UNLP. Calle 47 N 257, 1900, La Plata, Argentina.*

[b] *Cátedra de Microbiología, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calle 47 y 115 s/N, 1900, La Plata, Argentina.*

[c] *Instituto de Fisiología vegetal, INFIVE, CONICET-CIC-UNLP. Diag. 113 N 495, 1900, La Plata, Argentina.*

sampaolesi@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: residuos urbanos, biomasa lignocelulósica, celulasas nativas.

Resumen

Esta contribución presenta los primeros avances en el desarrollo de una metodología quimio-enzimática para el tratamiento de residuos lignocelulósicos urbanos platenses. Se analizó la composición del bagazo de malta de cervecerías locales, residuos de poda urbana y aserrines de *Eucalyptus*, sauce y álamo, subproductos de la industria hortícola. Los aserrines resultaron los más recalcitrantes (con un contenido entre 14 y 20% de lignina), mientras que el bagazo mostró la mejor relación holocelulosa/lignina. Se propone el uso de hongos nativos aislados en Misiones para obtener cócteles enzimáticos que hidrolicen las biomasas a azúcares reductores. Las cepas *Coriolopsis rigida* CLPS#232 y *Ulocladium botrytis* CLPS#813 demostraron actividad celulolítica sobre los residuos crudos, sin pretratamiento alguno. El bagazo de malta y los restos de poda fueron los más susceptibles a la hidrólisis por su bajo contenido de lignina. Entre las cepas analizadas, *C. rigida* CLPS#232 fue la más eficiente en la valorización del bagazo cervecero. Estos resultados subrayan la importancia del estudio de microorganismos nativos en el diseño de bioprocesos que hagan uso sustentable de biomasas autóctonas.

Abstract

This study presents preliminary advances in the development of a chemo-enzymatic methodology for the treatment of urban lignocellulosic waste from La Plata region. The composition of brewing spent grain from local breweries, urban pruning waste, and sawdust from *Eucalyptus*, willow, and poplar (byproducts of the horticultural industry) was analyzed. Among these, sawdust was found to be the most recalcitrant due to its high lignin content (14%-20%), while the brewing spent grain exhibited the best holocellulose/lignin ratio. The use of native fungi isolated in Misiones is proposed to produce enzymatic cocktails aimed at the hydrolysis of biomass towards reducing sugars. The strains *Coriolopsis rigida* CLPS#232 and *Ulocladium botrytis* CLPS#813 showed cellulolytic activity on crude residues without pretreatment. Brewing spent grain and urban pruning residues were the most susceptible to hydrolysis due to their low lignin content. Among the strains analyzed, *C. rigida* CLPS#232 was the most efficient for valorizing spent brewing grain. These findings highlight the importance of studying native microorganisms for the development of bioprocesses focused on the sustainable utilization of local lignocellulosic biomass.

Introducción

El notable crecimiento de las agroindustrias en la capital bonaerense y la expansión urbana asociada al desarrollo económico regional han conducido a una significativa generación de residuos. Entre estos desechos, los compuestos por biomasas lignocelulósicas son de particular interés para la biorrefinería, que se ocupa de los procesos fisicoquímicos y bioquímicos que permiten transformar la biomasa en productos útiles, como combustibles, polímeros y diversas moléculas.

La región de La Plata es un claro ejemplo de este fenómeno, ya que produce una considerable cantidad de residuos debido a sus industrias cerveceras y pequeños aserraderos. En la última década, el polo cervecero ha experimentado un rápido crecimiento, generando aproximadamente 62 toneladas mensuales de bagazo de malta [1], un residuo con una composición de 9-25% de celulosa, 7-28% de lignina, 17-28% de polisacáridos no celulósicos y 15-48% de proteínas [2]. De igual manera, los aserraderos, que se desarrollan a partir de la cadena frutihortícola y abastecen a la industria con cajones para hortalizas y suministros para invernaderos, también generan desechos valiosos. El aserrín de sauce está compuesto por 40-44% de celulosa, 17-22% de hemicelulosa y 24-26% de lignina; mientras que el aserrín de eucalipto contiene 48% de celulosa, 13% de hemicelulosa y 30% de lignina [3]. Por último, el follaje resultante de la poda urbana también puede convertirse en materia prima para biorrefinerías.

En una primera etapa, los desechos de biomasa deben ser deconstruidos en azúcares reductores, que actúan como building blocks en la síntesis de sustancias carbonadas más complejas. Posterior al pretratamiento fisicoquímico, la celulosa y hemicelulosa son hidrolizadas por enzimas celulolíticas, generalmente de origen fúngico. Existen dos opciones para obtener estas enzimas: a partir de cócteles comerciales o de especies nativas. Esta última alternativa presenta un potencial poco explorado en nuestros bosques, lo que podría resultar en la obtención de cócteles enzimáticos más eficientes en su aplicación sobre biomasas nativas, mejor adaptados a las condiciones requeridas por la industria local y más económicos, mejorando así la rentabilidad de los bioprocesos.

El presente trabajo aborda el análisis de la composición lignocelulósica de los residuos generados en la región platense y la caracterización inicial de cepas fúngicas nativas en términos de su capacidad para degradar dichos residuos, con perspectivas de valorizar dichos residuos bajo el concepto de biorrefinería, fomentando un uso más sostenible y rentable de los recursos disponibles en la región.

Experimental

Análisis fisicoquímico de los residuos lignocelulósicos.

Los residuos utilizados fueron: bagazo de malta cervecero (BMC), aserrín de *Eucalyptus* (AE), aserrín de sauce y álamo (ASA) y residuo de poda urbana (RPU) compuesto por hojas y ramas de *Mespilus germanica*, *Tipuana tipu*, *Persea americana*, *Quercus robur* y *Jacaranda mimosifolia*. La caracterización de composición lignocelulósica se llevó a cabo según el protocolo utilizado por Coronado y col. [4], que incluye una serie de pasos descrita a continuación.

Cada biomasa se molió, lavó con agua, secó a 105 ± 3 °C hasta peso constante para cuantificar humedad (%H). El contenido de material volátil (%MV) se determinó por diferencia de masa luego de calentar muestra libre de humedad a 950 ºC durante 7 minutos. Luego, la determinación de cenizas (%Ce) se llevó a cabo empleando muestra libre de material volátil, calentando a 580 ºC durante 4 horas. Para finalizar el análisis proximal, el porcentaje de carbono fijo (%C) se calculó como la diferencia entre material volátil y cenizas del 100%.

En cuanto al análisis químico, los extractables orgánicos (%EO) se determinaron en equipo Soxhlet empleando muestras libres de humedad durante 8 h con acetona (normativa estándar T 264 cm-07). A continuación, las biomasas molidas y libres de extractables

orgánicos se sometieron a extracción acuosa (%EA) a 100°C durante 3h; el sólido recuperado se secó a 100°C y se pesó en balanza analítica. El contenido de celulosa y hemicelulosa (holocelulosa, %Hol) se obtuvo gravimétricamente por deslignificación de las biomasas, tratando con ácido acético y clorito de sodio a 75°C durante 5h. A partir de la holocelulosa se determinó gravimétricamente el contenido de celulosa (%Cel) por tratamiento con NaOH 17,5% m/v durante 100 min a 20°C. El sólido recuperado se lavó con ácido acético 10,0% v/v y agua destilada hasta alcanzar pH neutro, se secó a 100°C y pesó. El contenido de hemicelulosa (%He) se determinó como la diferencia entre las fracciones de holocelulosa y celulosa. Finalmente, el contenido de lignina Klasson (%Lig) se determinó tratando las biomasas molidas y libres de extractables orgánicos con ácido sulfúrico 3,0% v/v a 100°C durante 4h. El sólido obtenido se lavó con agua destilada hasta pH neutro, se secó y pesó.

Cepas fúngicas y caracterización de su capacidad celulolítica sobre residuos biomásicos.

Se utilizaron hongos autóctonos aislados de la selva de Misiones, Argentina, pertenecientes al Cepario del Instituto Spegazzini, UNLP: *Coriolopsis rigida* CLPS#232 y *Ulocladium botrytis* CLPS#813. Estos se cultivaron en agar extracto de malta (extracto de malta 30,0 g/L, peptona de soja 3,0 g/L, agar agar 15,0 g/L) durante 7 días a 30°C para obtener pre-inóculos.

Posteriormente, las cepas se cultivaron en medios diseñados con los residuos BMC, AE, ASA y RPU como fuente de carbono [5]. Los hongos se sembraron desde los pre-inóculos, a razón de 5 discos de agar de 5 mm en 100 mL de medio mínimo salino (MM) suplementado con 5,0 g/L de los residuos secos y molidos o estándar carboximetilcelulosa (CMC) y 0,5 g/L de extracto de levaduras (Biokar, Francia). Los frascos Erlenmeyer se incubaron durante 14 días a 30°C para determinar la capacidad de las cepas de crecer en cada sustrato y producir sobrenadantes con actividad celulolítica.

Se tomaron muestras de los cultivos que se centrifugaron y filtraron por poro de 0,22 µm para obtener sobrenadantes libres de células. Su actividad endo-β-1,4-glucanasa se determinó utilizando CMC al 2,0% p/v como sustrato en buffer acetato de sodio 50 mM pH 4,8. Asimismo, se emplearon las diferentes biomasas residuales como sustrato de la reacción en las mismas condiciones, y se determinaron las actividades BMCasa, RPUasa, AEasa y ASAsa para BMC, RPU, AE y ASA, respectivamente. Las reacciones se llevaron a cabo a 50 °C durante 60 min. Los azúcares reductores liberados durante la reacción se cuantificaron con el método del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) [5], empleando una curva patrón de glucosa. La actividad β-glucosidasa se determinó por cuantificación del p-nitrofenol liberado durante la reacción con el sustrato modelo p-nitrofenil-β-glucopiranósido (pNPG, Sigma Adrilch, USA) [6] al 0,02% p/v en buffer acetato de sodio 50 mM pH 4,8. Las reacciones se llevaron a cabo a 50 °C durante 30 min. La cantidad de p-nitrofenol liberado se cuantificó en base a la absorbancia a 405 nm de la mezcla de reacción previamente suplementada con 1,0 mL de Na_2CO_3 al 10% p/v (concentración final), contra curva de una solución patrón de p-nitrofenol.

Resultados y discusión

La caracterización detallada de la composición lignocelulósica de los residuos es crucial para comprender la posterior actividad celulolítica observada. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis composicional de los residuos. En cuanto al contenido de holocelulosa —fracción compuesta por azúcares reductores potencialmente reutilizables—, las biomasas leñosas AE y ASA presentan los valores más altos, seguidas por el residuo de poda. No obstante, la recuperación de estos azúcares podría resultar dificultosa, ya que AE y ASA también exhiben elevados contenidos de lignina, lo que incrementa su recalcitrancia frente a procesos de deconstrucción y sacarificación. Considerando la fracción libre de humedad del BMC, la relación holocelulosa/lignina resulta la más prometedora para la obtención de azúcares reductores, al requerir un menor esfuerzo de pretratamiento.

Tabla 1. Composición porcentual de residuos lignocelulósicos analizados.

Biomasa	% H	% MV	% Ce	% C	% EO	% EA
BMC	74.2 ± 0.4	22 ± 2	2.85 ± 0.08	0.95	1.24 ± 0.01	9.2 ± 0.1
AE	13.8 ± 0.8	76.2 ± 0.2	1.10 ±0.01	8.88	0.36 ± 0.04	15 ± 1
ASA	51 ± 3	42.3 ± 0.3	2.45 ± 0.09	4.43	0.23 ± 0.03	6.4 ± 0.8
RPU	48 ± 3	40.4 ± 0.6	13.7 ± 0.4	----	1.8 ± 0.1	19.4 ± 0.4

% Contenido porcentual de: H (humedad), MV (materia volátil), Ce (Cenizas), C (carbono fijo), EO (Extractables orgánicos) y EA (Extractables acuosos). Se informa el promedio de los triplicados de cada determinación ± su desviación estándar.

Tabla 1. Continuación

Biomasa	% Hol	% Cel	% Hem	% Lig	Hol/Lig*
BMC	14 ± 1	7.2 ± 0.5	6.8	4.6 ± 0.5	3.0
AE	54 ± 4	44.6 ± 0.7	9.4	20 ± 1	2.7
ASA	36 ± 2	27.7 ± 0.1	8.3	14 ± 2	2.6
RPU	20 ± 2	14	6	10 ± 3	2.0

% Contenido porcentual de Hol (holocelulosa), Cel (celulosa), Hem (hemicelulosa) y Lig (lignina). Se informa el promedio de los triplicados de cada determinación ± su desviación estándar. *Se calcula como el cociente entre porcentaje de holocelulosa y porcentaje de lignina de la respectiva biomasa.

La actividad de los sobrenadantes de cultivos de ambas cepas fue evaluada a diferentes tiempos, encontrando los mejores valores a 14 días de su inicio, resultados que se muestran en las Tablas 2 y 3. *C. rigida* CLPS#232 fue capaz de crecer en todos los medios de cultivo formulados; sus sobrenadantes presentaron buena actividad tanto sobre residuo de poda como sobre bagazo cervecero, aunque muy reducida o no cuantificable sobre las biomasas leñosas (Tabla 2). *U. botrytis* CLPS#813 también se desarrolló en todos los medios de cultivo, mostrando un perfil similar de capacidades hidrolíticas sobre las diferentes biomasas (Tabla 3). Sin embargo, los cultivos de la cepa #232 llevados a cabo en aserrines como principal fuente de carbono y energía mostraron actividades BMCasa notablemente mayores que la cepa #813. Este resultado reviste interés respecto de la selección de los microorganismos más adecuados para el procesamiento de un determinado residuo.

Tabla 2. Actividad de cultivos de *C. rigida* CLPS#232*

Actividad	Fuente de carbono del medio de cultivo			
	BMC	AE	ASA	RPU
CMCasa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BMCasa	266.1	544.3	323.8	272.3
AEasa	99.7	60.3	n.d.	56.4
ASAsa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RPUasa	249.8	231.4	188.5	257.2

*Se muestran las actividades [mg glu/L min] determinadas en cultivos de 14 días en agitación a 30 °C. BMC: bagazo de malta cervecera. AE: aserrín de *Eucalyptus*. ASA: aserrín de sauce y álamo. RPU: residuo de poda urbana. n.d.: no detectable/cuantificable.

Tabla 3. Actividad de cultivos de *U. botrytis* CLPS#813*

Actividad	Fuente de carbono del medio de cultivo			
	BMC	AE	ASA	RPU
CMCasa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BMCasa	191.1	243.3	258.4	295.7
AEasa	71.4	56.0	n.d.	n.d.
ASAsa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RPUasa	267.7	219.7	170.2	273.5

*Se muestran las actividades [mg glu/L min] determinadas en cultivos de 14 días en agitación a 30 °C. BMC: bagazo de malta cervecera. AE: aserrín de *Eucalyptus*. ASA: aserrín de sauce y álamo. RPU: residuo de poda urbana. n.d.: no detectable/cuantificable.

Cabe destacar que ambas cepas presentaron actividad nula frente al sustrato modelo CMC en todas las condiciones de cultivo ensayadas; sin embargo, estos experimentos permitieron cuantificar sus capacidades hidrolíticas sobre sustratos naturales más complejos. Estos primeros resultados señalan la importancia de emplear microorganismos nativos mejor adaptados a las biomasas autóctonas para lograr tratamientos más eficientes de los residuos; se requiere profundizar en la caracterización de los cócteles enzimáticos nativos para confirmar esta hipótesis.

Entre las biomasas evaluadas, el bagazo cervecero (BMC) y la poda urbana (RPU) fueron los residuos más susceptibles de ser hidrolizados por los sobrenadantes fúngicos. Estos resultados son coherentes con el análisis proximal previamente realizado, ya que las biomasas con menor contenido de lignina fueron menos recalcitrantes a la acción de las enzimas que atacan la holocelulosa, permitiendo obtener mayor cantidad de azúcares reductores.

En cuanto a la actividad específica β-glucosidasa, la cepa *U. botrytis* CLPS#813 mostró actividades significativamente superiores en todas las condiciones de cultivo, incluido el medio de cultivo con CMC como principal fuente de carbono (Tabla 4). Esta característica indica la capacidad de CLPS#813 de procesar los residuos hasta unidades de glucosa a través de la hidrólisis del enlace β-D-glucosídico de residuos terminales.

Tabla 4. Actividad β-glucosidasa en cultivos de ambas cepas*

Fuente de Carbono	*C. rigida* CLPS#232	*U. botrytis* CLPS#813
CMC	n.d.	110.6
RPU	n.d.	197.5
BMC	38.6	178.9
AE	29.1	154.6
ASA	17.9	161.0

*Se muestran las actividades [µmol NF/L min] determinadas en cultivos de 13 días a 30 °C.
RPU: residuo de poda urbana. BMC: bagazo de malta cervecera. AE: aserrín de *Eucalyptus*. ASA: aserrín de sauce y álamo. n.d.: no detectable/cuantificable.

Sin embargo, el conjunto de actividades enzimáticas (endoglucanasa, exoglucanasa, celobiohidrolasa y otras) fue superior en sobrenadantes de cultivo de la cepa *C. rigida* CLPS#232 (Tabla 2), por lo que resulta la más promisoria para continuar con estudios de optimización de condiciones de cultivo e hidrólisis y caracterización de actividades específicas.

Conclusiones

Los sobrenadantes crudos de cultivos de *U. botrytis* CLPS#813 y *C. rigida* CLPS#232 demostraron actividad sobre los diferentes residuos lignocelulósicos, utilizados como sustratos de reacción sin realizarles pre-tratamiento alguno. Estas biomasas no sólo son más complejas que el sustrato modelo CMC, sino que contienen diferentes proporciones de lignina, el componente de la lignocelulosa que presenta mayor recalcitrancia a la actividad enzimática. Como se hipotetizó, aquellas biomasas con menor contenido de lignina, BMC y RPU, fueron las más susceptibles a sufrir hidrólisis enzimática con la consecuente obtención de azúcares reductores. Entre las cepas estudiadas, *C. rigida* CLPS#232 demostró ser la más adecuada para valorizar el bagazo de malta cervecera (dada su mayor actividad BMCasa). Estos resultados indican la importancia de explorar las capacidades celulolíticas de microorganismos nativos para desarrollar y optimizar procesos de biorrefinería aplicables a desechos de biomasas autóctonas.

Los próximos pasos de esta investigación serán la evaluación de los sobrenadantes fúngicos crudos y sus fracciones purificadas en la obtención de azúcares reductores a partir de las biomasas pre-tratadas con contenido reducido o nulo de lignina. La delignificación disminuirá el efecto recalcitrante al ataque enzimático y permitirán avanzar en la optimización de los procesos de valorización.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de CONICET a partir del proyecto PIBAA 2872021010 0040CO y proyecto PIP (11220200100527 CO).

Referencias

[1] L. Pagnutti y H.M. Lázzaro en Fortalecimiento de Agroindustrias Cerveceras PyMES en AMBA (2016).
[2] S.I. Mussatto, G. Dragone, I.C. Roberto; J. Cereal Sci. 43 (2006) 1-14.
[3] S. Sampaolesi, L.E. Briand, M.C.N. Saparrat, M.V. Toledo; Sustainability 15(10) (2023): 8343.
[4] M.A. Coronado, G. Montero, D.G. Montes, B. Valdez-Salas, et al.; Sustainability 12 (2020) 7744.
[5] E.M. Giorgio, L.L. Villalba, G.L. Robledo, P.D. Zapata, M.C.N. Saparrat; Rev. Biol. Trop. 66 (2018) 1034-1045.
[6] P. Magnelli y F. Forchiassin; Mycologia 91 (1999) 359–364.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de nanopartículas de MnO_x mediante el método de spray-precipitación: influencia del solvente y agente precipitante.

María Laura Godoy, Viviana G. Milt, Eduardo E. Miró, Ezequiel D. Banús

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE – CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. mgodoy@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: spray-precipitación, nanopartículas, óxidos de manganeso, hollín diésel.

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas de MnOx mediante un método sencillo, barato y reproducible. Consistió en atomizar una solución precursora ($Mn(NO_3)_2$ disuelto en H_2O, etanol (40%) o isopropanol (60%)), en una solución agitada de NH_4OH o NaOH (método de spray-precipitación). Cuando se empleó NH_4OH se obtuvieron partículas esféricas de 30 nm, mientras que con NaOH se formaron nanofibras de 23 nm x 400 nm. El empleo de NH_4OH dio lugar a la formación de bixbyita, mientras que el uso de NaOH produjo óxidos con estructura laminar o tipo túnel (romanechita, birnessita o criptomelano). Mediante análisis por TPR y XPS se encontró que el estado de oxidación promedio del Mn era aproximadamente +3 en las muestras obtenidas con NH_4OH y +4 en aquellas preparadas con NaOH. Los catalizadores se evaluaron para la combustión de hollín diésel, observándose que todas las muestras presentaron buena actividad catalítica, destacando la muestra preparada con NH_4OH e isopropanol y aquella obtenida empleando NaOH y etanol. Si bien ambos tipos de nanopartículas desarrolladas presentan diferentes características químicas y morfológicas, la reacción estudiada no resultó significativamente sensible a las mismas. Ensayos previos demostraron que estas partículas pueden soportarse fácilmente sobre sustratos estructurados, facilitando su uso práctico como filtros de partículas.

Abstract

MnOx nanoparticles were synthesized by a simple, cheap and reproducible method. It consisted of atomizing a precursor solution ($Mn(NO_3)_2$ dissolved in H_2O, ethanol (40%) or isopropanol (60%)), in a stirred solution of NH_4OH or NaOH (spray-precipitation method). Spherical particles of 30 nm were obtained when NH_4OH was used, while nanofibers of 23 nm x 400 nm were formed with NaOH. The use of NH_4OH resulted in bixbyite formation, whereas using NaOH produced oxides with layered or tunnel-like structures (romanechite, birnessite or cryptomelane). By both TPR and XPS analysis it was found that the average oxidation state of Mn was approximately +3 in the samples obtained with NH_4OH and +4 in those prepared with NaOH. The catalysts were evaluated for diesel soot combustion, showing that all the samples exhibited good catalytic activity, highlighting the sample prepared with NH_4OH and isopropanol and that obtained using NaOH and ethanol. Although both types of nanoparticles developed present different chemical and morphological characteristics, the studied reaction was not significantly sensitive to them. Previous tests showed that these particles can easily be supported on structured substrates, facilitating their practical use as particle filters.

Introducción

El método de spray-precipitación para sintetizar nanopartículas es un método sencillo, reproducible y de bajo costo. Consiste en burbujear una niebla de microgotas de una solución precursora, generada por medio de un nebulizador continuo, en una solución concentrada básica [1]. A partir del precipitado obtenido, luego de una etapa de filtración y sucesivos lavados y posterior calcinación, se obtienen partículas de óxidos de tamaño nanométrico. La deposición de las partículas sintetizadas en estructuras cerámicas o metálicas, tales como monolitos de mallas metálicas apiladas, permite obtener catalizadores estructurados [2]. Estos sistemas catalíticos pueden aplicarse a diferentes procesos, por ejemplo a aquellos que involucren oxidación total (oxidación de benceno, monóxido de carbono, material particulado, compuestos orgánicos volátiles) o parcial (oxidación selectiva de hidrocarburos, reformado de metano).

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxidos de manganeso mediante el método de spray-precipitación, empleando dos soluciones precipitantes, NH_4OH o NaOH, esta última como alternativa de compuesto básico de menor toxicidad. Se utilizaron como soluciones precursoras tres soluciones acuosas diferentes de $Mn(NO_3)_2$, preparadas a partir de diferentes solventes: H_2O pura, etanol e isopropanol, para estudiar su influencia en las propiedades fisicoquímicas de las partículas sintetizadas y el impacto en la actividad catalítica. Las partículas así sintetizadas se utilizaron como catalizadores para la combustión de hollín, la cual es una reacción que reviste importancia en lo referente a la contaminación de la atmósfera [3]. El trabajo aquí presentado constituye un paso previo hacia el desarrollo de catalizadores estructurados de posible aplicación práctica, por ejemplo, para regenerar filtros de partículas diésel.

Experimental

Síntesis de partículas de MnO_x

Se sintetizaron partículas de óxido de Mn a partir de la precipitación de una solución de $Mn(NO_3)_2$ 0,5 mol/L en una solución de NH_4OH 25 %v o NaOH 1 N empleando un nebulizador para generar las microgotas (**Fig. 1**). Las partículas se filtraron, lavaron (tres veces con agua destilada y una vez con etanol 96%), calcinaron a 600 °C por 2 h y se denominaron Mn(NH_4OH) o Mn(NaOH). Además, se prepararon soluciones precursoras de $Mn(NO_3)_2$ 0,5 mol/L con etanol (40 %v en H_2O) e isopropanol (60 %v en H_2O) y las partículas obtenidas se nombraron Mn(NH_4OH-et/iso) o Mn(NaOH-et/iso).

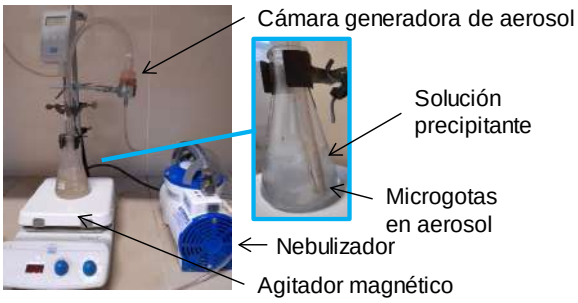


Figura 1. Equipo utilizado para sintetizar nanopartículas de MnO_x.

Caracterización

Se estudió la morfología de las partículas preparadas mediante microscopia de transmisión de electrones (TEM). Los catalizadores se analizaron por difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes. Teniendo en cuenta la importancia de la reducibilidad de los óxidos dentro del mecanismo de reacción pertinente a la oxidación del hollín, se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada (TPR). Además, se estudió la composición superficial y el estado de oxidación del Mn de las distintas muestras mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Evaluación catalítica

Las partículas de hollín se obtuvieron a partir del quemado de combustible diésel [1,2]. Se generó una suspensión de las mismas con las partículas de óxido de manganeso sintetizadas, en una relación de 1:20 p/p hollín:catalizador, usando *n*-hexano como solvente. Luego, se evaporó el solvente a 70 °C bajo agitación constante. El tipo de contacto entre el hollín y el

catalizador que se logra con este método se considera intermedio entre el contacto débil y el contacto íntimo. Este método de mezcla de hollín se eligió en lugar de la clásica mezcla con mortero para no afectar ni el tamaño ni la morfología de las partículas. Se dispusieron 50 mg de la mezcla hollín:catalizador en un reactor tubular que se alimentó con una mezcla de 20 ml/min compuesta por NO (0,1 %) y O_2 (18 %) en He. Se incrementó la temperatura desde 25 °C hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La composición de salida del reactor se analizó mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014. A partir de los cromatogramas obtenidos cada 20 °C, se cuantificó la señal de CO2 con la cual se calculó la conversión de hollín. A partir de los perfiles de conversión, se obtuvieron los valores de T_{10}, T_{50} y T_{90}, que corresponden a las temperaturas a las que se alcanza una conversión del 10, 50 y 90 % de hollín, respectivamente.

Adicionalmente se determinaron los valores de energía de activación aparente (E_a) y factores preexponenciales (A) para la reacción de combustión del hollín mediante el gráfico de Arrhenius, para los distintos catalizadores sintetizados. A efectos comparativos, se calculó la velocidad de reacción global k_g' (Ecuación 1), suponiendo condiciones diferenciales para conversiones de hollín inferiores al 20% y orden de reacción 0 con respecto al O_2,

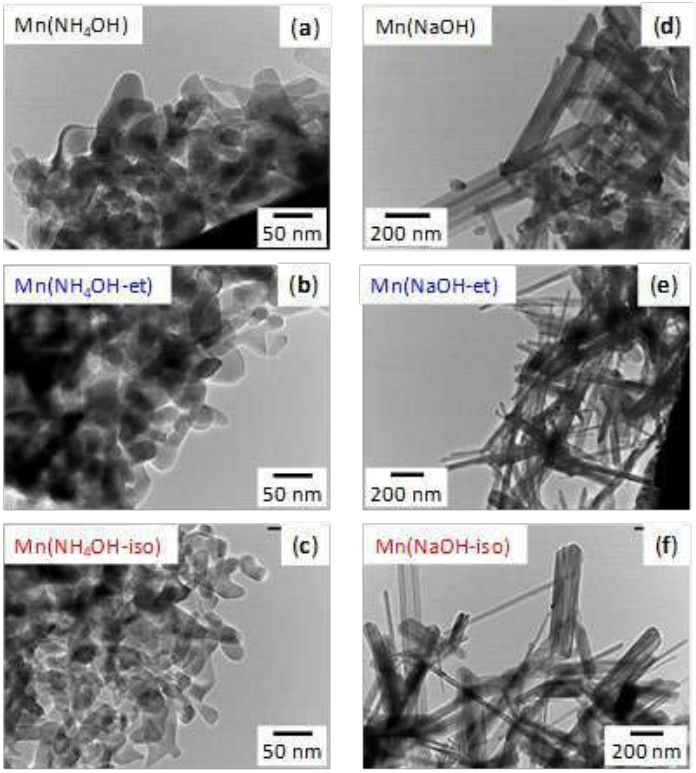


Figura 2. Imágenes TEM de las partículas Mn(NH_4OH) (**a**, **b**, **c**) y Mn(NaOH) (**d**, **e**, **f**).

Resultados y discusión

Caracterización

Las **Fig. 2** muestra las micrografías TEM de los catalizadores. En las **Figs. 2a-c** se observan nanopartículas de Mn(NH_4OH) agrupadas con bordes redondeados, algunas esféricas, con un diámetro promedio de 30 nm. Por otro lado, las partículas Mn(NaOH) presentan forma de nanofibras con un diámetro y longitud promedio de 23 nm y 400 nm y se encuentran agrupadas, (**Figs. 2d-f**).

Los patrones de DRX de los catalizadores Mn(NH_4OH) y Mn(NaOH) se muestran en las **Figs. 3a** y **3b**, respectivamente. En la **Fig. 3a**, se observa que los tres catalizadores de Mn(NH_4OH) presentan los mismos picos de difracción característicos correspondientes a la estructura de la bixbyita pura, α-Mn_2O_3 (JCPDS 41-1442) [4]. En este caso, los difractogramas no revelaron la presencia de ninguna otra impureza en el material.

Por el contrario, cuando las partículas se sintetizaron en presencia de NaOH, se detectaron óxidos de sodio-manganeso con diferentes fases cristalinas, como se observa en la **Fig. 3b**. Los picos de difracción de la muestra Mn(NaOH) corresponden a los planos cristalinos de la estructura $Na_2Mn_5O_{10}$ tipo romanechita (JCPDS n.º 27-0749) [3]. Además, aparecen picos característicos que pueden asignarse a la estructura $Na_2Mn_3O_7$ tipo birnessita (JCPDS 78-0193) [5]. Cabe destacar que el $Na_2Mn_5O_{10}$ tiene una estructura microporosa, donde las cadenas octaédricas [MnO_6] forman una estructura de túnel unidimensional, y los iones de sodio quedan confinados dentro de las cavidades [6]. En cambio, para la estructura en capas de $Na_2Mn_3O_7$, los iones Na^+ ocupan el espacio entre las nanoláminas octaédricas de [MnO_6] [7,8]. El difractograma de la muestra Mn(NaOH-iso) (**Fig. 3b** - rojo), muestra señales que se

atribuyen al $Na_2Mn_8O_{16}$ tipo criptomelano (Na-OMS-2) (JCPDS 42-1347) [9]. Al igual que en el caso de Mn(NaOH) y del Mn(NaOH-iso), el patrón de difracción obtenido para la muestra Mn(NaOH-et) (azul - **Fig. 3b**) muestra picos característicos de las estructuras tipo túnel de $Na_2Mn_5O_{10}$ y Na-OMS-2. Estos resultados indican que los catalizadores de óxidos de sodio-manganeso (generalmente denominados $Na_xMn_yO_z$), en los que el catión Na^+ queda atrapado entre las capas o dentro de los túneles de las estructuras, pueden obtenerse mediante el método de spray-precipitación cuando se utiliza el precipitante NaOH.

Para estudiar el comportamiento redox de los catalizadores sintetizados, se realizó la caracterización por H_2-TPR, y el consumo total de hidrógeno se muestra en la **Tabla 1**. A partir de estos valores, se calcularon las relaciones atómicas H_2/Mn. Éstas últimas permitieron obtener los estados de oxidación promedio del Mn $(\mathrm{AOS}_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{TPR}})$, según la siguiente ecuación:

$$Mn^{2(1+x)+} + xH_{2(g)} \rightarrow Mn^{2+}$$

$$x = \left(\frac{H_2}{Mn}\right)_{at}$$

$$\mathrm{AOS}_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{TPR}} = 2(1+x)$$

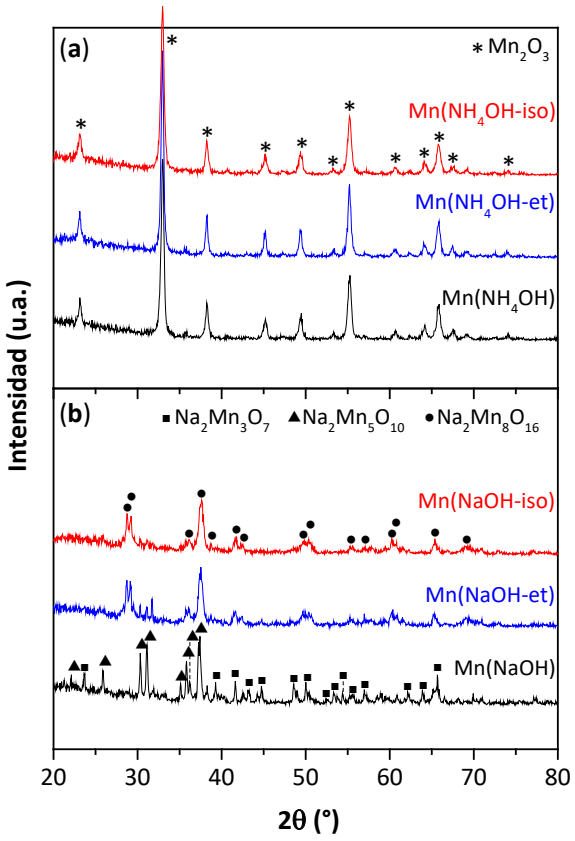


Figura 3. Patrones de difracción de los catalizadores (**a**) Mn(NH_4OH) y (**b**) Mn(NaOH).

Se puede observar que para los catalizadores Mn(NH_4OH) el consumo de H_2 es comparable durante el ensayo de TPR (**Tabla 1**). No obstante, en presencia de Na, se evidencia un incremento sustancial en el consumo total de H_2 por gramo de catalizador para los catalizadores Mn(NaOH). En este último caso, los valores obtenidos también exhiben tendencias análogas. Con respecto a los valores de AOS_{Mn}, los catalizadores preparados con NH_4OH presentan un AOS_{Mn} cercano a 3, mientras que aquellos preparados con NaOH, el AOS_{Mn} es cercano a 4. Esto concuerda con la **Fig. 3** obtenida del análisis por DRX, donde Mn_2O_3 fue la principal fase cristalina para los catalizadores Mn(NH_4OH) (**Fig. 3a**), y se detectaron diferentes fases $Na_xMn_yO_z$ ($Na_2Mn_3O_7$, $Na_2Mn_5O_{10}$ y $Na_2Mn_8O_{16}$ = Na-OMS-2) para los catalizadores Mn(NaOH) (**Fig. 3b**).

En la **Tabla 1** también se presentan los valores de $\mathrm{AOS}_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{XPS}}$ obtenidos por análisis de XPS del espectro Mn 3s. Para ello, se empleó la fórmula $\mathrm{AOS} = 8.956 - 1.126\,.\Delta\mathrm{E}$ [10], donde $\Delta\mathrm{E}$ es la separación de las señales del espectro del Mn 3s. Los valores obtenidos indican que el principal estado de oxidación del Mn es +3 en los catalizadores Mn(NH_4OH) y +4 en los catalizadores Mn(NaOH). Estos valores coinciden con los obtenidos en los experimentos de TPR $(\mathrm{AOS}_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{TPR}})$.

Tabla 1. Consumo de H_2 de los diferentes catalizadores.

Catalizador	Consumo de H_2 (mmol/g cat)	x = $(H_2/Mn)_{at}$	$\mathrm{AOS}_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{TPR}}$	$\mathrm{AOS}_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{XPS}}$
Mn(NH_4OH)	5,9	0,46	2,92	2,87
Mn(NH_4OH-et)	5,3	0,42	2,84	2,86
Mn(NH_4OH-iso)	5,4	0,42	2,84	3,1
Mn(NaOH)	9	0,92	3,84	4,07
Mn(NaOH-et)	8,7	0,83	3,67	3,79
Mn(NaOH-iso)	8,6	0,80	3,6	4,05

Actividad catalítica

Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores desarrollados mediante experimentos de TPO, y los perfiles de conversión obtenidos se muestran en la **Fig. 4**. Los valores de T_{10}, T_{50} y T_{90} se listan en la **Tabla 2**. Se puede observar que el Mn(NH_4OH-iso) (**Fig. 4a**) presenta una actividad catalítica superior a la de todos los catalizadores, con valores T_{10}, T_{50} y T_{90} de 214, 317 y 360 °C, respectivamente. En presencia de iones sodio (**Fig. 4b**), se observa que el Mn(NaOH-et) presenta la mejor actividad catalítica, con valores T_{10}, T_{50} y T_{90} de 261, 330 y 369 °C, que son ligeramente inferiores a las temperaturas obtenidas para el Mn(NH_4OH-iso).

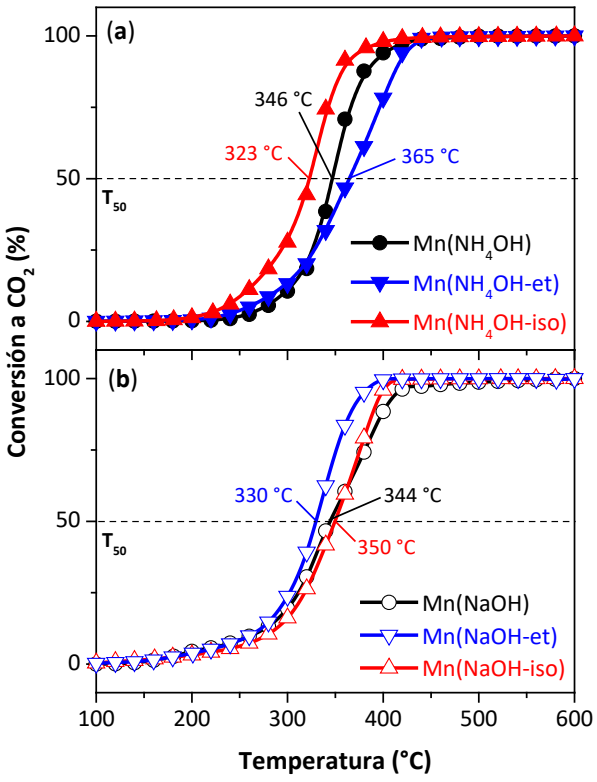


Figura 4. Resultados de actividad catalítica de los catalizadores (**a**) Mn(NH_4OH) y (**b**) Mn(NaOH).

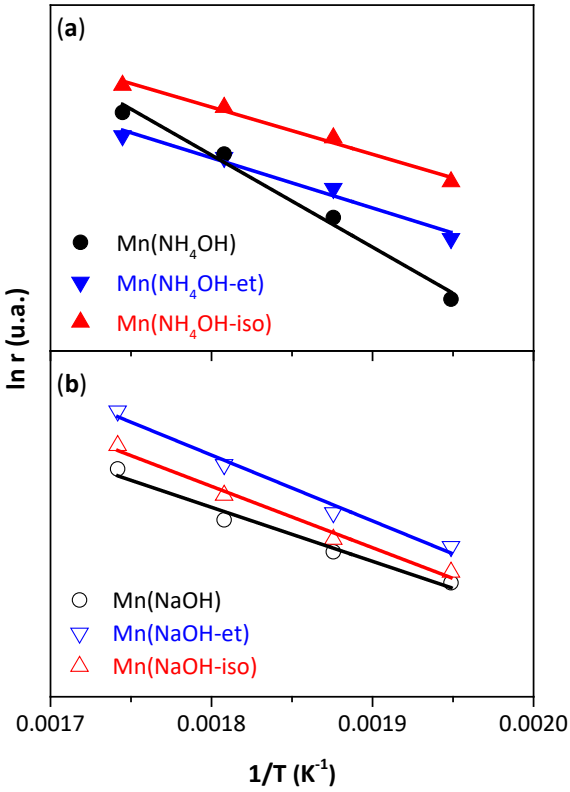


Figura 5. Gráficas de Arrhenius obtenidas para la combustión de hollín, de los catalizadores: (**a**) Mn(NH_4OH) y (**b**) Mn(NaOH).

A pesar de las diferencias en morfología, estructuras cristalinas, reducibilidad y propiedades superficiales de los catalizadores Mn(NH_4OH) y Mn(NaOH), no se observaron diferencias significativas en la actividad catalítica. Cabe destacar que todos los catalizadores de óxido de manganeso muestran una disminución sustancial de la temperatura necesaria para la combustión del hollín, que se mantiene por debajo del umbral de temperatura de los gases de escape de motores diésel (< 450 °C), lo que indica su eficacia para la eliminación catalítica de este tipo de partículas.

Para respaldar mejor los resultados descritos anteriormente, se realizaron cálculos cinéticos, como se describe en el apartado Experimental. Las energías de activación aparente (E_a) y la constante de velocidad específica global (k_g') se calcularon suponiendo condiciones diferenciales (conversiones de hollín inferiores al 20 %) para Mn(NH_4OH) y Mn(NaOH), a partir de los gráficos de Arrhenius presentados en la **Fig. 5** (**Tabla 2**). Se puede observar claramente que las tendencias de actividad representadas por las velocidades de reacción y las constantes cinéticas son las mismas que las observadas a partir de los valores de conversión.

Tabla 2. Valores de T_{10}, T_{50}, T_{90} (**Fig. 4**), de la constante global (k_g') y energía de activación aparente (E_a) de los diferentes catalizadores de Mn.

Catalizador	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	$k_g'_{(240\ °C)}*10^7$ (mol/min) [a]	E_a (kcal/mol) [b]
Mn(NH_4OH)	296	346	388	2.2	21.2
Mn(NH_4OH-et)	286	365	416	4.4	11.5
Mn(NH_4OH-iso)	253	323	361	8.4	10.9
Mn(NaOH)	261	344	402	4	12.4
Mn(NaOH-et)	261	330	369	5.9	15.3
Mn(NaOH-iso)	279	350	391	4.4	14.3

[a] Constante global calculada a partir del flujo total alimentado al reactor y la concentración de CO_2.
[b] Valores obtenidos de las gráficas de Arrhenius.

Conclusiones

Se lograron sintetizar nanopartículas de óxidos de manganeso a partir de un método simple, encontrándose distintas fases, morfologías y características químicas en función del agente precipitante y del solvente de la solución precursora empleados en la preparación. Las mayores diferencias se encontraron al variar el agente precipitante, y no tanto al variar el solvente de la solución precursora. Empleando NH_4OH se obtuvieron nanopartículas esféricas o de bordes redondeados de Mn_2O_3, donde el Mn se encuentra mayormente como Mn^{3+}, mientras que al emplear NaOH se generaron nanofibras de óxidos con estructuras laminares o tipo túnel, que alojan el catión sodio en su interior, donde el Mn se encuentra fundamentalmente como Mn^{4+}.

Las diferentes nanopartículas desarrolladas se emplearon como catalizadores para la combustión de hollín diésel, presentando todas ellas muy buen comportamiento catalítico, con T_{50} < 350 °C. Su fácil incorporación a sustratos estructurados permitirá el desarrollo de catalizadores estructurados de potencial uso práctico.

Agradecimientos

PICT-2021-I-A-00161 y CAI+D 2024

Referencias

[1] M. Godoy, E. Banús, M. Bon, E. Miró, V. Milt; Catalysts 13 (2023) 660.
[2] M. Godoy, V. Milt, E. Miró, E. Banús; Chemosphere 362 (2024) 142734.
[3] D. Yu, Y. Ren, Y. Zhang, S. Gao, X. Zhang, X. Chen, S. Chen, L. Wang, C. Zhang, X. Yu et al.; Appl. Catal. B Environ. 358 (2024) 124407.
[4] L. Cheng, Y. Men, J. Wang, W. An, Y. Wang, Z. Duan, J. Liu; Appl. Catal. B Environm. 204 (2017) 374-384.
[5] D. Yu, C. Peng, Y. Ren, L. Wang, C. Zhang, X. Fan, X. Yu, Z. Zhao; Appl. Catal. B Environ. 344 (2024) 123614.
[6] X. Shen, Y. Ding, J. Liu, K. Laubernds, R. Zerger, M. Polverejan, Y. Son, M. Aindow, S. Suib; Chem. Mater. 16 (2004) 5327-5335.
[7] D. Yu, C. Zhang, L. Wang, X. Fan, Z. Zhao, Y. Wei, J. Liu, J. Gryboś, B. Leszczyński et al.; Appl. Catal. B Environ. 338 (2023) 123022.
[8] B. Song, M. Tang, E. Hu, O. Borkiewicz, K. Wiaderek, Y. Zhang, N. Phillip, X. Liu, Z. Shadike, C. Li et al.; Chem. Mater. 31 (2019) 3756-3765.
[9] S. Ming, P. Wang, P. Liu, J. Duan, F. Mei, L. Pang, Z. Chen, T. Li; Chem. Eng. J. 379 (2020) 122287.
[10] M. Biesinger, B. Payne, A. Grosvenor, L. Lau, A. Gerson, R. Smart; Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2717-2730.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Efecto de la porosidad de la zeolita ZSM-11 en la valorización pirolítica de *strech film* de descarte

Luciana Bonetto[1,2,*], María Victoria Rocha[2], María Soledad Renzini[1,2], Clara Saux[1,2]

[1]*Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.*

[2]*Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina*

Palabras Claves: Zeolitas, Jerarquización, Pirólisis, Residuos Plásticos, Combustible Líquido

Resumen

La degradación termocatalítica mediante un proceso pirolítico representa una solución de interés actual para el tratamiento de residuos plásticos permitiendo obtener productos de alto valor agregado. En el presente trabajo se evalúa la pirólisis catalítica de descartes de PEBD provenientes de la industria alimenticia con el objetivo de obtener combustible líquido y/o productos químicos de alto valor. Para ello, se propone el empleo de zeolitas ZSM-11 jerarquizadas como catalizadores heterogéneos. La zeolita micro/mesoporosa se sintetizó mediante tratamiento hidrotérmico utilizando un surfactante catiónico (bromuro de cetiltrimetil amonio) como plantilla mesoporosa bajo condiciones alcalinas. El material fue caracterizado por DRX, Isotermas de adsorción y desorción de N_2, área superficial BET y FTIR. Sus características morfológicas y de acidez fueron parámetros claves para incrementar el rendimiento del producto líquido y su composición. Se obtuvo un alto porcentaje de hidrocarburos líquidos alifáticos y cíclicos, además de una notable selectividad hacia los gases licuados del petróleo con alto valor industrial. En particular, se destaca un alto rendimiento de los cortes de gasolinas.

Abstract

Thermocatalytic degradation through a pyrolytic process represents a solution for the treatment of plastic waste that is not easily recycled by conventional methods. This work evaluates the catalytic pyrolysis of LDPE waste from the food industry with the aim of obtaining liquid fuel and high-value chemical products. To this end, the use of hierarchical ZSM-11 zeolites as heterogeneous catalysts is proposed. The micro/mesoporous zeolite was synthesized by hydrothermal treatment using a cationic surfactant (cetyltrimethyl ammonium bromide) as a mesoporous template under alkaline conditions. The material was characterized by XRD, N_2 adsorption and desorption isotherms, BET surface area, and FTIR. Its morphological and acidity characteristics were key parameters to increase the yield of the liquid product and improve its quality and composition. A high percentage of aliphatic and cyclic liquid hydrocarbons was detected, in addition to notable selectivity toward liquefied petroleum gases with high industrial value. In particular, a higher yield in the production of gasoline cuts was obtained.

Introducción

El aumento en la producción de alimentos industrializados a nivel mundial ha sido exponencial. La mayoría de estos productos emplean polímeros en sus envases por sus destacables propiedades, tales como alta estabilidad química y biológica [1]. Este incremento está directamente relacionado con el aumento en la generación de residuos plásticos, lo que contribuye a la contaminación debido a la lenta degradación natural de los mismos. En este sentido, la pirólisis constituye una solución viable y prometedora para convertir residuos plásticos en combustibles líquidos y/o productos químicos de alto valor añadido. Este proceso consiste en una descomposición térmica de los plásticos en ausencia de aire u oxígeno a una temperatura elevada para obtener productos líquidos, gaseosos y sólidos. Dado la importancia de contar con un catalizador activo y altamente estable térmicamente para la pirólisis, las zeolitas ZSM-11 son consideradas una opción adecuada debido a sus excelentes propiedades de acidez, elevada área superficial, selectividad de forma y notable estabilidad. Sin embargo, cuando se emplean grandes moléculas poliméricas como alimentación, su difusión y la reacción de craqueo están fuertemente controladas por el tamaño de los poros de las zeolitas. Por lo tanto, la estructura microporosa de estos materiales debe mejorarse para garantizar el acceso de moléculas voluminosas a los sitios activos localizados dentro del poro. Para solucionar estos inconvenientes, se plantea la jerarquización de estos materiales, es decir, generar zeolitas microporosas con mesoporos adicionales, conservando su estructura y cristalinidad intrínseca. En el presente trabajo se propone el estudio de la pirólisis de *stretch film* (PEBD: polietileno de baja densidad), proveniente de una industria alimenticia, empleando zeolitas ZSM-11 jerarquizadas como catalizadores del proceso para obtener productos de gran interés para la industria química.

Experimental

Preparación de zeolitas ZSM-11 microporosas y jerarquizadas

La zeolita ZSM-11 microporosa se sintetizó mediante tratamiento hidrotermal en estufa a 140 °C bajo presión autogenerada durante 14 días, empleando hidróxido de tetrabutil amonio (TBAOH, 40% solución acuosa, Fluka) como agente director de estructura. El sólido resultante fue filtrado, lavado con agua destilada y secado en estufa a 110 °C. Finalmente, fue desorbido con flujo de N_2 (20 mL/min) a 500 °C y calcinado en mufla (atmósfera estática y oxidante) a la misma temperatura por 8 h para obtener la matriz en su forma sódica (Na-ZSM-11T).

La jerarquización en estos materiales se llevó a cabo mediante síntesis directa usando bromuro de cetiltrimetil amonio (CTBA, Sigma Aldrich) como plantilla mesoporosa [2]. El procedimiento consistió en disolver $NaAlO_2$ (Strem Chemical), SiO_2 (pureza del 99,8%, Aldrich) y TBAOH en agua destilada bajo agitación magnética a 25 ºC. La suspensión resultante se añadió a una solución acuosa que contenía 0,76 g de CTAB y NaOH (Cicarelli) como medio básico (relación molar NaOH/CTAB= 2,5) bajo agitación magnética a la misma temperatura por 2 h. El proceso de cristalización se realizó mediante calentamiento convencional en estufa a 140 ºC durante 4 días. Luego el sólido se filtró y lavó con agua destilada, y se efectuaron tratamientos térmicos (desorción con flujo de N_2 y calcinación en mufla) a 500 ºC por 8 h para eliminar las plantillas orgánicas y generar mesoporosidad adicional en la estructura zeolítica. Las zeolitas sintetizadas se designaron como Na-ZSM-11J (Jerarquizada).

La forma amonio de las zeolitas se preparó por intercambio iónico con una solución acuosa de NH_4Cl (Biopack) 1M a 80 °C durante 40 h. Finalmente, el sólido fue sometido al mismo tratamiento térmico descripto anteriormente para obtener la forma protónica de ambas zeolitas H-ZSM-11 T y H-ZSM-11 J.

Caracterización de las zeolitas

La estructura cristalina de los materiales fue determinada por difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro Philips X`pert PANanalytical en un rango de ángulos 2θ entre 5-60º, con un paso de 0,026º y a una velocidad de 5°/min. Las propiedades texturales fueron estudiadas

mediante isotermas de adsorción y desorción de N_2 en un equipo Micromeritics ASAP 2000 operando a -196 ºC. El área total específica se determinó con el método de BET y la distribución de tamaño de poro con el método de BJH. El volumen total de poro (V_{Total}) fue determinado a una presión relativa del gas (P/P_0) = 0,974, asumiendo un llenado completo de los poros. El volumen de microporos (V_{Micro}) se calculó utilizando el método t-plot, mientras que el volumen de mesoporos (V_{Meso}) se determinó por diferencia entre el V_{Total} y el V_{Micro}.

La determinación y cuantificación de los sitios ácidos (Lewis y Bronsted) se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en un equipo Nicolet iS10 de THERMO SCIENTIFIC, usando piridina como molécula sonda. La piridina se adsorbió en condiciones de vacío a temperatura ambiente y luego se desorbió a 400 °C y 10^{-4} Torr durante 1 h. La cuantificación de los sitios ácidos de Bronsted y Lewis (µmol sitio/g catalizador) para cada sólido se realizó a partir de las áreas correspondientes a las bandas a 1545 cm^{-1} y 1455 cm^{-1}, respectivamente, y empleando sus coeficientes de extinción molar.

Caracterización de la alimentación

El polímero utilizado como materia prima para la reacción de pirólisis fue un empaque flexible plástico de PEBD (Polietileno de baja densidad) provisto por una empresa alimenticia. El comportamiento térmico del plástico fue estudiado mediante análisis termogravimétrico (TGA) utilizando una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo, en atmósfera inerte de N_2 con flujo de 50 mL/min, calentando desde 25 hasta 600°C con una rampa de 20ºC/min.

Sistema de reacción

Las reacciones de pirólisis se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo (25 mm de diámetro interno y 290 mm de altura) relleno con partículas de cuarzo. Sobre las mismas se depositó el plástico y el catalizador. La relación residuos plásticos/zeolita fue de 5/1, empleando 1g de plásticos. El reactor se introdujo en un horno eléctrico, con controlador de temperatura, una vez alcanzados los 500 °C. El sistema operó a presión atmosférica, con un flujo de N_2 de 20 mL/min, regulado por un controlador de flujo másico (El-Flow Base, Bronkhorst) durante 20 minutos.

El contenido de residuo sólido al finalizar la reacción se determinó por diferencia de peso del reactor. Los productos líquidos se obtuvieron por condensación de los vapores pirolíticos en su paso a través de una unidad de condensación a -15 °C. Los gases que no condensaron se recolectaron en una bolsa Tedlar conectada a la salida del condensador. Los productos líquidos y gaseosos se analizaron en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1 de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro. La identificación de los compuestos se realizó en un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 580 acoplado a un espectrómetro de masas Perkin Elmer Clarus SQ 8 S, con una columna Elite-5MS.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los diagramas de difracción de Rayos X (DRX) de las zeolitas ZSM-11 jerarquizada y tradicional. Como puede apreciarse, ambos materiales mostraron los picos de difracción característicos de las zeolitas con topología MEL (2θ= 7 y 9° y 2θ= 23 y 24°) bien definidos. No obstante, en el patrón de la muestra jerarquizada (ZSM-11 J), la intensidad de las señales disminuyó, indicando cierta pérdida de cristalinidad. Esta reducción podría atribuirse a la formación de mesoporosidad adicional en la estructura zeolítica. Por otra parte, en la Figura 2 es posible observar que la zeolita ZSM-11 tradicional presenta isotermas Tipo I, según la clasificación de IUPAC [3], típica de los materiales microporosos. Por el contrario, la muestra jerarquizada (ZSM-11 J) exhibió isotermas combinadas Tipo I y IV, con un ciclo de histéresis pronunciado a $P/P_0 > 0,44$. Este loop de histéresis corresponde al fenómeno de condensación capilar, propia de los materiales mesoporosos. A su vez, en el inset de la figura se aprecia que la zeolita ZSM-11 J presentó una distribución de tamaño de

poros más amplia con un máximo centrado alrededor de 4,6 nm, lo que confirma la formación de mesoporos en la matriz microporosa.

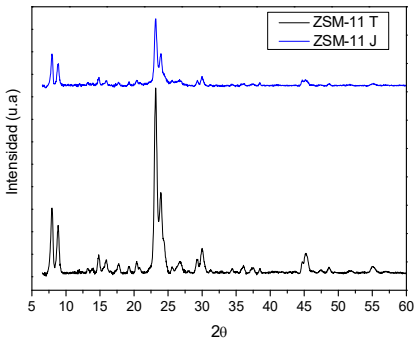


Figura 1. Espectros de DRX de las zeolitas.

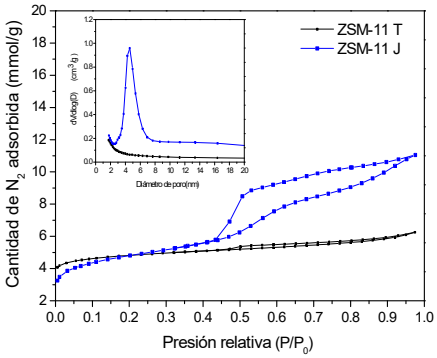


Figura 2. Isotermas de Adsorción y Desorción N_2

En cuanto a los parámetros texturales obtenidos de las isotermas de adsorción y desorción de N_2, la zeolita ZSM-11 J presentó valores de área superficial BET, superficie externa y volumen total de poros (320 m^2/g, 213 m^2/g y 0,383 cm^3/g) considerablemente superiores a los de la matriz microporosa tradicional (282,9 m^2/g, 85 m^2/g y 0,195 cm^3/g). El aumento significativo de la superficie externa en la muestra ZSM-1 J se atribuye a la generación de algunos mesoporos auxiliares en la estructura zeolítica. Es interesante destacar, una relación directa entre estas propiedades y la mesoporosidad, ya que el volumen de mesoporos fue más alto en la zeolita jerarquizada (0,310 cm^3/g) que en la matriz microporosa (0,066 cm^3/g). Estos resultados obtenidos son concordantes con el análisis de DRX (Figura 1) que mostró una reducción de cristalinidad en la zeolita jerarquizada debido a la formación de porosidad adicional en este material.

En la Tabla 1 se observa que la formación de mesoporos en el material tratado con CTAB ocasionó la creación de nuevos sitios ácidos con respecto a la zeolita ZSM-11 T. Como puede apreciarse, la acidez de Lewis mejora notablemente en la zeolita jerarquizada. La relación L/B para esta muestra es de 1,10, lo que indica que los nuevos sitios ácidos son principalmente de Lewis. Acorde a lo reportado por Serrano y col. [4], cuando se forman mesoporos adicionales, los defectos superficiales externos generan sitios ácidos de Lewis. Por consiguiente, estos nuevos sitios ácidos superficiales facilitan la interacción con moléculas voluminosas.

Tabla 1. Cuantificación de los sitios ácidos de las zeolitas

Catalizador	Lewis (L)*	Bronsted (B) *	Totales *	L/B	L/(L+ B)
ZSM-11 T	8.10	74.55	82.65	0.11	0.098
ZSM-11 J	62.0	56.20	118.20	1.10	0.524

*(µmol /g de zeolita)

En la Figura 3 se presentan los resultados de los análisis térmicos (TG-DTG y DSC) para la muestra de PEBD utilizada como alimentación en el sistema de reacción. A partir de estos estudios se puede obtener la temperatura de degradación térmica de este tipo de plástico cuya descomposición ocurre cerca de los 475 °C. Esta temperatura se utilizó como dato para definir la temperatura del sistema de reacción pirolítica. Además, por DSC se puede observar una señal a 112 °C correspondiente al punto de fusión de este polímero.

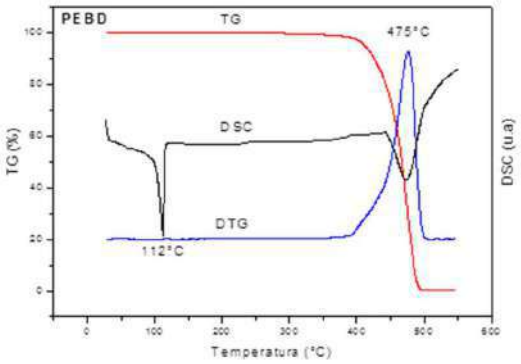


Figura 3. TG-DTG y DSC del PEBD.

Inicialmente, la pirólisis de PEBD residual se realizó en condiciones térmicas (no catalíticas) y empleando ambas zeolitas en su forma protónica (H-ZSM-11T y H-ZSM-11 J) como catalizadores del proceso. Del análisis de los resultados obtenidos (Figura 4), se observó que el producto líquido (PL) es considerablemente favorecido cuando se emplean los catalizadores, puesto que el rendimiento aumentó entre 7,8 y 9,2 veces (llegando como máximo al 43,4%) respecto a una reacción puramente térmica. En consecuencia, se produjo una disminución de los rendimientos de productos gaseosos (PG) y sólidos (PS). Es sabido que la acidez de las zeolitas es un factor crucial en la pirólisis de plásticos, ya que se favorecen las reacciones de craqueo de polímeros de cadena larga, lo que promueve la formación de productos líquidos. Por otro lado, cuando se compara la actividad catalítica entre ambos materiales, se encontró que la zeolita jerarquizada logró un mayor rendimiento de la fracción líquida con respecto a la matriz microporosa. Esto podría atribuirse a las excelentes características en cuanto a mesoporosidad y a la mayor relación de sitos ácidos L/ B que presenta la muestra tratada con CTAB. Su mayor volumen y tamaño de poros facilitan la difusión de las moléculas primarias de descomposición térmica del PEBD en la zeolita jerarquizada, lo que mejora las reacciones de craqueo y, por lo tanto, produce un mayor rendimiento de producto líquido [5].

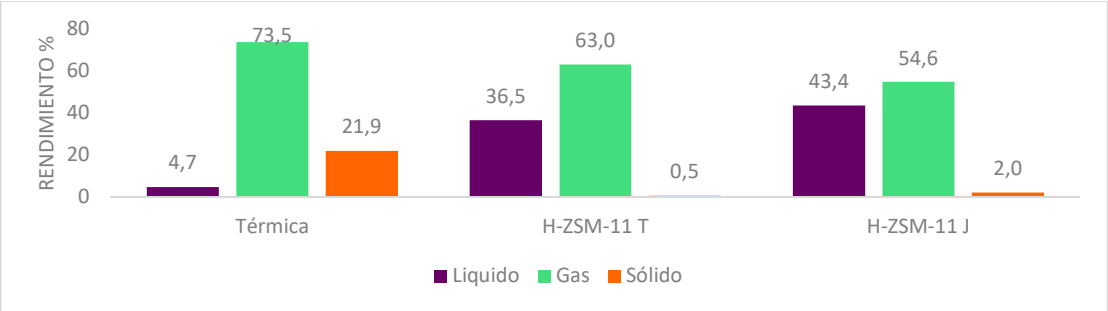


Figura 4. Rendimiento hacia productos líquidos, gaseosos y sólidos.

Al analizar los productos gaseosos, se observó una mejora notable en la selectividad hacia los gases licuados de petróleo (GLP) cuando se emplean ambos catalizadores. Sin embargo, la selectividad fue ligeramente superior con la zeolita micro/mesoporosa, lo que podría adjudicarse al aumento de la acidez total en esta muestra, que acompañó una mayor producción de hidrocarburos en el rango C_3-C_4.

En cuanto a la composición de los productos líquidos, en la Figura 5 se analiza el rendimiento hacia hidrocarburos aromáticos, cíclicos, alifáticos y no identificados (N/I). Como se evidencia, la muestra ZSM-11 J presentó el mayor rendimiento en hidrocarburos alifáticos y cíclicos. El tamaño de poro favorece la oligomerización de olefinas, controlando el crecimiento de la cadena [6] y promoviendo la oligomerización de los alifáticos sobre la zeolita

jerarquizada. Por su parte, la zeolita microporosa generó una mayor selectividad hacia hidrocarburos aromáticos monocíclicos, principalmente xileno, benceno y tolueno (BTX). Este comportamiento puede atribuirse a su selectividad de forma y a la elevada cantidad de sitios ácidos de Bronsted (Tabla 1), los cuales son activos para reacciones de aromatización [7].

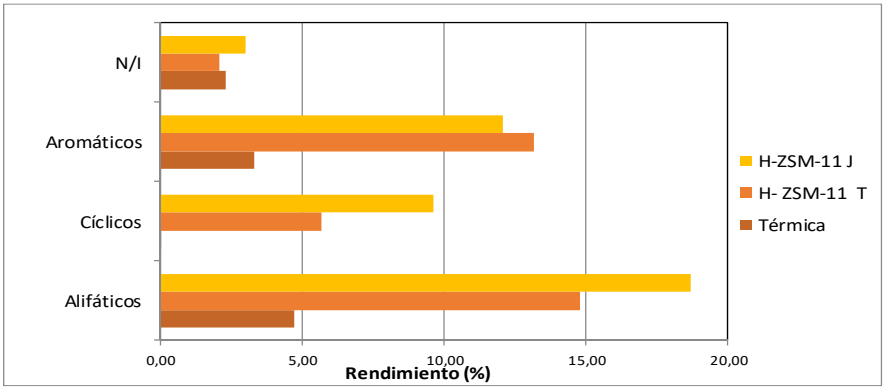


Figura 5. Rendimiento hacia hidrocarburos líquidos.

Al comparar la composición de los productos líquidos obtenidos se encontró que el proceso de craqueo catalizado por ambos materiales resultó en un rendimiento a gasolina (C6 -C10) superior al de los cortes de kerosene (C11 –C13) y diésel (C14 – C17). Este corte presentó un rendimiento del 3% en la pirólisis térmica. De estos materiales, la zeolita jerarquizada (ZSM-11 J) generó el mayor rendimiento a gasolina alcanzando un 41,8 %. Esta tendencia puede atribuirse a la formación de mesoporos y a la mayor área superficial externa de este material, que facilita las reacciones de craqueo y aromatización de los productos líquidos en su superficie [7].

Conclusiones

En este trabajo se empleó un sistema pirolítico para valorizar residuos de plástico (PEBD) para obtener productos de mayor valor agregado. Se compararon los resultados obtenidos del proceso de pirólisis térmica y aquellos obtenidos al incorporar una etapa de craqueo catalítico empleando zeolitas ZSM-11 jerarquizadas. Sus excelentes características de micro/mesoporosidad y propiedades ácidas contribuyeron a maximizar el craqueo de este residuo en un producto líquido de alta calidad y composición. El uso de zeolitas jerarquizadas incrementó el rendimiento de producción de líquido con un detrimento de generación de gases y sólidos. No obstante, al analizar los productos gaseosos se obtuvo una mayor selectividad hacia la producción de gases licuados de petróleo de gran interés industrial en comparación con la matriz microporosa. Por otra parte, en la fracción liquida se registró un alto porcentaje de hidrocarburos alifáticos y cíclicos, destacando una notable producción del 41,8% en peso de gasolina. Por consiguiente, se concluye que la utilización de zeolitas micro/mesoporosas resulta eficaz para la degradación termocatalítica de residuos plásticos generados por la industria alimenticia.

Referencias

[1] H. Pawar, M. Lawankar Shailendra. Research Journal of Engineering Sciences (2013) 2278, 9472.
[2]L. Bonetto, L.B, Pierella, C. Saux. Bulletin of Materials Science (2020) 43(1) 288.
[3] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B.Venturelli, Catalysis today (1998) 41(1-3) 207-219
[4] D. P. Serrano, J. M. Escola, P. Pizarro. Chemical Society Reviews (2013) 42(9) 4004–4035.
[5] T. Liu, Y. Li, Y. Zhou, S. Deng, H. Zhang. Catalysts (2023) 13(2) 382.
[6] S.Renzini, U.Sedran, L. B. Pierella. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2009) 86 215–220.
[7] Z. Qie, H. Xiang, R. Zou, A. Alhelali, H. Alhassawi, X. Fan. Fuel (2024) 368, 131532.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Producción de H_2 mediante la reacción del gas de agua empleando catalizadores Ni/zeolita ZSM-5 obtenidos por incorporación directa

Ordoñez Ramos Fredy, Munera F. John, Tarditi M. Ana

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. E-mail: atarditi@fiq.unl.edu.ar.

Palabras Claves: reacción del gas de agua, zeolita ZSM-5, síntesis hidrotermal, método one-pot

Resumen

Se sintetizaron catalizadores basados en zeolita ZSM-5 mediante incorporación directa de Ni en el gel de síntesis, para la producción de hidrógeno a través de la reacción de desplazamiento de gas de agua. Los catalizadores sintetizados se estudiaron mediante diferentes técnicas, como TPR, DRX, RAMAN y TGA. Se determinó que una composición molar de $1SiO_2$:0,024Al_2O3:0,14Na_2O:20H_2O:0,020CTABr es adecuada para la incorporación directa del Ni en la zeolita. Mediante difracción de rayos X se corroboró la formación de un material con alta cristalinidad, con un contenido de Ni de 2,4 % p/p determinado por análisis de XRF.

El catalizador obtenido por incorporación directa fue activo y selectivo en la reacción de desplazamiento de gas de agua (W/F=4,4×10^{-1} g cat·h·L^{-1}, 400°C), siendo estable durante 48h y en un ciclo de encendido y apagado. Este catalizador Ni(2.4)@ZSM-5 exhibió mejor conversión de CO, en comparación con el catalizador impregnado con igual contenido de Ni.

Abstract

ZSM-5 zeolite-based catalysts were synthesized using the one-pot method for hydrogen production via the water-gas shift reaction. The catalysts were characterized using several techniques, including TGA, XRD, and TPR. A molar composition of $1SiO_2$:0.024Al_2O_3:0.14Na_2O:20H_2O:0.020CTABr allowed for the effective incorporation of Ni into the zeolite. The effective synthesis of catalysts with a Ni content of 2.4 wt.% and high crystallinity was determined by XRF and XRD, respectively.

The prepared catalysts were active and selective for the WGSR, with the solid synthesized by a one-pot method remaining stable after 48h, as demonstrated in stability tests and an on-off cycle. The Ni(2.4)@ZSM-5 solid exhibited higher CO conversion compared to the catalyst prepared by wet impregnation.

Introducción

El hidrógeno se puede producir a partir del reformado de hidrocarburos, reformado de biomasa y la gasificación de carbón. Sin embargo, el método más utilizado para producir hidrógeno es el reformado de metano con vapor (SMR), donde los productos son principalmente una mezcla de H_2 y CO (gas de síntesis) (Ec. 1) [1], siendo necesario posteriormente el proceso de purificación de H_2. A través de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), es posible eliminar el monóxido de carbono (CO), incrementando a su vez la producción de H_2. En esta reacción, el agua reacciona con el monóxido de carbono para producir hidrógeno y dióxido de carbono (Ec. 2).

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO \qquad \Delta H°_{298}=+206\ kJmol^{-1}\ Ec.1$$
$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H°_{298}=-41.1\ kJmol^{-1}\ Ec.2$$

Para tal fin, se han utilizado catalizadores basados en metales de transición (Fe, Cu, Co y Ni) y metales nobles (Rh, Pt) [2]. Los catalizadores basados en Ni, presentan algunas limitaciones como la hidrogenación indeseable de CO/CO_2 para formar metano y la sinterización a altas temperaturas, que puede provocar la desactivación del sólido. Sin embargo, ha sido destacado, el potencial del Ni como catalizador, debido a su alta actividad catalítica, abundancia y bajo costo [3]. Recientemente se ha reportado, el efecto del soporte sobre la estabilidad del metal en el rendimiento catalítico en la reacción WGS para catalizadores de Ni [4]. Así, buscando estabilizar la fase activa, se han empleado diferentes soportes (SiO_2, Al_2O_3, CeO_2, zeolitas) que permitan tener una mayor interacción metal-soporte. Una alternativa que ha sido investigada es la incorporación de la fase activa en las zeolitas mediante métodos post-síntesis como intercambio iónico o impregnación. Otra opción poco estudiada, es la incorporación directa del precursor metálico en el gel de síntesis y la posterior cristalización. A diferencia de los otros métodos, se consigue buena estabilidad, dispersión y control del tamaño del metal incorporado, haciendo que los sitios metálicos activos interactúen más con el soporte, y se evite la desactivación del catalizador y la formación de reacciones secundarias no deseadas durante la reacción. Sin embargo, durante la síntesis de las zeolitas, el pH y la temperatura de síntesis, pueden precipitar los cationes, dificultando su incorporación en la estructura, siendo necesario la adición de diferentes ligandos para proteger los cationes metálicos. Esto ha permitido la incorporación selectiva de níquel en zeolitas tipo MFI [5]. No obstante, los estudios basados en incorporación directa de metales en zeolita ZSM-5 mesoporosas para su aplicación en WGS siguen siendo limitados. Por lo tanto, en este trabajo se optimizaron las condiciones de síntesis para la incorporación de la fase activa mediante síntesis directa sin el agregado de agente direccionante durante la síntesis de la zeolita ZSM-5. Los materiales se evaluaron en la reacción desplazamiento del gas de agua y sus propiedades catalíticas se correlacionaron con las propiedades fisicoquímicas determinadas mediante diferentes técnicas de caracterización.

Experimental

Síntesis de catalizador Ni@ZSM-5

El catalizador Ni@-ZSM-5 fue sintetizado por el método de incorporación directa de Ni y síntesis hidrotermal, sin el empleo de agente estructurante, partiendo de un gel de síntesis de composición molar: $1SiO_2{:}0.024Al_2O_3{:}0{,}14Na_2O{:}20H_2O{:}0{,}020CTABr$ y semillas de silicalita. A partir de $NiCl_2.6H_2O$, en solución acuosa y etilendiamina (EDA) se preparó un complejo de Ni-etilendiamina, para la estabilización de los cationes en el gel síntesis, empleando una carga teórica del metal de 3 % p/p. Se empleó un tiempo de síntesis de 144h a temperatura de 180°C, partiendo de las condiciones optimizadas en un trabajo previo [6]. El sólido obtenido se secó en estufa a 80°C por 24 horas y después se calcinó a 550°C por 6 horas en flujo de aire. Para fines de comparación, se preparó un catalizador con una carga igual de Ni mediante el método de impregnación a humedad incipiente. La nomenclatura utilizada fue: Ni(2.4)@ZSM-5 y Ni(2,4)@ZSM-5-i, para los catalizadores preparados por método directo e impregnación a humedad incipiente, respectivamente.

Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores sintetizados fueron analizados por difracción de rayos X (XRD, Empyrean Panalytical Diffractometer) con una fuente de CuKα (λ=1,540598 Å) para ángulos de difracción de 5 a 80° a 2θ con un paso de barrido de 0.05°, con el fin de determinar su cristalinidad. Se realizó análisis de reducción a temperatura programada (TPR) para determinar las especies reducibles en el catalizador. Las propiedades texturales de los catalizadores se determinaron mediante la técnica de adsorción/desorción de nitrógeno por el método BET. Se utilizó fluorescencia de rayos X (XRF) para determinar el porcentaje de níquel incorporado en el catalizador preparado por método directo. Adicionalmente, los catalizadores usados se analizaron por espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X.

Evaluación catalítica

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de desplazamiento de gas de agua, utilizando un reactor de lecho flujo tubular de cuarzo operado a presión atmosférica, a régimen isotérmico (400°C) y a velocidad espacial de W/F =4,4×10^{-1} g cat·h·L^{-1}. Los sólidos fueron diluidos en cuarzo (malla 70) en proporción 1:2, utilizando una masa de catalizador de 400 mg. El reactor se calentó a 1°C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 600°C bajo flujo de argón. Posteriormente a esta temperatura se realizó la reducción del catalizador utilizando hidrógeno durante 2h. Se emplearon mezclas reaccionantes de CO de composición (CO:H_2O:Ar=18,4%:54,0%:27,6%), y (CO:H_2O:H_2:Ar=16,8%:49,5%:8,4%:25,3%) en relación molar de H_2O/CO=3 a un flujo total de 15 mL·min^{-1}. Los productos de reacción fueron analizados por medio de cromatografía de gases conectado en línea (Equipo Shimadzu GC-9A).

.

Resultados y discusión

La figura 1, muestra los difractogramas de los sólidos sintetizados (2θ hasta 50°). Para la zeolita @ZSM-5, preparada en presencia de CTABr (Figura 1a), sintetizada a 24h por síntesis hidrotermal, el patrón de DRX, evidencia reflexiones características a 2θ= 21.81° (203), 22.25° (430), 23.18° (501), 23.32° (051), 23.74° (151), 23.99° (303), y 24.25° (133), coincidentes con el patrón de estructura MFI (PDF-00–042–0024). Para el catalizador obtenido por impregnación por humedad incipiente (Figura 1b), además de las reflexiones características de la zeolita ZSM-5, se observaron reflexiones características de NiO (2θ = 37,33°, 43,38° y 63,02°; (NiO-PDF01-073-1519), sugiriendo una menor dispersión de níquel en esta muestra. Por otro lado, para el catalizador obtenido por incorporación directa, no se observaron reflexiones características del NiO, sugiriendo que el Ni incluso después de la calcinación a 550°C (Figura. 1c y d) presenta una alta dispersión en la zeolita. Por lo tanto, con un tiempo de síntesis de 144h y temperaturas de 180°C, se logró la obtención de catalizadores con alta cristalinidad.

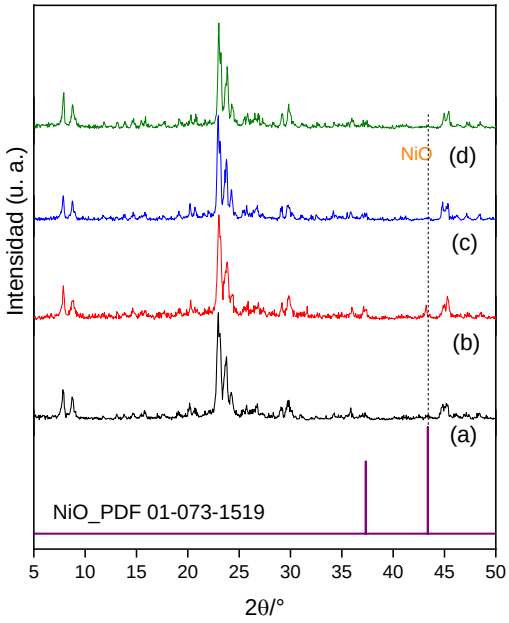


Figura 1. Análisis DRX de los sólidos obtenidos (a) @ZSM-5, (b) Ni2,4@ZSM-5-i (impregnado), (c) y (d) Ni(2,4)@ZSM-5 como se sintetiza y calcinado, respectivamente.

La composición de los catalizadores y las propiedades texturales se muestran en la tabla 1. A partir del análisis de XRF se confirma la presencia de Ni en la estructura de la zeolita, observándose que la relación atómica Si/Al en el catalizador Ni2,4@ZSM-5 (Si/Al~18,5) es similar a la relación Si/Al, determinada en la muestra de @ZSM-5 pura (Si/Al~18,5). El grado de incorporación de Ni en el catalizador, se determinó entre el porcentaje de Ni analizado por XRF del sólido (2,4 %p/p), en función de la composición en el gel de síntesis (3 %p/p), encontrándose un menor contenido de Ni en la zeolita. El análisis de las propiedades texturales de los catalizadores mostró isotermas de adsorción tipo I y IV debido a la presencia de microporos y de mesoporos intracristalinos en la estructura. En los catalizadores sintetizados se observó una ligera disminución tanto en el área de superficial como en el volumen de los microporos con la incorporación de níquel (Tabla 1). A partir de estos datos, pudo observarse que, el catalizador Ni(2,4)@ZSM-5-i impregnado (SB_{ET} = 285,02 m^2 g^{-1} y $V_{\mu P}$=0,116 cm^3 g^{-1}), presentó una disminución mayor con respecto a la @ZSM-5 (SB_{ET} = 330,17 m^2 g^{-1} y $V_{\mu P}$=0.099 cm^3 g^{-1}). Por otro lado, el catalizador obtenido por incorporación directa no presenta una disminución significativa del área superficial (SB_{ET} = 301,60 m^2 g^{-1} y $V_{\mu P}$=0.101 cm^3 g^{-1}), por lo que la introducción del Ni por la estrategia de síntesis directa no afecta de manera significativa las propiedades texturales.

Tabla 1. Composición y propiedades texturales de los soportes y catalizadores.

Catalizador	% p/p Ni	% p/p Ni	Si/Al	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\mu P}$ (cm^3/g)
@ZSM-5	-	-	18,5	330,17	0,116
Ni(2,4)@ZSM-5-i	-	2,4	18,5	285,02	0,099
Ni(2,4)@-ZSM-5	3[a]	2,4[b]	18,5	301,60	0,101

[a]Contenido teórico en el gel de síntesis, [b]Determinado en el sólido por XRF.

La Figura 2 muestra los perfiles de reducción de los catalizadores Ni(2,4)@ZSM-5 y Ni(2,4)@ZSM-5-i. El análisis evidencia que las dos muestras presentan perfiles de TPR completamente diferentes, indicado que las especies de níquel en ambas muestras presentan un comportamiento de reducción distinto. Para el catalizador impregnando (Figura 2, perfil inferior) se observaron tres picos de consumo de H_2, a temperatura de 352,5°C, 396,9°C y 482,8°C, los cuales puedes ser atribuido a la reducción de especies de Ni^{2+} a níquel metálico, que interactúan débilmente con la estructura de la zeolita. Por otro lado, para el catalizador preparado por incorporación directa (Figura 2, perfil superior), a través del ajuste con curvas gaussianas se observaron picos intensos a alta temperatura y señales menos intensas a menores temperaturas. Las señales a 756,3 y 817,4°C, se asocian con especies de níquel que interactúan fuertemente con la estructura de la zeolita; mientras que las componentes a 367,6°C y 475,9°C, coinciden con los picos observados en el catalizador impregnando, lo que podría indicar especies que interactúan débilmente con la zeolita.

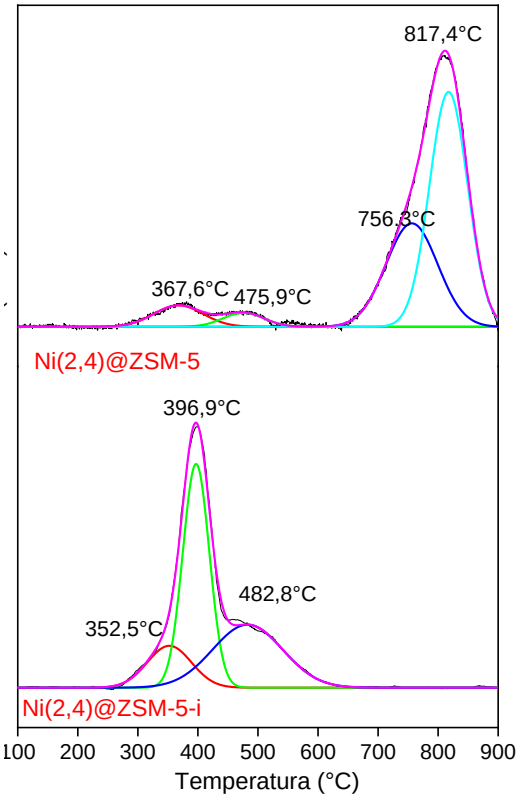


Figura 2. Análisis TPR para el catalizador impregnado y catalizador sintetizado por incorporación directa.

Evaluación catalítica

En la Figura 3a se muestra la conversión de CO empleando el catalizador obtenido por

incorporación directa para dos condiciones diferentes: **i)** Alimentando una mezcla de $CO:H_2O:Ar$, ($W/F=4{,}4\times10^{-1}$ g cat·h·L^{-1}) y **ii)** una mezcla con una composición similar a la salida de un reformador de metano $CO:H_2O:H_2:Ar$, ($W/F=3{,}7\times10^{-1}$ g cat·h·L^{-1}). En la Figura 1a se muestran las conversiones de CO para los catalizadores Ni(2,4)@ZSM-5 y Ni(2,4)@ZSM-5-i. Inicialmente, se procedió a realizar una reducción de 1 hora previo a la reacción, observándose, para el catalizador Ni(2,4)@ZSM-5 un incremento en la conversión del CO desde 38% a 76%, permaneciendo aproximadamente constante hasta el final del experimento. Este incremento en la conversión durante las primeras horas de reacción podría sugerir que, en condiciones de reacción, las especies de Ni con mayor interacción con el soporte, observadas por TPR (Fig. 2) podrían estar reduciéndose debido a la presencia de H_2 producto de la reacción. Por otro lado, en el catalizador obtenido por impregnación evaluado en la misma condición, pero reducido por dos horas en una corriente de H_2, la conversión de CO fue del 23 %, siendo estable durante 22 horas en reacción. Esta menor actividad en el catalizador obtenido por impregnación a humedad incipiente estaría indicando que el método de síntesis por incorporación directa es apropiado para obtener materiales con buenas propiedades catalíticas, lo cual podría atribuirse a una mejor dispersión de la fase activa.

Con el propósito de simular una parada de planta, el catalizador que presentó las mejores propiedades catalíticas (Ni2,4@ZSM-5, con una alimentación de $CO:H_2O:Ar$) fue sometido a experimentos de encendido-apagado, realizando una reducción de 2 horas previo a la prueba catalítica. En una etapa inicial, este se mantuvo en reacción durante 24 horas, posteriormente el reactor se enfrió en atmosfera de inerte hasta temperatura de 100°C permaneciendo en estas condiciones durante aproximadamente 20 horas (Figura 3b). Posteriormente se calentó de nuevo hasta la temperatura de reacción (400 °C), donde se alimentó de nuevo la mezcla reaccionante, manteniéndose activo (conversión de CO ~50%) hasta el final del experimento.

Cuando el catalizador Ni(2,4)@ZSM-5 fue evaluado empleando la segunda condición ($CO:H_2O:H_2:Ar$), la actividad catalítica presentó inicialmente una conversión del 60 % hasta alcanzar aproximadamente 75 % a las 20 horas de reacción. Notar que en este caso al alimentar una composición de H_2 entre 8 y 9% podría estar influyendo en una leve disminución en la conversión, manteniendo la actividad durante las 22 h de prueba.

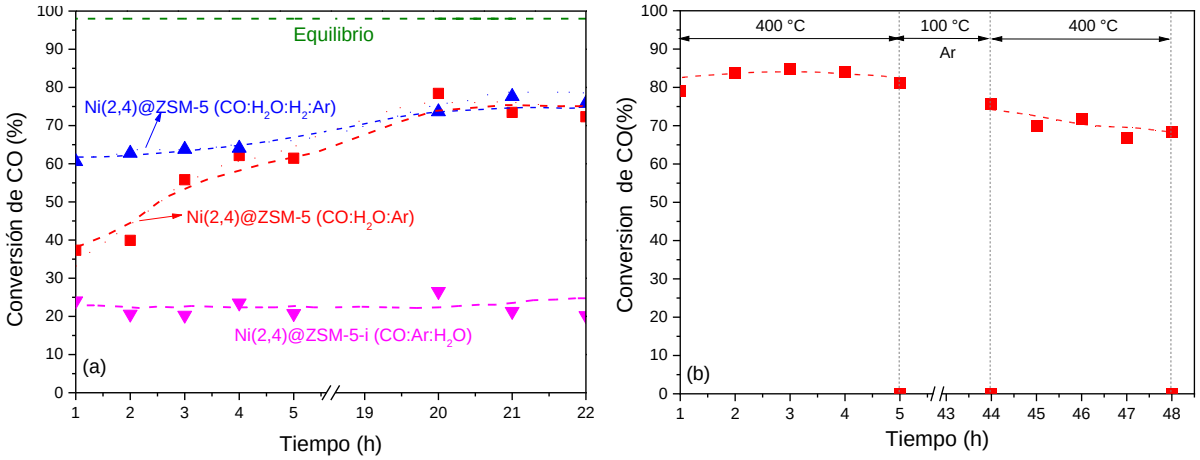


Figura 3. Conversión de CO a 400°C y $W/F=4{,}4\times10^{-1}$ g cat·h·L^{-1}para una mezcla de $CO:H_2O:Ar$ y una mezcla de $CO:H_2O:H_2:Ar$ a $W/F=3{,}7\times10^{-1}$ g cat·h·L^{-1} (a). Prueba de estabilidad en ciclos de enfriamiento-calentamiento para el catalizador Ni(2,4)@ZSM-5 a por 48h para la mezcla $CO:Ar:H_2O$. El equilibrio para WGSR fue determinada mediante el software STANJAN.

Los catalizadores después de reacción fueron analizados mediante análisis termogravimétrico y espectroscopia Raman (Figura 4). Los análisis de TGA, no evidenciaron pérdidas de masa asociados a la formación residuos de material carbonosos que pudieran haberse formado principalmente a partir de la reacción de Boudouard ($2CO \rightleftharpoons C+CO_2$) o en menor medida de la descomposición de metano ($CH_4 \rightleftharpoons C+2H_2$), siendo ambas reacciones no deseadas. Es importante resaltar que la selectividad a hidrógeno estuvo por encima del 95 %, para los

dos catalizadores estudiados. Consecuentemente el análisis de Raman (Fig. 4b) no mostró señales que pudieron asociarse a depósitos carbonosos en el catalizador. Por otro lado, mediante el análisis por DRX (Fig. 4c), se encontraron picos de difracción correspondientes al plano de reflexión (111) de Ni metálico, a 2θ igual a 44,7°, de acuerdo con la tarjeta cristalográfica Ni-PDF 04-0850. Esto podría indicar la ocurrencia de ligeros procesos de sinterización de las partículas de níquel que interactúan débilmente con los cristales de la zeolita.

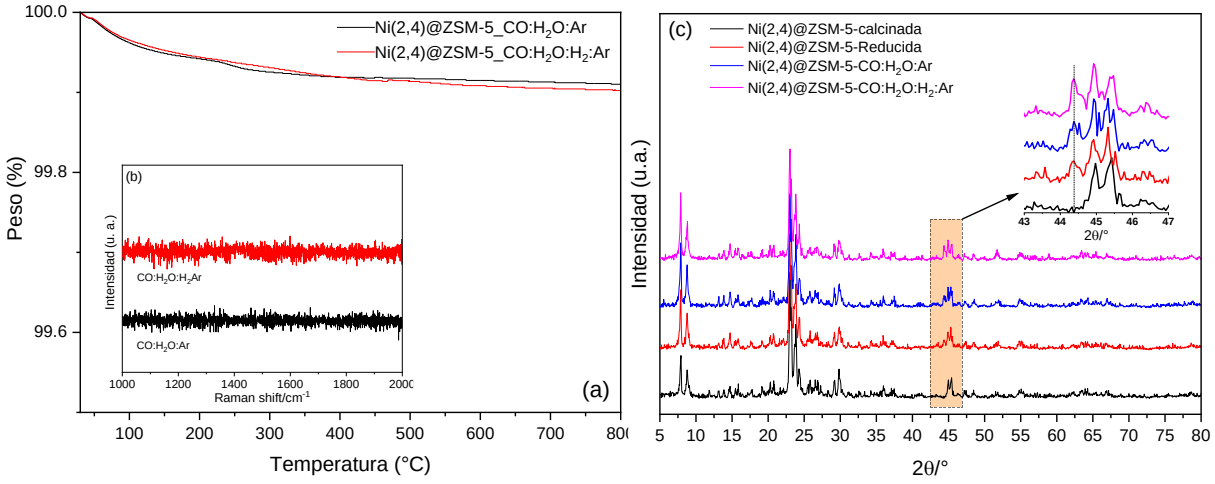


Figura 4. Análisis termogravimétrico (a), espectroscopia Raman (b) para los catalizadores usados y DRX para el catalizador de fresco (calcinado y reducido) y después de reacción (c).

Conclusiones

Se prepararon catalizadores de níquel empleando zeolita ZSM-5 como soporte, a través de síntesis por incorporación directa y por el método de impregnación. Los análisis de XRD mostraron que la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5 no sufrió cambios por la incorporación de la fase activa. El análisis de área superficial mostró que las propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5 no se ven afectadas drásticamente por la incorporación de Ni. En relación con la conversión de CO a hidrógeno vía la WGSR, en comparación con el catalizador impregnado, el catalizador Ni2.4@ZSM-5, exhibió mejor actividad, y estabilidad durante los ciclos de apagado-encendido con conversiones hasta del 67% durante 48h.

Referencias

[1] R. M. Navarro, M. A. Peña, and J. L. G. Fierro, *Chem Rev*, vol. 107, (2007) 3952–3991.

[2] R. Patel, P. Varatharajan, Q. Zhang, Z. Li, and S. Gu, *Carbon Capture Science and Technology*, vol. 15, (2024) 100388.

[3] J. Ashok, M. H. Wai, and S. Kawi, *ChemCatChem*, vol. 10, (2018) 3927–3942.

[4] B. Li, K. Liu, J. Chen, A. Xu, H. Zhao, X. Wang, F. Cao, P. Ning, *Molecular Catalysis*, vol. 572, (2024) 114777.

[5] G. Vitale, H. Molero, E. Hernandez, S. Aquino, V. Birss, and P. Pereira-Almao, *Appl Catal A Gen*, vol. 452, (2013) 75–87.

[6] F. Ordoñez, K. Sapag, J. F. Múnera, and A. M. Tarditi, *Molecular Catalysis*, vol. 577 (2025) 114963.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Zeolitas ZSM-11 modificadas para su aplicación en la valorización de glicerol mediante oxidación catalítica selectiva.

Junior Rafael Perez Torrez[1], Eliana Diguilio[1], María Soledad Renzini[1]*

*[1] Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina. Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina. *mrenzini@frc.utn.edu.ar*

Palabras Claves: Oxidación; Glicerol; ZSM-11, Ácido glicérico, Dihidroxiacetona.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del estudio sobre la oxidación catalítica selectiva de glicerol, subproducto de la producción de biodiésel, orientado a la obtención de compuestos de alto valor agregado. Para ello, se sintetizó la zeolita microporosa ZSM-11 mediante el método hidrotermal, y se modificó para obtener las formas H-ZSM-11, Cu-ZSM-11 y Ga-ZSM-11. Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), análisis químico por ICP, determinación del área superficial BET y espectroscopía FTIR con adsorción de piridina para evaluar la cantidad y naturaleza de los sitios ácidos.

Se estudió la influencia de la relación molar NaOH/glicerol sobre la conversión y la selectividad de productos. Se observó que un mayor contenido de base favoreció la conversión de glicerol en todos los catalizadores analizados. En particular, el catalizador Cu-ZSM-11 con 3% p/p de Cu alcanzó una conversión del 55%, con una alta selectividad hacia ácido glicérico (≈90%). Asimismo, al incrementar la carga de Cu al 5% p/p, se obtuvo una mayor selectividad hacia la formación de otros productos oxigenados, como dihidroxiacetona, lo que evidencia la posibilidad de modular la selectividad del proceso mediante la modificación del catalizador.

Abstract

This work presents the results of a study on the selective catalytic oxidation of glycerol, a byproduct of biodiesel production, aimed at obtaining high value-added compounds. For this purpose, the microporous zeolite ZSM-11 was synthesized via the hydrothermal method and modified to obtain H-ZSM-11, Cu-ZSM-11, and Ga-ZSM-11 forms. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma analysis (ICP), Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area measurements, and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy with pyridine adsorption to assess the quantity and nature of acid sites.

The effect of the NaOH/glycerol molar ratio on glycerol conversion and product selectivity was evaluated. An increased base concentration was found to enhance glycerol conversion across all catalysts. In particular, the Cu-ZSM-11 catalyst containing 3 wt% Cu achieved a conversion of 55% with high selectivity toward glyceric acid (≈90%). Furthermore, increasing the Cu content to 5 wt% led to higher selectivity for other oxygenated compounds such as dihydroxyacetone, demonstrating the tunability of product distribution through catalyst modification.

Introducción

La creciente demanda de biocombustibles como alternativa a las energías fósiles ha impulsado el desarrollo de procesos de producción de biodiésel a escala industrial. No obstante, uno de los principales desafíos asociados a este proceso es la valorización del glicerol (GLY) obtenido como subproducto, el cual representa aproximadamente un 10% del biodiésel producido. El exceso de GLY en el mercado ha motivado el desarrollo de alternativas que permitan su transformación en productos de interés industrial. En Argentina en el año 2023 se registró una producción de biodiesel de más de un millón de toneladas, con una generación de alrededor de 100 mil toneladas de GLY [1].

La oxidación catalítica selectiva de GLY se ha consolidado como una estrategia viable para su aprovechamiento; permitiendo obtener compuestos de mayor valor agregado mediante la aplicación de zeolitas. El empleo de estos materiales permite obtener productos químicos tales como ácido glicérico (GA), ácido fórmico (FA), ácido láctico (LA), ácido oxálico (OA), ácido glicólico (GLICA), gliceraldehido (GLIC) y dihidroxiacetona (DHA).

Sin embargo, aspectos como la relación molar entre el agente básico (NaOH) y el GLY, así como la incorporación de especies metálicas en el sistema catalítico, siguen siendo variables críticas que requieren mayor comprensión. La modificación de zeolitas con metales de transición puede inducir propiedades ácido-base adicionales, así como sitios activos que influyen en la actividad y selectividad del proceso catalítico.

En este trabajo se evaluó la influencia de diferentes relaciones molares NaOH:GLY (2:1, 1:1) sobre la conversión catalítica utilizando zeolitas microporosas ZSM-11. Además, se estudió la incorporación de metales (Cu y Ga) en la matriz zeolitica, analizando las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y su influencia en la conversión del reactivo, así como en la selectividad hacia los productos de interés.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

La síntesis de la zeolita ZSM-11 se realizó empleando el método hidrotermal, usando Aluminato de Sodio -$NaAlO_2$- (Strem Chemicals) y sílice -SiO_2- (Sigma Aldrich) como fuentes de aluminio y silicio respectivamente, además de una solución acuosa de Hidróxido de Tetrabutilamonio -TBAOH- (Fluka) como agente director de estructura, posteriormente se ubicaron dentro de un reactor de acero inoxidable, a 140°C, con agitación durante 10 días. Luego de este tiempo el gel de síntesis fue filtrado, lavado y secado a 100°C durante 12 horas. Posteriormente el material se desorbió en flujo de N_2 (20 ml/min) a temperatura programada (10 ºC/min) hasta 500 °C durante 8 h y se calcinó en atmósfera oxidante a 500 ºC por 8 h para obtener la expresión Na-ZSM-11. La forma amonio del catalizador (NH_4-Zeolita) se preparó por intercambio iónico con una solución de Cloruro de Amonio -NH_4Cl- 1M a 80 ºC durante 40 h [4–6]

Los catalizadores metálicos se obtuvieron a partir de la forma NH_4-ZSM-11 impregnada por vía húmeda con Acetato de Cobre (II) (Mallinckrodt 99 % pureza) y con Nitrato de Galio (III) Hidratado (Sigma Aldrich 99,9% pureza). En el caso del Ga se incorporó un 3% p/p y para el Cu 2, 3 y 5% p/p. Finalmente se realizaron los tratamientos térmicos de desorción y calcinación a 500°C por 8 h obteniéndose los catalizadores en las formas Cu-ZSM-11 y Ga-ZSM-11.

Caracterización de los catalizadores

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se obtuvieron mediante la aplicación de técnicas analíticas instrumentales. Para la determinación de la cristalinidad, se realizó Difracción de Rayos X, empleando un equipo Philips PW 3020 usando radiación CuKα. Los datos de difracción se registraron en el rango de 2θ 2–60º a un intervalo de 0,1° y una velocidad de exploración de 2°/min. El área superficial se determinó a partir de las isotermas de adsorción de N_2 usando el método BET en un equipo ASAP 2000 con absorción de N_2 a 77 K. El contenido de metal en las muestras se determinó usando un espectrómetro de

emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, ICP Varian 715ES. Los análisis de infrarrojo FTIR se realizaron en un espectrómetro JASCO 5300 a los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos del material zeolítico, para tal fin se les adsorbió a las muestras piridina al vacío (3 Torr) a temperatura ambiente y desorbió a 250, 350 y 400ºC durante 1 hora, empleando una celda termostatizada con una ventana de CaF_2 conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brønsted (B) y Lewis (L) fue calculado con la máxima intensidad de las bandas de absorción entre 1545-1555 cm^{-1} y 1450-1460 cm^{-1} respectivamente.

Sistema de Reacción

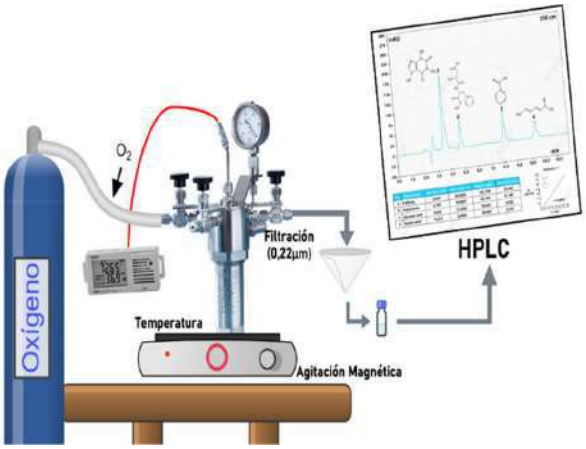


Figura 1. Sistema de reacción

El sistema empleado consistió en un reactor de acero inoxidable Marca Berghoff Modelo BR-25 con capacidad de 25ml. El mismo se colocó sobre una plancha de calentamiento con regulación de temperatura y de agitación. El reactor se adaptó mediante la incorporación de un sistema de toma muestra líquido que permite la extracción de alícuotas directamente del medio de reacción a distintos tiempos. La solución acuosa de GLY (12 mL, 0,25 M) se puso en contacto en el reactor con NaOH y 200 mg del material catalítico, posteriormente el reactor fue presurizado con oxígeno puro. Las reacciones se realizaron con agitación continua a una velocidad optimizada (>800 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 en serie: detector UV-Vis e índice de refracción. Se fijó la columna (Aminex HPX-87H) a temperatura de 50°C. La fase móvil fue 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 y discusión

Caracterización de los catalizadores.

Los patrones de Difracción de Rayos X de las zeolitas se pueden observar en la Figura 2, donde se evidencia la estructura del tipo MEL con cristalinidad definida, picos de difracción característicos (2Θ=7-9° y 2Θ=23 y 24°) y orden estructural. No se detectaron las señales correspondientes a los óxidos en ninguna de las muestras modificadas.

En la Figura 3 se presentan los espectros FTIR de las zeolitas ZSM-11 modificadas. Las bandas a 1450 cm^{-1} corresponden a la interacción de la piridina con los sitios ácidos de Lewis; mientras que las bandas alrededor de 1545 cm^{-1} indican la interacción con los sitios ácidos de Brønsted. Las bandas a 1490 cm^{-1} corresponden a la vibración de la piridina adsorbida sobre ambos tipos de sitios.

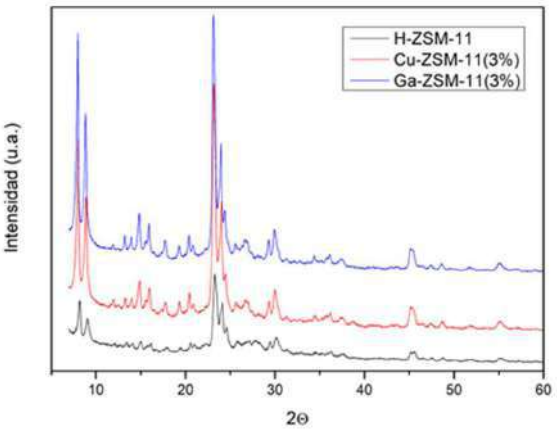


Figura 2. Patrones de DRX zeolitas ZSM-11

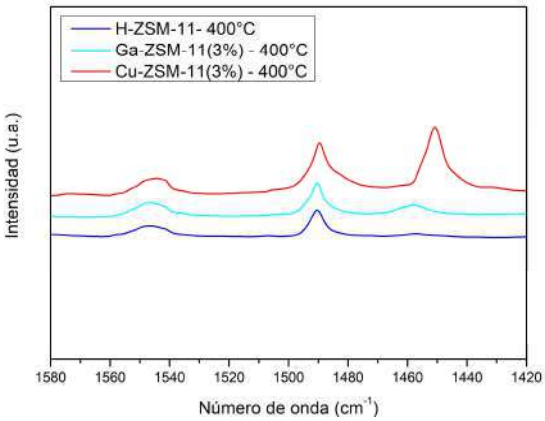


Figura *3.* Bandas de FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbida a 400°C.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de composición química, área superficial y acidez de los catalizadores estudiados en el presente trabajo. Puede observarse que el área superficial de las muestras es de aproximadamente 390 m^2/g y la relación Si/Al cercana a 18. El porcentaje de Cu y Ga incorporado fue muy cercano al valor teórico (2, 3 y 5% para Cu y 3% para Ga). En cuanto a los sitios ácidos se puede observar un incremento notable de los sitios totales al incorporar los metales de transición y un incremento de los sitios de L con relación a la muestra H-ZSM-11.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

Material	Área Sup.(m^2/g) BET	% Metal ICP	Si/Al ICP	Sitios Ácidos B/L FTIR
H-ZSM-11	391	-	18.01	5,52
Cu-ZSM-11 (2%)	388	1.49	17.91	0,89
Cu-ZSM-11 (3%)	389	2.26	17.72	1,67
Cu-ZSM-11 (5%)	392	4.98	18.02	0,14
Ga-ZSM-11 (3%)	393	3.01	17.80	2,23

*Los datos reportados de cuantificación para sitios ácidos corresponden a la temperatura de desorción de 400°C.

Actividad Catalítica

La reacción de oxidación se hizo con condiciones de operación que incluyen temperatura a 70 °C, en medio básico considerando la relación molar de NaOH/GLY, la presión de trabajo usando 5 bares de O_2, todo durante un tiempo de reacción de 300 minutos. En la Figura 4 se presentan las curvas de conversión de GLY empleando los materiales H-ZSM-11, Cu-ZSM-11 y Ga-ZSM-11. Se puede observar que la zeolita modificada con cobre al 3% es la que presentó las conversiones más altas con valores cercanos al 55% a los 300 min; mientras que los otros dos materiales exhibieron valores menores al 28%.

Para todas las experiencias, se demostró que la relación molar de NaOH/GLY=2 produjo las conversiones más altas debido a que una mayor concentración de la base favorece la formación de glicerolato, que es más reactivo que el glicerol no ionizado [2] y la solubilidad de este reactivo en medio alcalino facilita su acceso al catalizador [3].

La incorporación de metales como Cu y Ga en la estructura de la zeolita ZSM-11 afecta de manera diferente la acidez del material. El galio tiende a sustituir isomórficamente átomos de silicio o aluminio en la estructura zeolítica, lo cual incrementa la densidad de sitios ácidos de

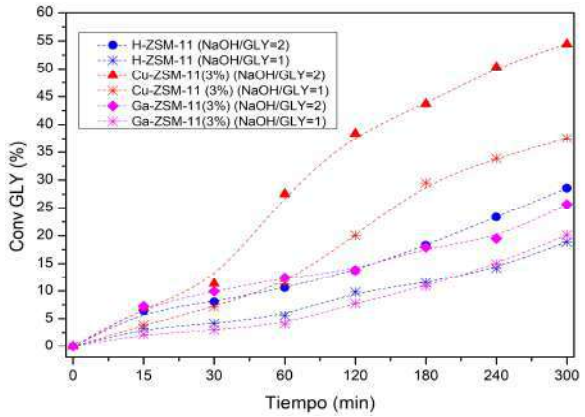


Figura 4. Conversiones a distintas NaOH/GLY.

tipo B debido a la generación de protones compensatorios de carga [4,5]. En contraste, el cobre se localiza preferentemente como especies extra estructurales, coordinadas a los oxígenos superficiales de la zeolita, promoviendo un aumento de los sitios ácidos de tipo L [6]. Así, el mayor contenido de sitios L en las muestras modificadas con cobre explica la superior actividad catalítica observada en comparación con las muestras modificadas con galio. Las menores relaciones B/L estarían relacionados con la producción y obtención de más variedad de productos de oxidación, efecto estudiado por Busca et al [5].

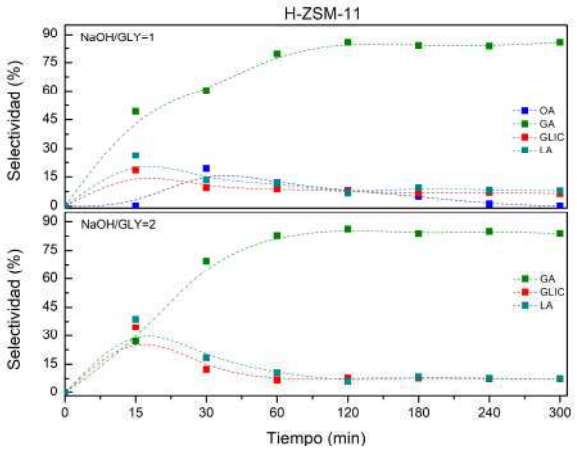


Figura 5. Selectividad a productos de reacción utilizando H-ZSM-11.

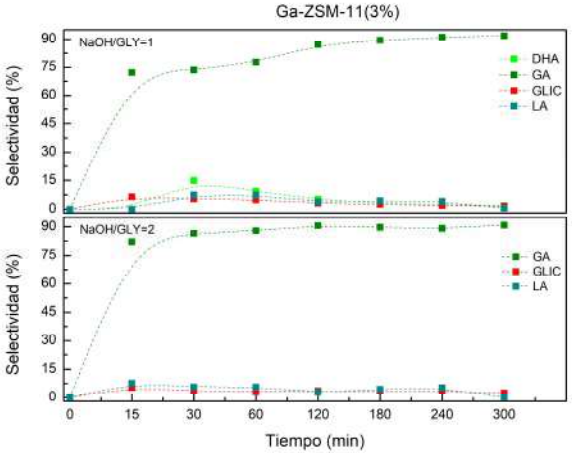


Figura 6. Selectividad a productos de reacción utilizando Ga-ZSM-11(3%)

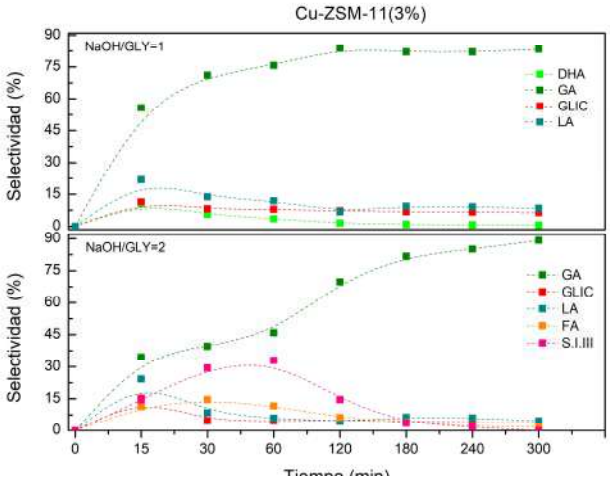


Figura 7. Selectividad a productos de reacción utilizando Cu-ZSM-11(3%)

En las Figura 5, 6 y 7 se presentan las curvas de evolución de los productos a las dos relaciones NaOH/GLY estudiadas empleando los tres catalizadores. Se puede ver que GA es el producto mayoritario en todas las experiencias, con valores de selectividad cercanos al 90%. Por otra parte, se puede observar que el aumento de la relación molar base/reactivo favorece la aparición de otros productos de reacción tales como DHA, LA, FA, además se afirma la presencia de compuestos con selectividades menores a 0,5% (no incluidos en los gráficos), algunos aún sin identificar (denominados S.I).

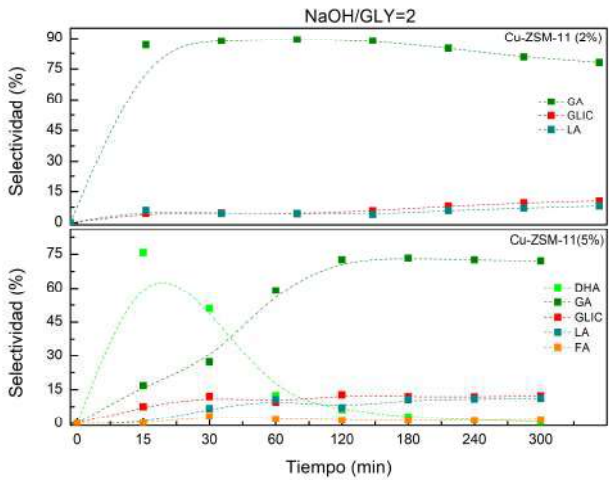


Figura 8. Selectividad a los productos de la reacción empleando zeolita ZSM-11 con cobre al 2% y 5%

Por otra parte, dado que la mayor conversión se obtuvo con el catalizador modificado con Cu es que se procedió a estudiar el efecto del contenido de metal incorporado. Se pudo detectar que la conversión disminuyó a valores cercanos al 35% y al 40% utilizando la zeolita Cu-ZSM-11 (2%) y Cu-ZSM-11 (5%), respectivamente. Sin embargo, la selectividad a DHA se vio notablemente favorecida (75% de selectividad a los 15 min de reacción) con el catalizador con 5% de Cu.

Conclusiones

Se sintetizaron zeolitas ZSM-11 (estructura MEL) con elevada pureza y cristalinidad. Los materiales resultantes exhibieron áreas superficiales próximas a 390 m²/g y relaciones Si/Al cercanas a 18. La matriz zeolítica se modificó mediante la incorporación de metales Cu (2, 3 y 5% p/p) y Ga (3% p/p). Estas zeolitas se evaluaron como catalizadores en la oxidación de GLY a 70 °C, en medio básico (NaOH), con una presión de O_2 de 5 bares y un tiempo de reacción de 300 minutos.

Del análisis de los resultados catalíticos, se concluye que las mayores conversiones de GLY se obtuvieron empleando una relación molar NaOH/GLY = 2, siendo el catalizador Cu-ZSM-11 (3% p/p) el que alcanzó la conversión más alta (55%). Además, todos los sistemas catalíticos mostraron elevadas selectividades hacia GA. Se observó también que una mayor disponibilidad de radicales hidroxilos favoreció la formación de otros compuestos oxigenados como DHA, LA y FA.

Los resultados obtenidos aportan información relevante para el diseño de sistemas catalíticos destinados a la valorización de glicerol, contribuyendo a una mayor sostenibilidad del proceso de producción de biodiésel.

Agradecimientos

Los autores agradecen a UTN por PID PATCCO0008683TC. A CONICET y UTN por el soporte financiero.

Referencias

[1] M. Ciani, Informe Bioenergía noviembre 2024 Coordinación de Bioenergía, 2024.
[2] S. Li, S. Li, Y. Wang, C. Tang, L. Qiu, S. Yu; Omega 9 (9) (2024) 10583-1059.
[3] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, K., G. Hutchings; Chem. Commun.7 (2002) 696-697.
[4] R.J. Gorte; Catal Letters 62 (1999) 1–13.
[5] G. Busca; Microporous and Mesoporous Materials 254 (2017) 3–16.
[6] Y.W.J.X. Z. Zhang; Catal Today 63 (2001) 287–294.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Evaluación de las propiedades de sorbentes basados en Ca y Zr para la captura de CO_2 a alta temperatura

Diana Peltzer[1]*, Pierre Arneodo Larochette[2], Fabiana Gennari[2], Laura Cornaglia[1], John Múnera[1]

[1] Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829 (3000) Santa Fe, Argentina.

[2] Departamento de Fisicoquímica de Materiales - Gerencia Investigación Aplicada CAB- Gerencia de Área Investigación, Desarrollo e Innovación - (CNEA) Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Exequiel Bustillo 9500, 8400, San Carlos de Bariloche, Argentina.

**djpeltzer@fiq.unl.edu.ar.*

Palabras Claves: Captura de CO_2, alta temperatura, CaO, $CaZrO_3$.

Resumen

La captura de CO_2 es una de las estrategias actuales para la reducción de las emisiones de dióxido de carbono en el sector energético e industrial. En este sentido, los materiales basados en Ca para la captura de CO_2 a alta temperatura son una opción atractiva dadas sus buenas propiedades de sorción y bajo costo. Además, el dopaje con metales secundarios como Zr mejoran su estabilidad cíclica. Por lo tanto, en este trabajo se estudiaron las propiedades fisicoquímicas y de captura de sorbentes con relaciones Ca:Zr= 1:0,1 y 1:0,2 sintetizados mediante co-precipitación. Se preparó también un material sin Zr, a fines comparativos. Mediante DRX se comprobó la formación de la fase CaO, activa para la captura de CO_2, y la perovskita $CaZrO_3$. Se observó que la capacidad de captura disminuyó a medida que aumentó el contenido de Zr. Sin embargo, la presencia de $CaZrO_3$ influyó positivamente en la cinética de captura a alta temperatura (> 500 °C), principalmente a baja concentración de CO_2. Además, los sorbentes basados en Ca-Zr presentaron una mejor estabilidad cíclica respecto al compuesto basado en CaO puro, indicando un efecto estabilizante de la fase $CaZrO_3$.

Abstract

Today, CO_2 capture is one of the approaches to reduce CO_2 emissions in the energy and industry sectors. In this sense, Ca-based materials for CO_2 sorption at high temperature are an attractive choice given their exceptional capture properties and low cost. Moreover, the doping with secondary metals like Zr can improve their cyclic stability. Therefore, in this work, we studied the physicochemical and capture properties of sorbents synthesized by co-precipitation with ratios Ca: Zr= 1:0.1 and 1:0.2. A pure CaO-based material was also synthesized for comparison purposes. The CaO phase, which is active for the CO_2 sorption reaction, and the $CaZrO_3$ perovskite were observed by XRD measurements. The capture capacity decreased with the increasing Zr content in the samples. However, the presence of $CaZrO_3$ had a positive effect on the sorption kinetics at high temperature (> 500 °C), mostly at low CO_2 concentration. Moreover, the Ca-Zr-based sorbents present a higher cyclic stability than their CaO-based counterpart, indicating a stabilizing effect of the $CaZrO_3$ phase.

Introducción

Actualmente, la demanda y producción de energía continúan creciendo a nivel global. Si bien parte de esta demanda es cubierta con el progresivo aporte de las energías renovables, la generación de electricidad sigue dependiendo fuertemente de los combustibles fósiles. En este contexto, la captura de CO_2 es una de las alternativas que podría contribuir a la disminución de la huella de carbono del sector en el corto plazo. Entre los materiales para la captura se destacan óxidos y cerámicos metálicos, que capturan CO_2 a alta temperatura, a partir de la reacción reversible de carbonatación, donde el CO_2 queda retenido en forma de carbonato sólido y luego es liberado en condiciones controladas. Una de las principales ventajas que presentan estos materiales es su alta capacidad de retención de CO_2. Por ejemplo, el CaO puede capturar teóricamente hasta 0,78 g CO_2/g CaO, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$CaO(s) + CO_2(g) \leftrightarrow CaCO_3(s) \quad (1)$$

Además, posee una elevada cinética de reacción, y puede ser obtenido a partir de subproductos industriales, como escorias siderúrgicas [1]. Sin embargo, este compuesto necesita altas temperaturas de regeneración, las cuales pueden llevar a la degradación del material y pérdida de sus propiedades de captura. En este sentido, el dopaje con óxidos metálicos con mayor resistencia térmica (La_2O_3, MgO, ZrO_2, Al_2O_3, CuO, etc.) ayudaría a mejorar la estabilidad cíclica del CaO y mantener sus propiedades mecánicas y de captura en ciclos consecutivos de reacción/regeneración [2]. La síntesis por co-precipitación con ácido oxálico se utiliza para la generación de óxidos metálicos con diversas aplicaciones [3], ya que los oxalatos metálicos precipitados derivan en la formación de óxidos de tamaño nanométrico luego de la calcinación. Además, las propiedades fisicoquímicas y morfológicas pueden controlarse a partir de las variables de precipitación. Si bien se ha reportado la síntesis de nanopartículas de $CaZrO_3$ [4, 5], hasta el momento no se han reportado sorbentes basados en Ca y Zr sintetizados por este método. Por lo tanto, este trabajo se propone estudiar las propiedades fisicoquímicas y de captura de CO_2 a alta temperatura de sorbentes con distintas relaciones molares Ca/Zr. Se analizarán las fases cristalinas presentes, la morfología, etc. Además, se medirá su cinética y capacidad de captura mediante pruebas termogravimétricas y DTP-CO_2. A partir de los resultados obtenidos, se evaluará la influencia del agregado de Zr en el desempeño y estructura de los materiales.

Experimental

Se sintetizaron mediante co-precipitación materiales con relación molar Ca/Zr=1:0,1 y 1:0,2, denominados Ca/0,1Zr-C; Ca/0,2Zr-C, respectivamente. Para ello, se disolvieron las sales precursoras $Ca(NO_3)_2$ y $ZrO(NO_3)_2$ en agua (0,2 M) bajo agitación a temperatura ambiente, y luego se incorporó una solución de ácido oxálico (0,4 M) gota a gota hasta obtener un precipitado, dejándose bajo agitación por 1 hora. A fines comparativos, se sintetizó CaO puro a partir de precipitación de $Ca(NO_3)_2$, el cual se denominó CaO-C. Los precipitados obtenidos se filtraron en vacío y se enjuagaron hasta obtener un pH ≥ 5. Se secó en estufa (50 °C) y se calcinó en mufla a 750° C por 4 horas (rampa: 3 ºC/min).

Los difractogramas se obtuvieron en un equipo PANalytican Empyrean con radiación Cu Kα, (45 kV - 45 mA). Los tamaños de cristalita de la fase CaO fueron calculados mediante la ecuación de Scherrer, a partir de la señal (200) a 37,36 º.

La capacidad de captura de los materiales se evaluó en un reactor de lecho fijo convencional mediante ciclos de captura/regeneración. Durante la etapa de captura, se hizo fluir una corriente con 15% CO_2-85% N_2 durante 60 minutos a 600 ºC. La regeneración fue realizada en N_2 puro de 600 ºC a 750ºC (10 ºC/min), manteniéndose a esta temperatura por 10 minutos. Durante esta etapa, los gases de salida ingresaron a un reactor de metanación, cuya corriente de salida fue analizada en un cromatógrafo FID (Shimadzu GC-8ª) conectado en línea. El caudal total se mantuvo en 60 mL/min a presión atmosférica durante todo el experimento.

Las capacidades de captura fueron calculadas mediante la siguiente ecuación:

$$g\ CO_2/g\ mat. = \frac{A \times PM\ CO_2}{F \times Mm} \quad (2)$$

donde A es el área de la señal obtenida por cromatografía, PM CO_2 es el peso molecular del CO_2, F es el factor de calibración del cromatógrafo, y Mm es la masa de la muestra colocada en el reactor. La estabilidad de los materiales fue evaluada durante diez ciclos consecutivos: captura a 600 ºC durante 30 minutos con 15% CO_2-85% N_2, y regeneración en N_2 a 750 ºC.

Las medidas termogravimétricas en condiciones dinámicas (Figura 2) fueron realizados en un equipo DSC-TG Linseis STA PT-1600 de 30 a 1000 ºC, alimentando CO_2 puro o una mezcla 10%CO_2-90%Ar, con un flujo total de 60 mL/min. Previamente, se pretrató *in situ* cada muestra (rampa de calentamiento hasta 750 ºC en N_2 y enfriamiento hasta la temperatura inicial). En este caso, las capacidades de captura fueron calculadas a partir de la variación de masa respecto a la masa inicial, según la ecuación:

$$g\ CO_2/g\ mat = \frac{m_t - m_i}{m_i} \quad (3)$$

donde m_t es la masa a tiempo t y m_i es la masa inicial.

Las isotermas de presión-composición fueron realizadas en un sistema termogravimétrico TG-HP50, TA Instruments. Se cargaron aproximadamente 50 mg de muestra en un crisol de alúmina. Las muestras fueron acondicionadas a 30 ºC en He a 1,3 bar. Luego se calentaron (10 ºC/min) hasta la temperatura de la isoterma y se mantuvieron 30 minutos bajo la misma atmósfera. En ese periodo, se redujo la presión ligeramente por debajo de la presión atmosférica, de modo de definir la presión inicial de la medida isotérmica. Finalmente, se obtuvieron las isotermas de presión-composición al ingresar de manera continua pequeñas cantidades de CO_2 (1-2 mL/min) en el reactor con la válvula de salida cerrada. De este modo, la presión se incrementó lentamente desde el valor fijado inicialmente (cercano a 1 bar), siendo la diferencia de presión con respecto al valor inicial considerado como la presión parcial de CO_2 en el reactor.

Resultados y discusión

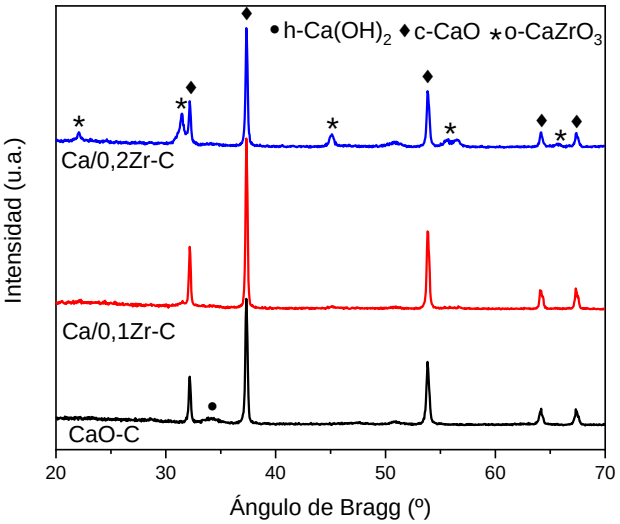


Figura 1 Patrones de difracción de las muestras calcinadas.

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de las muestras frescas con distintas relaciones molares Ca:Zr. En todas se observó la fase cúbica del óxido de calcio (c-CaO) como fase principal. Notablemente, en el sólido Ca/0,1Zr-C se visualizan picos incipientes correspondientes a la fase ortorrómbica del zirconato de calcio (o-$CaZrO_3$), indicando una baja cristalinidad de esta especie. Sin embargo, esta fase fue claramente observada en Ca/0,2Zr-C, cuyo contenido de Zr es mayor. La ausencia de fases asociadas a ZrO_2 indicaría que a la temperatura de calcinación empleada (750 ºC), los precursores de Ca y Zr habrían reaccionado dando lugar a la fase zirconato. Adicionalmente, en la muestra CaO-C se observó la formación de $Ca(OH)_2$, lo cual estaría relacionado a la hidratación del CaO en condiciones atmosféricas, dada su gran higroscopicidad. Del cálculo de los tamaños

de cristalita del pico principal de c-CaO (37,3 º) se puede observar que la cristalinidad de esta fase aumentó ligeramente con el contenido de Zr (Tabla 1). En este sentido, la incorporación de Zr a la red del calcio durante la síntesis podría favorecer un mayor ordenamiento.

Tabla 1. Tamaño de cristalita de los sólidos (nm) frescos y luego de 10 ciclos de captura/desorción.

	CaO-C	Ca/0,1Zr-C	Ca/0,2Zr-C
Fresco	47	54	67
10 ciclos	53	57	52

En la Figura 2 se presentan los perfiles de ganancia de masa en función de la temperatura. Asimismo, en la Tabla 2 se especifican las capacidades de captura alcanzadas según la ecuación (3) y la temperatura a la cual cada muestra alcanzó su máxima capacidad (T_m). Todos los sólidos presentaron un incremento paulatino de masa debido a la reacción de carbonatación (1), hasta la temperatura a partir de la cual se favoreció la reacción reversible (liberación de CO_2), que fue de 775 ºC para el experimento con 10% de CO_2 y aumentó a 915 ºC con 100% de CO_2. Estos valores son consistentes con los datos termodinámicos reportados para la reacción (1) [2]. Además, estas temperaturas fueron iguales para los tres materiales, indicando que el agregado de Zr no modificaría la termodinámica de la reacción. Sin embargo, se observaron diferencias tanto en la cantidad de CO_2 retenido como en la velocidad de reacción. La cantidad de CO_2 capturado al alimentar una corriente de 100% de CO_2 aumentó conforme lo hizo el contenido de Ca en cada muestra (Tabla 2). Por el contrario, al alimentar con 10% de CO_2, la muestra que más capturó fue Ca/0,1Zr-C (0,69 g CO_2/g mat.), seguida por CaO-C (0,64 g CO_2/g mat.) y Ca/0,2Zr-C (0,53 g CO_2/g mat.). Cabe destacar, que para las muestras dopadas con Zr, la capacidad de captura fue prácticamente la misma independientemente de la corriente de alimentación utilizada. Este comportamiento podría estar relacionado a diferencias en las velocidades de reacción. En este sentido, la muestra CaO-C presentó en ambos experimentos la mayor T_m. La adición de Zr en Ca/0,1Zr-C y Ca/0,2Zr-C promovió el decrecimiento de la T_m, siendo este efecto más marcado en los perfiles con 100% de CO_2. Además, la muestra con mayor contenido de Zr presentó consistentemente la menor T_m, indicando un efecto positivo de la incorporación de Zr. En este sentido, la presencia de fases secundarias como ZrO_2 o la perovskita $CaZrO_3$ podrían favorecer una mayor dispersión de los cristales de CaO, promoviendo su reactividad y aumentando la cinética de carbonatación. La alta resistencia térmica y mecánica de los compuestos basados en Zr contribuiría también a reducir el sinterizado y atrición de las partículas de CaO, mejorando su estabilidad cíclica [2].

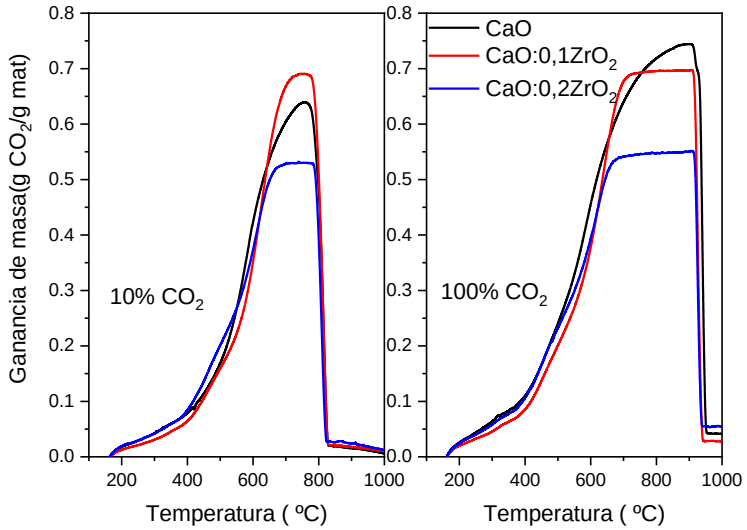


Figura 2: Perfiles de ganancia de masa con la temperatura. Izquierda: 10% CO_2, derecha: 100% CO_2.

Tabla 2. Temperaturas y capacidades de captura obtenidas de los perfiles termogravimétricos.

	10% CO_2		100% CO_2	
	T_m (ºC)[1]	Captura (g CO_2/g mat)[2]	T_m (ºC)[1]	Captura (g CO_2/g mat)[2]
CaO-C	775	0,64	910	0,74
Ca/0,1Zr-C	730	0,69	690	0,69
Ca/0,2Zr-C	707	0,53	677	0,54

[1] Temperatura a la cual se alcanza la máxima capacidad de captura

[2] Calculado según (3)

Se realizaron evaluaciones preliminares de las propiedades termodinámicas mediante isotermas de presión-composición. En la Figura 3 se muestran las isotermas a 750 y 800 ºC para la muestra Ca/0,1Zr. A diferencia de otros sistemas más complejos como los boratos de litio, que poseen varias etapas de captura [6], las curvas para el sistema Ca/0,1Zr-C presentaron un solo plateau, indicando la carbonatación de una sola especie (CaO). Además, la presión parcial de CO_2 necesaria para desencadenar la captura resultó significativamente menor que para dichos cerámicos de litio. Por otra parte, se observó que, a mayores temperaturas, se requieren presiones más elevadas para llevar a cabo la reacción de carbonatación (1). A partir de nuevas isotermas de presión-composición, podrán calcularse por primera vez mediante esta metodología las propiedades termodinámicas de estos sistemas Ca-Zr.

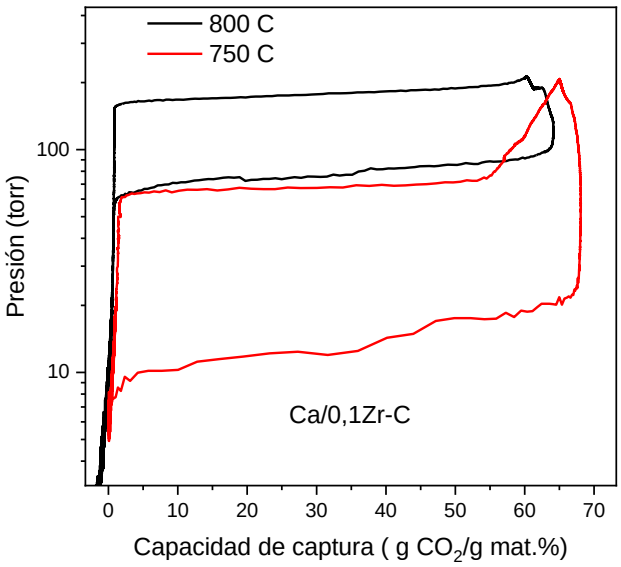


Figura 3: Isotermas de presión-composición para Ca/0,1Zr-C

Por otra parte, las muestras fueron sometidas a un test de estabilidad durante 10 ciclos consecutivos de captura/desorción. De acuerdo con lo observado en la Figura 4a, la muestra CaO-C, que no posee agregado de Zr, presentó la menor estabilidad cíclica. Para este material, la cantidad de CO_2 retenido en el primer ciclo fue de 0,48 g CO_2/g mat., reduciéndose a 0,28 g CO_2/g mat. en el décimo ciclo, implicando una disminución del 45% de la cantidad de CO_2 capturada inicialmente. Las muestras con relación Ca/Zr= 0,1 y 0,2 resultaron más estables, con una cantidad inicial de CO_2 capturado de alrededor de 0,44 g CO_2/g mat. reduciéndose a 0,33 g CO_2/g mat. (disminución del 25%). De este modo, se pudo observar que la incorporación de Zr produjo un efecto benéfico en la estabilidad cíclica de los materiales. Sin embargo, cabe destacar que, en las condiciones evaluadas, no se visualizaron diferencias significativas en la estabilidad de Ca/0,1Zr-C y Ca/0,2Zr-C.

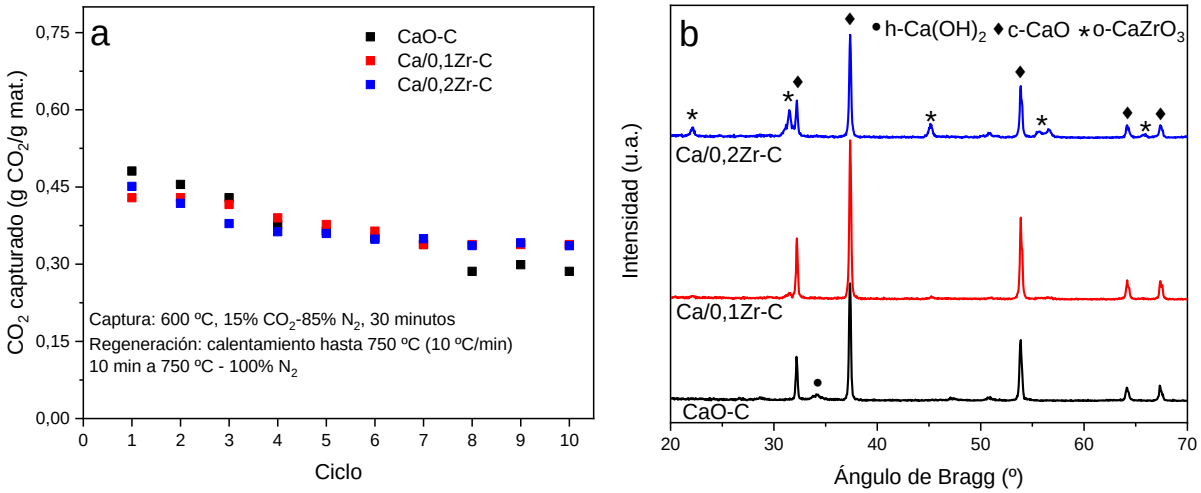


Figura 4. a) Capacidad cíclica de captura. b) Patrones DRX de las muestras luego del test de estabilidad.

En la Figura 4b se muestran los difractogramas de las muestras luego del test de estabilidad, a partir de los cuales se observaron las mismas fases que para las muestras frescas. Tampoco se visualizaron señales asociadas a $CaCO_3$, indicando que los sólidos se

regeneraron completamente en las condiciones evaluadas. Respecto a los tamaños de cristalita (Tabla 1), la muestra CaO-C aumentó 6 nm su tamaño de cristalita luego del test de estabilidad, mientras que para Ca/0,1Zr-C este aumento fue la mitad (3 nm). Además, en el caso de Ca/0,2Zr-C, el tamaño de cristalita de la fase c-CaO disminuyó 15 nm. Por lo tanto, para este conjunto de muestras, se evidenció el efecto de la presencia de Zr en su estabilidad estructural, previniendo el crecimiento del tamaño de los cristales de CaO. En el caso de Ca/0,2Zr, la disminución del tamaño de cristalita podría estar asociado a reordenamientos en la red cristalina durante el test de estabilidad. Debe recordarse que, durante la captura se produce la desaparición de la fase CaO para dar lugar a la fase $CaCO_3$. Por el contrario, durante la regeneración, la fase $CaCO_3$ desaparece y el CaO se vuelve a formar. La presencia de compuestos inertes como ZrO_2 o $CaZrO_3$ podrían prevenir la formación de cristales de CaO de mayor tamaño, lo que a su vez afectaría su reactividad y propiedades de captura.

Conclusiones

Se sintetizó una serie de materiales por co-precipitación, con relaciones Ca/Zr=1:0,1 y 1:0,2 y un material basado en CaO a fines comparativos. Dichos sorbentes presentaron buenas propiedades de captura y regeneración en condiciones suaves (750 ºC en N_2). Para estos sistemas, la incorporación de Zr tendría un rol tanto en la cinética de captura como en la estabilidad. La presencia de fases secundarias de Zr modificaría las propiedades estructurales del CaO, previniendo el crecimiento cristalino durante ciclos consecutivos de carbonatación/decarbonatación. Además, mejoraría su reactividad permitiendo mejorar la cinética del proceso de captura.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Sociedad Argentina de Catálisis por la beca para la realización de la estadía en el Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA), así como al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva por el financiamiento adicional.

Referencias

[1] S. Seo, C. Kwon, F. Kim, C. Lee, J. CO2 Utiliz., 27 (2018) 188-195.

[2] A. Antzaras, A. Lemonidou (2022). Renew. Sustain. Energy Rev. 155 (2022) 111917.

[3] Z. Liu, Mei LI, Y. Hu, M. Wang, Z. Shi, J. Rare Earths, 26 (2008) 158-162.

[4] Y. Foo, A. Abdullah, B. Horri, B. Salamatinia, Ceram. Int., 45, (2019) 22930-22939.

[5] M. Lavand, A. Prajapati, S. Malghe., Int. J. Green Nanotechnol., 4 (2013) 368-372.

[6] C. Villa-Pérez, P. Arneodo Larochette, D. Soria, F. Gennari, CEJ, 450 (2022) 138118,

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estudio de los cambios producidos a nivel molecular de heteropolisales con estructura de Wells Dawson por tratamiento térmico en ambiente controlado

Silvana R. Matkovic[1*], Raquel. P. Rodríguez[2], Miguel A. Bañares[2], Laura E. Briand [1]

*[1]Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA)-CONICET, CICpBA, UNLP, 47 nro 257, La Plata, 1900, Argentina; [2]Laboratorio de Espectroscopia Catalítica, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Marie Curie 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid, España. *matkovic@quimica.unlp.edu.ar*

Palabras Claves: Raman *in situ*, heteropolisales, Wells Dawson, análisis térmico, catalizadores

Resumen

Se presenta un estudio por espectroscopia Raman *in situ* de las heteropolisales de acidez modulada obtenidas a partir del heteropoliácido fosfotúngstico de Wells Dawson $H_6P_2W_{18}O_{62}.nH_2O$ (HPA). Se analiza el comportamiento de las sales de $Ag_6P_2W_{18}O_{62}.8H_2O$ (Daw-Ag I) y $Ni_{4.6}P_2W_{18}O_{62}.2.7H_2O$ (Daw-Ni II) durante un tratamiento térmico en ambiente controlado desde 100ºC a 500ºC. En la sal Daw-Ag I, se observan solo señales asignadas a la pérdida de moléculas de agua de cristalización, evidenciando que no hubo descomposición del material. Por otro lado, los espectros de la muestra de la sal Daw-Ni II muestran a partir de los 300°C una señal intensa que corresponde a la presencia de la estructura de Keggin quedando en evidencia la degradación del material lo cual se confirma al observar el espectro a temperatura ambiente. La técnica utilizada ha demostrado ser adecuada para seguir los cambios estructurales provocados por la deshidratación gradual o bien la degradación térmica de una estructura compleja como la de las sales derivadas del heteropoliácido fosfotúngstico de Wells Dawson $H_6P_2W_{18}O_{62}.nH_2O$ (HPA).

Abstract

An *in situ* Raman spectroscopy study is presented on acidity-modulated heteropoly salts derived from the Wells–Dawson phosphotungstic heteropoly acid, $H_6P_2W_{18}O_{62}.nH_2O$ (HPA). The thermal behavior of the salts $Ag_6P_2W_{18}O_{62}.8H_2O$ (Daw-Ag I) and $Ni_{4.6}P_2W_{18}O_{62}.2.7H_2O$ (Daw-Ni II) was analyzed under a controlled atmosphere in a temperature range from 100°C to 500°C. In the case of the Daw-Ag I salt, only signals related to the loss of crystallization water molecules were detected, indicating that no decomposition of the material occurred. In contrast, the spectra of the Daw-Ni II salt showed an intense signal corresponding to the presence of the Keggin structure starting at 300°C, revealing the degradation of the material. This transformation was confirmed by the spectrum recorded at room temperature after cooling. The *in situ* Raman spectroscopy technique proved to be effective in monitoring structural changes caused by gradual dehydration or thermal degradation of a complex structure such as the Wells–Dawson heteropoly salts.

Introducción

La investigación por espectroscopia Raman *in situ* a varias temperaturas ha demostrado ser una técnica adecuada para seguir los cambios estructurales provocados por la deshidratación gradual o bien la degradación térmica de una estructura tan compleja como el heteropoliácido fosfotúngstico de Wells Dawson $H_6P_2W_{18}O_{62}.nH_2O$ (HPA) [1].

Así mismo, la combinación de estudios Raman *in situ* y espectroscopia IR *in situ* han dado luz acerca de las modificaciones moleculares que presenta este material soportado en distintas proporciones sobre TiO_2 al ser sometido a un proceso de calentamiento en un ambiente controlado [2].

A fin de obtener, a partir del heteropoliácido, un material de acidez modulada se procedió a la síntesis de sales reemplazando protones del HPA por cationes de metales de transición a fin de diseñar racionalmente materiales con una acidez modulada. De las mismas se estudió el número, naturaleza y fuerza ácida de los distintos sitios ácidos, lo que ha mostrado que el material catalítico posee una relación variable de sitios Brønsted y Lewis lo cual les otorga una diferencia de acidez con respecto del heteropoliácido de Wells Dawson y entre ellas.

Teniendo en cuenta los antecedentes de la línea de investigación en este trabajo se estudia la estabilidad térmica de las siguientes heteropolisales de Wells Dawson: $Ni_{4.6}P_2W_{18}O_{62}.2.7H_2O$ (Daw-Ni II); $Cu_{2.7}H_{0.6}P_2W_{18}O_{62}.27H_2O$ (Daw-Cu II); $Ag_6P_2W_{18}O_{62}.8H_2O$ (Daw-Ag I); $Cr_2P_2W_{18}O_{62}.26H_2O$ (Daw-Cr III) y $Mn_{3.4}P_2W_{18}O_{62}.31H_2O$ (Daw-Mn II), cuyas síntesis se encuentran reportadas [3]. Obteniendo información de los cambios producidos a nivel molecular por calentamiento en ambiente controlado utilizando espectroscopia Raman *in situ*.

Experimental

Los materiales estudiados fueron las siguientes heteropolisales: $Ni_{4.6}P_2W_{18}O_{62}.2.7H_2O$ (Daw-Ni II); $Cu_{2.7}H_{0.6}P_2W_{18}O_{62}.27H_2O$ (Daw-Cu II); $Ag_6P_2W_{18}O_{62}.8H_2O$ (Daw-Ag I); $Cr_2P_2W_{18}O_{62}.26H_2O$ (Daw-Cr III) y $Mn_{3.4}P_2W_{18}O_{62}.31H_2O$ (Daw-Mn II), cuyas síntesis se encuentran reportadas [3]. Los espectros Raman se obtuvieron con un monocromador Renishaw System 1000 equipado con un detector CCD enfriado termoeléctricamente (-73 º C) y un filtro de borde. Los estudios *in situ* se realizaron con una celda ambiental Linkam TS-1500 en un rango de temperatura controlada que va desde 100ºC a 500 º C en flujo de Argón con rotámetro en 30. Las características de este equipo y la metodología del calentamiento fueron reportadas previamente [1]. Posteriormente a la rampa de calentamiento las muestras se dejaron enfriar durante 12 h y se tomaron nuevas medidas a temperatura ambiente (TA).

Resultados y discusión

En esta sección se discute el análisis de los desplazamientos y modificaciones de las vibraciones que son asignadas a los enlaces correspondientes al heteropolianión fosfotúngtico de Wells Dawson que a temperatura ambiente son ν_s (W=O_t) =998 cm^{-1}, ν_{as} (W=O_t)=972 cm^{-1}, ν_s(-O-W-O-)=853 cm^{-1} [1].

Los resultados experimentales evidenciaron que las sales estudiadas presentan dos comportamientos bien marcados. En este contexto, se discutirán las sales de Ag(I) y Ni(II) como los ejemplos representativos del conjunto.

En el caso de las sales de Daw-Ag I, Daw-Cu II los desplazamientos de las señales Raman correspondientes a cambios estructurales de las mismas pueden correlacionarse con la pérdida de moléculas de agua de cristalización. Esta afirmación queda confirmada al comparar las señales del material antes del calentamiento con el espectro obtenido a temperatura ambiente luego de las 12 hs de enfriamiento. En estos dos espectros extremos, se observó que las señales del heteropolianión de Wells Dawson se ubican en la misma posición, lo que demuestra que las modificaciones no afectan a la estructura primaria del heteropolianión.

Por otro lado, en un segundo grupo de sales el estudio térmico de las muestras de Daw-Ni II, Daw-Cr III, Daw-Mn II muestra que a partir de los 300 °C se presenta una señal intensa ($W=O_t$) en aproximadamente 1007 cm^{-1} que puede asignarse a la estructura de Keggin [1]. Esta señal muestra que las mismas sufren una degradación a partir de los 300 °C. Al analizar el espectro obtenido luego de las 12 hs de enfriamiento puede observarse la degradación irreversible de las mismas.

En la Figura 1 pueden observarse los desplazamientos y modificaciones de las vibraciones de los enlaces del heteropolianión de Wells Dawson que a temperatura ambiente son: ν_s ($W=O_t$)=985 cm^{-1}, ν_{as} (W=Ot)=905 cm^{-1}, ν_s (-O-W-O-)=840 cm^{-1}.

Pueden verse, desplazamientos a medida que aumenta la temperatura siendo los mismos asignados a la pérdida de moléculas de agua de cristalización de la sal Daw-Ag I. Estudios gravimétricos previos permitieron establecer que esta sal presenta cambio de peso por pérdida de agua en 3 rangos de temperatura durante el calentamiento, pierde 3,3 moles de H_2O en el rango entre 40,1- 86,7°C; luego 3,1 moles H_2O en el rango de 86,7-146,5 y por último 1,5 moles de H_2O entre 147,2 y 234,4°C [3].

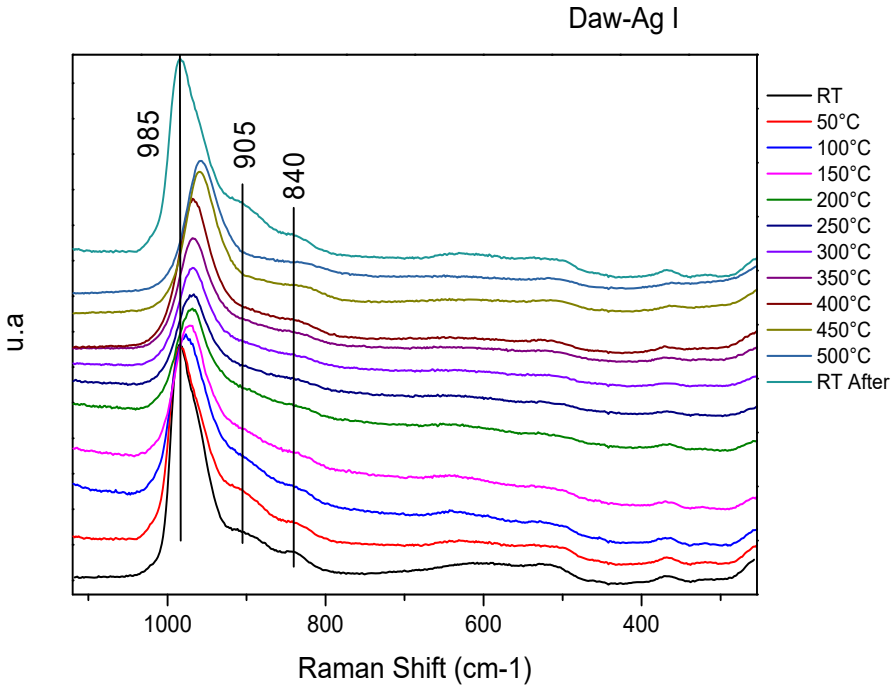


Figura 1. Espectros Raman in situ obtenidos del tratamiento térmico desde TA hasta 500 °C y posterior enfriamiento hasta TA en corriente de Ar de la heteropolisal de Ag I.

En la Figura 2 se observan las vibraciones de los enlaces del heteropolianión de Wells Dawson que a temperatura ambiente se asignan y encuentran en ν_s ($W=O_t$) =977 cm^{-1}, ν_{as} ($W=O_t$)= 905 cm^{-1}, ν_s (-O-W-O-)=840 cm^{-1}. Estudios gravimétricos previos permitieron establecer que esta sal presenta dos instancias de cambio de peso asignados a la pérdida de agua siendo las mismas de 1 mol de H_2O en el rango entre 52,1- 71,0°C y 1,7 moles H_2O en el rango de 71,7-198,0 [3].

El análisis de los espectros de la muestra de la sal Daw-Ni II permite concluir que a partir de los 300 °C aparece una señal intensa ($W=O_t$) en aproximadamente 1007 cm^{-1} que corresponde a la señal característica de la estructura de Keggin [1]. La presencia del heteropolianión fosfotúngstico de tipo Keggin evidencia la degradación del material que se confirma al observar el espectro luego de 12 hs de enfriamiento donde se observa que la señal se mantiene sin modificaciones.

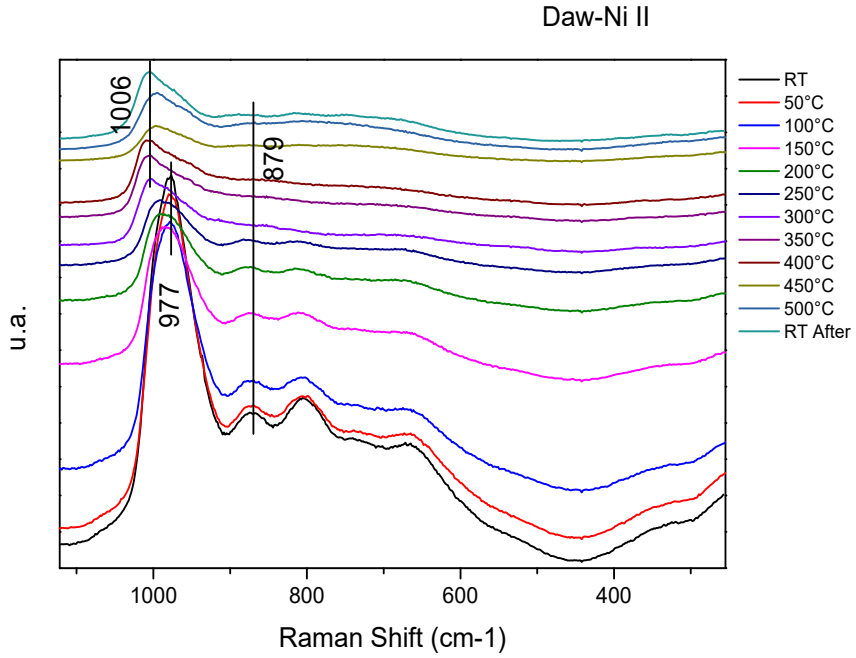


Figura 2. Espectros Raman in situ obtenidos del tratamiento térmico desde TA hasta 500 °C y posterior enfriamiento hasta TA en corriente de Ar de la heteropolisal Ni II.

Conclusiones

Se presentó la investigación a varias temperaturas por espectroscopia Raman *in situ* de dos sales Daw-Ag I y Daw-Ni II pertenecientes al estudio de un grupo de heteropolisales de acidez modulada obtenidas a partir del heteropoliácido fosfotúngstico de Wells Dawson. El comportamiento de las diferentes sales pudo dividirse en dos grupos de acuerdo a las evidencias experimentales. Se mostraron y analizaron en este trabajo una sal de cada grupo siendo las mismas Daw-Ag I y Daw-Ni II. En el caso de las sales de Daw-Ag I y Daw-Cu II, los desplazamientos de las señales Raman correspondientes a cambios estructurales de las mismas pueden correlacionarse con la pérdida de moléculas de agua de cristalización. Por otro lado, en el segundo grupo de sales el estudio térmico de las muestras de Daw-Ni II, Daw-Cr III, Daw-Mn II muestran que a partir de los 300 °C se presentan una señal intensa que puede asignarse a la presencia de estructura de Keggin que indica degradación de las mismas a partir de esa temperatura.

Agradecimientos

- Al Programa de Cooperación Científica para el Desarrollo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC-España) por el Subsidio de Cooperación Científica Internacional COOPB20336.
- A la UNLP por el Proyecto Acreditado de Ciencia y Técnica 11/X745

Referencias

[1] Matkovic, S. R., Briand, L. E., Bañares, M. A., *Mater. Res. Bull.,* **2011**, *46*, 1946.
[2] Matkovic S. R., Collins S. E., Bonivardi A. L., Bañares M. A. *Curr. Catal.,* **2014**, *3*, 199-205
[3] Matkovic, S. R., Bosco M., Collins, S. E., Briand, L. E., *Appl. Surf. Sci*., **2019**, *495*, 143565.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina
29 al 31 de octubre de 2025

Catalizadores estructurados de Ni/CeZr para Metanación de CO_2: Efecto de la Velocidad espacial

María de los Ángeles Lista[1], Fabiola Agüero[1], Luis Cadús[1] Flavia Durán[1]
[1]Instituto de Investigaciones en tecnología Química, INTEQUI. CONICET. UNSL. Facultad de Química bioquímica y Farmacia. Almirante Brown 1455, 5700, San Luis, Capital, Argentina.
e-mail: marialista92@gmail.com

Palabras Clave: Metanación, Monolitos, Níquel, Velocidad espacial.

Resumen

En este trabajo se prepararon catalizadores de Ni/$Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ depositados sobre monolitos de cordierita de diferentes longitudes, usando el método de impregnación ultrasónica. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de metanación de CO_2 bajo dos condiciones: flujo constante (300 mL·min^{-1}) y GHSV constante (50 min^{-1}). El catalizador de 2 cm, mostró el mejor desempeño, alcanzando altas conversiones de CO_2 y un alto porcentaje de CH_4. En ambas condiciones, la formación de CO fue baja, por debajo de 360 °C. Estos resultados sugieren que la longitud del monolito influye significativamente en el rendimiento catalítico, y que este sistema sienta las bases para futuras investigaciones sobre catalizadores soportados en estructuras cerámicas y metálicas.

Abstract

In this work, Ni/$Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ catalysts were prepared and deposited onto cordierite monoliths of different lengths using the ultrasonic impregnation method. The catalysts were evaluated in the CO_2 methanation reaction under two conditions: constant flow rate (300 mL·min^{-1}) and constant GHSV (50 min^{-1}). The 2 cm monolith catalyst exhibited the best performance, achieving high CO_2 conversion and a high CH_4 yield. Under both conditions, CO formation remained low below 360 °C. These results suggest that monolith length significantly influences catalytic performance, and that this system provides a foundation for future research on catalysts supported on ceramic and metallic structures.

Introducción

Las emisiones de CO_2 causan graves daños ambientales a través del efecto del calentamiento global. Se lo considera un gas de efecto invernadero (GEI) altamente dañino. Alrededor de la década de 1750, la concentración de CO_2 se situó en 280 ppm mientras que para mayo del 2025 alcanzó 431 ppm [1, 2]. Por lo tanto, la reducción de las emisiones de CO_2 se considera una necesidad para mitigar el efecto del calentamiento global. Uno de los métodos de reducción de CO_2 disponibles se relaciona con la hidrogenación de CO_2 para formar metano, también conocido como reacción de Sabatier. Este método es una forma de valorizar el CO_2 debido a su enorme disponibilidad como recurso energético [3-5].

Los catalizadores basados en metales nobles soportados, como el Ru, Rh y Pd, empleados en la hidrogenación de CO_2, resultan muy activos, sin embargo, debido a su alto costo y disponibilidad se estudian alternativas como los metales de transición [6-8]. Entre los diversos materiales catalíticos investigados, el níquel (Ni), ha recibido una gran atención debido a su alta actividad y selectividad en la metanación de CO_2. La abundancia de níquel en la corteza terrestre hace que los catalizadores a base de Ni sean viables económicamente para aplicaciones industriales a gran escala, asegurando un suministro estable y accesible [9]. Los catalizadores basados en Ni han demostrado ser eficientes para la metanación del CO_2, especialmente cuando se soportan en estructuras con alta estabilidad térmica y propiedades adecuadas para la transferencia de calor y masa. En este contexto, los monolitos cerámicos, como los de cordierita ($2MgO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$) presentan ventajas prácticas como menor resistencia a la transferencia de masa, mayor área superficial por unidad de volumen de catalizador y menor caída de presión, lo que los hace más adecuados para aplicaciones industriales [10]. El soporte es fundamental en la catálisis heterogénea, ya que no solo proporciona estabilidad mecánica y térmica, sino que también influye en la dispersión, la reducibilidad y la interacción del metal activo. El soporte $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ ha demostrado ser altamente beneficioso en catálisis debido a su gran capacidad de almacenamiento de oxígeno, alta movilidad de oxígeno y estabilidad térmica. Estas propiedades favorecen la dispersión de las fases activas metálicas y mejoran la actividad catalítica en procesos de hidrogenación de CO_2 [11].

Debido al elevado carácter exotérmico de la reacción, elevadas velocidades espaciales son requeridas para evitar la formación de puntos calientes. Por lo tanto, resulta interesante el estudio de la influencia de la velocidad espacial en el comportamiento catalítico. Una elección optima de velocidad espacial es indispensable para trabajar con sistemas estructurados.

En este trabajo se estudia el desempeño de catalizadores de $Ni/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ soportados sobre monolitos de cordierita de diferentes longitudes, evaluando su actividad catalítica en la metanación de CO_2 bajo dos condiciones: (i) flujo constante de 300 $mL.min^{-1}$ (con GHSV variable), y (ii) GHSV constante de 50 min^{-1} (con flujo variable). El objetivo es analizar la influencia de la velocidad espacial sobre la conversión de CO_2, la selectividad hacia CH_4 y la estabilidad del catalizador.

Experimental

Preparación de los monolitos: Se utilizan monolitos de cordierita provistos por Corning. Se cortan de diámetro 1,6 cm y diferentes longitudes: 1 cm, 2 cm y 3 cm. Posteriormente, los monolitos se pesan individualmente.

Preparación del soporte $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$: Se prepara una suspensión de $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ mediante la mezcla de suspensión coloidal de CeO_2 y ZrO_2 (Nyacol ®). La misma se somete a ultrasonido durante 5 minutos para asegurar la homogenización. Luego, los monolitos se sumergen en la suspensión durante 1 minuto y se extraen a una velocidad constante de 3 cm min^{-1}. Posteriormente, se centrifugan a 500 rpm durante 1 minuto para eliminar el exceso de

suspensión y se secan en estufa de vacío a 80 °C por 24 horas. Finalmente, los monolitos se calcinan a 500 °C por 2 horas y se pesan para determinar la cantidad de soporte depositado.

Impregnación con Ni(NO₃)₂: Se prepara una solución de $Ni(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich®) en agua destilada, bajo agitación magnética hasta la completa disolución del precursor. Los monolitos con CeZr se colocan en envases de vidrio color ámbar, de 25 mL junto a la solución de $Ni(NO_3)_2$, asegurando su completa inmersión. La impregnación se lleva a cabo bajo agitación ultrasónica durante 60 minutos. Posteriormente, los monolitos se centrifugan a 500 rpm por 1 minuto para remover el exceso de solución, se secan en estufa de vacío a 120 °C durante 1 hora. Se calcina a 500 °C durante 2 horas. Finalmente se pesan para determinar la cantidad de níquel depositado en el soporte estructurado. Nomenclatura: $Ni/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ (X cm), donde X es 1, 2 y 3 cm.

Evaluación de la actividad catalítica: Las pruebas catalíticas se realizan en un reactor de flujo continuo operando a presión atmosférica. Se evalúan los monolitos de cordierita de 1, 2 y 3 cm, bajo dos condiciones: con un flujo de alimentación de 300 $mL.min^{-1}$ y con una velocidad espacial 50 min^{-1}, manteniendo una relación H_2:CO_2 de 4:1. La temperatura de reacción varió en un rango de 100 a 400 °C. Se utilizó un cromatógrafo Shimatzu GC9A para el análisis en línea de los reactivos y productos provisto con una columna carbosphere y un TCD como detector. Los datos de conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b), se calcularon con las siguientes ecuaciones:

(a) $$\%CO_2 = \frac{molesCO_{2(inicial)} - molesCO_{2(final)}}{molesCO_{2(inicial)}} x100$$ (b) $$\%CH_4 = \frac{molesCH_4}{molesCO_2 + molesCO + molesCH_4} x100$$

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos para la reacción de metanación del CO_2, empleando catalizadores de $Ni/Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ soportados sobre monolitos de cordierita de distintas longitudes (1, 2 y 3 cm), muestran un comportamiento diferencial con dependencia del flujo de alimentación y de la velocidad espacial. Bajo condiciones de flujo constante (300 $mL.min^{-1}$), el monolito de 2 cm (Figura 1a), mostró un comportamiento destacable. Alcanzó un 40 % de conversión de CO_2 a una temperatura de 300 °C, igual que el monolito de 3 cm, pero operando a una velocidad espacial más alta (80 min^{-1} para el de 2 cm vs. 50 min^{-1} para el de 3 cm). Esta diferencia nos indica que el catalizador sobre el monolito de 2 cm logró una conversión eficiente con menor tiempo de residencia, lo que sugiere que su diseño podría estar ofreciendo un equilibrio adecuado entre superficie activa, transporte de masa y gestión térmica. Asimismo, al analizar la selectividad a metano (sCH_4) (Figura 1b), el monolito de 2 cm alcanzó el 50 % de sCH_4 a una temperatura de 255 °C, es decir, 5 °C menos que el monolito de 3 cm y 15 °C menos que el de 1 cm, lo cual refuerza su eficiencia catalítica bajo estas condiciones.

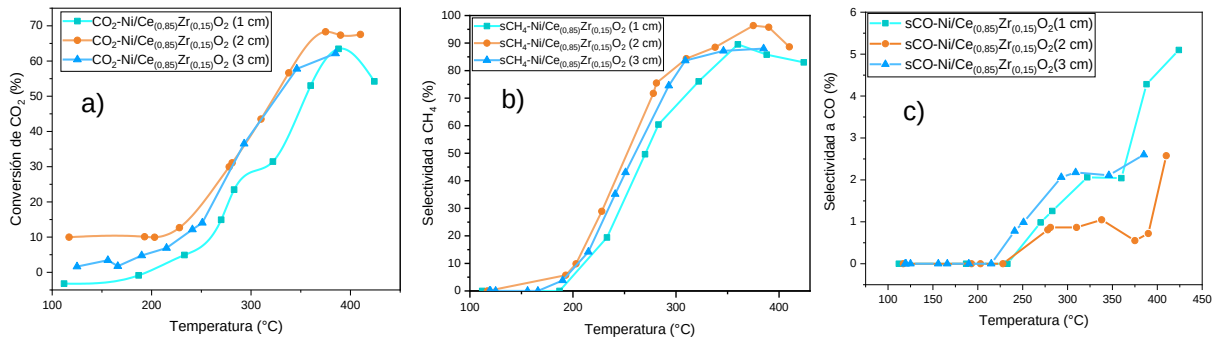


Figura 1. Actividad catalítica a flujo constante. a) Conversión de CO_2 vs Temperatura b) Selectividad a CH_4 vs Temperatura c) Selectividad a CO vs Temperatura

En cuanto a la selectividad a CO (Figura 1c), se observó un comportamiento interesante: para el monolito de 2 cm, la formación de CO se mantuvo por debajo del 1 % hasta los 390 °C, aumentando significativamente a partir de allí. Este cambio sugiere que, a temperaturas más altas, posiblemente, se esté activando la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS),

$$CO_2+H_2 \rightleftharpoons CO+H_2O \quad \Delta H= 37{,}1 \text{ kJ/mol},$$

Esta reacción es endotérmica, por lo que necesita calor y altas temperaturas para activarse, compitiendo directamente con la metanación. Lo mismo se reflejó en el monolito de 3 cm, en el cual la selectividad a CO fue alta incluso a temperaturas más bajas, lo que nos estaría indicando que su mayor longitud (y, por tanto, su mayor tiempo de residencia), podría estar promoviendo la formación de zonas calientes (hot-spots) y acumulación de agua. Este fenómeno estaría explicando el incremento de selectividad hacia CO observado en el monolito de 3 cm, sugiriendo que, a mayor temperatura, es posible que una fracción del H_2 se consuma, no para reducir CO_2 a CH_4, sino para formar CO, desviando la selectividad de este proceso y disminuyendo la eficiencia de metanación.

Otro comportamiento que podemos observar en la gráfica de sCO (Figura 1c), que a ciertas temperaturas (320°C para el de 1 cm, 340°C para el de 2 cm y 310°C para el de 3 cm), la formación de CO disminuye para luego volver a aumentar; esto puede indicarnos, posiblemente, la formación de agua de la RWGS. Este fenómeno también puede observarse en el monolito de 1 cm, donde, a pesar de su menor longitud, la alta velocidad espacial (150 min^{-1}), la cual se define como menor tiempo de contacto entre la mezcla reactiva y el catalizador, estaría limitando la conversión completa de los intermedios, lo que resultaría, posiblemente, en que parte del CO no alcanza a hidrogenarse completamente, quedando como producto final. Esto sugiere que ni tiempos de contacto demasiado breves ni excesivamente largos son ideales, y que el monolito de 2 cm, estaría ofreciendo un punto de equilibrio óptimo.

Tabla 1: Porcentaje de masas ganadas de CeZr y Níquel en los monolitos.

Muestras	m_{CeZr} [g] (% carga ganada)	m_{Niquel} [g] (%carga ganada)
1 cm	0,07 (5,77 %)	0,02 (1,95 %)
2 cm	0,14 (6,49 %)	0,04 (1,83 %)
3 cm	0,18 (7,18 %)	0,06 (1,94 %)

Rönsch y col. [12] señalaron que la reacción inversa de desplazamiento de agua (RWGS) ocurriría simultáneamente con la metanación en catalizadores de Ni, especialmente bajo condiciones donde existen gradientes de temperatura o zonas reactivas que no son homogéneas. En la Tabla 1, se presentan las masas ganadas de CeZr y Níquel para cada monolito. Los resultados muestran valores consistentes y reproducibles de impregnación para cada muestra, con pequeñas variaciones en los porcentajes de masa ganada. Esta homogeneidad en la ganancia de masa, estaría

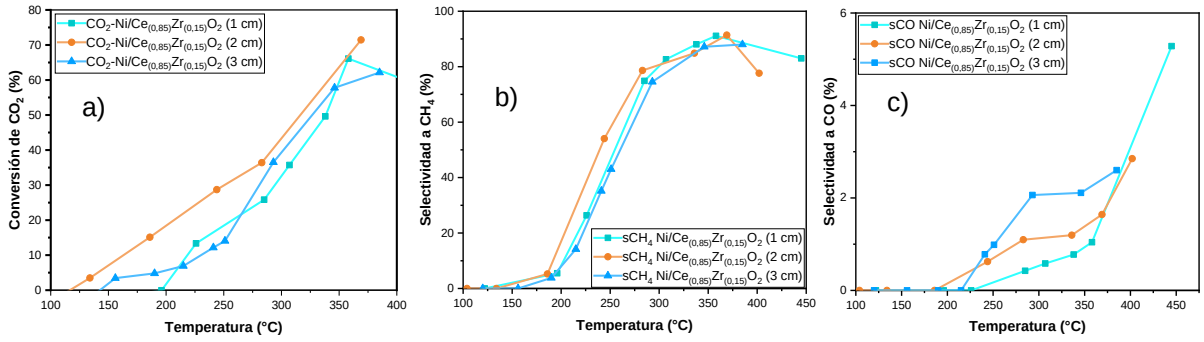


Figura 2. Actividad catalítica a GHSV constante. a) conversión de CO_2 vs Temperatura b) Selectividad a CH_4 vs Temperatura c) Selectividad a CO vs Temperatura

indicando, probablemente, que las diferencias observadas en la actividad catalítica y en la selectividad de los monolitos no estarían ocurriendo por variaciones significativas en la

cantidad de fase activa depositada, sino que podrían estar directamente relacionadas con el comportamiento estructural y la fluidodinámica de cada sistema. En el estudio de actividad catalítica bajo condiciones de GHSV constante (50 min^{-1}), se pudo observar que el monolito de 2 cm destacó sobre los demás, logrando alcanzar el 40% de conversión de CO_2 (Figura 2a), a una temperatura más baja (290 °C) en comparación con los otros dos tamaños. Esto nos estaría indicando que el catalizador en ese soporte fue más eficiente, ya que necesitó menos energía para alcanzar el mismo nivel de conversión. La diferencia fue de 10 °C respecto al de 3 cm y de 30 °C respecto al de 1 cm. Dado que la velocidad espacial (GHSV) fue la misma para todos, este comportamiento superior, podría atribuirse al largo del monolito y a su efecto en la distribución del flujo en régimen laminar dentro de los canales.

Al comparar la temperatura a la cual se alcanza un 50% de sCH_4 (Figura 2b), observamos que el monolito de 2 cm logra esta condición a 240 °C, mientras que el de 1 cm lo hace a 255 °C y el de 3 cm a 260 °C. Esto representa una mejora significativa en términos de eficiencia catalítica para el monolito de 2 cm. Este resultado nos estaría indicando que, posiblemente, una longitud intermedia podría optimizar el tiempo de contacto sin generar efectos limitantes de transferencia de masa que probablemente estén sucediendo en monolitos más largos. Al estudiar la gráfica de sCO (Figura 2c), observamos que el monolito de 1 cm presentó la menor formación de CO a lo largo de toda la prueba, alcanzando el 2% de selectividad a 380 °C, a pesar de tener el menor flujo másico. Esta tendencia podría deberse al menor GHSV de esta prueba (50 min^{-1}), en comparación con el análisis catalítico anterior (flujo constante), donde fue de 150 min^{-1} para el mismo tamaño de catalizador y por ende al mayor tiempo de residencia, lo que posiblemente favorece la conversión de intermedios como el CO a metano; $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$, reacción altamente exotérmica que se favorece a bajas temperaturas.

De acuerdo con Barbato y col. [13], la distribución de temperatura a lo largo del catalizador sería altamente sensible a la densidad celular y a la conductividad térmica del soporte; estos factores podrían afectar directamente la selectividad a productos deseados como el CH_4. Además, los autores también reportaron que, en monolitos con poca o nula gestión térmica, la generación de calor puede provocar la aparición de hot-spots, lo cual favorece la oxidación no deseada de H_2 (formación de H_2O) y disminuye la selectividad hacia el producto deseado, que en este estudio es el CH_4. En este sentido, diversos estudios destacan que el uso de un soporte con alta conductividad térmica es fundamental en reacciones altamente exotérmicas o endotérmicas, para evitar estos hot-spots o gradientes de temperatura radial significativos en el reactor [14]. En este trabajo, la aparición de CO como subproducto usando los monolitos cerámicos de mayor longitud (3 cm), podría asociarse a estas condiciones. En el monolito de 3 cm, posiblemente se estarían presentado zonas con mayor temperatura que favorecería la formación de agua y de CO, debido a la reacción de RWGS. Por otro lado, se ha demostrado que los monolitos, por su diseño estructurado, permiten superar limitaciones difusionales internas que son comunes en los catalizadores en polvo, mejorando así la actividad superficial, siempre que no se exceda un límite crítico de longitud que comprometa la uniformidad que tiene el flujo, en el caso donde el soporte no posea buena gestión térmica, como los cerámicos.

Este es el caso del monolito de cordierita de 3 cm, operando bajo un flujo de alimentación de 300 mL min^{-1} y una GHSV baja de 50 min^{-1}, en la que se tiene un tiempo de residencia alto para los gases reactivos (CO_2 y H_2) dentro del sistema. Este mayor tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador debería, en principio, favorecer la adsorción y activación de los mismos, promoviendo así su conversión a metano (CH_4) a través de la reacción de metanación. Sin embargo, los resultados experimentales nos indican que, en estas condiciones, la formación de CO aumenta, especialmente a temperaturas más elevadas. Este comportamiento nos podría indicar que no toda la mezcla reactiva estaría interactuando eficientemente con el catalizador, posiblemente debido al flujo laminar que se forma dentro de los canales del monolito. Como consecuencia, para lograr una conversión apreciable, se hace

necesario incrementar la temperatura del sistema, para lograr un aumento de entropía en la mezcla del gas reactivo, provocando desorden y movilizando las moléculas reactivas a interactuar con el catalizador y lograr así la conversión deseada y por ende el producto esperado (CH_4). Este resultado nos da cierta evidencia de que, si bien el tiempo de residencia prolongado puede ser beneficioso hasta cierto punto, una GHSV demasiado baja podría estar induciendo condiciones térmicas que favorezcan rutas reactivas que no son deseadas, como la RWGS, reduciendo así la pureza y rendimiento del CH_4 producido.

Conclusiones

Se estudiaron catalizadores estructurados de $Ni/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ soportados en monolitos de cordierita para la metanación de CO_2, evaluando el efecto de la velocidad espacial sobre su actividad y selectividad. El monolito de 2 cm mostró el mejor desempeño catalítico, logrando la mejor conversión y selectividad hacia CH_4 incluso a temperaturas más bajas y GHSV elevados. Aunque se esperaba que el catalizador de 3 cm presentara un mayor rendimiento debido a su mayor volumen catalítico, los resultados no fueron los esperados. Su tamaño y la limitada gestión térmica de la cordierita, favoreció la formación de puntos calientes, lo que probablemente propició la aparición de la reacción inversa de desplazamiento de agua (RWGS), afectando negativamente la selectividad hacia metano. Estos resultados destacan la importancia del diseño estructural del catalizador y del control de la velocidad espacial para optimizar el proceso de metanación.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de ANPCyT, CONICET y UNSL.

Referencias

[1] L. Wang, W. Chen, D. Zhang, Y. Du, R. Amal, S. Qiao, J. Wu, Z. Yin, Chem. Soc. Rev., 48 (2019) 5310.
[2] J.W.C. White, P. Ciais, R.A. Figge, R. Kenny, V. Markgraf, Nature, 367 (1994) 153.
[3] I. Sreedhar, Y. Varun, S.A. Singh, A. Venugopal, B.M. Reddy, Catal. Sci. Technol., 9 (2019) 4478.
[4] Z.W. Zhao, X. Zhou, Y.N. Liu, C.C. Shen, C.Z. Yuan, Y.F. Jiang, S.J. Zhao, L.B. Ma, T.Y. Cheang, A.W. Xu, Catal. Sci. Technol., 8 (2018) 3160.
[5] F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, J. Am. Chem. Soc., 138 (2016) 6298.
[6] L. Vandeperre, O. Van Der Biest, W.J. Clegg, Ceramic and Metal Matrix Composites, 127–131 (1997) 567.
[7] S. Sharifian, N. Asasian-Kolur, Inorg. Chem. Commun., 118 (2020) 108021.
[8] S. Renda, A. Ricca, V. Palma, Appl. Energy, 279 (2020) 115767.
[9] O.E. Medina, A.A. Amell, D. López, A. Santamaría, Renew. Sustain. Energy Rev., 207 (2025) 114926.
[10] R. Chava, D. Purbia, B. Roy, V.M. Janardhanan, A. Bahurudeen, S. Appari, Int. J. Hydrogen Energy, 46 (2021) 6341–6357.
[11] F.G. Duran, L.E. Cadus, F.N. Agüero, XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur, Salta, Argentina, 15–17 de noviembre (2023).
[12] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Fuel, 166 (2016) 276–296.
[13] P.S. Barbato, A. Di Benedetto, G. Landi, L. Lisi, Chem. Eng. J., 279 (2015) 983–993.
[14] T.A. Le, M.T. Le, J.W. Bae, K.W. Jun, Appl. Catal. B: Environ., 224 (2018) 310–322.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de aluminosilicatos ácidos a partir de precursores renovables para ser aplicados en la condensación de Knoevenagel.

Marina Palacios[1*], Eliana G. Vaschetto[1], Ángel G. Sathicq[2], Gustavo Romanelli[2], Paola M. Carraro[1], Griselda A. Eimer[1].

[1] *Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Cuidad Universitaria, Córdoba, Argentina.*

[2] *CISAV, Cátedra de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, Calles 60 y 119 s/n, B1904AAN La Plata, Argentina.*

Marinap41@outlook.com.

Palabras Claves: precursores renovables, catalizadores ácidos, condensación de Knoevenagel.

Resumen

Se desarrollaron catalizadores ácidos sintetizados por incorporación directa con Al (Si/Al=10, 20, 30, 60 y 100) a partir de precursores renovables. Se utilizó cascara de arroz como fuente de silicio y monoestearato de glicerilo como moldeante. Los sólidos fueron caracterizados por fisisorción de N_2, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). Así mismo se realizaron estudios de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN). La acidez de los sólidos fue analizada por desorción de piridina seguida por IR (FTIR-Py). Todos los materiales se evaluaron en la reacción de condensación de Knoevenagel entre vainillina y malononitrilo bajo irradiación de microondas. El material con mayor contenido de Al presentó la mayor conversión con una selectividad del 100% de producto deseado. Así, se demostró la relevancia de la incorporación del Al y por consiguiente la acidez en el desempeño catalítico de los sólidos. De esta manera, fue posible diseñar adecuados catalizadores renovables para llevar a cabo la condensación de Knoevenagel a 2-(4-hidroxi-3-metoxibencilideno) malononitrilo a través de un proceso respetuoso con el medio ambiente y eficiente.

Abstract

Acid catalysts synthesized by direct incorporation with Al (Si/Al = 10, 20, 30, 60, and 100) from renewable precursors were developed. Rice husk was used as a silicon source and glyceryl monostearate as a molding agent. The solids were characterized by N_2 physisorption, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). Fourier transform infrared (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) studies were also performed. The acidity of the solids was analyzed by pyridine desorption followed by infrared radiation (FTIR-Py). All materials were evaluated in the Knoevenagel condensation reaction between vanillin and malononitrile under microwave irradiation. The material with the highest Al content showed the highest conversion, with 100% selectivity to the desired product. Thus, the importance of Al incorporation and, consequently, acidity in the catalytic performance of solids was demonstrated. This made it possible to design suitable renewable catalysts to carry out the Knoevenagel condensation to 2-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)malononitrile through an environmentally friendly and efficient process.

Introducción

El diseño y estudio de materiales nanoestructurados aplicados en la optimización de los procesos tiende a satisfacer las actuales demandas de la industria química enfocadas en la sustentabilidad. Así, la síntesis renovable de nuevos materiales mesoporosos permite procesos tecnológicos más ecoamigables [1], [2]. A su vez, considerando la capacidad de funcionalizar la superficie de los mismos para otorgarle diferentes propiedades, estos sólidos se convierten en potenciales catalizadores para diferentes reacciones de interés industrial. Tradicionalmente, en la síntesis de MCM-41 y SBA-15 [3] se han empleados moldeantes comerciales (como CTAB, bromuro de hexadeciltrimetilamonio) los cuales son costosos, precisan el uso de solventes y no son ecoamigables [4]. El monoestearato de glicerilo (MEG) es un porógeno no iónico, altamente disponible y menos costoso que los convencionales. Dicha plantilla presenta fácil remoción de la estructura de los sólidos sin necesidad de solventes y la capacidad de generar materiales de mayor estabilidad [5]. Así mismo, las principales fuentes convencionales de silicio utilizadas son compuestos como el tetraetilortosilicato (TEOS). Una nueva alternativa es obtener la sílice a partir de ceniza de cáscara de arroz (RH), un desecho agroindustrial que contiene una gran proporción de sílice amorfa, la cual es más económica, segura y sustentable [6] [7]. Por otro lado, la introducción de metales como Al en la síntesis de estos materiales, permite la generación de sitios ácidos de diferente naturaleza. Por todo ello, estos sólidos de origen sustentable y naturaleza ácida pueden brindar propiedades atractivas para su aplicación en numerosas reacciones químicas [2]. Una de ellas es la condensación de Knoevenagel, que conduce a la obtención de productos químicos para la síntesis de polímeros, aromas y perfumes [8,9]. Para dicha reacción, las propiedades ácidas de catalizadores heterogéneos representan una gran influencia en la selectividad [10]. Específicamente, la reacción entre vainillina y malononitrilo despierta un gran interés industrial, debido a su potencial para generar productos que resultan como intermediarios para la fabricación de aromatizantes, saborizantes y productos de química fina, principalmente. Sin embargo, comúnmente, los sistemas catalíticos para dicha reacción presentan largos periodos de tiempo de reacción. Por ello, en la búsqueda de fuentes de energías alternativas, el uso de radiación por microondas resulta más económico, menos peligroso y representa una tecnología química ecológica capaz de potenciar las reacciones orgánicas. A su vez, prolonga la actividad de los catalizadores y permite el desarrollo de procesos sin disolventes [11].

Así, en este estudio, se sintetizaron novedosos materiales mesoporosos renovables, empleando sílice RH como fuente natural, no tóxica y económica, y MEG como porógeno sustentable y de alta disponibilidad, junto con una metodología limpia y sencilla (método Sol-Gel). A su vez, el material puro se modificó con diferentes contenidos de Al mediante síntesis directa. Estos sólidos fueron evaluados en la reacción de condensación de Knoevenagel entre vainillina y malonitrilo, analizando la influencia de las relaciones Si/Al en la actividad y selectividad a producto deseado. Todas las evaluaciones catalíticas se llevaron a cabo en ausencia de solventes, utilizando calentamiento por microondas, con el fin de contribuir al desarrollo de procesos más sustentables y de bajo costo.

Experimental

Síntesis de los materiales

Los sólidos se sintetizaron 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 a partir del contacto de cáscaras de arroz calcinadas (RHA) 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. Se empleó una solución de ácido clorhídrico como regulador de pH y fluoruro de sodio como agente favorecedor de la condensación de la sílice. Se utilizó aluminato de sodio como fuente de aluminio, agregado en el medio de síntesis a 60°C bajo agitación. 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 y la eliminación del agente plantilla del sólido se llevó a cabo 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.

Caracterización de los materiales

Isotermas de adsorción-desorción de N_2 se realizaron usando un equipo ASAP 2020 Plus versión 2.00 Micromeritics. El área superficial fue analizada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el diámetro de poro fue calculado por el método Villaroel-Barrera-Sapag (VBS). Estudios de microscopía electrónica (SEM-EDS) se llevaron a cabo utilizando el equipo FeSEM de Karl Zeiss modelo Sigma. A su vez, se realizaron micrografías electrónicas de transmisión (TEM) con un equipo JEOL JEM 2100-plus. Para los análisis de espectroscopía del infrarrojo (IR-TF) se empleó un equipo Nicolet iS10, Thermo Scientific. Los espectros de RMN de estado sólido se registraron a temperatura ambiente con centrifugación de ángulo mágico (MAS) en un espectrómetro Bruker AV400-IIIHD. Los espectros de RMN MAS de ^{27}Al se registraron con una sonda de 3,2 mm, con una longitud de pulso $<\pi/12$ y un retardo de reciclado de 1 s, centrifugando las muestras a 20 kHz. Finalmente, se llevaron a cabo estudios de adsorción-desorción de piridina seguida por espectroscopía de IR (FTIR-Py).

Actividad catalítica

La actividad catalítica de los sólidos sintetizados se evalúo en la reacción de condensación de Knoevenagel entre la vainillina y malonitrilo, utilizando calentamiento por microondas en ausencia de disolventes. La reacción se realizó en un reactor discontinuo asistido por microondas Monowave 400 Anton Paar. Los materiales sintetizados se evaluaron utilizando una mezcla de 1 mmol de malononitrilo, 1 mmol de vainillina y catalizador (20 mg) bajo irradiación por microondas a 80°C en diferentes tiempos de reacción. Después de cada reacción, se añadió acetona como solvente de extracción. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía gaseosa (GC) utilizando un cromatógrafo GC-Shimadzu con columna empaquetada HP-innowax. Para la identificación de los productos de reacción, se realizó un análisis de espectrometría de masas utilizando un equipo Shimadzu GC-MS-QP2010 Ultra, con inyector Shimadzu AOC-20i y una columna Agilent DB-1ht acoplada a un detector de masas.

Resultados y discusión

Con el fin de analizar las propiedades texturales de los sólidos se llevó a cabo la fisisorción de N_2 en todas las muestras. Todos los sólidos presentaron isotermas de tipo IV con bucles de histéresis de H2 (b) según la clasificación IUPAC 2015, siendo típicos de estructuras mesoporosas con forma y tamaño de los poros no uniformes [12]. A su vez, un cambio de forma originado en el bucle de histéresis para los sólidos con mayor contenido de aluminio, indica cambios en la geometría porosa tras la adición de altas cargas del metal. Además, la etapa de condensación capilar ocurre a una presión relativa más baja para dichas muestras. En la tabla 1 se muestra la composición química y las propiedades texturales de las muestras calcinadas. El área superficial obtenida a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 fue de aproximadamente 260 a 471 m^2/g, características de este tipo de sólidos. Los diámetros de poro calculados mediante el método VBS son típicos de los materiales mesoporosos, siendo menores en sólidos con mayor contenido de aluminio incorporado al gel lo que corrobora los resultados mencionados anteriormente.

Tabla 1. Propiedades texturales y composición química de los materiales sintetizados.

Material	Rel. molar Si/Al	Área sup. BET (m^2/g)	Diam. de poro (nm)	Cont. de aluminio (%p/p)	$Área_{1447}$	$Área_{1597}$	$Área_{1632}$
Al-M(10)-MEG	10	393	7,11	2,93	3,12	1,58	1,00
Al-M(30)-MEG	30	474	8,62	0,85	2,18	1,37	0,32
Al-M(60)-MEG	60	340	10,80	0,33	1,93	1,30	0,16
Al-M(100)-MEG	100	396	8,50	0,10	1,75	1,26	0,08

Las estructuras mesoporosas se confirmaron mediante TEM. En la Figura 1 se muestran imágenes de materiales representativos. En las Figuras 1 (A) y (B), la imagen se observa perpendicular a la dirección de los poros, donde se aprecia, en ciertas regiones, la formación de mesocanales rectos dispuestos a lo largo del eje longitudinal. Estos resultados coinciden con aquellos obtenidos de las isotermas de N_2 para materiales no homogéneos. Es fundamental destacar que, incluso después de la aplicación de Al, se conservó la misma estructura del material sólido.

Por otra parte, la presencia de aluminio fue detectada inicialmente por SEM-EDS (Tabla 1), 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 (figuras no mostradas) muestran bandas características de materiales silíceos a 1081 y 1243 cm^{-1} asociadas a puentes de vibración de estiramiento asimétricos internos y externos del enlace Si–O–Si, mientras que a 800 y 458 cm^{-1} se asignan al estiramiento simétrico y la flexión tetraédrica de los enlaces [13]. A su vez, todos los sólidos exhibieron una banda alrededor de 960 cm^{-1} la cual 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 [11]. Por ello, se analizó la variación de la relación entre las absorbancias integradas de las bandas a 960 y 800 cm^{-1} para así analizar la presencia de aluminio incorporado a la estructura. Los valores arrojaron que cuanto mayor es el contenido del metal utilizado en la síntesis, mayor es dicha relación, pudiéndose considerar como una prueba de esta incorporación. Esto concuerda con los resultados obtenidos mediante SEM-EDS (Tabla 1), donde el aumento del contenido de aluminio en el material se corresponde con el porcentaje teórico de aluminio a incorporar.

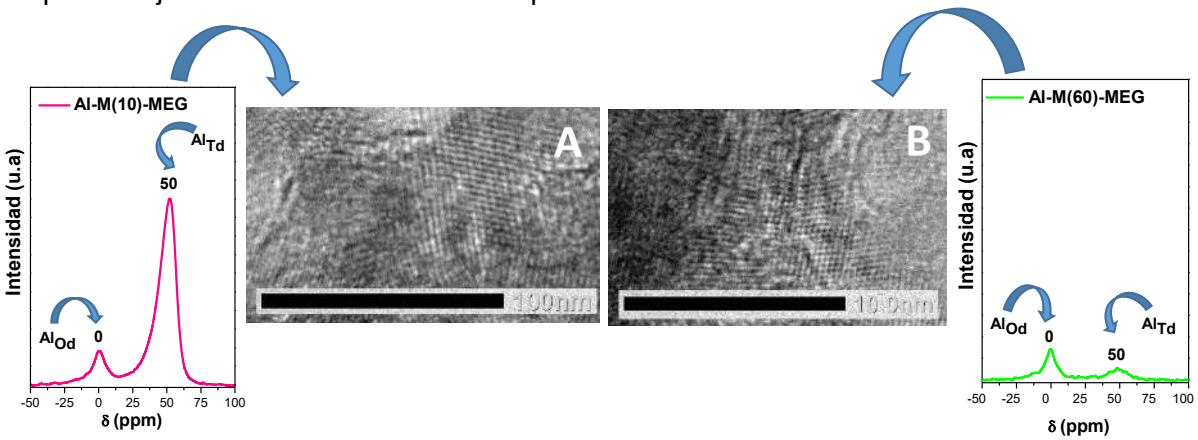


Figura 1. Micrografías TEM y espectros RMN: (A)= Al-M(10)-MEG; (B)= Al-M(60)-MEG.

Los experimentos de RMN se utilizaron para caracterizar el entorno local del núcleo de aluminio en estructuras mesoporosas. En la figura 1 (A) y (B) se muestran los espectros RMN de muestras representativas. En ambos gráficos se observa un pico alrededor de 50 ± 2 ppm correspondiente al aluminio tetraédrico coordinado en la estructura (reemplazando al Si en la red) y un pico a 0 ± 2 ppm atribuido al aluminio extra red coordinado octaédricamente [11]. En la Figura 1(B) correspondiente al sólido Al-M(60)-MEG se observa una mayor proporción de aluminio octaédrico. Sin embargo, en la Figura 1(A) se puede observar el predominio de aluminio tetraédrico (intra red) en el sólido con menor relación Si/Al inicial, (mayor contenido de Al). Así, las condiciones de síntesis descriptas permitieron incorporar y estabilizar dentro de la estructura altas cantidades de Al tetraédrico (cerca del 2,7 % en peso) en las muestras sintetizadas con mayor contenido de Al.

Para detectar la presencia y la naturaleza de los sitios ácidos, las muestras se analizaron mediante adsorción/desorción de piridina, seguida de FTIR. Todos los materiales presentaron bandas a 1597 y 1447 cm^{-1}, lo que podría atribuirse a la superposición de señales correspondientes a la piridina unida al silanol y asociadas a sitios ácidos de Lewis [13]. Además, también se observó una señal a 1632 cm^{-1} en todas las muestras, lo cual puede ser debido a la interacción de la piridina con sitios ácidos de Brønsted, siendo más intensa para las muestras con mayor contenido de aluminio. Además, en la Tabla 1 se determinó las áreas de absorbancia integradas de las bandas IR a 1632 (Brønsted), 1597 y 1447 cm^{-1} (Lewis). Los resultados arrojaron que, para el mayor contenido de Al en el sólido, se evidencia una mayor presencia de sitios ácidos en las muestras. Por otra parte, se observó que la señal a 1490 cm^{-1}, que puede considerarse como la suma de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis, es más intensa a medida que aumenta la presencia de aluminio en la muestra.

Actividad catalítica

La actividad catalítica de los sólidos fue evaluada en la reacción de condensación de Knoevenagel entre vainillina y malonitrilo. Dicha evaluación catalítica se llevó a cabo en diferentes tiempos de reacción a 80°C utilizando irradiación por microondas y en ausencia de solventes. En la Figura 2 se puede observar la conversión de vainillina en función del tiempo para los catalizadores basados en aluminio. En todos los casos, los resultados arrojaron una selectividad del 100% hacia el producto deseado: 2-(4-hidroxi-3-metoxibencilideno) malononitrilo. Se observó que la reacción sin catalizador alcanza una conversión mínima, de solo 7% mientras que, para los sólidos con aluminio, las conversiones fueron mucho más altas. Además, para todos los escenarios, la conversión de vainillina aumentó con el tiempo de reacción. Para los sólidos con mayor contenido del metal, la reacción avanza rápidamente hacia una conversión mayor al 50% en los primeros 5 minutos de reacción a diferencia de los sólidos con menor contenido del mismo. Esto podría deberse a que a medida que aumenta la cantidad de aluminio en el material, es mayor la proporción y fuerza de los sitios ácidos presentes en el mismo. Por lo tanto, sitios ácidos de Lewis y Brønsted podrían impulsar significativamente la reacción de Knoevenagel, como han descrito otros autores [9]. La conversión más alta se alcanzó con la muestra Al-M(10)-MEG (97%) en un tiempo de reacción de 30 minutos. Así, en acuerdo con los resultados anteriores, la mayor proporción de aluminio en sitios tetraédricos observada dentro de la estructura de este sólido podría también favorecer en mayor medida la actividad del catalizador y conducir al mayor rendimiento en la reacción.

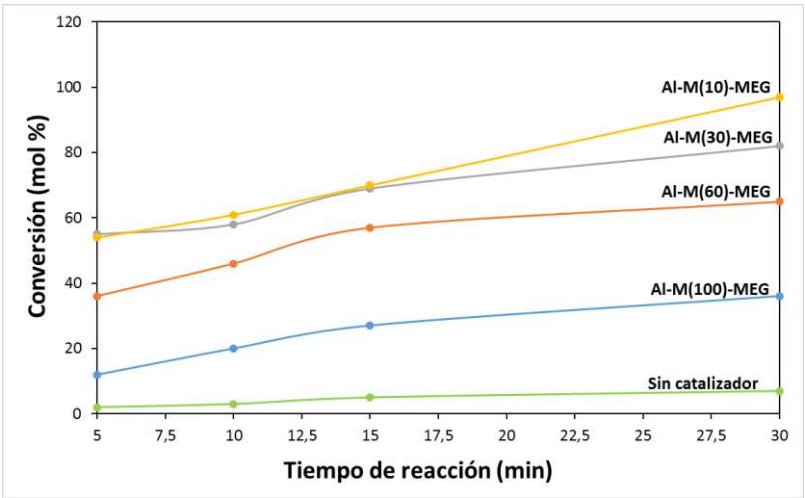


Figura 2. Conversión de vainillina en función del tiempo para todos los sólidos sintetizados.

Conclusiones

Aluminosilicatos mesoporosos se prepararon exitosamente a partir de precursores renovables: ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice y monoestearato de glicerilo como moldeante de la estructura, mediante una metodología limpia y sencilla (Sol-Gel) con incorporación directa de heteroátomos en el gel de síntesis. Los sólidos presentaron una estructura mesoporosa que fue corroborada por fisisorción de N_2 y TEM. La presencia de Al se evidenció por SEM-EDS y FTIR, y la introducción del metal en la estructura se confirmó por RMN. La mayor incorporación de aluminio se logró para la muestra Al-M(10)- MEG y a su vez, mostró la mayor proporción e intensidad de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. Todos los materiales se evaluaron en la reacción de condensación de Knoevenagel entre vainillina y malononitrilo. Todos los sólidos presentaron selectividad del 100% al producto deseado y la conversión de vainillina aumentó con el tiempo de reacción en todos los casos. A su vez, la mayor conversión de vainillina (97%) se obtuvo con la muestra Al-M(10)-MEG a 80 °C y 30 min de reacción. Estos resultados podrían asociarse con la mayor proporción y fuerza de sitios ácidos presentes en el catalizador.

Referencias

[1] H. Zhang, Y. Dong, W. Fang, and Y. Lian; Chinese J. Catal 34 2 (2013) 330.
[2] E. Vaschetto, G. A. Pecchi, S. G. Casuscelli, and G. A. Eimer; Micropor. Mesopor. Mater. 200 (2014) 110–116.
[3] M. K. Seliem et al.; Mater. Res. Innov 14 5 (2010) 351–354.
[4] J. D. Peña, E. M. Cardona, J. M. Marín, and L. A. Rios; Inf. Tecnol 20 6 (2009) 67–74.
[5] E. Vaschetto, Ochoa Rodríguez, Pérez Pariente; Micropor Mesopor Mater 360 (2023) 112719.
[6] R. Khoshbin and R. Karimzadeh; Adv. Powder Technol 28 3 (2017) 973–982.
[7] P. M. Carraro, T. B. Benzaquén, and G. A. Eimer; Environ. Sci. Pollut. Res. 28 19 (2021) 23707–23719.
[8] B. Karmakar, B. Chowdhury, and J. Banerji; Catal. Commun 11 7 (2010) 601–605.
[9] M. I. Mobarakeh, A. Saffar-Teluri, and S. A. H. Tabrizi; Res. Chem. Intermed 41 9 (2015) 6625–6633.
[10] R. M. Martín-Aranda and J. Čejka; Top. Catal 53 3–4 (2010) 141–153.
[11] P. M. Carraro, E. Nope, Á. G. Sathicq, G. P. Romanelli, and G. A. Eimer; ChemistrySelect 9 43 (2024) e202402552.
[12] M. Thommes *et al;* Pure Appl. Chem 87 9–10 (2015) 1051–1069.
[13] E. G. Vaschetto, G. A. Monti, E. R. Herrero, S. G. Casuscelli, and G. A. Eimer; Appl. Catal. A Gen 453 (2013) 391–402.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Efecto del contenido de Fe en nanomateriales biogénicos MCM-41 sintetizados a partir de cáscara de arroz para aplicaciones en fotocatálisis.

Paola M. Carraro[1*], Julio Urzúa-Ahumada[2], Po S. Poon[2], Griselda A. Eimer[1], Tamara B. Benzaquén[1], Juan Matos[2].

1Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, 5016ZAA Córdoba, Argentina.

2 Unidad de Cambio Climático y Medio Ambiente, Instituto Iberoamericano de Desarrollo Sostenible (IIDS), Facultad de Arquitectura, Construcción y Medio Ambiente, Universidad Autónoma de Chile, Temuco 4780000, Chile.

pcarraro@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: cáscara de arroz, MCM-41; fotocatalizadores; Rodamina B.

Resumen

En este trabajo se sintetizaron con éxito silicatos mesoporosos del tipo Fe/MCM-RHA a partir de sílice biogénica empleando una metodología eficaz y sostenible para ser empleados como catalizadores en la fotodegradación de rodamina B, un contaminante ambiental altamente peligroso que induce toxicidad reproductiva. La síntesis clásica de materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41 se modificó utilizando cáscara de arroz como precursor de sílice y luego se incorporó Fe mediante el método de impregnación en humedad. Los fotocatalizadores biogénicos se caracterizaron mediante diferentes técnicas de caracterización. El rendimiento fotocatalítico de los materiales se evaluó tras la eliminación y degradación del contaminante. Se encontraron fuertes correlaciones entre los parámetros de adsorción y la actividad fotocatalítica, con el contenido de hierro, las propiedades texturales, superficiales y electroquímicas de los fotocatalizadores. El material Fe/MCM-41-RHA(2.5) incrementó las tasas de degradación de RhB bajo radiación UV hasta 4,7 y 2,2 veces superiores a las de la fotólisis directa.

Abstract

In this work mesoporous silicates of the Fe/MCM-RHA type were successfully synthesized from biogenic silica using an efficient and sustainable methodology to be used as catalysts in the photodegradation of rhodamine B, an environmental highly dangerous pollutant that induces reproductive toxicity. The classical synthesis of type MCM-41 ordered mesoporous materials was modified using rice husk as silica precursor and then Fe was incorporated by wetness impregnation method. The so-prepared biogenic photocatalysts were characterized using different characterization techniques. The photocatalytic performance of the materials was evaluated following the removal and degradation of the pollutant. Strong correlations were found between adsorption parameters and photocatalytic activity, with iron content, textural, surface, and electrochemical properties of the Fe-containing biogenic silica photocatalysts. The Fe/MCM-41-RHA(2.5) material boosted the degradation rates of RhB under UV irradiation up to 4.7 and 2.2 times greater than direct photolysis.

Introducción

El rápido desarrollo de los procesos de industrialización y modernización provoca graves efectos en el medio ambiente. Las industrias textiles son responsables de la mayor cantidad de efluentes líquidos debido al uso extensivo de agua en el proceso de teñido [1]. Así, la liberación de tintes en los cuerpos de agua altera su coloración, disminuye los niveles de oxígeno e inhibe el crecimiento de las plantas acuáticas [2]. Además, algunos tintes han sido identificados como cancerígenos y no biodegradables. Se han desarrollado diversas tecnologías físicas y químicas para afrontar este problema, pero no siempre son respetuosas con el medio ambiente, ni de bajo costo, ni muy eficaces. De esta manera, algunos procesos químicos específicos conocidos como procesos de oxidación avanzada (POA) [3-5] han demostrado ser alternativas eficientes para la degradación de moléculas orgánicas, incluidos los colorantes.

Desde una perspectiva nanométrica, es posible desarrollar y utilizar materiales funcionales innovadores y rentables en los procesos de tratamiento de agua. Entre ellos, los materiales mesoporosos ordenados de sílice, MCM-41, SBA-15, con tamaños de poro uniformes han despertado un gran interés debido a sus posibles aplicaciones como catalizadores y soportes catalíticos en la fotodegradación de azul de metileno [6,7]. En la búsqueda de un precursor más seguro, económico y respetuoso con el medio ambiente, la sílice natural, comúnmente llamada sílice biogénica, puede proporcionar una fuente alternativa para reemplazar los precursores de sílice comerciales. La sílice biogénica se encuentra en residuos agrícolas, como la paja de trigo y la cascarilla de arroz [8], uno de los desechos agrícolas más comunes.

El objetivo principal de este trabajo es verificar la actividad fotocatalítica de materiales mesoporosos biogénicos preparados a partir de cascarilla de arroz como fuente natural, no tóxica y económica de sílice, modificada mediante impregnación húmeda con diferentes cargas de hierro. Se seleccionó la rodamina B como contaminante modelo objetivo para verificar la fotoactividad de los soportes mesoporosos ordenados Fe/MCM-RHA.

Experimental

Los silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 se sintetizaron por el método de tratamiento hidrotérmico empleando cáscara de arroz como precursor de silíceo y cetiltrimetilamonio bromuro (CTAB) como template. El soporte sintetizado se modificó con 2,5, 5 y 10 %p/p de Fe ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck USA,>95%) por el método de impregnación húmeda. Los materiales resultantes se nombraron Fe/MCM-RHA(x), donde x es la concentración inicial de la solución de impregnación en %p/p.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), microscopía de transmisión electrónica (TEM), espectroscopía ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa, punto de carga cero (PZC) y espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier con adsorción-desorción de piridina (FTIR-Py).

Para las pruebas fotocatalíticas, se utilizó un recipiente de reacción fotoquímica de Pyrex de 350 mL, con irradiación UV proporcionada por una lámpara de Hg de alta presión (Sigma-Aldrich, 450 W, que emite principalmente 250 $W \cdot m^{-2}$ a 360 nm). Cada prueba incluyó 250 mL de solución de RhB y 25 mg de catalizador, manteniendo una carga constante de catalizador de aproximadamente 0,1 $g \cdot L^{-1}$, trabajando a pH cercano al neutro. La cinética de adsorción y fotodegradación de RhB se analizó mediante espectroscopía UV-Vis a 554 nm utilizando un espectrofotómetro UV/Vis (Merck, Spectroquant® Prove 300). Se utilizó TiO_2-P25 comercial como fotocatalizador de referencia y se verificó la fotólisis directa en ausencia de catalizadores como prueba en blanco [9].

Resultados y discusión

La regularidad estructural se confirmó mediante difracción de rayos X e isoterma de adsorción-desorción de N_2. Todas las muestras presentan un patrón de DRX e isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K (no mostrado aquí) típico de estructuras mesoporosas del tipo MCM-41. Las propiedades texturales y contenido de hierro detectado mediante análisis ICP de los catalizadores se recopilan en la Tabla 1. Todas las muestras presentaron diámetros de poro, volumen de poro y áreas S_{BET} típicos de materiales mesoporosos. Sin embargo, al aumentar la carga de Fe, se observó una disminución en estos valores, lo cual podría estar relacionado con la presencia de nanoclusters y/o nanoparticulas de óxido de Fe, tanto dentro de los canales como en la superficie externa, que también podrían estar bloqueando algunos mesoporos y causando una disminución de los parámetros texturales de los materiales [9,10].

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los catalizadores.

Catalizador	Contenido de Fe (% p/p)[a]	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)[b]	V_{TP} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)[c]	Dp (nm)[c]	pH_{PZC}[d]
MCM-RHA	-	1022	0,91	3,0	5,89
Fe/MCM-HA(2.5)	2,3	889	0,74	2,6	5,74
Fe/MCM-RHA(5)	4,7	877	0,66	2,8	5,59
Fe/MCM-HA(10)	8,7	761	0,62	2,6	5,29

[a] Determinado por ICP-AES. [b] Determinado por BET. [c] Determinado por BJH. [d] pH en el punto de carga cero obtenido mediante el método de deriva de pH.

El análisis de la estructura mesoporosa se complementó con microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las Figuras 1A y B muestran una estructura mesoporosa bien definida, donde se observan vistas frontales y longitudinales de los mesoporos. Además, la presencia de nanopartículas de Fe incrustadas en los canales mesoporosos del soporte de sílice se puede inferir a partir de las manchas oscuras observadas en la imagen insertada de la Figura 1B.

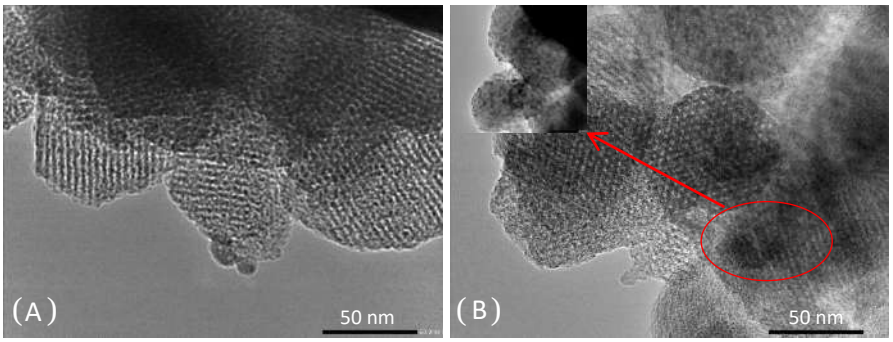


Figura 1. Imágenes de TEM de muestras representativas: (A) MCM-RHA y (B) Fe/MCM-RHA(10).

En los espectros UV-vis RD (Figura 2.A) de todas las muestras investigadas, se pueden observar tres bandas a 220–250, 300–380 and 450–550 nm aproximadamente, las cuales corresponden a especies aisladas de Fe^{3+} en coordinación tetraédrica, interactuando con los átomos de O de la superficie, clústers y/o nanopartículas de óxido de hierro de muy pequeño tamaño y nanopartículas de óxido de mayor tamaño, respectivamente. Un corrimiento de estas bandas a mayores longitudes de onda en las muestras con altas cargas de hierro se debe al efecto cuántico de tamaño de partícula, lo que indica una mayor presencia de nanopartículas de óxido de Fe más grandes [5,9-10].

En cuanto al análisis del pH superficial, la Figura 2.B muestra la evolución del pH en función del tiempo para los catalizadores estudiados. Tras 30 min, el pH alcanzó un estado de equilibrio estable, lo que sugiere que la superficie del material presenta una carga cero. Estos valores de pH corresponden al pH de carga cero (pH_{PZC}), los cuales se presentan en la Tabla 1. Como se puede observar el pH_{PZC} disminuye al aumentar el contenido de Fe, mostrando una relación lineal entre el pH_{PZC} y el contenido de Fe (Figura 2.B). Así, el pH superficial del soporte a base de sílice se vio afectado por la dispersión de nanoespecies de

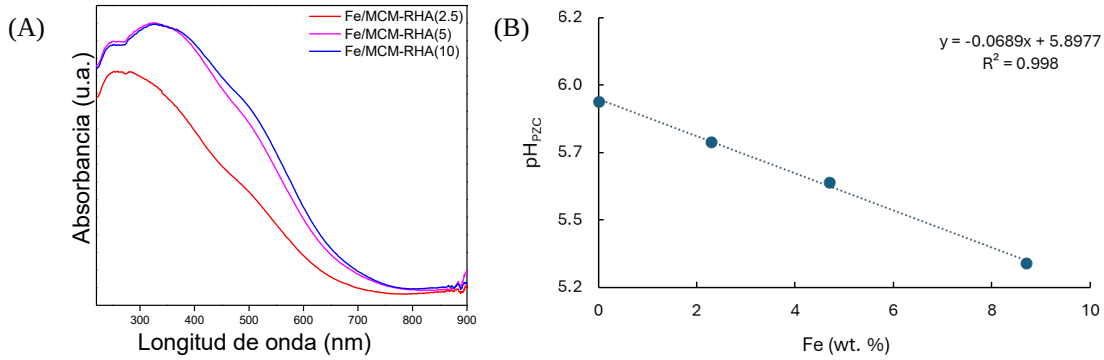


Figura 2. Espectro de UV-Vis RD de los catalizadores (A) y pH_{PZC} en función del %Fe (B).

hierro dispersas en el soporte. De acuerdo a estos resultados, se espera que se encuentren diferencias tanto en la adsorción como en la degradación fotocatalítica de la rodamina B.

La Figura 3 muestra los espectros IR de la quimisorción de piridina después de la termodesorción a 50, 100 y 200 °C. La piridina es una molécula básica con un pKb de aprox. 8,77 [11] que puede interactuar con sitios ácidos a través de los electrones de par único del nitrógeno dando lugar a diferentes bandas características. La desorción a diferentes temperaturas proporciona información sobre la fuerza de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted. Así, la piridina puede formar enlaces de hidrógeno (Py-H) con los grupos silanol (SiOH) de los soportes de la sílice. Así, las bandas observadas a 1446 y 1596 cm^{-1} para la muestra MCM-RHA, corresponden a piridina enlazada con hidrógeno y son las únicas bandas encontradas [9,12]. Estas bandas desaparecen tras la desorción a 200 °C indicando una interacción débil entre piridina y los grupos SiOH. En cambio, para las muestras con mayores cargas de Fe, siguen presentes incluso tras la desorción a 200 °C, además de mostrar un desplazamiento hacia una longitud de onda más alta, evidenciando la presencia de otros tipos de sitios ácidos. Además, la intensidad de estas bandas en las muestras modificadas con Fe aumenta con la carga de Fe, lo que podría interpretarse en términos de la superposición tanto de la banda de piridina enlazada a hidrógeno (Py-H) como de una banda atribuida a piridina coordinadamente enlazada a los sitios ácidos de Lewis (Py-L). Así, la acidez de Lewis puede atribuirse a la presencia de especies de Fe^{3+} deficientes en electrones que interactúan con la molécula sonda a través de su par electrónico; esta interacción podría surgir de las especies de Fe aisladas coordinadas con átomos de oxígeno en la estructura (Fe-O-Si) y presentes en nanoclústers y/o nanopartículas de óxido [12]. Por otro lado, no se han detectado bandas correspondientes a sitios ácidos de Brønsted a ~1540 y 1636 cm^{-1}. Por lo tanto, la banda a 1490 cm^{-1}, frecuentemente asociada a la piridina asociada con sitios ácidos de Lewis y Brönsted, solo pudo asignarse a sitios ácidos de Lewis.

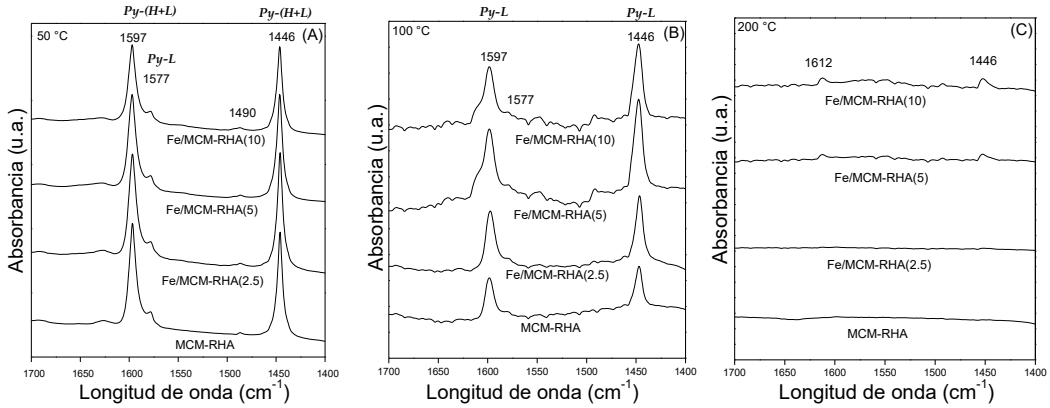


Figura 3. Espectros FTIR de quimisorción de piridina después de la desorción a (A) 50, (B) 100 y (C) 200 °C.

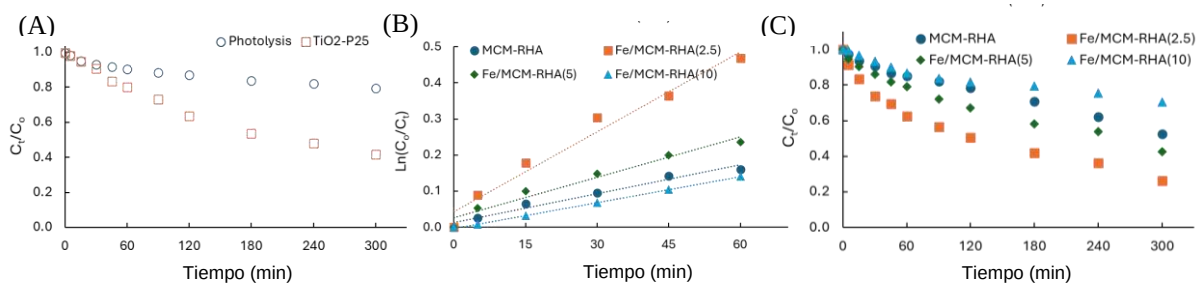


Figura 4. Cinética de la desaparición de RhB en función del tiempo de irradiación UV (A-B); Regresión lineal de datos cinéticos según un mecanismo de reacción de primer orden (C).

Los resultados obtenidos de la cinética de adsorción en oscuridad, muestran la condición de equilibrio para la adsorción de RhB a los 60 min aproximadamente, lo que sugiere una fuerte afinidad de los materiales para la adsorción de este contaminante, por lo cual se considera una irradiación previa de 60 min en el fotorreactor de inmersión. Este procedimiento permite una interpretación más precisa de los resultados fotocatalíticos y, por lo tanto, los parámetros cinéticos obtenidos de la cinética de degradación fotocatalítica del contaminante bajo irradiación UV pueden atribuirse correctamente a la fotoactividad de los materiales. La Figura 4 muestra la cinética de desaparición de RhB en función del tiempo de irradiación, así como la regresión lineal según un mecanismo de reacción de primer orden. Esta figura también contiene los resultados obtenidos para la fotólisis directa en ausencia de sólidos y los resultados obtenidos utilizando el semiconductor de referencia, TiO_2-P25 [9].

La actividad fotocatalítica del soporte MCM-RHA es superior a la de TiO_2-P25 (Figura 4.A). Este resultado es destacable para el estado del arte de las tecnologías de oxidación avanzada. Sin embargo, la conversión del contaminante tras 5 h de irradiación UV es de aproximadamente el 47 % para la muestra MCM-RHA, lo cual es menor que el observado en TiO_2, lo que indica que los fotocatalizadores se desactivan durante la reacción. Por otro lado, en las muestras modificadas con hierro Fe/MCM-RHA se produce un aumento de la actividad fotocatalítica 4,7 y 2,2 veces superior al observado con fotólisis directa y TiO_2-P25, respectivamente, con una conversión de RhB de hasta el 74 % tras 5 h de irradiación para el catalizador Fe/MCM-RHA(2.5) (Figura 4.C) [9,14,15]. Sin embargo, un aumento en el contenido de hierro en el soporte hasta un 10 % es claramente perjudicial, disminuyendo su actividad; lo cual puede deberse a una mayor proporción de especies de óxido de hierro de mayor tamaño. Así, la mayor eficiencia fotocatalítica del catalizador Fe/MCMRHA(2.5) es consistente con la mayor presencia de especies de hierro finamente dispersas y estabilizadas en la estructura de sílice, siendo los iones aislados Fe^{3+}, los sitios accesibles y activos para la reacción. Cabe destacar que en ninguno de los casos se presentó perdida de hierro del material.

Conclusiones

Los silicatos mesoporosos del tipo MCM-RHA se sintetizaron con éxito utilizando un precursor de sílice natural a partir de cascarilla de arroz y posteriormente se modificaron con diferentes contenidos de Fe mediante el método de impregnación húmeda. Este método alternativo de síntesis demostró ser eficaz, sencillo, económico y respetuoso con el medio ambiente. Todos los materiales mostraron superficie específica, volumen de poro y buena regularidad estructural, característica de materiales mesoporosos, lo cual fue confirmado por isotermas de adsorción-desorción de N_2 y TEM. A partir de UV-Vis RD se infirió acerca del entorno de coordinación de las diferentes especies de Fe presentes en la matriz mesoporosa. La estabilización de las especies de hierro como cationes aislados se mantiene en función del nivel de carga metálica hasta que se alcanza la saturación de la superficie del soporte. A medida que aumenta la carga de Fe, se incrementa la presencia de nanoclúster y/o nanopartículas de óxido de Fe de diferentes tamaños. Además, por FTIR-Py se infirió la presencia de especies mononucleares aisladas de Fe, que interactúan con el oxígeno estructural a través de su coordinación con los grupos SiOH. Estas especies, muy

dispersas en la estructura, serían las responsables de la acidez de Lewis presente en nuestras muestras. Además, esto concuerda con los resultados obtenidos de pH_{PZC}.

Estos materiales mesoestructurados se probaron con éxito en la degradación fotocatalítica de rodamina B en agua. Los resultados indicaron que el catalizador con la menor carga de hierro (2,5 % p/p de Fe) logró la mayor degradación del contaminante, probablemente debido a la presencia de especies de Fe activas altamente dispersas que interactúan eficazmente con la superficie del soporte. Esta muestra con la menor carga de hierro presentó el mayor porcentaje relativo de iones Fe^{3+} aislados fuertemente ligados a la superficie del soporte. En cambio, los catalizadores con mayor carga metálica mostraron una disminución en la actividad catalítica, probablemente debido a la mayor proporción de especies de óxido de hierro de mayor tamaño, que pueden obstruir algunas especies activas y los poros del material.

Los resultados actuales refuerzan la afirmación de que la dispersión de las especies activas en materiales mesoporosos desempeña un papel importante en la degradación de contaminantes orgánicos en solución acuosa.

Agradecimientos

T.B Benzaquén, M.P. Carraro y G.A. Eimer agradecen al CONICET, Argentina. J. Matos agradece al financiamiento recibido por ANID-ANILLO ATE220014 y ANID-FONDECYT 1220228. P.D. poon agradece a ANID-FONDEF ID23I10085 y ANID-FONDECYT 1240641.

Referencias

[1] I. Qadir, R.C. Chhipa; Jaipur. Int. J. Adv. Res. 3 (2015) 2444-2449.
[2] B. Lellis, C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio; Biotechnol. Res. Innovat. 3 (2019) 275-290.
[3] M. Shabir, M. Yasin, M. Hussain, I. Shafiq, P. Akhter, A.S. Nizami, B.H. Jeon, Y.K. Park, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 112 (2022) 1-19.
[4] M.C. Fernández de Córdoba, J. Matos, R. Montaña, P.S. Poon, S. Lanfredi, F.R. Praxedes, J.C. Hernández-Garrido, J.J. Calvino, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellón, C.O. Ania; Catalysis Today 328 (2019) 125-135.
[5] T.B. Benzaquén, N.I. Cuello, O.M. Alfano, G.A. Eimer; Catalysis Today 296 (2017) 51-58.
[6] Robabeh Hajian, Fatemeh Dashti Rahmatabadi; Materials Research Bulletin 188 (2025) 113368
[7] Y.J. Acosta-Silva, R. Nava, V. Hernández-Morales, S.A. Macías-Sánchez, M.L. Gómez-Herrera, B. Pawelec; Applied Catalysis B: Environmental 110 (2011) 108-117.
[8] S.P. Singh, N. Endley, Chapter 5 - Fabrication of nano-silica from agricultural residue and their application. Nanomaterials for agriculture and forestry applications, Micro and Nano Technologies (2020) 107-134.
[9] T. B. Benzaquén, P. M. Carraro, G. A. Eimer, J. Urzúa-Ahumada, P. S. Poon, J. Matos; Molecules 30(12) (2025) 2484.
[10] P.M. Carraro, T.B. Benzaquén, G.A. Eimer; Environ. Sci. Pollution Research 28 (2021) 23707-23719.
[11] S.A. Halawy, A.I. Osman, A. Abdelkader, M. Nasr, D.W. Rooney; ChemistryOpen 11 (2022) e202200021.
[12] B. Chakraborty, B. Viswanathan; Catal. Today 49 (1999) 253.
[13] P.M. Carraro, B.S. Goldani, D.S. Alves, A.G. Sathicq, G.A. Eimer, G.P. Romanelli, R. Luque; Catalysts 9 (2019) 136.
[14] J. Matos, M. Hofman, R. Pietrzak; Carbon 54 (2013) 460-471.
[15] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, Water Res. 79 (2015) 128-146.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Influencia de la carga de Mn en el desarrollo de especies oxidantes en fotocatalizadores mesoporosos bimetálicos

Viale, Fabrizio E.[1*]; Winkler, Elin L.[2]; Lima, Enio[2]; Goya Rossetti, Gerardo F.[3]; Benzaquén, Tamara B.[1]; Elías, Verónica R.[1]; Eimer, Griselda A.[1]; Ferrero, Gabriel O.[1]

[1] Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina S/N, 5016, Córdoba, Argentina. [*]E-mail: fviale@frc.utn.edu.ar

[2] Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, Av. Exequiel Bustillo Km 9,5, 8402, San Carlos de Bariloche, Argentina

[3] Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), Universidad de Zaragoza, Campus Río Ebro, Calle de Mariano Esquillor S/N, 50018, Zaragoza, España

Palabras Claves: Fotocatálisis heterogénea, Sílices mesoporosas, Manganeso, ROS.

Resumen

El semiconductor más analizado en fotocatálisis es el dióxido de titanio (TiO_2), pero su aplicación práctica se ve limitada por dificultades para recuperar las nanopartículas, su tendencia a agregarse y su *band gap* relativamente alto. En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de fotocatalizadores bimetálicos en base a sílices mesoporosas modificadas con Ti y cargas variables de Mn. Los catalizadores fueron caracterizados textural y ópticamente para determinar la influencia de la carga metálica en su área específica y *band gap*. Por otro lado, los sólidos fueron evaluados fotocatalíticamente mediante pruebas de degradación de un contaminante modelo, espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) por método de *spin trapping* y por fotoluminiscencia para determinar el efecto de la carga de Mn en la fotoactividad del material. Los fotocatalizadores con una carga de Mn de 10 %P/P producen una mayor cantidad de especies radicalarias, aunque resultan menos activos para la degradación del contaminante, mientras que con una carga de 2,5 %P/P la degradación es máxima. Este comportamiento se asocia a una mayor generación de radicales superóxido como consecuencia del aumento en la carga de Mn.

Abstract

The most commonly used semiconductor in photocatalysis is titanium dioxide (TiO_2), but its practical application is limited due to difficulties in recovering its nanoparticles, their tendency to aggregate and the relatively high band gap. The synthesis and characterization of bimetallic photocatalysts based on mesoporous silica modified with Ti and variable Mn loads are described in this work. The catalysts were textural and optically characterized to determine the influence of the metallic load in their specific area and band gap. Meanwhile, the solids were photocatalytically tested via model pollutant removal, electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) through the spin trapping method and photoluminescence to determine the effect from Mn load in the photoactivity of the solids. Photocatalysts with a 10 %wt. Mn load generate a larger number of radical species, though they are less active in pollutant removal, while a 2.5 %wt. load maximizes degradation. This behavior is linked to larger generation of superoxide radicals due to Mn load increasement.

Introducción

La fotocatálisis es un tipo de proceso avanzado de oxidación (PAO) que involucra la generación por fotoinducción de pares de electrones (e^-) y huecos (h^+) por promoción electrónica entre las bandas de valencia y conducción (*band gap*) de un semiconductor. Tanto e^- como h^+ interactúan con moléculas simples para generar distintos tipos de especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como los radicales hidroxilo ($^{\bullet}OH$, originado principalmente por interacción con agua) y superóxido ($O_2^{\bullet -}$, por interacción con oxígeno) [1].

Un catalizador ideal debería reunir características como bajo costo, alta estabilidad química y mecánica, y baja toxicidad, contribuyendo así a su aplicabilidad en sistemas sostenibles. El más estudiado por tales motivos es el dióxido de titanio (TiO_2), aunque su aplicación práctica es limitada debido a su disposición en nanopartículas muy pequeñas, difíciles de recuperar. Una posible solución a esta dificultad es la dispersión de las nanopartículas sobre materiales inertes, estables y de gran superficie, tales como las sílices mesoporosas [2].

El otro inconveniente que presenta el TiO_2 es su *band gap* relativamente elevado de 3,2 eV, que limita su uso a aplicaciones con lámparas de alta energía. Una posible solución es el desarrollo de fotocatalizadores bimetálicos en los que Ti interactúe con otras especies provenientes de metales de transición para lograr disminuir su *band gap*. En este sentido, resultan de gran interés los óxidos de manganeso (MnO_x) debido a la gran diversidad de especies que pueden generar, con distintos valores de *band gap* y estructuras cristalinas [3].

Una limitación que presenta el estudio de procesos de fotocatálisis radica en la dificultad para determinar las ROS involucradas debido a la gran inestabilidad de las especies radicalarias. Diversas técnicas espectrométricas se han desarrollado en los últimos años para poder llevar a cabo una identificación cualitativa de estas especies mediante la conformación de aductos metaestables que pueden ser medidos en un tiempo razonable, con una señal detectable. Una de estas técnicas es la de *spin trapping*, una aplicación de la espectrometría paramagnética electrónica (EPR) en la que una molécula diamagnética, conocida como *spin trap*, interactúa con un radical, generando un aducto paramagnético más estable (*spin adduct*) que absorbe microondas frente a un campo magnético determinado, generando una señal resonante [4]. Otra de estas técnicas es la de sondeo por fotoluminiscencia, en la que una molécula actúa como atrapador o *scavenger* de un tipo de radical, generando un aducto más estable que emite una señal tras exposición a luz de cierta longitud de onda. Una de las moléculas más utilizadas con este fin es el ácido tereftálico (TA), que interactúa con $^{\bullet}OH$ generando ácido 2-hidroxitereftálico (HTA), el cual presenta una señal fluorescente a 425 nm tras ser excitado a una longitud de onda de 338 nm [5].

En este trabajo se presenta la síntesis de sílices mesoporosas modificadas con la cupla metálica Ti/Mn, variando la carga de Mn en los distintos materiales. Los sólidos obtenidos se caracterizaron físico-química y ópticamente para determinar la superficie activa, el tamaño de poro, la carga metálica real y el *band gap* de los mismos. Finalmente, se evaluaron fotocatalíticamente los materiales tanto en su efectividad en la degradación de un contaminante modelo, como determinando las posibles ROS involucradas en el proceso mediante *spin trapping*, desplazamiento de oxígeno y fluorescencia.

Experimental

Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron sílices mesoporosas siguiendo el método sol-gel para el material SBA-15. Para ello se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, Pluronic acid P123 como director de estructura y HCl para hidrólisis y ajuste de pH. El sólido obtenido se filtró, lavó con agua destilada y secó a 60 °C. Luego se removió el P123 mediante calcinación a 500 °C por 8 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. El material obtenido se denominó M.

Se separaron cuatro lotes distintos del material y a cada uno de estos se le realizó una modificación post-síntesis por medio del método de impregnación húmeda para dispersar en la superficie diferentes cargas de Mn. Para ello, se realizaron suspensiones del material M en

soluciones de $MnSO_4.H_2O$ de distinta concentración tal que se pudieran obtener cargas nominales de 0, 2,5, 5 y 10 %P/P de Mn. Posteriormente, se evaporó el solvente en un evaporador rotatorio a 70 °C y se secó el sólido obtenido a 80 °C. Finalmente, se calcinó el material impregnado por 5 horas a 500 °C con una rampa de calentamiento de 8 °C/min. Los cuatro lotes fueron reimpregnados, esta vez con una solución de n-butóxido de Ti (IV) en isopropanol de tal concentración que la carga nominal de Ti resulte de 20 %P/P, repitiendo los procesos de evaporación, secado y calcinación del paso anterior. Los materiales fueron denominados Ti/Mn(X)/M, siendo X el valor en porcentaje de la carga nominal de Mn.

Caracterización físico-química

Los materiales M, Ti/Mn(10)/M y un lote de M sin modificar con Mn (Ti/M) fueron desgasificados a 350 °C y analizados texturalmente mediante adsorción y desorción de N_2 con un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 Plus. Las propiedades ópticas de los materiales se determinaron mediante espectrofotometría de reflectancia difusa UV-Visible (UV-Vis DRS), en un rango de 200 a 500 nm con un espectrofotómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora. La carga metálica real de los materiales se determinó mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) utilizando un equipo Thermo Scientific iCAP Serie 7000.

Evaluación fotocatalítica

Los materiales Ti/Mn(X)/M fueron evaluados mediante pruebas de degradación del colorante azoico Acid Orange 7 (AO7). Para ello, una concentración de catalizador de 1 mg/mL fue suspendida en una solución acuosa de AO7 (20 ppm). Las suspensiones fueron agitadas a 600 rpm en un beaker de teflón en oscuridad por 45 minutos para llegar al equilibrio adsorción/desorción y luego irradiadas con una lámpara LED UV/Vis de 390 nm y potencia de 30 W por 3 horas. La concentración de AO7 fue seguida con un espectrofotómetro Persee T7DS. Este proceso fue repetido, pero insuflando N_2 a la muestra para desplazar aire y evitar la interacción del material con O_2.

Los materiales Ti/Mn(X)/M también fueron evaluados mediante EPR a 285 K con un equipo Bruker ELEXSYS II-E500 con una cavidad resonante en la banda X de microondas de 9,46 GHz. Para ello, se suspendieron 200 µg de material en 200 µL de agua de grado milli-Q a los que se añadieron 50 µL de solución del *spin trap* N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina (DMPO) en solución acuosa de dimetilsulfóxido (0,56 M). Las suspensiones fueron irradiadas por 10 minutos con la misma lámpara, tras lo cual se colocó una alícuota en un tubo capilar de cuarzo y se procesó y ajustó con el software SPIN.

Se realizó una evaluación mediante sondeo por fluorescencia, siguiendo la señal de HTA tras 10, 30 y 60 minutos de reacción bajo el efecto de la misma fuente de irradiación. Para ello, se suspendieron 20 mg de material en 20 mL de una solución acuosa de TA (2 mM). La fluorescencia fue seguida con un espectrofluorómetro Horiba FluoroMax-P.

Resultados y discusión

Las isotermas de adsorción-desorción fueron analizadas para evaluar las propiedades texturales del material, la reducción del área específica debido a la impregnación de las nanopartículas metálicas y para estimar el tipo de dispersión que presentan estas últimas en los canales del soporte. Como se observa en la figura 1, M, Ti/M y Ti/Mn(10)/M presentan una isoterma de tipo IV, típica para materiales mesoporosos. El material M sin modificar exhibe un *loop* de histéresis de tipo H1, arquetípico para sílices mesoporosas que presentan poros altamente arreglados. Al impregnar Ti sobre la superficie de este material para obtener Ti/M, se observa que el material presenta un *loop* de tipo H5, dando indicaciones de un bloqueo parcial de los poros. Por otro lado, en el caso del catalizador bimetálico Ti/Mn(10)/M se observa que el *loop* de histéresis es de tipo H2a, propio de materiales mesoporosos que presentan un bloqueo de poros con un gran rango de diámetros de cuerpo de poro, aunque

reducido para los cuellos [6]. Esto señala la existencia de una distribución variable de las especies metálicas a lo largo de los poros del material.

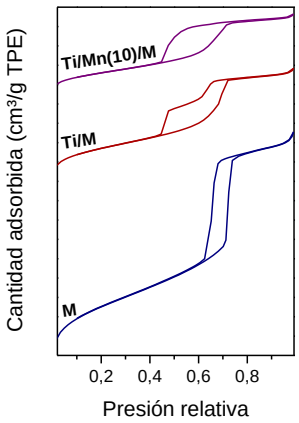


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los materiales M, Ti/M y Ti/Mn(10)/M.

En la Tabla 1 se resumen las propiedades texturales de los tres materiales, poniendo énfasis en el área específica Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), el volumen (P_V) y el diámetro de poro (P_D). Como resulta evidente en las isotermas, la impregnación metálica lleva a una reducción de los tres parámetros debido al bloqueo de poros. El material Ti/Mn(10)/M es el que presenta menores valores de S_{BET} y P_V debido a la mayor carga metálica que presenta, pero su valor de P_D es menos reducido que para Ti/M. De allí se deduce que la impregnación previa con Mn facilita una distribución posterior del Ti a lo largo de los canales mesoporosos, mientras que en el caso de Ti/M se produce una gran acumulación de nanopartículas de Ti en los cuellos de los poros.

El incremento de Mn en los materiales sintetizados se determinó por ICP. En la Tabla 2 se resumen los valores para Ti y Mn de los tres sólidos bimetálicos obtenidos.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales M, Ti/M y Ti/Mn(10)/M.

Material	S_{BET} (m^2g^{-1}) [a]	P_V (cm^3g^{-1}) [b]	P_D (nm) [b]
M	816	1,03	5,8
Ti/M	485	0,52	4,6
Ti/Mn(10)/M	289	0,35	4,9

[a] Calculado a partir del tramo lineal de la gráfica Brunauer-Emmett-Teller (BET), [b] Estimado por la fórmula Barrett-Joyner-Halenda (BJH) utilizando la rama de desorción de la isoterma.

Tabla 2. Contenido real de Mn y Ti (% P/P) determinado por ICP-OES para los materiales Ti/Mn(X)/M.

Material	Mn (%P/P)	Ti (%P/P)
Ti/Mn(2,5)/M	2,14	16,59
Ti/Mn(5)/M	4,09	17,07
Ti/Mn(10)/M	6,69	17,32

El espectro de absorbancia de los materiales Ti/Mn(X)/M (expresados como ecuación de Kubelka-Munk (K-M) vs. Longitud de onda, Figura 2A) fue expresado como una función respecto a la energía para poder obtener los band gap. Aplicando el método gráfico [7], se evidenció una disminución progresiva del band gap con el incremento en el contenido de Mn (Figura 2B).

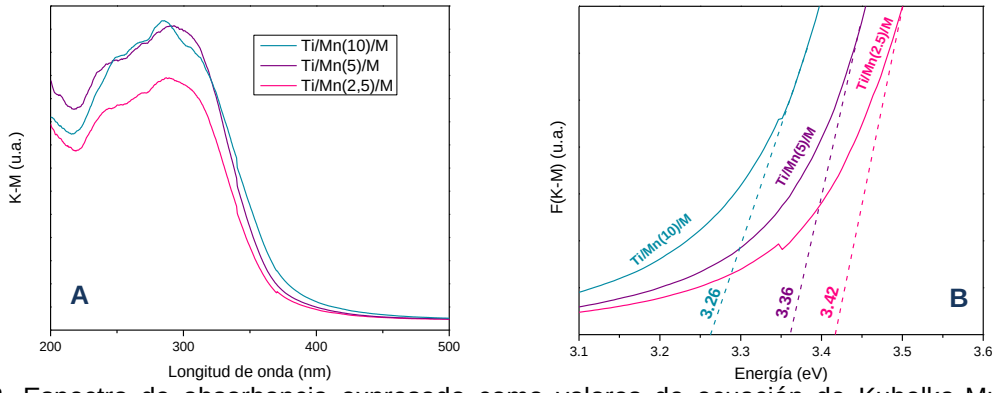


Figura 2. Espectro de absorbancia expresado como valores de ecuación de Kubelka-Munk (A) y estimación gráfica de *band gap* de los materiales Ti/Mn(X)/M (B).

En la Figura 3 se pueden observar los resultados de los ensayos de fotodegradación de AO7 para los distintos materiales Ti/Mn(X)/M. Ti/Mn(2,5)/M presenta la mayor capacidad de remoción, mientras que un aumento de 5 a 10 %P/P de Mn no genera cambio perceptible.

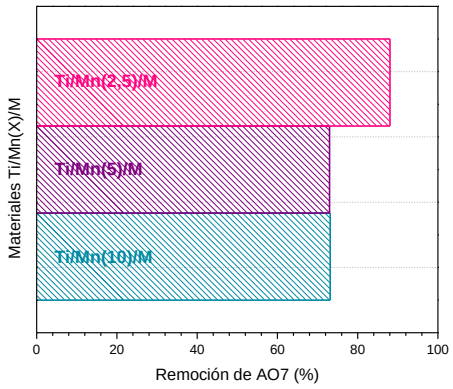


Figura 3. Degradación de AO7 con los distintos materiales Ti/Mn(X)/M.

Para determinar si el proceso de degradación ocurría a través de ROS, se empleó EPR para determinar la presencia de radicales. Los espectros de EPR de las muestras Ti/Mn(X)/M y blanco se muestran en la Figura 4A. Como se puede observar, los espectros resultan muy distintos entre sí, mostrando diferentes picos de intensidad variable en cada caso. La cuantificación del área bajo la curva de cada señal indica que un aumento de la carga de Mn genera un incremento del número de radicales generados (Figura 4B). Estos datos representan, a priori, una contradicción con respecto a lo indicado en las pruebas con AO7 (Fig. 3), ya que en este caso es Ti/Mn(2,5)/M el material que produce menos especies radicalarias.

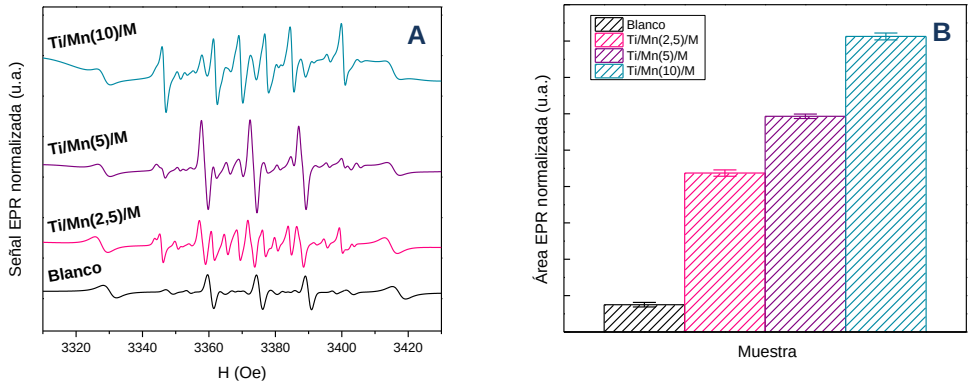


Figura 4. Espectros EPR normalizados y ajustados de los aductos de *spin* generados tras exposición por 10 minutos a irradiación de 390 nm y T = 12 °C de suspensiones de Ti/Mn(X)/M y blanco (sin nanopartículas) en solución acuosa de DMPO/DMSO (A) y área total bajo la curva para los espectros ajustados (B). Las barras de error en B refieren a los errores estándar.

Debido a que Ti/Mn(2,5)/M fue determinado como el material más activo para degradar AO7 mientras que Ti/Mn(10)/M resultó el más activo para generar especies radicalarias según EPR, se eligieron estos dos catalizadores para identificar las ROS generadas. Dado que el $O_2^{\bullet-}$ se genera a partir de la interacción entre O_2 y e^- [1], se evaluó nuevamente la degradación de AO7 pero insuflando N_2, con el objetivo de desplazar el O_2 del medio. Como se muestra en la Figura 5A, la degradación de AO7 es menor al utilizar Ti/Mn(10)/M. Esto sugiere que, si bien este material presenta una mayor generación de especies radicalarias (Figura 4B), predomina la formación de $O_2^{\bullet-}$, un agente oxidante menos potente que $^{\bullet}OH$, lo que se traduce en una menor capacidad oxidante global. La degradación del AO7 en presencia de N_2 y Ti/Mn(2,5)/M resulta menos afectada, por lo que su capacidad para degradar el colorante debe seguir otras vías. Para evaluar que la actividad de Ti/Mn(2,5)/M se deba a la generación de radicales $^{\bullet}OH$, se utilizó TA para generar HTA que puede ser seguido por fluorescencia a 425 nm. Los resultados se pueden observar en la Figura 5B, donde al aumentar el tiempo de exposición de la suspensión a la radiación de 390 nm se puede notar un incremento del pico de 425 nm, correspondiente a un aumento de la cantidad de HTA proveniente de la reacción con los radicales $^{\bullet}OH$ generados. La contribución correspondiente al blanco en ausencia de nanopartículas resulta despreciable.

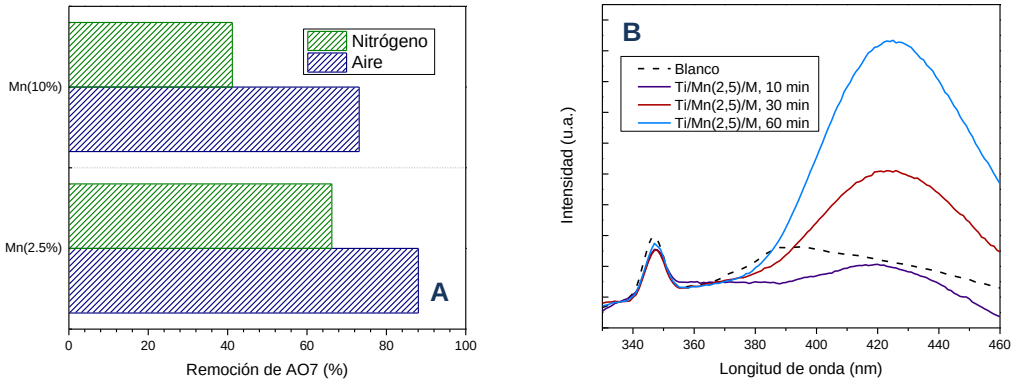


Figura 5. Degradación de AO7 con Ti/Mn(2,5)/M y Ti/Mn(10)/M, con y sin insuflado de N_2 (A) y espectro de fluorescencia a lo largo de una hora para suspensión de Ti/Mn(2,5)/M en TA (B).

Conclusiones

Lograron sintetizarse materiales de sílice mesoporosa modificados con Mn y Ti. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 mostraron una disminución progresiva del área superficial y del volumen de poros al aumentar la carga metálica, así como un mayor diámetro de poro (vinculado a una mayor distribución de Ti a lo largo de los canales) para el catalizador bimetálico. Al evaluar fotocatalíticamente los materiales, un aumento de la carga de Mn produjo una disminución del *band gap* del material, así como un incremento de la cantidad de especies radicalarias generadas, mientras que su capacidad para la degradación de AO7 disminuía. Al realizar pruebas con desplazamiento de O_2, se pudo observar que Ti/Mn(10)/M presentaba una mayor reducción de su actividad, por lo que se pudo deducir que gran parte de su fotoactividad se debe a producción de $O_2^{\bullet-}$. La presencia de $^{\bullet}OH$ fue verificada por fluorescencia, observando una producción notable de radicales de este tipo con Ti/Mn(2,5)/M. Estos resultados permiten avanzar hacia un ajuste fino en el diseño de fotocatalizadores bimetálicos basados en Mn y Ti.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Agencia I+D+i por el financiamiento a través del proyecto PICT-2021-GRFTI-00568 y a Universidad Tecnológica Nacional por fondos a través del Plan de Financiamiento de Doctorandos – Materiales de 2024.

Referencias

[1] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka; Chem. Rev. 117 (2017) 11302-11336.
[2] G. Almohammadi, C. O'Modhrain, S. Kelly, J.A. Sullivan; ACS Omega 5 (2020) 791-798.
[3] S. Ristig, N. Cibura, J. Strunk; Green 5 (2015) 23-41.
[4] M.J. Davies; Methods 109 (2016) 21-30.
[5] G. Žerjav, A. Albreht, I. Vovk, A. Pintar; Appl. Catal. A: Gen. 598 (2020) 117566.
[6] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing; Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051-1069.
[7] H. Jamil, I. Dildar, U. Ilyas, J. Hashmi, S. Shaukat, M. Sarwar and M. Khaleeq-ur-Rahman; Thin Solid Films 732 (2021) 138796.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Metanación de CO_2 empleando catalizadores Ni/Al_2O_3 promovidos por óxidos de tierras raras

Guillermina Amica[1,3]*, Luisa F. Fernández Albanesi[1,2], Fabiana C. Gennari[1,2,3]

[1] Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Centro Atómico Bariloche (CNEA), S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

[2] Departamento Fisicoquímica de Materiales/ Gerencia de Investigación Aplicada/ Centro Atómico Bariloche/ Comisión Nacional de Energía Atómica, S.C. de Bariloche, Argentina

[3] Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro) /Centro Atómico Bariloche (CNEA)/ S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

**guillermina.amica@ib.edu.ar*

Palabras Claves: metanación de CO_2, níquel, alúmina, óxidos

Resumen

En este trabajo se comparó el desempeño de diferentes catalizadores sintetizados mediante el método de impregnación de Ni (15%p/p) y un promotor (óxidos de tierras raras: CeO_2, Sm_2O_3, Y_2O_3, $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, 15%p/p) sobre γ-Al_2O_3, para la producción de CH_4. Luego de la calcinación, una fracción molar de 8-13% de Ni^{2+} fue incorporada al sustrato. En todas las muestras se generaron vacancias de oxígeno, asociadas a la interacción entre NiO y los óxidos promotores sobre la superficie de la alúmina, que puede dar lugar a la formación de diferentes soluciones sólidas. La incorporación de los promotores aumentó la labilidad del oxígeno del NiO, favoreciendo su reducibilidad de la siguiente manera: *Ce_chico>Sm>Ce>Y>CeZr*. Este ordenamiento se encuentra en concordancia con la conversión de CO_2 obtenida durante el test catalítico. Entre las muestras de igual tamaño (149-210 µm), *Sm* mostró la mayor conversión: 65% a 375ºC y 66,8% a 425ºC. Al considerar un tamaño menor (<149 µm), con la muestra *Ce_chico* se alcanzaron mayores niveles de conversión a temperaturas más bajas (~325ºC), presentando un máximo de 73% a 375ºC.

Abstract

In this work, the performance of different catalysts synthesized by the Ni impregnation method (15 wt.%) and a promoter (rare earth oxides: CeO_2, Sm_2O_3, Y_2O_3, $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, 15 wt.%) on γ-Al_2O_3 was compared for the production of CH_4. After calcination, a mole fraction of 8-13% of Ni^{2+} was incorporated into the substrate. Oxygen vacancies were generated in all samples, associated with the interaction between NiO and the promoter oxides on the alumina surface, which can lead to the formation of different solid solutions. The incorporation of the promoters increased the oxygen lability of NiO, favoring its reducibility as follows: *Ce_chico>Sm>Ce>Y>CeZr*. This order is in agreement with the CO_2 conversion obtained during the catalytic test. Among the samples of equal size (149-210 µm), *Sm* showed the highest conversion: 65% at 375ºC and 66.8% at 425ºC. Considering a smaller size (<149 µm), with the *Ce_chico* sample, higher conversion levels were achieved at lower temperatures (~325ºC), presenting a maximum of 73% at 375ºC.

Introducción

La sustitución de combustibles fósiles por fuentes de energía limpias es uno de los principales desafíos para enfrentar el problema del calentamiento global. El excedente de energía renovable producido en los picos de generación puede almacenarse como H_2 y emplearse en la hidrogenación de CO_2 para producir gas natural sintético, aprovechando la existencia de infraestructura de almacenamiento y distribución. Desde un punto de vista termodinámico, la reacción de metanación es exotérmica, pero la cinética a baja temperatura no es favorable. Los catalizadores basados en Ni son atractivos para la hidrogenación de CO_2 debido a su costo razonable y alta selectividad a CH_4, pero su estabilidad se ve comprometida por la desactivación asociada a la sinterización y deposición de carbono. La naturaleza del soporte influye fuertemente en la dispersión de Ni y su reducibilidad. En particular, la γ-Al_2O_3 mesoporosa combina características ácido-básicas con excelentes propiedades texturales como una gran área superficial, una distribución estrecha del tamaño de poro y canales altamente uniformes. Cuando Ni es la fase activa, para evitar la deposición de coque y mejorar la actividad catalítica, estabilidad y selectividad, se agregan ciertos promotores, entre los que pueden nombrarse óxidos de metales alcalinotérreos, óxidos de metales de transición y óxidos de tierras raras. El óxido de cerio (CeO_2) presenta características básicas que mejoran la transferencia de oxígeno y suprimen la formación de coque, siendo su función principal la de aumentar las vacancias de oxígeno y los sitios de níquel metálico activos [1]. Los óxidos ZrO_2, Y_2O_3 y Sm_2O_3 han sido estudiados como soportes (individualmente o en combinación con otros óxidos) para la metanación de CO_2 o bien como promotores empleando otro sustrato, con un efecto positivo en la actividad catalítica por la generación de defectos tipo vacancias [2-4].

Dado que el alto costo de Y, Sm, Ce y Zr, en este trabajo se ha propuesto su uso eficaz como promotores en lugar de como soportes. En investigaciones previas de nuestro grupo, se estudió la metanación de CO_2 sobre catalizadores basados en Ni-CeO_2 soportados sobre Al_2O_3 [1]. La impregnación simultánea de NiO y CeO_2 resultó en un catalizador más activo que aquel sintetizado mediante impregnación sucesiva debido a la generación de vacancias de oxígeno y de la solución sólida de Ni-O-Ce en la superficie. El catalizador de composición optimizada (15 %p/p Ni y 15 %p/p CeO_2) demostró alta estabilidad (~68% de rendimiento) después de 90 h a 375 °C. Basándonos en esta composición, en este trabajo se estudia de manera preliminar la influencia de la naturaleza del promotor (diferentes óxidos de tierras raras: CeO_2, Sm_2O_2, Y_2O_3, $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$) en las propiedades de catalizadores de Ni/Al_2O_3 y se realiza una comparación entre ellos.

Experimental

Como materiales de partida se emplearon $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (Aldrich, >97%), $Ce(NO_3)_2.6H_2O$ (Acros, 99,5%), $ZrO(NO_3)_2.xH_2O$ (Acros, 99,5%), $Y(NO_3)_3.6H_2O$ (Aldrich, 99,8%), $Sm(NO_3)_3.6H_2O$ (Aldrich, 99,9%) y Al_2O_3 comercial (Hamisur, <95%). La síntesis se realizó mediante el método de impregnación de la fase metálica (Ni) y un promotor, sobre γ-Al_2O_3 como soporte (detalles del procedimiento en [5]). En todos los casos, las cantidades de reactivos fueron calculadas de modo que la muestra final contenga 15% p/p de Ni y 15% p/p de promotor. Finalmente, las muestras fueron tamizadas para trabajar con un tamaño de 70-100 mesh (149-210 µm). Se detallan los catalizadores sintetizados y su denominación: 15%p/p Ni, 15%p/p X, 70%p/p Al_2O_3 con X= CeO_2 (*Ce*), Y_2O_3 (*Y*), Sm_2O_3 (*Sm*), $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ (*CeZr*). La muestra (i) también fue analizada con <70mesh (<149 µm) y se denominó Ce_chico. Se aplicaron técnicas de difracción de rayos X en polvo (XRPD, Bruker D8 Advance) y espectroscopía Raman (microscopio RamanLabRAM HR Evolution) para evaluar las características estructurales y microestructurales de los catalizadores. Se empleó la espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDXS) en el SEM (MEB, MEB-FIB, Zeiss, Crossbeam 340) para realizar análisis elementales (promedio de 5 mediciones en diferentes áreas de ~100 µm x 100 µm). Para analizar las propiedades texturales se midieron isotermas de N_2 a -196 °C en un analizador Micromeritics ASAP 2020. Las

mediciones de reducción a temperatura programada (TPR) fueron realizadas en el instrumento Micromeritics Autochem 2910 equipado con TCD, calentando hasta 600 °C (rampa de 5 °C/min), con un flujo de H_2/Ar al 5 %. Previamente, se realizó la limpieza de la superficie mediante pulsos de O_2 a 450 °C. La metanación del CO_2 fue estudiada empleando un reactor de cuarzo en forma de U a presión atmosférica. Para activar los catalizadores, se realizó una limpieza de superficie y reducción desde temperatura ambiente hasta 600ºC con una rampa de 5 °C/min (se dejó 0,5 h a esa temperatura). Luego, la reacción fue estudiada en un rango de temperatura de 200 a 500 °C (cada 25 °C). A cada temperatura, se introdujo en el reactor un flujo de mezcla de CO_2:4H_2 para obtener una velocidad espacial de ~21500 mL/g de catalizador (incluyendo una limpieza con He entre cada paso). Para el análisis de gases en la corriente de productos se empleó un cromatógrafo de gases con inyección automática (CG Agilent 7820a). La conversión de CO_2 y la selectividad de CH_4 se calcularon de la siguiente manera (F: caudal en mol/ min):

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,\text{entrada}} - F_{CO_2,\text{salida}}}{F_{CO_2,\text{entrada}}}.100 \qquad S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2,\text{entrada}} - F_{CO_2,\text{salida}}}.100$$

Resultados y discusión

En la Fig.1 se muestran los patrones de XRPD (A) y los espectros Raman de los catalizadores sintetizados (B). Todas las muestras presentan picos de difracción en 37,60°, 45,86° y 67,03°, asignados a la estructura cúbica primaria de γ-Al_2O_3, correspondientes a los planos (311), (400) y (440), respectivamente. Además, se detectan picos característicos de la fase cúbica de NiO a 37,33°, 43,38° y 63,02°, correspondientes a los planos (111), (200) y (220). En la muestra *Ce* los picos a 2θ = 28,54°, 33,08°, 47,48° y 56,33° indican la presencia de una estructura cristalina cúbica de CeO_2. Para la muestra *CeZr*, se observa un pequeño desplazamiento de los picos de CeO_2 hacia ángulos mayores, lo que indica una disminución del parámetro de celda que confirma la formación de la solución sólida $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$. En las muestras *Y* y *Sm* no se identifica Sm_2O_3 ni Y_2O_3 cristalinos. Esto puede deberse a que el patrón amorfo de Al_2O_3 dificulta la detección de promotores o bien que, dada la relativamente baja temperatura de calcinación (500 ºC), estos permanecen en fase amorfa [3]. Según trabajos previos, la imposibilidad de detectar estas fases podría deberse a una excelente dispersión de los mismos [6] o bien su combinación con NiO [7]. Por otro lado, al comparar los espectros con el del sustrato, se observa que la posición del pico de difracción (004) de γ-Al_2O_3 se desplaza a valores más bajos, lo cual puede estar relacionado con la incorporación progresiva de Ni^{2+} a la estructura cristalina de Al-O. Con base en los parámetros de celda reportados de γ-Al_2O_3 puro y con un 20 % de sustitución de Ni^{2+} y asumiendo una relación lineal entre el parámetro de celda y la cantidad de dopaje, se calculó una fracción molar de Ni^{2+} incorporada al sustrato de entre 8 y 13% (que corresponde a 4,8% y 7,9% másico) (Tabla 1).

Respecto a las mediciones Raman, los catalizadores que contienen cerio (*Ce, Ce_chico* y *CeZr*) presentan un pico en 460 cm^{-1} que corresponde al modo F_{2g} de la fase fluorita del CeO_2 y las bandas adicionales en 223, 550 y 630 cm^{-1} son atribuibles a defectos de red (la segunda corresponde a vacancia de oxígeno o formación de Ce^{3+} y la tercera a sustitución de Ni^{2+} en la red de CeO_2). Los espectros para *Sm* e *Y* muestran una banda predominante a 536 y 510 cm^{-1}, respectivamente. Éstas son atribuibles a la generación de vacancias de oxígeno, asociadas a una interacción entre NiO y el óxido promotor sobre la superficie de la alúmina que puede dar lugar a la formación de soluciones sólidas Sm-O-Ni e Y-O-Ni, respectivamente [2,6]. El papel de las vacancias de oxígeno en la reacción de hidrogenación del CO_2 es fundamental ya que reaccionan con el CO_2, debilitando el enlace CO_2 e impulsando la reacción a temperaturas más bajas.

Las relaciones de masa entre el níquel y otros metales se calcularon en función de las cantidades empleadas en cada síntesis y luego se compararon con las medidas por EDXS en SEM (Tabla 1). Es llamativa la discrepancia para las muestras *Y* y *Sm*, lo cual indica que,

para estas dos muestras, la cantidad de promotor en la superficie (aprox. 1 µm de profundidad) es baja.

Tabla 1. Cantidad de Ni^{2+} incorporada en Al_2O_3, composición química de los catalizadores, área superficial y volumen total de poros

	Fracción molar Ni^{2+} en Al_2O_3 (%)[a]	Relación másica Ni/X (X= Ce, Y, Sm, CeZr)		Área superficial específica (m^2/g)[b]	Volumen de poros (cm^3/g)[c]
		Teórica	EDXS		
Ce	11	1,23	1,14	193	0,312
Ce_chico	13	1,23	1,11	-	-
Y	8	1,28	5,09	193	0,319
Sm	12	1,16	4,26	213	0,316
CeZr	11	1,24	1,42	192	0,308

[a] calculado a partir de los XRPD mostrados en Fig. 1A
[b] método BET.
[c] volumen acumulado de poros de desorción entre 1,7 nm y 300 nm de diámetro, método BJH

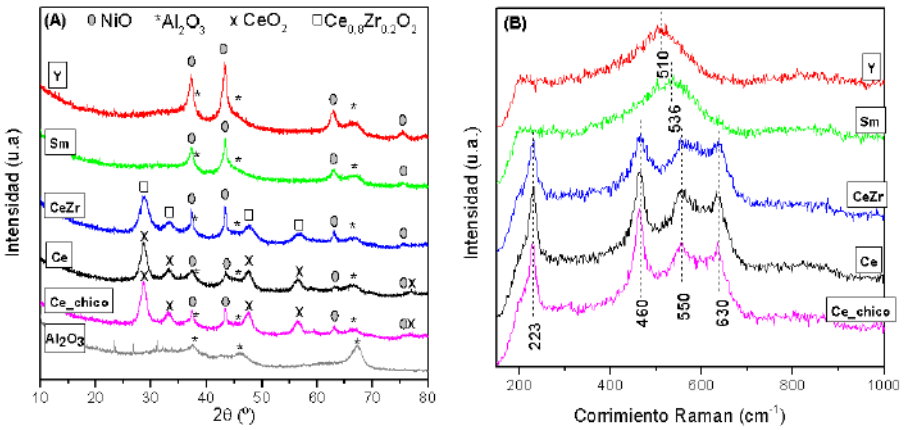


Figura 1. XRPD (A) y Raman (B) de los catalizadores calcinados a 500ºC.

Todos los catalizadores presentan isotermas de adsorción-desorción de N_2 tipo IV, características de los sólidos mesoporosos (Fig. 2). Dado que la evaporación del adsorbente en los mesoporos se ve afectada por los efectos capilares, la desorción puede ocurrir a presiones inferiores a las de absorción. Esto da como resultado la observación de bucles de histéresis de H3, lo que indica la presencia de poros de tipo ranura con una distribución no uniforme. Se observa una distribución estrecha del tamaño de poro en todas las muestras, caracterizada por una distribución bimodal con máximos relativos a 3,8 y 5,4 nm, calculados mediante el método BJH. El área superficial del soporte calcinado a 500ºC resulta de 283 m^2/g. Al impregnar el soporte, ésta disminuye ~32% para las muestras *Ce, CeZr, Y* y ~25% para la muestra *Sm* (ver Tabla 1). Esta última es la que presenta mayor área superficial (213 m^2/g).

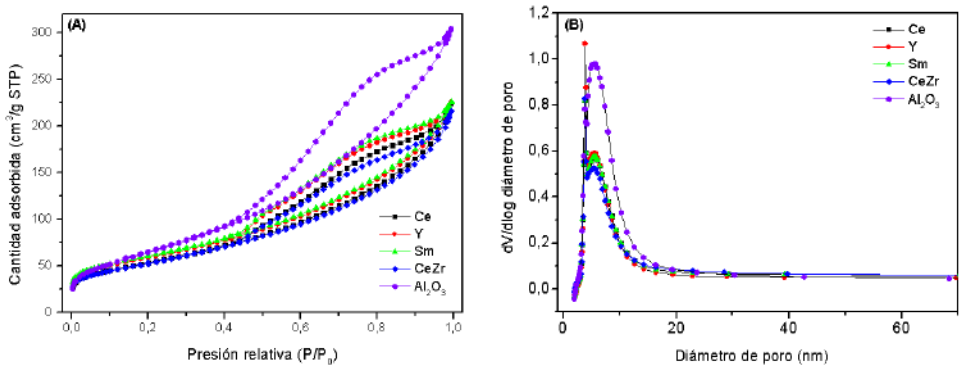


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (A) y distribución de tamaño de poro (B) de los catalizadores calcinados a 500ºC

La reducción a temperatura programada hasta 600ºC se muestra en la figura 3 A. Como referencia, se incluye la que corresponde a Ni/Al_2O_3 sin promotores, en la que se observa que la reducción de Ni^{2+} ocurre a temperaturas superiores a 520ºC. En términos generales, en presencia de promotor, el consumo de H_2 comienza antes (~50ºC), indicando que existe un efecto combinado de ambos óxidos. A temperaturas bajas (<250ºC) el consumo de H_2 puede atribuirse a la reducción de especies de NiO altamente dispersas en la superficie del soporte. Existe una zona clara de consumo de H_2 a temperatura intermedia (250-475ºC), asociada a la reducción de Ni^{2+} en la interfase NiO-promotor. La adición de promotores parece mejorar la labilidad del oxígeno del NiO, lo que se traduce en una disminución de la temperatura de reducción: *Ce_chico<Sm<Ce<Y<CeZr*, siendo el consumo de H_2 notablemente mayor para esta última (*CeZr*). En presencia de NiO, las excelentes propiedades redox de CeO_2 en contacto con él promueven la formación de la solución sólida Ce-O-Ni y la presencia de vacancias de oxígeno [1,2]. Se ha reportado que Y_2O_3 y Sm_2O_3 también son parcialmente reducibles (ente 500-800ºC [8] y a ~450ºC [4], respectivamente) debido a que el H_2 solo puede consumir el oxígeno presente en la superficie de estos promotores. Esto implica que cuando se reduce el NiO a Ni a baja temperatura (<450ºC), se podrían formar las soluciones sólidas Ce-O-Ni, Y-O-Ni y Sm-O-Ni, dando lugar a los defectos de red observados por Raman. Todas las muestras presentan picos de reducción a altas temperaturas (500-800ºC, región no mostrada), los cuales se deben a la reducción de Ni^{2+} que tiene una muy fuerte interacción con el soporte, incluyendo la reducción de la espinela $NiAl_2O_4$ formada durante la calcinación.

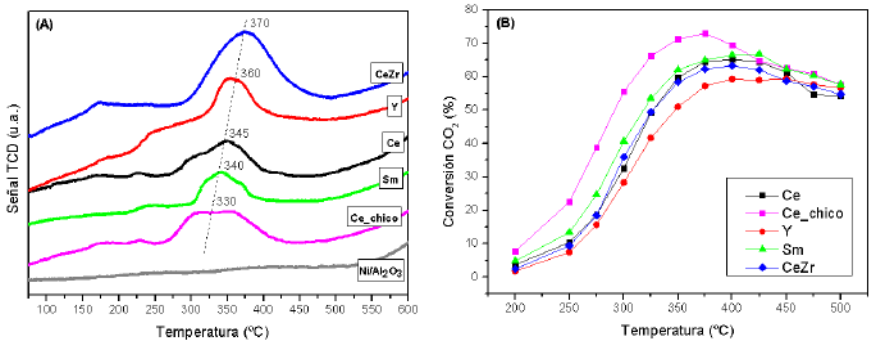


Figura 3: Reducción a temperatura programada (A) y conversión de CO_2 (B) para los diferentes catalizadores.

Se determinó la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos para la reacción de conversión de CO_2 desde 200 a 500 ºC, avanzando cada 25ºC (Fig. 3B). En todas las muestras, a partir de 400ºC se comienza a detectar un pico muy débil en GC que corresponde a CO, haciéndose claro desde 475ºC y maximizándose a 500ºC, lo cual se traduce en una pérdida de selectividad (96%). Si se consideran las muestras de igual tamaño (149-210 µm) la que presenta mejor desempeño es *Sm* en todo el rango de temperaturas. A 375ºC se observa una conversión de 65%, y se maximiza a 425ºC, alcanzando un valor de 66,8%. Es interesante destacar que la muestra *Ce* muestra un comportamiento mejor cuando se considera tamaño <149 µm (*Ce_chico*). Ésta alcanza ese mismo nivel de conversión a temperaturas menores (~325ºC) y presenta un máximo de 73% a 375ºC. Este efecto podría deberse a dos factores: mayor área superficial que se traduce en mayor reactividad y/o cambios en la fluidodinámica de la reacción en el reactor en U. Se planea evaluar el desempeño del catalizador *Sm* empleando la fracción de menor tamaño.

Los espectros de XRPD de los catalizadores luego de realizar el test catalítico evidencian que ya no se identifica NiO (pico principal en 43,3º) sino solo Ni metálico, lo cual constituye una diferencia respecto a nuestro trabajo previo [1], en el que la reducción de NiO no fue completa. Comparando las posiciones de los picos de difracción (004) de γ-Al_2O_3 para todos los catalizadores luego de la calcinación (Fig. 1A) y del test catalítico (resultados no mostrados) se observa que no hay corrimiento, con lo cual la misma cantidad de Ni^{2+} sigue incorporada a la estructura cristalina de Al-O, sin expulsión (8-13%). Previamente, se han reportado valores más altos (~25%) para catalizadores basados en Ni-CeO_2 sobre Al_2O_3

obtenidos por un método de síntesis similar, pero empleando una temperatura de calcinación mayor (600 ºC vs 500 ºC) [1].

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron y compararon catalizadores de composición optimizada (15 %p/p Ni y 15 %p/p promotor sobre Al_2O_3) para determinar la influencia de la naturaleza del promotor, considerando diferentes óxidos de tierras raras: CeO_2, Sm_2O_2, Y_2O_3, $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$. Luego de la calcinación, se determinó que una fracción molar de Ni^{2+} de entre 8 y 13% molar (entre 4,8% y 7,9% másico), es incorporada al soporte. En todas las muestras se identificó la generación de vacancias de oxígeno, asociadas a una interacción entre NiO y los óxidos promotores sobre la superficie de la alúmina que puede dar lugar a la formación de diferentes soluciones sólidas. Los resultados de la H_2-TPR revelaron que los promotores favorecieron la reducción de NiO a menor temperatura, porque en su presencia debilita la interacción entre Ni y el soporte. Al aumentar la labilidad del oxígeno del NiO, disminuye la temperatura de reducción de la siguiente manera: *Ce_chico<Sm<Ce<Y<CeZr*. Este ordenamiento se encuentra en concordancia con la conversión de CO_2 obtenida durante el test catalítico, indicando que la reacción de producción de metano se encuentra favorecida. Entre las muestras de igual tamaño (149-210 µm), *Sm* mostró la mayor conversión: 65% a 375ºC; 66,8% a 425ºC. Al considerar un tamaño menor (<149 µm), con la muestra *Ce_chico* se alcanzaron altos niveles de conversión a temperaturas más bajas (~325ºC) y selectividad 99%, con un máximo de 73% a 375ºC. Dado que el tamaño de las partículas del catalizador tiene relación directa con la reactividad, se extenderá este análisis a las demás muestras, en especial a *Sm*.

Este trabajo constituye un análisis inicial y será complementado con algunas técnicas no incluidas en este resumen. Se planea realizar experimentos de TPD de CO_2 a fin de caracterizar los sitios básicos superficiales y estudios de XPS para obtener información sobre los metales promotores y las vacancias de oxígeno, como así también información sobre Ni, el estado de oxidación y el entorno químico. Asimismo, se realizará microscopía HR-TEM, para analizar diferencia de tamaño de Ni en los distintos catalizadores y la distribución de Y y Sm complementando con EDX y difracción de electrones.

Agradecimientos

El trabajo contó con el apoyo del CONICET, ANPCyT y CNEA. Los autores agradecen a Bernardo Pentke (Dto. Fisicoquímica de Materiales) por las mediciones EDXS.

Referencias

[1] G. de Piano, J.J. Andrade Gamboa, A. Condó, M. Adriana, F. C. Gennari. Int. J. Hydrogen Energy 56 (2024) 1007-1019.

[2] Siakavelas Applied Catalysis B: Environmental 282 (2021) 119562

[3] J. Guilera, J. del Valle, A. Alarcón, J. Díaz, T. Andreu. J. CO_2 Util. 30 (2019) 11-17.

[4] Q. Liu, H. Yang, H. Dong, W. Zhang, B. Bian, Q. He, J. Yang, X. Meng, G. Zhao New J. Chem. 42 (2018) 13096-13106.

[5] F.C. Gennari, A. Carbajal Ramos, A. Condó, T. Montini, S. Bengió, A. Cortesi, J. Andrade Gamboa, P. Fornasiero. Appl. Catal. A Gen. 398 (2011) 123-133.

[6] Y. Lv, H. Zhangd, X. Yao, L. Dong, Y. Chen. J. Mol. Cat. A 420 (2016) 34–44.

[7] Y. Wang, L.Wang, N. Gan, Z-Y. Lim, C. Wu, J. Peng, W. G. Wang. Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 10971-10979.

[8] G.B. Sun, K. Hidajat, X.S. Wu, S. Kawi. Appl. Catal. B 81 (2008) 303-312.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Degradación de 2-clorofenol bajo radiación visible LED, empleando catalizadores de TiO_2 obtenidos a partir de diferentes rutas de síntesis.

Pablo Ochoa Rodríguez[1*], Verónica Brunetti[2,3], Rubén Mutal[4], Griselda Eimer[1], Verónica Elías[1].

[1]Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / UTN-CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja, 5016ZAA, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina. pablo.alejandro8a@gmail.com

[2]Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas / Departamento de Fisicoquímica, Córdoba, Argentina.

[3]CONICET / Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Córdoba, Argentina.

[4]Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF), UNC, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

Palabras Claves: fotocatálisis, titania, MOF, luz visible LED, contaminantes orgánicos.

Resumen

Fotocatalizadores de dióxido de titanio se sintetizaron mediante dos rutas diferentes. Por un lado, se obtuvo TiO_2 (T1-150) mediante un proceso sol-gel convencional sin el uso de surfactantes, y por otro, TiO_2 (T2-350) a partir de la calcinación de una estructura de MOF metalorgánica funcionalizada con nitrógeno, que utiliza ligandos y disolventes orgánicos. En ambos casos, se estudió el efecto de las especies desarrolladas como resultado de la temperatura de calcinación (150 y 350 °C). Además, se determinó la presencia de mesoporosidad y fase cristalina anatasa en ambos materiales de titania. Tras 120 min de reacción bajo radiación LED visible, se alcanzó una degradación del 91 % de 2-clorofenol con T1-150 y del 64 % con T2-350. La mejora en la actividad se atribuye a la presencia de carbono intersticial y sustitucional en la estructura de T1-150, mientras que para T2-350 sólo se pudo determinar carbono intersticial y una baja cantidad de nitrógeno. Por lo tanto, el primer material puede considerarse una alternativa prometedora para el desarrollo de un sistema fotocatalítico, gracias a su eficiencia y al carácter eco-compatible de su síntesis.

Abstract

Titanium dioxide photocatalysts were synthesized via two different routes. On the one hand, TiO_2 (T1-150) was obtained from a conventional sol-gel process without the use of surfactants, and on the other, TiO_2 (T2-350) was obtained from the calcination of a nitrogen-functionalized metal-organic MOF framework, which uses ligands and organic solvents. In both cases, the effect of developed species as a result of the calcination temperature (150 and 350 °C) was studied. Furthermore, the presence of mesoporosity and an anatase crystalline phase was determined in both TiO_2 materials. After 120 min of reaction under visible LED radiation, 91% degradation of 2-chlorophenol was achieved with T1-150 and 64% with T2-350. The improvement in activity can be attributed to the presence of interstitial and substitutional carbon in the structure of T1-150, whereas for T2-350, only interstitial carbon and low nitrogen amount could be determined. Therefore, the first material can be considered a promising alternative for the development of a photocatalytic system, due to its efficiency and environmentally friendly nature of its synthesis.

Introducción

En la actualidad, son variados los esfuerzos para abordar el problema de la contaminación del agua con diferentes sustancias orgánicas. Compuestos como fármacos, pesticidas, colorantes u otros derivados llegan a los cursos acuáticos porque las industrias que los producen no realizan un tratamiento adecuado de sus efluentes. Las sustancias fenólicas representan un grupo de análisis reciente como contaminantes modelo, dada su alta genotoxicidad y efectos disruptores endócrinos. Por lo tanto, sus derivados, como los clorofenoles, son principalmente no biodegradables y provienen de la fabricación de resinas fenólicas, plásticos o la industria petrolera [1]. De hecho, ya se ha informado de la presencia de nonilfenoles, en el orden de los μg L^{-1}, en aguas superficiales de diferentes partes de Buenos Aires [2].

Las tecnologías de remediación para contaminantes de esta naturaleza actualmente incluyen procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales representan una alternativa prometedora para el tratamiento de efluentes acuosos, dado que se basan en la generación de especies radicalarias oxidantes. Para avanzar hacia tecnologías más versátiles y eco-compatibles, actualmente se emplea la fotocatálisis heterogénea pura con luz visible, tecnología que sólo emplea un semiconductor modificado (foto-sensibilizado) como fotocatalizador y una fuente de radiación [3]. Los materiales más utilizados en este campo son aquellos basados en óxido de titanio (TiO_2) debido a su bajo nivel de toxicidad y costo. En publicaciones anteriores [4, 5], reportamos la exitosa degradación fotocatalítica de ibuprofeno, paracetamol y ácido naranja 7 usando TiO_2 mesoporoso autodopado con carbono, y dopado con hierro.

Sin embargo, constantemente surgen nuevos avances en el campo de la ciencia e ingeniería de materiales. Así, otro tipo de estructuras de aplicación en fotocatálisis son los polímeros de coordinación denominados MIL-125, Metal Organic Frameworks (MOFs) basados en titanio, de elevada área específica y capacidad de funcionalización. Algunos autores evalúan los efectos de someter estas estructuras a elevadas temperaturas de calcinación, obteniendo como resultado TiO_2 [6]. Sin embargo, es necesario considerar el número de reactivos utilizados y la demanda energética, tanto para los tratamientos hidrotérmicos como para las etapas finales de calcinación.

En este sentido, este trabajo propone un estudio comparativo entre dos materiales de titania: por un lado, el TiO_2 autodopado, previamente reportado por nosotros [4, 5], y por otro, sólidos de TiO_2 derivados de estructuras MIL-125. El objetivo fue seleccionar los materiales más fotoactivos en la degradación de 2-clorofenol bajo radiación visible LED, a los 120 min de reacción. De este modo, se pretende analizar alternativas eficientes y eco-compatibles para el desarrollo de sistemas de degradación de contaminantes.

Experimental

Equipamiento y condiciones de reacción

Los sólidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (RX), isotermas de adsorción-desorción con nitrógeno, espectrometría UV-Vis RD, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Los equipos fueron Difractómetro PANalytical X'Pert Pro, equipo ASAP 2020, espectrofotómetro Jasco V-650, Thermo Scientific K-alpha y un equipo JEOL JSM–6380 LV (20 kV) respectivamente.

Las reacciones de degradación de 2-clorofenol (2-CP) fueron realizadas en un fotoreactor, descripto en [5], empleando 40 W de potencia total y módulos LED (alta potencia) emisores de luz visible en el rango de 400-700 nm, con una señal máxima cercana a 450 nm. Se trabajó con una concentración inicial (C_0) de 20 ppm de contaminante y 1 g/L de catalizador. Previamente, se dejó 45 min de contacto el sistema contaminante-catalizador en la oscuridad. La concentración (C), a lo largo de 120 min de reacción, fue determinada mediante HPLC, usando un equipo Jasco PU-4180, utilizando una fase móvil compuesta por metanol y agua.

Síntesis de los materiales

Los materiales de TiO_2, del tipo T1, se obtuvieron mediante una ruta sol-gel convencional que no utiliza agentes directores de estructura, como ya hemos descrito en otros estudios [5]. Los materiales se denominaron T1-x, donde "x" indica la temperatura de calcinación (150 o 350 °C) y su ausencia indica que no se aplicó este tratamiento previo.

Los materiales MIL-125 se sintetizaron utilizando DMF y metanol como disolventes, y ácido amino-tereftálico como agente orgánico ligante. La fuente de titanio fue el n-butóxido de titanio. Tras aplicar un tratamiento hidrotérmico a 150 °C durante 16 h, los sólidos se recuperaron mediante centrifugación, lavado y secado. El material que no se sometió a un proceso de calcinación adicional se denominó T2, y el calcinado a 350 °C durante 2 h se denominó T2-350. El objetivo de aplicar esta alta temperatura es lograr el colapso de la red orgánica para promover la formación del TiO_2.

Resultados y discusión

Caracterización de los materiales

Es importante indicar que la discusión y análisis pertinente a la caracterización de los materiales T1, ya fue reportada en [4, 5]. Todos estos catalizadores presentaron estructura cristalina de anatasa y naturaleza mesoporosa. Por otro lado, los estudios de XPS determinaron que la mayor proporción de carbono intersticial y sustitucional se encontraba en T1-150. El mismo análisis también permitió dilucidar la pérdida de carbono en T1 calcinado a elevadas temperaturas.

En cuanto a los otros materiales, los estudios de RX (Figura 1) para T2 se observan tres señales alrededor de 7, 10 y 12°, que son típicas de los planos cristalográficos (1 0 1), (2 0 0) y (2 2 1) de las estructuras MOF [7]. Cuando la muestra se calcina a 350 °C (T2-350), se observa la desaparición completa de las señales asociadas a la estructura orgánica, apareciendo señales propias de una estructura de TiO_2, lo cual demuestra la formación de una fase cristalina compuesta únicamente por anatasa.

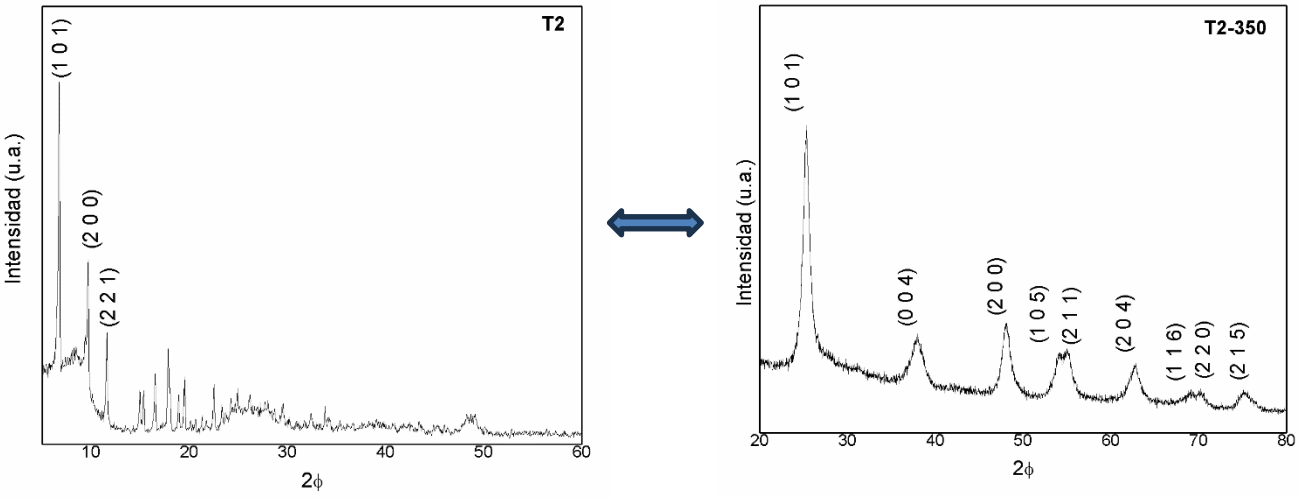


Figura 1. Espectros RX para los materiales T2 y T2-350.

Los análisis de adsorción-desorción con N_2 (Figura 2) para los sólidos T2 arrojaron isotermas tipo IV, con ciclo de histéresis del tipo H3 [8]. Los materiales son mesoporosos presentando valores de área específica de 625 y 211 m^2/g para T2 y T2-350 respectivamente.

Respecto a la capacidad de absorción de los materiales, a través de la espectrofotometría UV-Vis (espectros no presentados), el material T2-350 presenta una respuesta superior a T2, posiblemente debido a la eliminación de impurezas y solventes durante la calcinación, la cual

también contribuye a la difusión de las especies de carbono y nitrógeno hacia la estructura de óxido.

Las imágenes de SEM (Figura 3) son similares para ambos materiales, y muestran estructuras en forma de tabletas con superficie lisa, aunque presentan heterogeneidad en sus dimensiones, que pareciera no verse afectada luego por el proceso de calcinación.

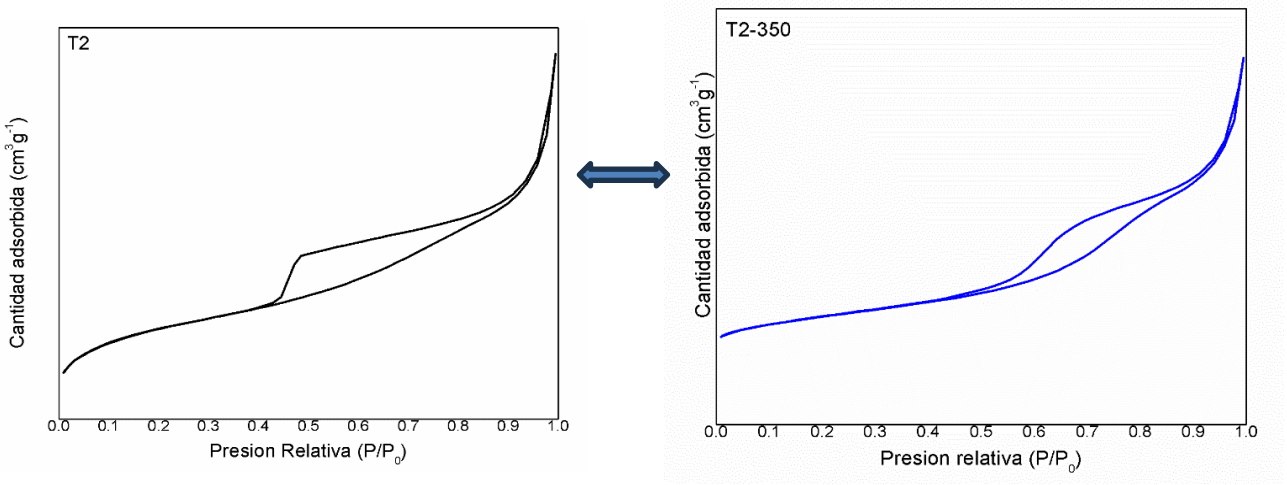


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción con N_2, para los materiales T2 y T2-350.

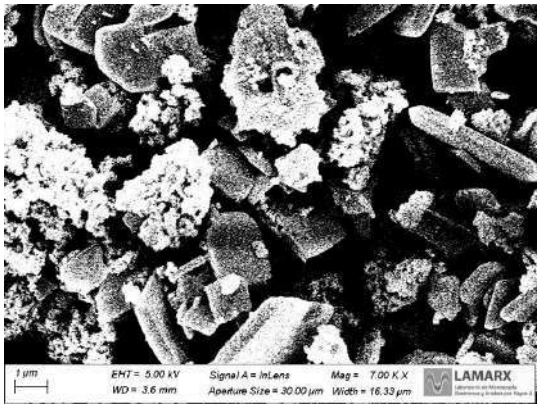


Figura 3. Imagen SEM de T2.

El análisis de XPS para los materiales T2 y T2-350 se presenta en la Figura 4. El espectro C1s de T2 presenta tres señales características a 288,3, 285,2 y 284,8 eV correspondientes a enlaces C=O, C-O y C-C. Después del proceso de calcinación, la respuesta de T2-350 exhibe cambios asociados con la descomposición y descarboxilación de ligandos orgánicos, mostrando una marcada disminución en la señal a 288,3 eV. Respecto a las especies de Ti^{4+} se observan para ambos materiales, las señales de Ti 2p3/2 y Ti 2p1/2 a 459,1 eV y 465,0 eV respectivamente en el espectro Ti 2p [5].

Se observa nuevamente que el enfoque debe centrarse en las especies de carbono desarrolladas en las estructuras. Mientras que la señal C=O disminuye con la calcinación, las señales C-O y C-C se mantienen o incluso aumentan en intensidad. Es posible que la calcinación promueva la difusión de las especies de carbono (provenientes de la misma fuente de titanio) hacia los sitios intersticiales del óxido formado (T2-350), o bien el desarrollo de nuevas especies grafíticas. Esto es favorable, dado que las mismas fotosensibilizan el material y actúan como cromóforos, como se informó para T1-150 [5, 6].

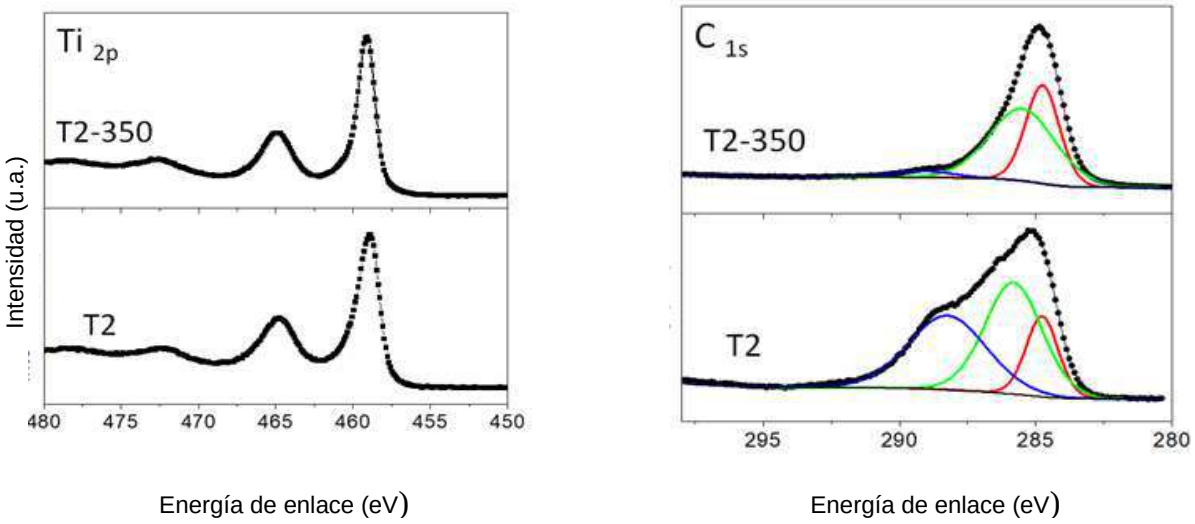


Figura 4. Espectros XPS (Ti2p; C1s) de los materiales T2 y T2-350.

Ensayos de degradación fotocatalítica

La respuesta de los materiales T1 frente a la luz visible en la degradación de 2-CP fue similar a la presentada en publicaciones anteriores con otros contaminantes [4, 5]. El material T1-150 es el más foto-activo debido al efecto difusional que promovería una mayor proporción de carbono en la estructura del óxido, acorde a lo analizado en [5]. En este sentido, con este material se alcanzó un 91% y 54% de degradación y mineralización respectivamente al cabo de 120 min de reacción.

Con respecto a los materiales MIL-125, se observa una mayor actividad cuando el sólido se calcina (T2-350), en comparación con el material sin tratar (T2) (Tabla 1 y Figura 5). Dicho comportamiento puede ser atribuido a la presencia de la fase anatasa, beneficiosa desde una perspectiva fotocatalítica, y que surge del colapso de la estructura MOF, que sólo se logra a temperaturas de calcinación considerables. Esto último favorecería una mayor difusión de las especies de carbono (aportadas por la fuente de titanio) hacia ciertos sitios de la estructura sólida, y podría reducir el número de defectos superficiales, que actúan como centros de recombinación de las especies fotogeneradas [9]. Es importante recalcar que temperaturas mayores de calcinación, lograrían la remoción completa de las especies de carbono, resultando en un sólido inactivo fotocatalíticamente, puesto que también se impediría el desarrollo de nuevas [5, 6]. De este modo, con el sólido T2-350, se logró una degradación del 64 % y una mineralización del 35 %.

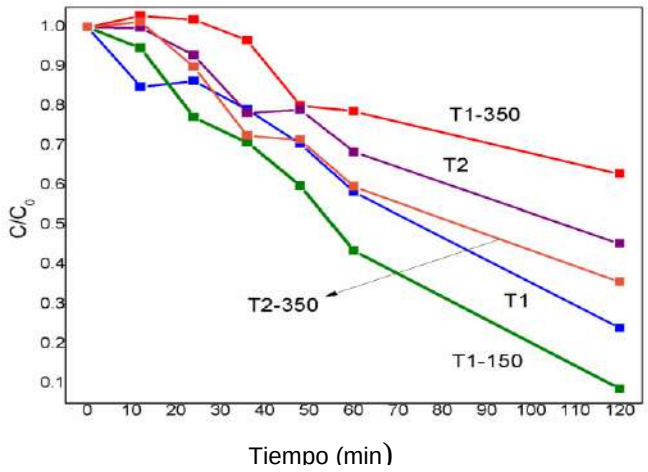


Figura 5. Respuesta fotocatalítica de los sólidos frente a luz visible.

Tabla 1. % degradación fotocatalítica de 2-CP alcanzado.

Catalizador	%
T1	76
T1-150	91
T1-350	37
T2	55
T2-350	64

Según los resultados obtenidos, se puede observar que, si bien se alcanza un grado aceptable de degradación de 2-CP con T2-350, la tasa de degradación es considerablemente mayor con T1-150. Esto podría deberse a la mayor presencia de especies de carbono fotosensibilizantes tanto en los sitios intersticiales como en los sustitucionales de este último sólido [5]. Además, el catalizador T1-150 se obtiene mediante una ruta de síntesis que utiliza reactivos más amigables con el medio ambiente, y requiere un menor consumo energético, ya que se calcina a temperaturas moderadas. Por lo tanto, esta metodología de síntesis sería la alternativa más adecuada, desde una perspectiva económica, energética y ambiental, para lograr un fotocatalizador altamente eficiente.

Conclusiones

Se comparó la actividad fotocatalítica de materiales de dióxido de titanio en la degradación de 2-CP bajo luz visible LED: por un lado, óxidos (T2-350) derivados de la calcinación de estructuras MOF de titanio (T2), y por otro, óxidos (T1) obtenidos por una ruta sol-gel. Se verificó que, debido a la presencia y difusión de especies de carbono en T1-150 y T2-350, las estructuras se fotosensibilizan y responden a la luz visible. Sin embargo, cabe destacar que el material T1-150 alcanza el mayor nivel de degradación y mineralización. La principal causa de esta mayor fotoactividad se atribuye a la presencia de carbono intersticial y sustitucional en la estructura de T1-150, un efecto que no se puede compensar en T2-350 con la presencia únicamente de carbono intersticial, una baja concentración de nitrógeno y una mayor área específica. El uso potencial de T1-150 en procesos de degradación representa una ventaja significativa, ya que este material se deriva de una síntesis amigable con el medio ambiente, y el empleo de temperaturas de calcinación moderadas, en comparación con T2-350. Por lo tanto, este sólido representa una alternativa más viable para el desarrollo de sistemas fotocatalíticos.

Agradecimientos

CONICET y UTN-FRC son el soporte financiero de este trabajo.

Las mediciones de SEM y XPS fueron realizadas en LAMARX, FAMAF-IFEG (UNC-CONICET).

Referencias

[1] M. Puri, K. Ghandi, M. Suresh; Int. J. Environ. Sci. Technol 20 (2023) 12875-12902.
[2] P. Babay, R. Itria, E. Romero, E. Becquart, E. Gautier; Clean Soil Air Water 42, 6 (2014), 731-737.
[3] Q. Wang, M. Xiao, Z. Peng, C. Zhang, X. Du, Z. Wang, W. Wang; J. Hazard. Mater. 439 (2022) 129632.
[4] P. Ochoa Rodríguez, E. Vaschetto, S. Casuscelli, V. Elías, G. Eimer; ChemistrySelect 8, 18 (2023).
[5] P. Ochoa Rodríguez, S. Casuscelli, V. Elías, G. Eimer; Catal. Today 372 (2021) 198-210.
[6] C. Wang, R. Yu; J. Solid State Chem. 309 (2022) 122992.
[7] J. Chen, X. Zhang, F. Bi, X. Zhang, Y. Yang, Y. Wang; J. Colloid Interface Sci. 571 (2020) 275-284.
[8] M. Fiaz, M. Athar; Chemistry Select, 4 (2019) 8508-8515.
[9] F. Dong, S. Guo, H. Wang, X. Li, Z. J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 13285-13292.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Coproducción de biodiésel de segunda generación y aditivos combustibles sobre catalizadores bifuncionales M/SiO_2-Al_2O_3

Francisco Agustín Martínez [a], Darío Jobino Segobia [a], Nicolás Maximiliano Bertero [a]*

[a] Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET, Centro Científico Tecnológico, Paraje El Pozo, Santa Fe (3000), Santa Fe, Argentina. E-mail: nbertero@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: ésteres valéricos, diéteres, γ-valerolactona, alcoholes, M/SiO_2-Al_2O_3.

Resumen

En este trabajo se exploró la factibilidad de la producción conjunta de un biocombustible valérico (AV) de naturaleza diésel y de un aditivo combustible a partir de γ-valerolactona (GVL), alcohol (ROH) e H_2 en fase líquida a 250 °C sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido basados en Rh y Pt (con 1%pp de carga) soportados en SiO_2-Al_2O_3 (SA). Por diversas técnicas de caracterización se encontraron diferencias en las propiedades ácidas de las muestras respecto al soporte, tanto en la densidad total de sitios ácidos como en el balance Lewis/Brønsted y en el tamaño de las partículas metálicas. Se observaron diferencias en la coproducción del precursor del AV y del di-alquil éter sobre SA según se utilice PeOH o BuOH como alcohol. Al ensayar las muestras M/SA se obtuvieron rendimientos aceptables del AV (>41%), pero en lo referente a la conversión del ROH, Pt/SA produjo el di-butil éter como producto primario y menores cantidades de olefinas, alcanos y otros subproductos, mientras que Rh/SA produjo olefinas y alcanos como productos principales y en menor cantidad el éter deseado. Una densidad de sitios ácidos elevada y una mayor proporción de sitios Brønsted parecen promover la coproducción conjunta de los productos de interés.

Abstract

The co-production of a diesel valeric biofuel (AV) and a fuel additive from γ-valerolactone (GVL), alcohol (ROH) and H_2 in liquid phase at 250 °C over SiO_2-Al_2O_3 (SA)-supported Rh- and Pt-based metal/acid bifunctional catalysts (with 1 wt% metal loading) was explored in this work. Differences in the acidic properties of the samples, such as acid site density and Lewis/Brønsted balance, and in the metal particle size were observed by several characterization techniques. The SA support was active for producing the AV precursor and the desired di-alkyl ether, though differences were observed in the molar yields depending on the alcohol (PeOH or BuOH). Over M/SA samples the molar yield to AV were relatively high (>41%), but regarding the ROH conversion, di-butyl ether was the main product and minor amounts of olefins, alkanes and other byproducts were formed over Pt/SA. On the other hand, over Rh/SA the main products were olefins and alkanes and in a lower amount the desired di-pentyl ether. Apparently, a relatively high acid site density and majority of Brønsted acid site seem to promote the co-production of the desired products.

Introducción

Los biocombustibles de segunda generación, derivados de biomasa lignocelulósica renovable, abundante y de bajo costo, son los más prometedores para satisfacer la creciente demanda energética del transporte [1]. Entre sus principales ventajas destacan: (1) no generan competencia por el uso del suelo con los cultivos comestibles; (2) tienen una baja huella de carbono y (3) puede utilizarse desechos agrícolas y forestales como materia prima [2]. La conversión de estas materias primas lignocelulósicas en biocombustibles en las biorrefinerías puede dividirse en dos grandes etapas: a) descomposición de la lignocelulosa en moléculas plataforma como el ácido levulínico (LA) y la γ-valerolactona (GVL), y b) transformación de estas plataformas químicas en biocombustibles [3][4]. En la actualidad, ya existen biorrefinerías que producen LA, como la planta de GF Biochemicals en Italia [5], etc.

Los ésteres valéricos o del ácido pentanoico, sobresalen como biocombustibles de segunda generación por propiedades como: (1) alta densidad energética, (b) menor polaridad en comparación con los biocombustibles de 1era generación y (c) características adecuadas de volatilidad e ignición [6]. Además, según sea la cadena alquílica R en el grupo éster, los mismos pueden ser compatibles con gasolina o diésel. Por ejemplo, el valerato de butilo (BV) y el valerato de pentilo (PV) pueden mezclarse con diésel hasta en un 20 %, sin afectar significativamente las emisiones ni la eficiencia del motor [6], mejorando la lubricidad, volatilidad y propiedades de flujo en frío frente a los ésteres metílicos de ácidos grasos.

Aunque hay dos rutas sintéticas para producir estos ésteres [7], la ruta informada por Chan-Thaw y col. (a partir de GVL, un exceso de alcohol e H_2) ha atraído considerablemente la atención científica para producir PV y BV [8–10]. En este proceso *"one-pot"* deben realizarse tres reacciones catalíticas consecutivas (Figura 1.a): (1) adición nucleofílica del alcohol (ROH) a GVL sobre sitios ácidos para formar el 4-hidroxi alquil valerato (HAV); (2) deshidratación sobre sitios ácidos del HAV a alquil pentenoato (AP), evitando la formación del 4-alcoxi alquil valerato (AAV), y (3) hidrogenación del AP a alquil valerato (AV) sobre sitios metálicos.

Dado que la producción de los ésteres valéricos por esta ruta emplea un exceso de alcohol (ROH), una opción interesante para aumentar la intensificación del proceso en la biorrefinería es coproducir el éter (ROR) desde este alcohol. En este sentido, tanto el di n-pentil éter (DNPE) como el di n-butil éter (DNBE) son considerados biocombustibles diésel alternativos o aditivos combustibles porque: (1) acortan el retardo de ignición teniendo un índice de cetano relativamente alto [11]; (2) tienen una considerable densidad energética; (3) su adición al diésel fósil reduce la producción de hollín; (4) su adición mejora la atomización en el inyector. Sin embargo, en presencia de sitios ácidos, el ROH también puede generar varios productos indeseables, como alquenos (1-ALQ y 2-ALQ), alcoholes ramificados (R'OH) y el éter ramificado (R'OR'), como se muestra en la Figura 1.b.

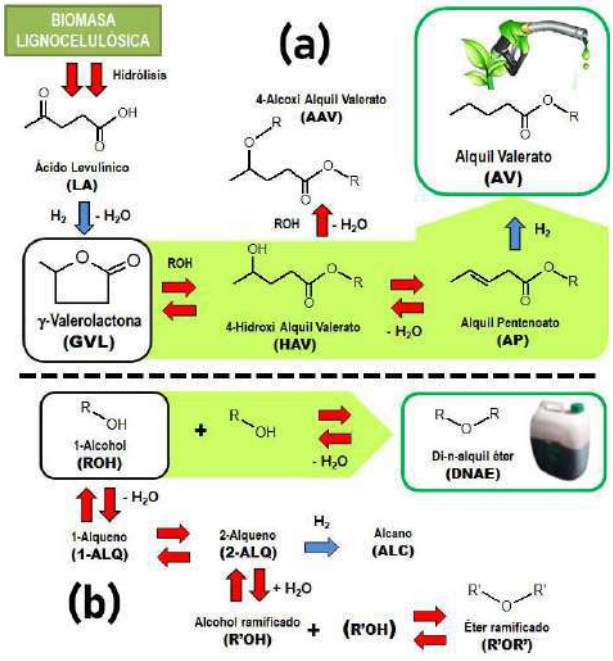


Figura 1. Esquema de reacción en la coproducción catalítica de: (a) biocombustible valérico (AV) y (b) di n-alquil éter (ROR) usado como aditivo desde GVL, alcohol (ROH) e H_2.

El objetivo de este trabajo es explorar la potencialidad de catalizadores bifuncionales metal/ácido soportados en SiO_2-Al_2O_3 para producir simultáneamente el éster valérico (AV) y el éter (ROR) desde GVL, ROH e H_2 empleando PeOH o BuOH como alcohol.

Experimental

Preparación de catalizadores

Las muestras de M/SiO_2-Al_2O_3 fueron preparadas por impregnación a humedad incipiente de una muestra comercial de SiO_2-Al_2O_3 (87,7%pp de SiO_2 y previamente calcinada a 500 °C por 2 h en flujo de aire) con soluciones acuosas de H_2PtCl_6 y $RhCl_3$. Las muestras impregnadas fueron secadas a 100 °C por 12 h, calcinadas a 450 °C en flujo de aire (60 cm^3/min) durante 3 h y posteriormente activadas en flujo de H_2 (60 cm^3/min) a 450 °C durante 2 h. Las muestras se denominaron M/SA, donde M y SA indican el metal y el soporte de SiO_2-Al_2O_3 respectivamente.

Caracterización de los catalizadores

Las muestras M/SA y SA fueron caracterizadas por: espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), adsorción física de N_2 a -196 °C, reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM), desorción a temperatura programada de NH_3 preadsorbido a 100 °C (TPD de NH_3) y espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier de piridina preadsorbida (FTIR de piridina) [9].

Ensayos catalíticos

Los ensayos de actividad catalítica de conversión de GVL y ROH se realizaron en un reactor tanque agitado comercial de 100 ml (Parr 4565), operado de manera discontinua. En estos ensayos se cargaron 40 ml de ROH, 1,5 ml de GVL, 0,5 ml de hexadecano utilizado como estándar interno y 250 mg de catalizador activado ex situ. El ROH cumplió la función de solvente y reactivo simultáneamente, siendo la concentración inicial de GVL de 0,37 M. La temperatura de reacción fue de 250 °C y la presión parcial de H_2 de 10-15 bar. Del reactor se extrajeron muestras líquidas que fueron filtradas y analizadas por cromatografía gaseosa [8].

Resultados y discusión

Los principales resultados de caracterización de las muestras se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de caracterización de los catalizadores.

Catalizador	% Pt [(a)]	% Cl [(b)]	S_g [(c)] (m^2/g)	V_P [(d)] (cm^3/g)	T_{MAX} [(e)] TPR (°C)	d_M [(f)] (nm)	n_A TPD [(g)] (µmol/g)	L/(L+B) [(h)]
SA	0	n.d.	460	0,74	-	-	271,4	0,79 / 0,97 / 1
Pt/SA	0,82	0,002	380	0,57	156	2,4	297,4	0,68 / 0,89 / 1
Rh/SA	0,94	0,607	392	0,57	134	2,8	211,7	0,65 / 0,88 / 1

(a) Contenido de Pt por ICP-AES; (b) Contenido de Cl por ICP-AES; (c) Superficie específica determinada por adsorción física de N_2 y el método de BET; (d) volumen total de poros por adsorción física de N_2; (e) Temperatura del máximo consumo de H_2 en experimentos TPR; (f) Promedio aritmético del tamaño de las partículas metálicas por TEM; (g) densidad total de sitios ácidos por TPD de NH_3; (h) proporción de sitios ácidos de Lewis a totales por FTIR de piridina a 150/300/450 °C.

Por ICP-AES se determinó que la carga metálica de Pt/SA y Rh/SA fue de 0,82 y 0,94% respectivamente, valores próximos a la carga nominal del 1% deseada. Los difractogramas de rayos X de las dos muestras M/SA calcinadas (no presentados aquí) solo mostraron el halo característico del soporte amorfo de SA, sin señales de difracción, lo que indica que todas las fases de los óxidos metálicos consistieron en cristalitos menores de 4 nm. Las propiedades texturales de las muestras activadas se determinaron mediante fisisorción de N_2 a -196 °C, mostrando las mismas valores de S_g de 392 y 380 m²/g (Tabla 1), es decir, valores entre 14,8 y 17,4 % inferiores a los del soporte de SA (460 m²/g), lo que evidencia un cierto bloqueo de poros tras la impregnación, observado también en menores valores del volumen de poros.

La reducibilidad relativa de los óxidos metálicos PtO_x se estudió mediante TPR (no mostrado aquí), observándose que la temperatura del máximo de consumo de H_2 se encontró entre 142 y 156 °C para las dos muestras M/SA (Tabla 1) en acuerdo con otros autores [12].

La densidad de sitios ácidos y la fuerza ácida relativa de las muestras M/SA activadas se analizaron mediante desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 preadsorbido a 100 °C. La densidad total de sitios ácidos se consideró como la contribución de: (a) sitios ácidos relativamente débiles que desorben NH_3 a temperaturas inferiores a 300 °C; (b) sitios ácidos de fuerza media que desorben NH_3 entre 300 y 450 °C y (c) sitios ácidos fuertes que desorben NH_3 por encima de 450 °C. Los perfiles de TPD de NH_3 se presentan en la Figura 2, mientras que la densidad total de sitios ácidos (n_A) de las muestras se resume en la Tabla 1. La muestra de Pt/SA exhibió una n_A 9,6% superior a SA en acuerdo con otros autores [12], mientras que la de Rh/SA mostró un valor 22% inferior. Estas variaciones responden a procesos de bloqueo de sitios ácidos del soporte y la generación de nuevos sitios ácidos, donde el Cl proveniente de los precursores podría jugar un rol importante [9]. Cabe mencionar que en la muestra de Rh/SA, donde se detectó la mayor cantidad de Cl, la banda correspondiente a los sitios fuertes fue más intensa que en Pt/SA y SA.

La naturaleza de los sitios ácidos superficiales en las muestras M/SA activadas y en SA se determinó mediante FTIR usando piridina como molécula sonda. Las bandas de IR en torno a 1540 cm^{-1} y 1440-1460 cm^{-1} corresponden a la piridina quimisorbida en los sitios de Brønsted (B) y Lewis (L) respectivamente [13]. Los valores de la relación L/(L+B) a 150, 300 y 450 °C para las muestras activadas se presentan en la Tabla 1. Se observó que a 150 y a 300 °C los valores de la relación L/(L+B) para M/SA fueron inferiores al del soporte SA, mientras que a 450 °C sobre M/SA y SA se obtuvo L/(L+B)=1, indicando la presencia de sitios de Lewis fuertes tanto en SA, como en Pt/SA y Rh/SA.

Los resultados de TEM, mostrados en la Figura 3, evidenciaron la presencia de partículas metálicas en las muestras activadas, cuyos tamaños se encontraron comprendidos en el rango de 0,9-5 nm para Pt/SA y en el de 0,8-10 nm para Rh/SA. El tamaño promedio de las partículas metálicas fue de 2,3 nm en Pt/SA y de 2,8 nm en el caso de Rh/SA (Tabla 1).

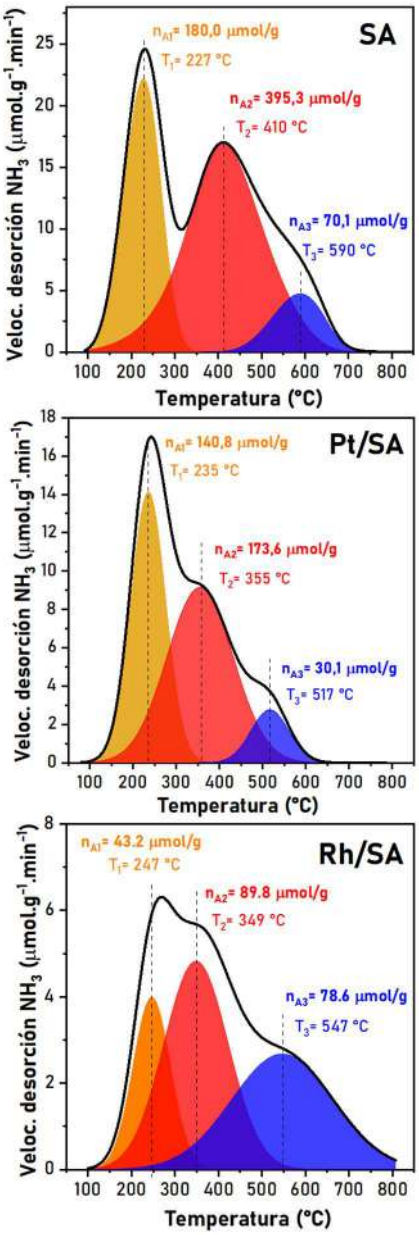


Figura 2. Perfiles de TPD de NH_3 obtenidos sobre SA, Pt/SA y Rh/SA.

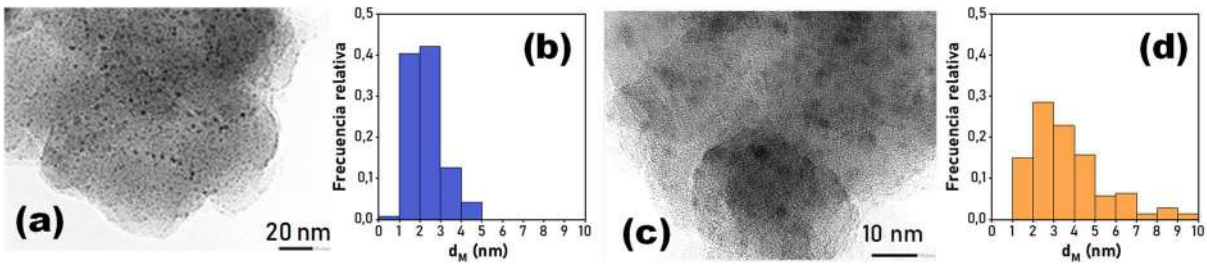


Figura 3. Micrografías TEM y distribución de tamaños de partículas M^0 de: (a-b) Pt/SA y (c-d) Rh/SA.

La Tabla 2 resumen los resultados de actividad catalítica de la conversión de GVL y ROH sobre el soporte SA. Puede observarse que tanto la velocidad inicial de conversión de GVL como la del ROH son mayores en presencia de BuOH que en PeOH. Sin embargo, este patrón de actividad inicial coincidente con el observado para la conversión final de GVL, se invierte

para el caso de la conversión final de ROH (20,1% vs. 16,6%). Por otro lado, las distribuciones de productos provenientes de la GVL y ROH coinciden plenamente con el esquema de reacción de Figura 1. El rendimiento al producto de interés AV fue nulo sobre SA dado que no posee función metálica hidrogenante. Sin embargo, el rendimiento a su precursor AP (η_{AP}) en PeOH y en BuOH fue bastante similar (34,9 y 34,1% respectivamente), lo que confirma que las propiedades ácidas del soporte SA logran promover las dos reacciones en serie: GVL + ROH ↔ HAV ↔ AP + H_2O. Por otro lado, el rendimiento al producto indeseable AAV fue de 13,0 y 16,1% sobre PeOH y BuOH respectivamente. Respecto al balance de C, el mismo fue mayor en PeOH (95,2%) que en BuOH (87,0%), sugiriendo una mayor interacción de los intermediarios provenientes de GVL y BuOH sobre la SA.

Tabla 2. Resultados de actividad catalítica de la conversión de GVL y ROH sobre el soporte SA. [t= 8 h, T= 250 °C, p= 10 bar (H_2), W_C= 0,25 g, V_{ROH}= 40 mL, C^0_{GVL}= 0,37 M, agitación= 650 rpm].

Alcohol	r^0_{GVL} [a] ($mol.g_C^{-1}.h^{-1}$)	X_{GVL} [b] (%)	η_{AP} [c] (%)	η_{AAV} [d] (%)	r^0_{ROH} [e] ($mol.g_C^{-1}.h^{-1}$)	X_{ROH} [f] (%)	η_{ROR} [g] (%)	η_{ALQ} [h] (%)	$\eta_{R'OH}$ [i] (%)	$\eta_{R'OR'}$ [j] (%)
PeOH	$1,72 \times 10^{-2}$	54,6	34,9	13,0	$7,88 \times 10^{-2}$	20,1	6,2	9,2	0,5	1,5
BuOH	$7,88 \times 10^{-2}$	67,4	34,1	16,1	$1,42 \times 10^{-1}$	16,6	8,4	2,2	1,0	2,3

(a) Velocidad inicial de conversión de GVL; (b) conversión de GVL; (c) rendimiento molar a AP; (d) rendimiento a AAV; (e) velocidad inicial de conversión de ROH; (f) conversión de ROH; (g) rendimiento molar a ROR; (h) rendimiento a ALQ; (i) rendimiento a R'OH; (j) rendimiento a R'OR'.

Con respecto a la distribución de productos, la formación del producto de deshidratación intramolecular de ROH fue entre 4 y 5 veces más importante en PeOH (η_{ALQ}= 9,2%) que en BuOH (η_{ALQ}= 2,2%). Sin embargo, la SA fue más activa para isomerizar e hidratar el ALQ al alcohol ramificado (R'OH) en BuOH ($\eta_{R'OH}$= 1,0%) que en PeOH ($\eta_{R'OH}$= 0,5%). Por otro lado, la formación del éter deseado fue mayor que la del éter ramificado, siendo ambas mayores en BuOH (η_{ROR}= 8,4% y $\eta_{R'OR'}$= 2,3%) que en PeOH (η_{ROR}= 6,2% y $\eta_{R'OR'}$= 1,5%).

A continuación, la coproducción de AV y ROR en PeOH y BuOH fue ensayada sobre Rh/SA y Pt/SA respectivamente, mostrándose los resultados en la Figura 4 y Tabla 3.

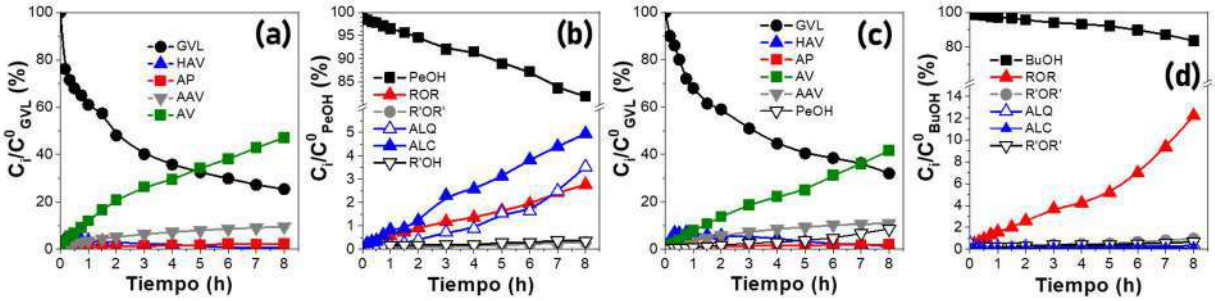


Figura 4. Coproducción de AV y ROR sobre (a-b) Rh/SA [p=15 bar (H_2)] y (c-d) Pt/SA [p=10 bar (H_2)]. [T= 250 °C, W_C= 0,25 g, V_{ROH}= 40 mL, C^0_{GVL}= 0,37 M, agitación= 650 rpm].

Se observó que, a pesar de haberse empleado 15 bar de H_2 en la coproducción de AV y ROR en presencia de PeOH y 10 bar cuando se usó BuOH, el catalizador de Pt/SA fue inicialmente más activo que Rh/SA, tanto para convertir la GVL como el alcohol ROH. Sin embargo, la conversión final de GVL fue superior sobre Rh/SA (74,6%) que usando Pt/SA (68,0%). La muestra de Rh/SA también produjo más AV (47,1%) y menos AAV (9,6%) que Pt/SA (41,7% y 10,9% respectivamente). Sobre Pt/SA también se observó la formación de PeOH (8,6%), producto de otra ruta de reacción con el ácido pentanoico como intermediario.

Respecto a la conversión de ROH, los valores sobre Rh/SA y Pt/SA no difirieron mucho (18,1% y 16,4% respectivamente), aunque los catalizadores sí se diferenciaron mucho en la distribución de productos. En el caso del Rh/SA los productos mayoritarios fueron ALQ y ALC ($\eta_{ALQ\text{-}ALC}$= 8,5%), mientras que el producto deseable se formó en menor cantidad (η_{ROR}= 2,8%). También se observó una formación minoritaria de los productos R'OR' ($\eta_{R'OR'}$=0,3%) y R'OH ($\eta_{R'OH}$=0,4%). Por el contrario, la conversión de ROH sobre Pt/SA fue mucho más

selectiva al producto deseado (η_{ROR}= 12,2%), siendo minoritaria la formación de los productos indeseables ALQ y ALC ($\eta_{ALQ-ALC}$= 0,5%), R'OR' (1,0%) y R'OH (0,7%).

Tabla 3. Resultados de actividad catalítica de la conversión de GVL y ROH sobre catalizadores M/SA. [t= 8 h, T= 250 °C, p_{H2}=15-10 bar, W_C=0,25 g, V_{ROH}=40 mL, C^0_{GVL}= 0,37 M, agitación=650 rpm].

Muestra	r^0_{GVL} (a) ($mol.g_C^{-1}.h^{-1}$)	X_{GVL} (b) (%)	η_{AV} (c) (%)	η_{AAV} (d) (%)	r^0_{ROH} (e) ($mol.g_C^{-1}.h^{-1}$)	X_{ROH} (f) (%)	η_{ROR} (g) (%)	$\eta_{ALQ+ALC}$ (h) (%)	$\eta_{R'OH}$ (i) (%)	$\eta_{R'OR'}$ (j) (%)
Rh/SA	$8,18 \times 10^{-2}$	74,6	47,1	9,6	$7,97 \times 10^{-2}$	18,1	2,8	8,5	0,4	0,3
Pt/SA	$1,11 \times 10^{-1}$	68,0	41,7	10,9	$8,79 \times 10^{-2}$	16,4	12,2	0,5	0,7	1,0

(a) Velocidad inicial de conversión de GVL; (b) conversión de GVL; (c) rendimiento molar a AV; (d) rendimiento a AAV; (e) velocidad inicial de conversión del ROH; (f) conversión de ROH; (g) rendimiento molar a ROR; (h) rendimiento a ALQ+ALC; (i) rendimiento a R'OH; (j) rendimiento a R'OR'.

Aunque un rendimiento del 12,2% del éter deseado (ROR) sobre Pt/SA puede parecer un valor muy discreto, es necesario recordar que la concentración de ROH al inicio del proceso es mucho más elevada que la de GVL, y además en este proceso se están obteniendo de manera simultánea dos productos valiosos en el campo de los biocombustibles. Finalmente, cabe destacar que sobre Pt/SA se obtuvo una productividad de 348 mmol $AV.g_M^{-1}.h^{-1}$, un valor entre 3,7 y 4,9 veces superior a los obtenidos con catalizadores de Cu [7].

Conclusiones

Resulta factible obtener valerato de pentilo o de butilo en forma simultánea al dipentil o dibutil éter respectivamente sobre catalizadores metálicos soportados en SiO_2-Al_2O_3 en un proceso one-pot partiendo desde GVL y el alcohol correspondiente. Una mayor densidad de sitios ácidos que en el soporte y una proporción mayor de sitios de Brønsted promueve la formación selectiva de los éteres desde el alcohol frente a las olefinas y otros productos indeseables. Esta producción simultánea de un biocombustible diésel y un aditivo que mejora sus propiedades combustibles resulta atractiva para aumentar la intensificación del proceso.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET (Proyecto TE_2023_1_1012615) y la Universidad Nacional del Litoral (Proyecto CAID-2020-50620190100066LI) por el apoyo financiero.

Referencias

[1] S. Zinoviev, F. Müller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fornasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi, S. Miertus, ChemSusChem 3 (2010) 1106–1133.
[2] M. Kashif, A. Batool, A. Kashif, M. Haq, M. Aslam, N. Iqbal, Y. Choi, J Environ Manage 297 (2021) 113268.
[3] Z. Yu, X. Lu, J. Xiong, N. Ji, ChemSusChem 12 (2019) 3915–3930.
[4] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu, Appl Catal B 179 (2015) 292–304.
[5] B.D. Mullen, D.J. Yontz, C.M. Leibig, Process to Prepare Levulinic Acid, US9598341B2, 2017.
[6] J.P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, Angewandte Chemie - International Edition 49 (2010) 4479–4483.
[7] K.G. Martínez Figueredo, F.A. Martínez, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Chempluschem 88 (2023) e2023003.
[8] K.G. Martínez Figueredo, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Catal Commun 144 (2020) 106087.
[9] K.G. Martínez Figueredo, E.M. Virgilio, D.J. Segobia, N.M. Bertero, Chempluschem 86 (2021) 1342–1346.
[10] K.G. Martínez Figueredo, E.M. Virgilio, D.J. Segobia, N.M. Bertero, React Chem Eng 7 (2022) 1997–2008.
[11] R.J.J. Nel, A. De Klerk, Ind Eng Chem Res 48 (2009) 5230–5238.
[12] S.M. Rosas, V.M. Benitez, C.L. Pieck, S.A. D'Ippolito, Energy Fuels 39 (2025) 1362–1374.
[13] M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, Appl Catal A Gen 433–434 (2012) 135–145.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Diseño de un reactor de placas paralelas para la reacción de Fischer Tropsch de alta temperatura a partir de dióxido de carbono

Eduardo M. Izurieta[1,2]*, Marisa N. Pedernera[1,2], Eduardo López[2]

1) Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avenida Alem 1253, Bahía Blanca C8000, Argentina

2) Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur – CONICET), Camino La Carrindanga km 7, Bahía Blanca C8000, Argentina

** eizurieta@plapiqui.edu.ar*

Palabras Claves: Fischer Tropsch; Reactor de placas paralelas; Acoplamiento térmico; Combustible sintético; Uso de CO_2.

Resumen

La conversión de dióxido de carbono en combustibles líquidos sintéticos representa una estrategia clave para la descarbonización de sectores donde las alternativas eléctricas aún no son viables, como el transporte aéreo de larga distancia. En este trabajo se presenta el diseño y modelado de un reactor de placas paralelas para la conversión de CO_2 mediante la integración de las reacciones de reverse water gas shift (RWGS) y Fischer-Tropsch de alta temperatura (HTFT), empleando un catalizador estructurado de Fe-K/γ-Al_2O_3. El reactor está térmicamente acoplado a una corriente de agua en ebullición, lo que permite una gestión eficiente del calor generado. El modelo matemático considera balances de masa y energía en múltiples dominios (gas, superficie catalítica, pared metálica), y permite predecir perfiles axiales de temperatura y concentración. Los resultados muestran una alta isotermicidad del sistema y conversiones de CO_2 del 40 %, junto con una producción predominante de hidrocarburos livianos, consistentes con el régimen HTFT. Este diseño ofrece una solución compacta y eficiente para sistemas modulares de producción de e-combustibles a partir de fuentes renovables.

Abstract

The conversion of carbon dioxide into synthetic liquid fuels represents a key strategy for the decarbonization of sectors where electric alternatives are not yet viable, such as long-range aviation. This work presents the design and modeling of a parallel-plate reactor for CO_2 conversion via the integration of the reverse water-gas shift (RWGS) and high-temperature Fischer-Tropsch (HTFT) reactions, using a structured Fe-K/γ-Al_2O_3 catalyst. The reactor is thermally coupled to a boiling water stream, enabling efficient heat management of the exothermic process. The mathematical model includes mass and energy balances across multiple domains (gas phase, catalytic surface, and metallic wall), allowing the prediction of axial profiles of temperature and species concentrations. Results show excellent reactor isothermicity and CO_2 conversions of 40%, along with a predominant production of light hydrocarbons, consistent with the HTFT regime. This design offers a compact and efficient solution for modular systems aimed at renewable-based e-fuel production.

Introducción

Desde el desarrollo industrial, los combustibles fósiles han representado más del 80 % del consumo energético mundial, contribuyendo significativamente al desarrollo económico y social global [1]. Sin embargo, la fuerte dependencia de estas fuentes de energía ha generado la emisión de grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera. En respuesta, se han propuesto diversas tecnologías para la mitigación del CO_2, como la captura, el almacenamiento y la utilización de este carbono [2].

Recientemente, las tecnologías de conversión de energía a líquidos (*power-to-liquids*, PtL) han recibido gran atención como un método eficaz para el almacenamiento de energía renovable. Esta tecnología produce un combustible alternativo que podría contribuir a la reducción de las emisiones netas de CO_2. Los procesos PtL son especialmente importantes para la integración de las energías renovables en diversos sectores, como la industria y el transporte. Se espera que estos hidrocarburos líquidos sintéticos satisfagan la demanda de combustibles en sectores donde las alternativas a los combustibles tradicionales (por ejemplo, las baterías o las celdas de combustible) aún no son viables, en particular en el transporte marítimo y aéreo de larga distancia. Además, se prevé que la demanda de combustibles para la industria aeronáutica se duplique para 2040, lo que convierte la descarbonización del sector en una prioridad [3].

La principal diferencia entre los diferentes procesos PtL radica en la vía de hidrogenación de CO_2 para la producción del combustible. Entre las diferentes tecnologías de producción de combustibles sintéticos a partir de CO_2, las rutas Fischer-Tropsch son las únicas actualmente certificadas para la producción de combustible para aviones [4]. Por su parte, debido a la estabilidad termodinámica del CO_2, su hidrogenación generalmente promueve la síntesis de compuestos de cadena corta como CO, metano, metanol y olefinas C_2-C_4. Por lo tanto, las opciones para la síntesis de combustibles sintéticos líquidos más pesados se basan en rutas de múltiples etapas donde la mezcla sintética atraviesa diferentes etapas posteriores de oligomerización, hidrotratamiento y destilación.

Existen dos variantes principales para los procesos Fischer-Tropsch: el proceso Fischer-Tropsch de baja temperatura (220-240 °C) y el de alta temperatura (300-350 °C) (LTFT y HTFT, respectivamente). En los reactores Fischer-Tropsch, se emplean habitualmente catalizadores basados en cobalto (LTFT) o hierro (LTFT/HTFT). Además, existen diferentes diseños de reactores, dependiendo de la variante del proceso en cuestión. Para los procesos LTFT se usan diseños de lecho fijo multitubular (con refrigeración en la carcasa) o diseños de tipo suspensión. Por otro lado, los reactores de HTFT suelen ser de tipo lecho fluidizado, con refrigeración dentro del propio lecho o mediante un lecho fluidizado circulante con refrigeración en un circuito externo [5]. La distribución de productos obtenida es función de las condiciones de reacción, el catalizador seleccionado y el tiempo de residencia en el reactor.

Si se utiliza un catalizador basado en hierro, el sistema de producción de combustibles sintéticos mediante la vía de Fischer Tropsch involucra diferentes reacciones en serie:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad (1)$$

$$CO + u_1\ H_2 \rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} \nu_i\ C_iH_{2i+2} + H_2O \quad (2)$$

$$CO + u_2\ H_2 \rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} \nu_i\ C_iH_{2i} + H_2O \quad (3)$$

Las reacciones de Fischer-Tropsch (reacciones 2 y 3) presentan una exotermia importante y el diseño del reactor seleccionado debe ser eficaz para evacuar el calor generado por cuestiones de selectividad. Los reactores de placas paralelas (micro/milireactores) son excelentes candidatos para llevar a cabo la reacción de síntesis de FT ya que presentan una elevada capacidad de transferencia de calor. En estos sistemas se dispone en canales alternos el catalizador y un medio refrigerante, generalmente agua en ebullición a presiones medias/altas, dependiendo del nivel térmico deseado. La compañía Velocys ha estado desarrollando este concepto desde hace un par de décadas. Se ha trabajado en diversos aspectos del escalado de estos sistemas, enfocando principalmente en el diseño de sistemas de reacción modulares [6]. Por otro lado, la empresa alemana INERATEC ofrece asimismo soluciones modulares para producción de hidrocarburos sintéticos por FT y a partir de H_2+CO_2 [7], donde el reactor de síntesis también adopta el concepto de reactor de placas paralelas. En

ambos casos el reactor de FT se alimenta con gas de síntesis, o bien porque se parte de gasificación de biomasa o porque se dispone de un reactor de RWGS antes del reactor de FT.

En este trabajo se estudia el desempeño de un reactor de placas paralelas para la síntesis directa de FT, es decir, alimentando directamente H_2+CO_2 al reactor. Se emplea un catalizador estructurado de Fe-K/γ-Al_2O_3, el cual permite integrar las reacciones de RWGS+FT en el propio catalizador.

Metodología

Con el reactor de placas paralelas propuesto se busca favorecer el acoplamiento térmico del sistema de reacciones de Fischer-Tropsch (Ecs. 1-3) con una corriente de agua en condiciones de ebullición de manera tal que el calor liberado por la reacción sea absorbido por el medio refrigerante. Se considera que las reacciones de Fischer-Tropsch proceden sobre un catalizador de Fe-K/γ-Al_2O_3 [8], depositado sobre estructuras metálicas corrugadas. La Figura 1 presenta un esquema del concepto del reactor donde se muestra dos secciones contiguas. Estas secciones están divididas por paredes metálicas de acero inoxidable. Las secciones verdes en la Fig. 1 representan las zonas de reacción, mientras que las secciones azules representan las corrientes de agua refrigerante. El diseño se basa en trabajos previos [9].

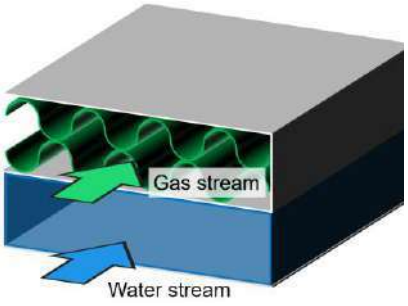


Figura 1. Esquema conceptual del reactor de placas paralelas.

Para el modelado matemático del reactor se utilizó un modelo heterogéneo unidimensional en estado estacionario. Dado que la sección de FT está compuesta de estructuras catalíticas corrugadas con canales abiertos, se puede suponer que la caída de presión es lo suficientemente baja como para considerar una operación isobárica. Se asumió que el reactor posee aislamiento externo perfecto (i.e., se desestima la pérdida de calor al medioambiente). Además, se asumió un flujo perfectamente distribuido en todos los canales. Se consideró la conducción térmica axial a través de las paredes metálicas. Por su parte, la dispersión axial de masa y energía en la fase gaseosa se consideró despreciable. Se asumieron perfiles planos de concentración y temperatura en cada posición axial del reactor, basado en la selección de secciones de altura estrecha. En los canales de refrigeración, se asumió temperatura constante basado en la circulación de agua en ebullición. De acuerdo con los supuestos anteriores, el modelo matemático del reactor de placas paralelas se compone de las siguientes ecuaciones.

Balance de masa en fase gaseosa:

$$\dot{m}\frac{\partial w_i^g}{\partial z} = a_v^{gc}\rho^g k_{g\,i}\left(w_i^c - w_i^g\right) \tag{4}$$

Balance de masa en las superficies catalíticas:

$$a_v^{gc}\rho^g k_{g\,i}\left(w_i^c - w_i^g\right) = MW_i a_v^{gc}\sum_k(\nu_{ik}r_k) \tag{5}$$

Balance de energía en fase gaseosa:

$$\dot{m}c_P^g\frac{\partial T^g}{\partial z} = a_v^{gc}h^{gc}(T^c - T^g) + a_v^{gs}h^{gs}(T^s - T^g) \tag{6}$$

Balance de energía en las placas corrugadas catalíticas:

$$0 = \varepsilon^c\lambda^c\frac{\partial^2 T^c}{\partial z^2} + a_v^{gc}h^{gc}(T^g - T^c) + a_v^{cs}h^{cs}(T^s - T^c) + a_v^{gc}\sum_k(-\Delta H_k r_k) \tag{7}$$

Balance de energía en la pared metálica:

$$0 = \varepsilon^s\lambda^s\frac{\partial^2 T^s}{\partial z^2} + a_v^{gs}h^{gs}(T^g - T^s) + a_{v,j}^{cs}h_j^{cs}\left(T_j^c - T^s\right) + a_v^{ws}h^{ws}(T^w - T^s) \tag{8}$$

Condiciones de borde:

$$\text{En } z = 0\text{: } \begin{cases} w_i^g = w_i^0 \\ T^g = T^0 \\ \dfrac{\partial T^c}{\partial z} = \dfrac{\partial T^s}{\partial z} = 0 \end{cases} \qquad \text{En } z = L\text{: } \left\{\frac{\partial T^c}{\partial z} = \frac{\partial T^s}{\partial z} = 0\right. \tag{9}$$

En estos balances, $\dot{m}$ representa el flujo másico de la corriente de reacción, w_i^g es la fracción másica de cada especie "i" en la corriente gaseosa mientras que w_i^c representa la fracción másica sobre la superficie catalítica. De la misma forma, T^g, T^c, T^s y T^w son las temperaturas de la fase gaseosa, de las placas catalíticas, de las paredes separadoras de secciones y de la corriente de agua de refrigeración, respectivamente. a_v^{gc}, a_v^{gs} refieren al área específica de intercambio (de masa o energía) entre el gas y las placas catalíticas o entre el gas y las paredes separadoras de secciones, respectivamente. Por su parte, a_v^{cs} representa el área de contacto entre las placas catalíticas y las paredes separadoras donde la transferencia de calor se da por conducción. ε^c y ε^s representan la fracción de área transversal correspondientes a las placas catalíticas y las paredes separadoras, respectivamente, que son fundamentales para determinar la conducción axial de calor a través del material metálico. Las expresiones de velocidad de reacción fueron tomadas del trabajo de Brübach y col. [8]:

$$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS}\left(p_{CO_2} p_{H_2}^{0.5} - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_{eq} p_{H_2}^{0.5}}\right)}{\left(1 + a_{RWGS}\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad (10)$$

$$r_{FT} = \frac{k_{FT}\, p_{H_2} p_{CO}}{\left(1 + a_{FT}\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + b_{FT}\, p_{CO}\right)^2} \quad (11)$$

$$k_i = k_{i,ref} \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (12)$$

$$\ln K_{eq} = 3.933 - 44076/(T - 39.64) \quad (13)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales-algebraicas parciales (Ecs. 4-13) se resolvió utilizando gPROMS 4.0 [10] y, como solución, se obtuvieron los perfiles axiales de temperatura y concentración para las fases modeladas (gas y paredes metálicas). Las ecuaciones distribuidas respecto al dominio espacial (perfiles axiales) se discretizaron aplicando un método de diferencias finitas centrales, que reduce el problema a la solución de un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales. El conjunto final de ecuaciones resultante fue resuelto con el *solver* BDNLSOL, implementado en el entorno gPROMS. Como ecuación de estado se seleccionó el modelo de Peng Robinson. Los coeficientes de transporte (h, k_g) se obtuvieron a partir de correlaciones extraídas de la literatura [11]. Tanto c_P, D, λ y μ (los cuales no se muestran en las ecuaciones, pero son necesarios para el cálculo de k_g) como la ecuación de estado fueron obtenidos mediante Multiflash, que se ejecuta desde el entorno de gPROMS.

Resultados y discusión

El diseño del reactor se definió a partir de la resolución del sistema de ecuaciones presentado anteriormente. Para tal fin, se adoptaron los parámetros geométricos y operativos presentados en la Tabla 1, los cuales han sido utilizados en contribuciones anteriores [9]. En lo que respecta a las condiciones operativas, los valores de presión y temperatura fueron adoptados del trabajo de Brübach y col. [8] quienes desarrollaron el catalizador y determinaron los parámetros cinéticos bajo estas condiciones. Se estableció un objetivo de conversión de dióxido de carbono de 40 % ya que, por encima de este nivel, los autores reportaron problemas de desactivación del catalizador. Cabe mencionar que en el trabajo original de Brübach y col. se reportan resultados de catalizadores en polvo (100-200 µm) mientras que en este caso se asume que el catalizador recubre las placas corrugadas (*washcoat*). Se asumió un espesor de 75 µm para el *washcoat* (menor que el de las partículas originales) por lo que es razonable despreciar las resistencias internas en el catalizador. El caudal y composición de entrada se tomó de datos de una planta de FT modular real [10]. Es importante mencionar, además, que la planta mencionada dispone de un reactor de *water gas shift* reversa antes de la unidad de síntesis de Fischer Tropsch mientras que la presente contribución integra ambas etapas en un único reactor. Por último, para los canales de

Tabla 1. Parámetros geométricos y condiciones operativas del reactor.

Parámetros geométricos		Condiciones operativas	
Ancho de cada canal	448 mm	T^0	300 °C
Alto de cada canal	4.6 mm	P	10 bar
Altura de cada placa corrugada	1.15 mm	$\dot{m}$	17.4 kg/(h×m²)
Espesor de cada placa corrugada	50 µm		= 3.5 kg/h
Número de placas corrugadas	4 por sección	w_{CO2}^0	0.8571
Número de secciones de reacción	46	w_{H2}^0	0.1429
Número de secciones de refrigeración	47		
Espesor de las paredes separadoras	0.18 mm		

refrigeración, se consideró una alimentación de agua ingresando como líquido saturado a la misma temperatura que la corriente de gas.

Las Figuras 2 y 3 presentan los principales resultados de la simulación del reactor. Por un lado, la Fig. 2 muestra los perfiles axiales de caudal másico de las especies involucradas en la reacción de *water gas shift* reversa. Además, se incluye un perfil (denominado "HC") que contempla la suma de todos los hidrocarburos generados por la reacción de Fischer Tropsch. Por otro lado, la Fig. 3 exhibe la distribución de productos en la corriente de salida del reactor (descontando al H_2O, H_2, CO y CO_2).

En la Fig. 2 se aprecia un fuerte consumo de CO_2 en el sector inicial donde la reacción de *water gas shift* reversa se encuentra muy desplazada hacia la producción de CO. Para z ~ 5 cm se puede observar el máximo en el caudal de CO que luego comienza a disminuir a medida que proceden las reacciones de Fischer Tropsch. Cabe destacar que, al ocurrir tanto la reacción de RWGS como las de FT en el mismo reactor, el equilibrio químico en el *water gas shift* reversa se encuentra muy desplazado hacia una generación constante de productos debido a que la etapa de Fischer Tropsch extrae CO del medio de reacción, lo que inhibe la limitación termodinámica que posee la etapa de RWGS. Esto permite alcanzar conversiones de CO_2 mucho más altas que si se tratase de dos reactores en serie en los que la reacción de RWGS debe operar a temperaturas muy superiores para igualar las condiciones que aquí se alcanzan. La producción total de hidrocarburos totaliza 0.363 kg/h a la salida del reactor.

Si bien no se presentan en este trabajo, los resultados muestran una excepcional isotermicidad del reactor, alcanzando picos de temperatura de menos de 1 °C en su punto máximo respecto de la temperatura de entrada de la corriente. Esto se debe tanto a las altas velocidades de transferencia de calor alcanzadas con este diseño como a la fuerte conducción axial a través de la estructura metálica.

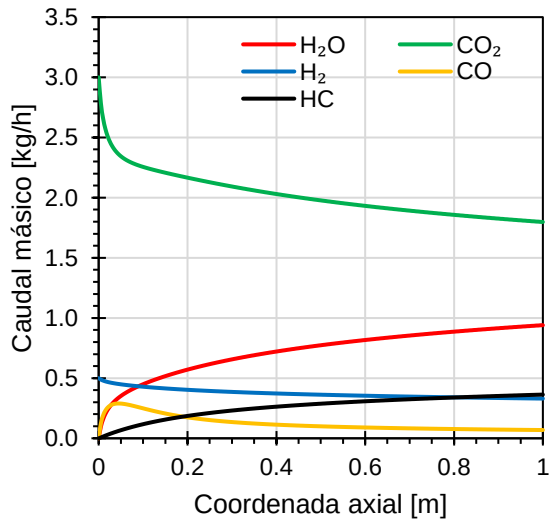


Figura 2. Distribución de especies. HC considera la suma de los hidrocarburos producidos.

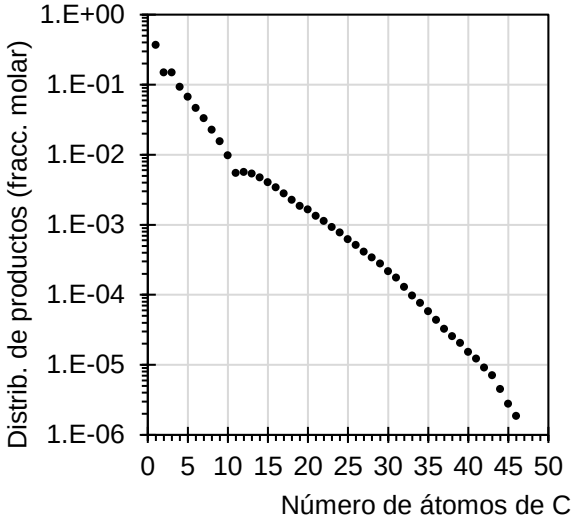


Figura 3. Distribución de productos de la síntesis de Fischer Tropsch a la salida del reactor.

De la distribución de productos de la Fig. 3 se puede resaltar una fuerte presencia de compuestos livianos, con una pendiente incluso más pronunciada en las especies debajo de C_{10}. Este comportamiento es típico de las reacciones de Fischer Tropsch de alta temperatura en la que la síntesis de compuestos pesados siempre está sujeta a etapas posteriores de refinación (oligomerización, hidrotratamiento, hidrocraqueo, reformado y recirculación de gases livianos, etc.) y posterior destilación para obtener los cortes de combustibles requeridos según la especificación que se persigue.

Conclusiones

En este trabajo se presentaron resultados del diseño y modelado de un reactor de placas paralelas para la hidrogenación de dióxido de carbono. Se obtiene una mezcla de hidrocarburos de diferente longitud de cadena mediante la integración de la reacción de *water gas shift* reversa (RWGS) y la síntesis de Fischer-Tropsch de alta temperatura (HTFT). La configuración propuesta permite un acoplamiento térmico eficiente entre la reacción fuertemente exotérmica y una corriente de agua en ebullición, logrando una notable isotermicidad a lo largo del reactor, con desviaciones de temperatura menores a 1 °C respecto de la entrada.

El diseño permitió alcanzar conversiones de CO_2 de 40 %, favorecidas por la integración de ambas reacciones en un único sistema. Esta configuración evita las limitaciones termodinámicas del RWGS que restringen la conversión de CO_2 cuando se realiza en una unidad independiente. Asimismo, el perfil de productos a la salida muestra una fuerte presencia de hidrocarburos livianos, lo cual es consistente con el comportamiento típico de la síntesis FT a alta temperatura. Estos productos pueden servir como materia prima para procesos posteriores de refinación y obtención de combustibles líquidos de mayor peso molecular.

Los resultados obtenidos destacan el potencial de los reactores de placas paralelas como una alternativa eficaz y compacta para sistemas integrados de producción de combustibles sintéticos a partir de CO_2, especialmente en aplicaciones modulares acopladas a fuentes de hidrógeno renovable. Este diseño representa un paso significativo hacia el desarrollo de tecnologías viables para la descarbonización de sectores intensivos en energía, como el transporte marítimo y aéreo de larga distancia.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de CONICET, UNS y ANPCyT.

Referencias

[1] Gao, R., Zhang, C., Jun, K. W., Kim, S. K., Park, H. G., Zhao, T., Wang, L., Wan, H., Guan, G. J. CO2 Util., 51 (2021), 101619.
[2] Gür, T. M. Prog. Energy Comb. Sci., 89 (2022) 100965.
[3] IRENA. Reaching Zero with Renewables. Eliminating CO2 emissions from industry and transport in line with the 1.5 °C climate goal. (2020).
[4] Bube, S., Bullerdiek, N., Voß, S., Kaltschmitt, M. Fuel, 366 (2024) 131269.
[5] Dieterich, V., Buttler, A., Hanel, A., Spliethoff, H., Fendt, S. Energy Env. Sci., 13 (2020) 3207.
[6] Tonkovich, A., Daymo, E., en Handbook of Thermal Science and Engineering, F. A. Kulacki (Ed.). Springer (2018) 1535.
[7] P. Pfeifer, P S. Schmidt, F. Betzner, M. Kollmann, M. Loewert, T. Boltken, P. Piermartini, Curr. Op. Chem. Eng. 36 (2022) 100776.
[8] Brübach, L., Hodonj, D., Pfeifer, P. Ind. Eng. Chem. Research, 61 (2022) 1644.
[9] Izurieta, E. M., Pedernera, M. N., López, E. Lat.Am. Appl. Res., 55(1) (2025) 37-16.
[10] gPROMS. Siemens PSE (2025).
[11] Cybulski, A. and Moulijn, J. A. (1994). Cat. Rev., 36(2):179–270.
[12] https://www.e-fuel.fi/wp-content/uploads/2024/07/E-fuel-%E2%80%93-final-report.pdf

XXIV Congreso Argentino de Catálisis
San Luis, Argentina
29 al 31 de octubre de 2025

Catalizadores basados en óxido de cerio para la valorización de furfural y 5-Hidroximetil furfural obtenidos del orujo de manzana

Cristian M. Piqueras[1]*, María A. Volpe[2]
Departamento de Ingeniería Química/Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Universidad Nacional del Sur - CONICET, Camino La Carrindanga km 7, 8000, Bahía Blanca. cpiqueras@plapiqui.edu.ar
Cyclus S.A., Avda. Santa Fe 3353, 3C, 1425 Capital Federal

Palabras Claves: orujo de manzana, HMF, óxido de cerio, oxidación selectiva, valorización

Resumen

El furfural (F) y el 5-hidroximetilfurfural (HMF), derivados de la biomasa celulósica, constituyen una plataforma importante para la generación de productos químicos de mayor valor agregado a través de procesos diversificados. En este trabajo se prepararon catalizadores de oro basados en óxido de cerio modificados superficialmente para aumentar la productividad de la oxidación de compuestos furánicos comerciales y derivados del orujo de manzana. El aumento de vacancias de oxígeno introducidas en la ceria mediante la incorporación de oro atómicamente disperso y en nanopartículas, incrementa notablemente la productividad hacia ácido furancarboxílico y 2,5-ácido difurancarboxílico provenientes de la hidrólisis de orujo de manzana con agua en condiciones subcríticas llevada a cabo en dos etapas de proceso.

Abstract

Furfural (F) and 5-hydroxymethylfurfural (HMF), derived from cellulosic biomass, represent key platform chemicals for producing higher-value products through various processes. In this study, gold-based catalysts supported on cerium oxide were surface-modified to enhance the oxidation efficiency of pure furan compounds as well as those derived from apple pomace. The introduction of oxygen vacancies in the ceria, achieved by incorporating atomically dispersed gold and small gold nanoparticles, significantly increased the yield of furancarboxylic and 2,5furandicarboxylic acid. These products were obtained from the hydrolysis of apple pomace in subcritical water conditions in a two-stage process.

Introducción

La transformación de biomasa no apta para la producción de alimentos, como el orujo de manzana procesado, en substitutos de los derivados del petróleo de alto valor se transformó en uno de los aspectos clave de la química sostenible. El furfural y el 5-hidroximetilfurfural (HMF), sintetizados a partir de carbohidratos como la xilosa, fructosa, la glucosa y la celulosa, puede convertirse en diversos productos químicos de alto valor, como productos farmacéuticos, agentes antifúngicos y polímeros [1]. El producto final de la oxidación del HMF es el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), que constituye una alternativa al ácido tereftálico para la producción de polímeros [2]. El FDCA está catalogado como uno de los doce productos químicos de mayor valor añadido por el Departamento de Energía de los Estados Unidos debido a sus importantes aplicaciones potenciales [3]. Por lo tanto, la síntesis catalítica de FDCA a partir de HMF es una reacción prometedora que se ha desarrollado con catalizadores de metales nobles (Pd, Pt, Au) soportados sobre óxido de cerio, los que mostraron gran selectividad y actividad catalítica [4]. El rendimiento catalítico del CeO_{2-x} depende significativamente de la relación Ce^{3+}/Ce^{4+} y de la concentración de vacancias de oxígeno (Vö). La presencia de Vö y de defectos de red no solo confiere al CeO_{2-x} capacidad redox, sino que también posee características ácido-base únicas. Se han realizado diversos esfuerzos para ajustar la proporción de Ce^{3+} y la concentración de Vö, como la reducción y calcinación controladas, el dopaje de la red con elementos, con carga de metal en la superficie, el control de la morfología y el tamaño, y otros métodos como el tratamiento químico superficial [5].

El rendimiento de FDCA se reportó entre el 47 % al 92 % con un catalizador mesoporoso de Au/CeO_2, y la elevada productividad se atribuyó a la alta deficiencia de oxígeno de la ceria [4]. En este trabajo exploratorio, sintetizamos catalizadores de oro soportados sobre CeO_{2-x} comercial modificando químicamente la superficie [6]. Con estos catalizadores se llevó a cabo la oxidación de furfural y de HMF comercial, y de HMF obtenido de la hidrólisis de orujo de manzana llevada a cabo con agua en condiciones subcríticas, en un proceso de dos pasos consecutivos.

Experimental

Se utilizó oxido de cerio (99.95%) y ácido tetracloruro áurico ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$) 99% de Sigma Aldrich, NaCl y ácido ascórbico L+(AA) Pro-análisis de Cicarelli, orujo de manzana (OM) deshidratado (granulometría <500 µm) provisto por la empresa Jugos S.A., NaOH de Merck, compuestos patrones de Glucosa, Xilosa, Fructosa, Ácido acético, Ácido láctico, Ácido glucónico, Ácido fórmico, Furfural (F), 5-hidroximetil furfural (HMF), Ácido levulínico, Ácido acrílico, Gliceraldehído y Piruvaldehído. La hidrólsis de biomasa y las oxidaciones de la mezcla de compuestos furánicos se llevaron a cabo en un reactor Parr agitado discontinuo, modelo 4592 de 40 ml de capacidad, con un controlador de temperatura Parr modelo 4848. La determinación de los productos de reacción se realizó mediante técnica de HPLC-IR, en un equipo Waters Alliance e2695, con un detector IR Waters 2414 y una columna Rezex-ROA Organic acid H+ (8%) 300 x 7,8 mm. El catalizador se caracterizó superficialmente mediante adsorción de N_2 en un equipo Autosorb iQ de Quantachrome. FTIR de moléculas sonda (CO, CH_3OH) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro FTIR Nicolet iS5 de Thermo Fisher Scientific con un detector TEC MCT de baja temperatura.

Los catalizadores de Au/CeO_2 se prepararon mediante un método de deposiciónprecipitación descrito previamente [7]. Se dispersa 1 g de CeO_2 en 90 ml de agua desionizada y la suspensión se calienta a 70 °C. Se añade gota a gota 10 ml de solución acuosa de 2 g/L de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, se añadió gradualmente una solución de NaOH 0,2 M a la suspensión para ajustar el pH a 9,5-10. Tras el envejecimiento y secado a temperatura ambiente durante 1 h, el precipitado obtenido se obtuvo por centrifugación y se lavó tres veces con agua desionizada para eliminar los iones cloruro. Posteriormente, se secó a 80 °C durante toda la noche. Finalmente, el catalizador así formado se calcinó a 200 °C durante 2 h en un flujo suave de aire de calidad cromatográfica.

La etapa de hidrólisis en agua subcrítica se llevó a cabo con 2,75 g de orujo de manzana deshidratado y 25 ml de agua destilada. Sin presencia de catalizador, la hidrólisis se lleva a cabo a 200ºC durante 1h en un ambiente inicial de 7 bar nitrógeno y 20 bar de presión autogenerada. La fase líquida se filtró al vacío con papel de filtro de 8 µm y se analizó por HPLC-IR, la temperatura de la columna fue 65ºC y el detector a 40ºC. La fase móvil fue H_2SO_4 5 mN, con flujo 0,6 ml/min. Las muestras de filtrado se neutralizan y se llevan a pH básico con una solución de NaOH 1M. La etapa de oxidación se colocan 25 ml del filtrado y se agrega el catalizador y la reacción se lleva a cabo durante 2,5 h a 40 y 60ºC con 5 bar de O_2 estático y una agitación de 750 rpm, en un ambiente básico mediante el agregado de 20mg de NaOH 0,5 M. Oxidación de F+HMF con los catalizadores de Au/CeO_{2-x} se llevó a cabo en condiciones similares utilizando 25 ml de una solución de 0,5 mM (50/50 molar).

Resultados y discusión

El área superficial de CeO_2 comercial fue de 131,2 m^2/g, determinada mediante el método BET. Se utilizó metanol como molécula sonda para caracterizar la cantidad relativa de Vö y las distintas configuraciones de metanol adsorbido sobre CeO_2 se muestran en la Figura 1. Metanol forma especies metoxi, y la característica extensión ν(C−O) de $-OCH_3$ donde la banda asignada a 1040 cm^{-1} corresponde a esta especie adsorbida en forma puente sobre dos Ce^{3+} debido la ausencia de un oxígeno de la red [8]. En la Figura 1 se observa que, al provocar la erosión química del soporte antes de la deposición del metal con ácido ascórbico, aumenta esta la adsorción de metanol en estos sitios producto del incremento de imperfecciones superficiales y de Vö [6]. A su vez se observa una disminución de la adsorción de metanol global al incorporar el metal, producto de la reducción que el mismo metal provoca en la superficie de la ceria. La proporción de cada una de las bandas obtenida mediante la deconvolución del espectro se muestra en la Tabla 1. El tratamiento de la superficie con AA, incrementa la proporción de Ce^{3+} en la ceria, aunque tiene poco efecto cuando el Au está presente. La Figura 2 muestra el espectro FTIR de adsorción de CO, en el cual se distinguen claramente dos regiones. La primera, entre 2000 y 2200 cm^{-1}, corresponde al modo de estiramiento del CO (vCO) adsorbido tanto sobre el oro (Au) como sobre los cationes Ce^{3+} y Ce^{4+} del soporte. La segunda región, entre 1100 y 1650 cm^{-1}, presenta las bandas asignadas a especies de carbonato quimisorbidas sobre la ceria.

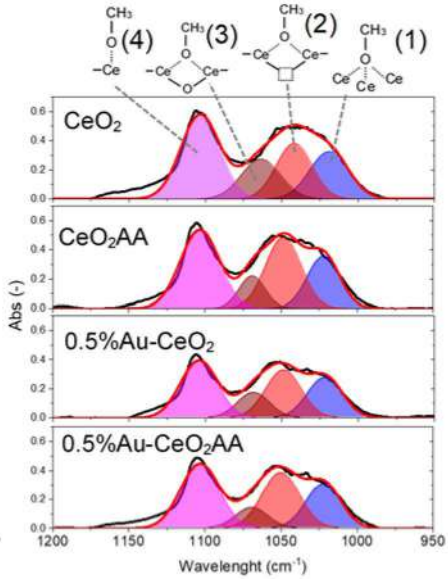


Figura 1. FTIR de adsorción de metanol.

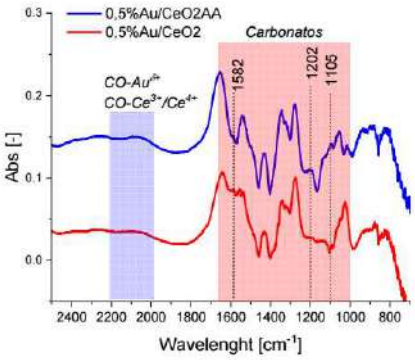


Figura 2. FTIR de adsorción de CO

Tabla 1. Resultados de la deconvolución de los espectros de MeOH adsorbido sobre los soportes y el catalizador de oro soportado sobre ceria.

Banda	(1)		(2)		(3)		(4)	
	Area	%	Area	%	Area	%	Area	%
CeO_{2-x}	10,31	21,16	11,16	22,92	8,74	17,94	18,50	37,98
CeO_{2-x}AA	7,07	19,63	10,53	29,25	5,03	13,97	13,38	37,15
0,5%Au/CeO_{2-x}	8,78	22,65	11,90	30,65	3,80	9,80	14,31	36,89
0,5%Au/CeO_{2-x}AA	7,99	23,26	9,62	28,05	4,65	13,56	12,06	35,14

La quimisorción lineal del CO en Au(0) se atribuye a una banda en 2110 cm^{-1} mientras que el CO interactuando con el oro oxidado muestra bandas en el rango de 2150 a 2200 cm^{-1} [9].

De la misma forma, la interacción del CO con los cationes Ce del soporte, se encuentran dentro de este rango de longitudes de onda. La banda ancha y sin señales definidas, indica la presencia de nanopartículas pequeñas de oro metálico con gran interacción con el soporte y de Au atómicamente disperso. En la Figura 2, el catalizador tratado con AA, muestra mayor definición en el rango de longitudes de onda del CO lineal y no se presentan bandas de carbonatos que aparecen para la muestra sin tratar, lo que indica una mayor presencia de sitios activos del soporte logrados por el tallado químico.

La Figura 3 (a) muestra la distribución de productos de la hidrólisis de OM con agua subcrítica a 200ºC sin y con el agregado de NaCl al 3%p/p. La biomasa se solubiliza rompiendo las cadenas de xilosa, celulosa y amilopectina hasta llegar a sus respectivos azúcares reductores (xilosa, glucosa, principalmente), y estos sufren isomerización a xilulosa y fructosa. La glucosa puede degradarse principalmente mediante una reacción retroaldólica a glicolaldehído o mediante isomerización a fructosa. Posteriormente, la fructosa puede deshidratarse a HMF [10]. Asimismo, la fructosa puede seguir una reacción de condensación retroaldólica para producir gliceraldehído, que posteriormente se isomeriza a piruvaldehído. Estas tres moléculas, tienen una composición química similar a la del piruvaldehído y podrían considerarse precursoras del ácido láctico [10]. El agregado de NaCl, favorece la ruptura de la unión glicosídica a su vez rompe con las uniones puente H entre las cadenas y la estructura de la lignina, aumentado la producción de azúcares [11]. El Cl^- podría interactuar fuertemente con los grupos -OH presentes en la glucosa, lo que resulta en una mayor ruptura de los enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares. Además, promueve la ionización del medio que induce a un incremento de la producción de F y HMF ya que actúa de la misma manera en la cadena de xilosa.

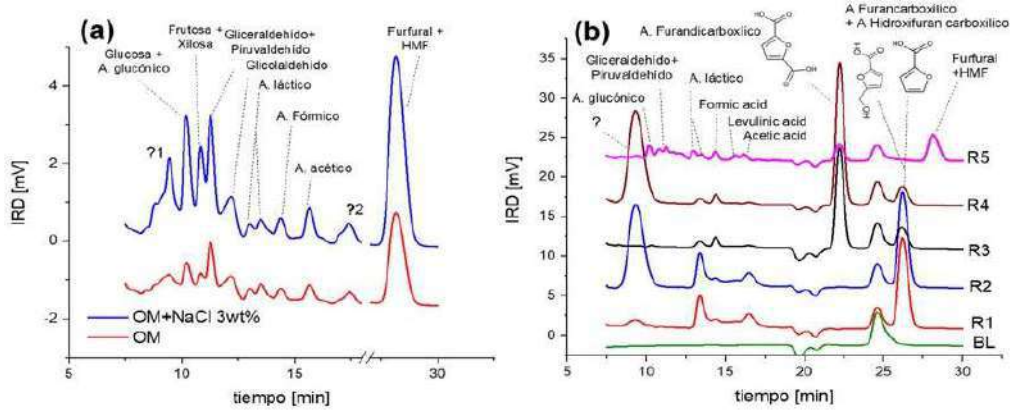


Figura 3. Resultados de distribución de productos de la primera etapa de hidrólisis de orujo de manzana y de la segunda etapa de oxidación como también de los resultados de una etapa simple de oxidación de F+HMF

Tabla 2. Resultados de composición de la hidrólisis de OM en agua subcrítica.

Compuesto	H_2O		H_2O+NaCl	
	Conc/ppm	Sel%	Conc/ppm	Sel%
?1	105,1	3,9	366,8	6,5
Glucosa	26,0	1,0	331,9	5,9
Fructosa	92,5	3,4	209,4	3,7
Gliceraldo	167,9	6,2	342,6	6,1
Glicolaldo	61,5	2,3	130,3	2,3
Lactico	126,0	4,7	145,5	2,6
Formico	124,8	4,6	138,6	2,5
Acetico	66,9	2,5	200,3	3,6
?2	195,8	7,3	177,3	3,1
HMF	1720,5	64,0	3592,3	63,7

La Tabla 2 muestra los resultados de la composición de la fase líquida de la hidrólisis de OM en agua subcrítica. Los iones presentes en el agua a 200ºC y en el OM (Fe, Cu, Ca, Zn, Mn, Mg) catalizan la isomerización de glucosa a fructosa y la reacción de deshidratación de fructosa a HMF logrando una alta selectividad sin la presencia de catalizador agregado. El compuesto ?1 se computo con el factor de respuesta promedio de los azúcares mientras que el compuesto ?2 con el factor de respuesta de los ácidos. Los compuestos furánicos catalogados como F+HMF sería la suma de furfural y 5-hidroximetil furfural ambos con similar factor de respuesta. Se hidrolizan el 93% de los carbohidratos presentes en el OM y de esa cantidad un porcentaje menor al 15% permanece como azúcares. Inevitablemente tienen lugar las reacciones retro-condensación que producen los aldehídos de cadena corta mientras que en ambos casos la selectividad hacia el HMF alcanza el 64%, no observándose mejora con la incorporación del NaCl en la formación de F y HMF. En la Figura 3 (b) se observa los resultados del análisis de los productos de la oxidación de F+HMF hacia su correspondiente ácido y diácido, como también la oxidación de la fase líquida resultante de la etapa de hidrólisis de OM. R1 a R4 son reacciones de oxidación de F+HMF con 0,5%Au/CeO_{2-x} y 0,5%Au/CeO_{2-x}AA a 40 y 60ºC, respectivamente, mientras que R5 es la oxidación de la fase líquida de la hidrólisis de OM. R1 y R3 se llevaron a cabo con 0.5%Au/CeO_{2-x}. Se observa que la oxidación de HMF produce principalmente ácido 2-furancarboxílico (2-FCA) y avanza en una segunda oxidación a 2,5-furandicarboxílico (FDCA). Se observa además que se produce ácido láctico, acético y fórmico producto de la actividad del soporte, que en un ambiente básico provoca la ruptura del anillo furánico y posterior oxidación. Mientras que en R2 y R4, el tratamiento de la superficie con AA, se observa una distribución similar de compuestos oxidados, con la diferencia de la aparición de un compuesto sin identificar a tiempos de retención alrededor de 9,5 min. No se puede realizar una evaluación de la selectividad sin identificar este compuesto y poder determinar su cuantificación, debido a la cantidad presente. A pesar de ello se calculó la concentración de productos en las reacciones R1, R3 y R5. En las dos primeras, la selectividad de la oxidación a 2-FCA y 2,5-DCFA es elevada (82,6 y 75,1%) en acuerdo con lo reportado en la literatura para catalizadores Au/CeO_{2-x} [4][12]. Los resultados de la oxidación del hidrolizado de OM, no presenta valores tan categóricos como la de los compuestos furánicos puros, presentando una menor conversión (76%) y una baja selectividad (36.8%) comparada con las anteriores. Una causa de estos resultados puede resultar que se le agregó la misma cantidad de NaOH que en la oxidación de HMF y la presencia de ácidos orgánicos que resultan de la primera etapa de hidrólisis disminuiría la concentración de OH^-, los cuales son fundamentales en el mecanismo de oxidación. Además, este caso parte de una solución con otros aldehídos y cetonas de cadena corta que entorpecerían el camino del producto deseado y de ácidos orgánicos que no participarían de la reacción.

Tabla 3. Resultados de composición de la oxidación de HMF+F y de líquido de hidrólisis de OM en agua subcrítica.

Compuesto	R1		R3		R5	
	Conc/ppm	Sel%	Conc/ppm	Sel%	Conc/ppm	Sel%
Otros	0	0	0	0	766,7	29,1
Lactico	839,5	9,4	173,6	2,0	119,8	6,1
Formico	267,9	3,0	299,3	3,4	313,6	15,9
Acetico	453,4	5,1	38,0	0,4	240,0	12,2
2-FCA	7397,9	82,6	1698,1	19,1	724,6	36,8
2,5-FDCA	0	0	6660,3	75,1	0	0

El camino de reacción propuesto en la literatura comprende la formación de un intermediario a través de la oxidación del grupo aldehído del HMF a ácido hidroximetilfuránico (HMFCA) mediante la formación del intermedio alcoxilo [12]. La presencia de sitios ácidos de Lewis interfaciales como consecuencia de las Vö, activarían la molécula de HMF mediante la adsorción del átomo de O en el grupo aldehído. Posteriormente, el grupo aldehído se convierte rápidamente en un intermediario alcoxilo mediante la adición nucleófila de la base OH^- al grupo carbonilo. El O_2 molecular, se activaría por las especies catiónicas de Au vecinas a la interfase

y promovería la formación del carboxilo en el HMFCA mediante la liberación del OH^-. Furfural seguiría exactamente los mismos pasos que HMF. El segundo paso es la oxidación del HMFCA a ácido 5-formilfuran-2-carboxílico (FFCA), mediante la oxidación del hidroxilo del aldehído que seguiría un camino similar al primero. La cadena lateral del alcohol puede desprotonarse mediante una base para formar un intermediario alcoxilo. El OH^- en solución atrapa el hidrógeno tipo puente en el hidroxilo, y el enlace C-H se activa por especies catiónicas de Au y es atacado por el OH^- y el O activado, formando el intermediario aldehído, y lo oxida a FFCA [12]. El paso final es la oxidación de FFCA a FDCA, que se desarrolla de forma análoga al primer paso, ya que ambos oxidan el grupo aldehído al grupo carboxilo. Durante este proceso, la oxidación del primer grupo hidroxilo a aldehído es el paso que determina la velocidad. Por lo tanto, 0.5%Au/CeO_{2-x}, y 0.5%Au/CeO_{2-x}AA al tener una mayor proporción de oro catiónico, debido al pequeño tamaño de las partículas, al gran desarrollo superficial y a la erosión química del soporte, tienen un rendimiento catalítico superior al soporte solo (no mostrado). La densidad de carga electrónica del Au y la presencia de Vö son claves en esta primera etapa y por ende en el proceso de oxidación de F y HMF.

Conclusiones

Se desarrollaron catalizadores basados en Au soportado sobre CeO_2 comercial, cuya superficie fue modificada con ácido ascórbico para incrementar la proporción de Ce^{3+} y la densidad de vacancias de oxígeno. La caracterización superficial de los catalizadores reveló que el tratamiento químico del soporte permite una mayor generación de defectos estructurales y sitios activos, lo que se traduce en una mayor interacción metal-soporte y en la formación de especies de oro catiónico altamente dispersas, claves en el mecanismo de oxidación de compuestos furánicos. Los resultados obtenidos en la hidrólisis en agua subcrítica del orujo de manzana muestran una alta conversión de los carbohidratos (93%) con una selectividad destacada hacia compuestos furánicos (F+HMF) (64%), sin mejoras significativas al incorporar NaCl. La oxidación catalítica de soluciones de F+HMF sintéticas permitió alcanzar altas productividades hacia FDCA (hasta 75,1%) con los catalizadores Au/CeO_{2-x} solos y modificados. Sin embargo, la oxidación posterior de la fase líquida resultante de la hidrólisis del orujo mostró menor conversión y selectividad, probablemente debido a la presencia de ácidos, cetonas y aldehídos que interfieren en la reacción deseada, así como a una menor disponibilidad de OH^- en el medio básico requerido para el mecanismo catalítico.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNS por el financiamiento mediante el subsidio 24M-171.

Referencias

[1] G, W, Huber, S, Iborra and A, Corma, Chem, Rev, 106 (2006) 4044-4098,
[2] G, Z, Papageorgiou, D, G, Papageorgiou, Z, Terzopoulou, D, N, Bikiaris, Eur, Polym, J,, 83 (2016) 202-229,
[3] T, Werpy and G, Petersen, Top Value Add Chemicals from Biomass, Volume I, U.S. Department of Energy, (2004) Vol 1: 26-29,
[4] A. Lolli, R. Amadori, C. Lucarelli, M. Cutrufello, E. Rombi, F.Cavani, S. Albonetti, Microporous Mesoporous Mater, 226 (2016), 466−475,
[5] L. Lei, Y. Wang, Z. Zhang, J. An, F. Wang, ACS Catal, 10 (2020) 8788−8814,
[6] W, Gao, Z, Zhang, J, Li, Y, Ma, Y, Qu, Nanoscale 7 (2015) 11686 -11691,
[7] Q, Xu, W, Lei, X, Li, X, Qi, J, Yu, G, Liu, J, Wang, P, Zhang, Environ Sci Technol, 48 (2014) 9702-9708,
[8] Z, Wu, M, Li, D, Mullins, S, Overbury, ACS Catal, 2 (2012) 2224-2234,
[9] M, Daturi, C, Binet, J,-C, Lavalley, G, Blanchard, Surf, Interface Anal, 30 (2000) 273-277.
[10] T. Aida, Y. Sato, M. Watanabe, K. Tajima, T. Nonaka, H. Hattori, K. Arai, J. Supercrit. Fluids, 40 (2007) 381-388.
[11] Z. Jiang, J.Yi, J. Li, T. He, C. Hu, ChemSusChem. 8 (2015)1901-1907.
[12] Q. Li, H. Wang, Z. Tian, Y. Weng, C. Wang, J. Ma, C. Zhu, W. Li, Q. Liu, L. Ma, Catal. Sci. Technol. 9 (2019) 1570-1580.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Diseño y modelado de un reactor de membrana con gas de arrastre para la producción de hidrógeno puro a partir de amoníaco

Corchete, Maricel[1,2*], Izurieta, Eduardo M.[1,2], Adrover, María E.[1,2]

[1] *Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avenida Alem 1253, CP8000, Bahía Blanca, Argentina*

[2] *Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur – CONICET), Camino La Carrindanga km 7, CP8000, Bahía Blanca, Argentina*

**mcorchete@plapiqui.edu.ar*

Palabras Claves: Reactor de membrana, craqueo de amoníaco, hidrógeno, membrana de Pd

Resumen

La creciente importancia del hidrógeno como materia prima clave en procesos energéticos ha impulsado la búsqueda de estrategias para intensificar su producción. Este trabajo analiza la intensificación de la reacción reversible de amoníaco a hidrógeno mediante el uso de un reactor tubular de membranas, utilizando vapor de agua como gas de arrastre, con el objetivo de superar las restricciones impuestas por el equilibrio químico. El sistema opera en condiciones no isotérmicas, permitiendo la remoción continua del producto a través de una membrana ideal que desplaza el equilibrio y mejora la conversión. Se comparan cuatro configuraciones: reactores convencionales y con membrana, en cocorriente y contracorriente. Los resultados muestran que el reactor de membrana en cocorriente alcanza la mayor conversión de todas las configuraciones, superando en un 15 % al reactor convencional equivalente, gracias a una remoción eficiente del producto desde las primeras zonas del reactor. Además, se analiza la influencia del gas de arrastre y la dirección de flujo sobre los perfiles axiales de conversión y temperatura. La configuración en cocorriente permite alcanzar una recuperación del producto permeado del 97,1 % con un mayor control térmico.

Abstract

The growing importance of hydrogen as a key feedstock in energy processes has driven the search for strategies to intensify its production. This work analyzes the intensification of the reversible ammonia-to-hydrogen reaction through the use of a tubular membrane reactor, employing steam as sweep gas, with the aim of overcoming the limitations imposed by chemical equilibrium. The system operates under non-isothermal conditions, allowing continuous product removal through an ideal membrane that shifts the equilibrium and enhances the conversion. Four configurations are compared: conventional and membrane reactors, in co-current and counter-current arrangement. The results show that the co-current membrane reactor achieves the highest conversion among all configurations, exceeding the equivalent conventional reactor by 15%, due to efficient product removal from the early reactor zones. Additionally, the influence of the sweep gas and flow direction on axial conversion and temperature profiles is analyzed. The co-current membrane reactor configuration achieves a 97.1% recovery of the permeated product with improved thermal control.

Introducción

En la actualidad, el mundo atraviesa una transición en su matriz energética, motivada por la urgencia de incorporar fuentes de energía renovable. En este sentido, el hidrógeno se presenta como un sustituto adecuado de los hidrocarburos. Para lograr una transición efectiva, es necesario avanzar en desarrollos que reestructuren los sistemas energéticos actuales. Asimismo, se debate acerca de cuáles serían las mejores alternativas para el almacenamiento de H_2. Una estrategia es por medio de otro vector hidrogenado como el amoníaco (NH_3). El amoníaco puede estar almacenado a temperatura ambiente en el sitio de expendio a presiones relativamente bajas, para convertirse en H_2 al momento de ser dispensado o almacenado en contenedores *buffer* en horas de bajo consumo. La reacción de descomposición de NH_3 en hidrógeno y nitrógeno es endotérmica y se encuentra limitada por el equilibrio químico y, por lo tanto, el H_2 producido debe ser purificado antes de su expendio. Para tal fin, el uso de reactores de membrana en esta reacción no solo posibilita la mejora del rendimiento a los productos, sino que evita emisiones de NH_3 a la atmósfera (actualmente regulada, por ejemplo, en menos de 1800 µg/m³ en 8 horas en provincia de Buenos Aires), lo que es tecnológicamente mucho más complejo de lograr en reactores convencionales sin remoción de H_2 a través de la membrana.

En la actualidad, las membranas más selectivas para la separación de hidrógeno son las basadas en aleaciones de Pd. El espesor de la membrana es clave tanto en su estabilidad como en su actividad y selectividad. Por otra parte, las membranas compuestas se presentan como una buena alternativa para reducir costos y aumentar la permeación [1]. En ellas, un sustrato de alta porosidad (alúmina, sílice, carbón, zeolita) con baja resistencia al flujo se recubre de una delgada capa metálica (Pd o sus aleaciones) que proporciona la selectividad. Una revisión de Cechetto y col. [2] presenta resultados experimentales de reactores de membrana para la descomposición del amoníaco y describe las diferentes configuraciones y condiciones de operación del reactor, las propiedades de la membrana, los catalizadores y los pasos de purificación necesarios para obtener hidrógeno puro para aplicaciones en pilas de combustible.

El modelado de reactores facilita el diseño al predecir el comportamiento del sistema y reducir experimentos. Sin embargo, en la literatura, se encuentran pocos estudios de modelado de reactores de membrana en los que se lleva a cabo la descomposición de NH_3. Itoh y col. [3] desarrollaron un modelo unidimensional isotérmico y ajustaron expresiones cinéticas tipo Langmuir-Hinshelwood, utilizando un catalizador de Ru/SiO_2. Los autores emplearon una membrana de 200 µm de espesor para realizar los experimentos y demostraron mediante simulación que podrían lograr mejoras adicionales utilizando una membrana más delgada. Di Carlo y col. [4] simularon esta reacción en un reactor de membrana de Pd empleando un catalizador de Ni/Al_2O_3 implementando modelos 2D y 3D que consideraban una cinética tipo Temkin-Pyzhev. Lundin y col. [5] utilizaron un modelo 2D mediante técnicas de CFD para modelar un reactor de membrana de Pd en el que se lleva a cabo la descomposición de NH_3 empleando un catalizador de Ru/Al_2O_3. Con foco en la integración energética, Richard y col. [6] realizaron una comparación entre un reactor de membrana y un reactor tubular convencional para la co-combustión de amoníaco con hidrógeno en un ciclo combinado de gas considerando un catalizador de Ru. Estos autores concluyeron que se mejora un 25 % la eficiencia térmica del sistema gracias al reactor de membrana. Por su parte, Izurieta y col. [7] modelaron la intensificación de un reactor con permeación de H_2 acoplado a un sistema de calefacción. Los autores detallan la importancia de la selección correcta del espesor de membrana a la hora de acoplar los efectos de conversión-permeación-calefacción dentro de un mismo reactor.

En este trabajo, se presenta el modelo de un reactor de membrana unidimensional no isotérmico en el que se lleva a cabo la reacción de descomposición de amoníaco con remoción selectiva de H_2, con énfasis en el uso de vapor de agua como gas de arrastre con la doble función de mejorar la fuerza impulsora y calefaccionar la reacción endotérmica. Con el objetivo de evaluar el desempeño del reactor, se comparan dos configuraciones de flujo diferentes (co- y contracorriente), con fin de evaluar su influencia tanto en la eficiencia de extracción de hidrógeno como en el intercambio de calor con la corriente de gas de arrastre.

Modelo matemático

La Figura 1 presenta el reactor de membrana con gas de arrastre para la producción de hidrógeno a partir de amoníaco estudiado en este trabajo. Para este diseño se seleccionó el formato de carcasa y tubos. El espacio de la carcasa (d_i=33,33 cm, L=1 m) contiene un relleno catalítico para llevar a cabo el *cracking* de amoníaco (Ec. 1).

$$NH_3 \leftrightarrow 1{,}5\ H_2 + 0{,}5\ N_2 \qquad \Delta H° = 45{,}9\ kJ/mol \qquad \text{(Ec. 1)}$$

La reacción se realiza comúnmente en presencia de catalizadores basados en rutenio (Ru), los cuales han demostrado ser los más activos entre los catalizadores metálicos para esta reacción [2]. En este caso se seleccionó un catalizador de Ru-K/CaO, que se presenta en forma de pellets esféricos con un diámetro de 1 mm [8]. En el interior del casco se encuentran 200 tubos (d_i=8 mm, d_e=13,4 mm) sobre los que se deposita una membrana basada en Pd-Ag, con un espesor (δ_M) de 25 µm [7] y selectividad infinita a la permeación de hidrógeno.

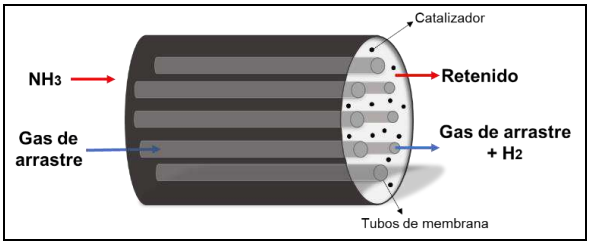


Figura 1. Representación esquemática del reactor de membranas para la descomposición de amoníaco.

A su vez, por los tubos circula el gas de arrastre compuesto por vapor de agua a presión atmosférica, siendo este utilizado como fuente de calor para el *cracking* endotérmico. La fuerza impulsora para la permeación de H_2 a través de la membrana está determinada por la ley de Sievert (Ec. 8). Por otro lado, el equilibrio químico de la reacción está favorecido a menores presiones para una misma temperatura, dado que la descomposición del amoníaco ocurre con expansión molar. Por esta razón, se decidió fijar la presión de reacción en un valor de 8 bar. La temperatura inicial de la reacción se estableció en 500 °C, mientras que la del gas de arrastre se fijó en 577 °C. El caudal de amoníaco se estableció en 0,9 mol/s con el objetivo de generar 230 kg H_2/día, bajo el supuesto de conversión y recuperación completas. Sin embargo, en la práctica la recuperación no será del 100 %, por lo que la producción real de H_2 podría ser inferior. Para realizar el modelado matemático del reactor de membrana se consideró que este es unidimensional y en estado estacionario. Se asume reacción isobárica, sin perdidas de calor al medioambiente, distribución uniforme del flujo en los tubos y reacciones homogéneas despreciables. Se plantearon los balances de masa y energía correspondientes con estas suposiciones. A continuación, se observan las ecuaciones utilizadas para modelar el reactor:

Corriente de c*racking* de amoníaco:

$$\frac{dF_{NH_3,1}}{dz} = A_{T1} \cdot (-r_1 \cdot \rho_B) \qquad F_{NH_3,1}(0) = {F_{NH_3}}^0 \qquad \text{(Ec. 2)}$$

$$\frac{dF_{H_2,1}}{dz} = A_{T1} \cdot (1.5 \cdot r_1 \cdot \rho_B) - \sigma_{t2} \cdot J_{H_2} \qquad F_{H_2,1}(0) = {F_{H_2}}^0 \qquad \text{(Ec. 3)}$$

$$\sum\left(F_{i,1} \cdot C_{P\,i,1}\right) \cdot \frac{dT_1}{dz} = A_{T,1} \cdot r_1 \cdot (-\Delta H_1) - \sigma_{t2} \cdot U_{12} \cdot (T_1 - T_2) \qquad T_1(0) = {T_1}^0 \qquad \text{(Ec. 4)}$$

Corriente de permeado de hidrógeno:

$$\frac{dF_{H_2,2}}{dz} = \sigma_{t2} \cdot J_{H_2} \qquad F_{H_2,2}(0) = {F_{H_2}}^0 \qquad \text{(Ec. 5)}$$

$$F_{H_2,2} \cdot C_{P\,H_2,2} \cdot \frac{dT_2}{dz} = \sigma_{t2} \cdot \left(J_{H_2} \cdot C_{P\,H_2,2} + U_{12}\right) \cdot (T_1 - T_2) \qquad T_2(0) = {T_2}^0 \qquad \text{(Ec. 6)}$$

Velocidad de reacción [8]:

$$r_1 = k_1 \cdot p_{NH_3}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{-1.9} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \left(\frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}{p_{NH_3}}\right)\right) \qquad \text{(Ec. 7)}$$

Flujo de permeado de hidrógeno:

$$J_{H_2} = \frac{Q_0}{\delta_M} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_M}{R \cdot T_1}\right) \cdot \left(p_{H_2,1}^{0.5} - p_{H_2,2}^{0.5}\right) \qquad \text{(Ec. 8)}$$

Constante de equilibrio:

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{11619}{T_1} + 25.954\right) \qquad \text{(Ec. 9)}$$

En el conjunto de ecuaciones anteriores, F representa el flujo molar de cada especie en cada una de las corrientes, siendo estas: 1 (*cracking*) y 2 (permeado). Por otro lado, T es la temperatura de cada corriente, z es la coordenada axial del reactor y A_T es el área transversal al flujo. También, σ_t es el perímetro total de los tubos (el número de tubos por el diámetro de cada tubo). U_{12} es el coeficiente global de transferencia de calor entre secciones calculado a partir de correlaciones [9]. Los parámetros de permeación (Q_0 y Ea_M) fueron extraídos de literatura [10] y la capacidad calorífica de cada compuesto, $C_{P,i}$, fue obtenida de la literatura [9]. La constante de equilibrio del *cracking* se obtuvo mediante una regresión de la conversión de equilibrio a distintas temperaturas. Los balances molares de las demás especies se resolvieron de acuerdo con la estequiometría de la reacción (Ec.1). La simulación se llevó a cabo en gPROMS 4.0, discretizando las ecuaciones diferenciales mediante el método de diferencias finitas hacia atrás con 200 puntos.

Resultados y discusión

En la Figura 2 se presentan los perfiles de conversión para las dos configuraciones analizadas, comparándolos con el comportamiento de un reactor multitubular convencional (J_{H_2}=0), en el cual el gas de arrastre que circula por los tubos se utiliza únicamente como medio calefactor. Esta comparación se realizó con el fin de evaluar el efecto de la permeación sobre la conversión. En la Figura 3 se presentan los perfiles de conversión para el reactor de membrana en configuración cocorriente (RM_{co}) y el reactor de membrana en contracorriente (RM_{contra}). Con el fin de lograr conversión prácticamente completa de amoníaco (99 %) se decidió realizar un barrido del caudal gas de arrastre (GA) hasta alcanzar ese valor de conversión. En la Figura 4 se incluyen los perfiles axiales de la temperatura para cada corriente del reactor en las dos configuraciones.

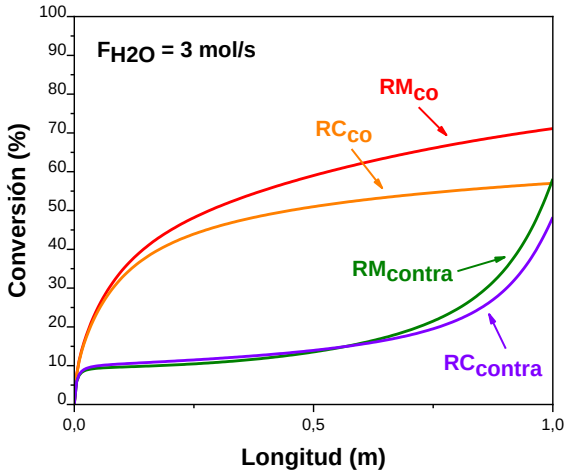


Figura 2. Perfiles axiales de conversión de reactor convencional (RC) y reactor de membrana (RM) a co- y contracocorriente.

Observando la Figura 2, el RM_{co} alcanza la mayor conversión de todas las configuraciones, mientras que el reactor convencional con esta misma configuración (RC_{co}) alcanza un 15 % menos de conversión, aproximadamente, poniendo en evidencia la limitación impuesta por el equilibrio químico al no tener un mecanismo de separación de H_2. El RM_{contra} alcanza aproximadamente la misma conversión que el RC_{co}, con niveles bajos en la entrada del reactor, para luego aumentar hacia la segunda mitad del equipo. Esto podría atribuirse a una mayor diferencia de concentración de hidrógeno entre secciones hacia el final del reactor, lo que favorece su remoción, así como al incremento de temperatura generado por el flujo del gas de arrastre en contracorriente (Fig. 4). Por otro lado, el reactor convencional en

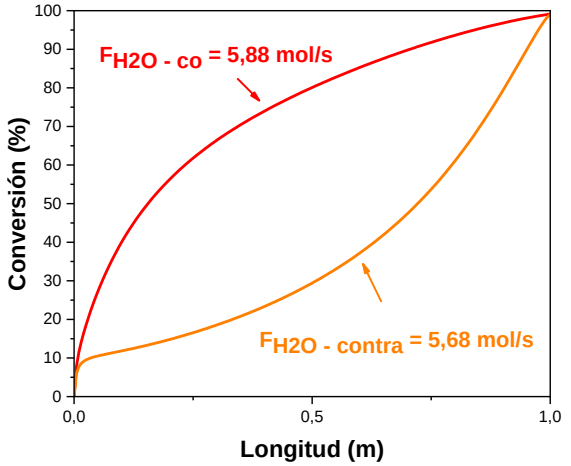


Figura 3. Perfiles axiales de conversión del reactor de membrana a co- y contracorriente con su caudal de gas de arrastre.

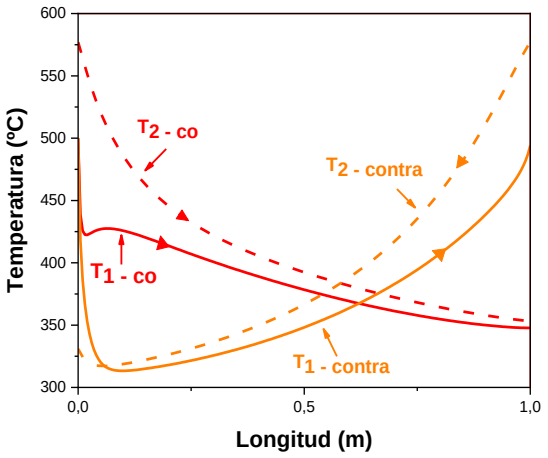


Figura 4. Perfiles axiales de temperatura del reactor de membrana a co- y contracorriente ($F_{H2O\text{-}CO}$=5,88 mol/s; $F_{H2O\text{-}CONTRA}$=5,68 mol/s).

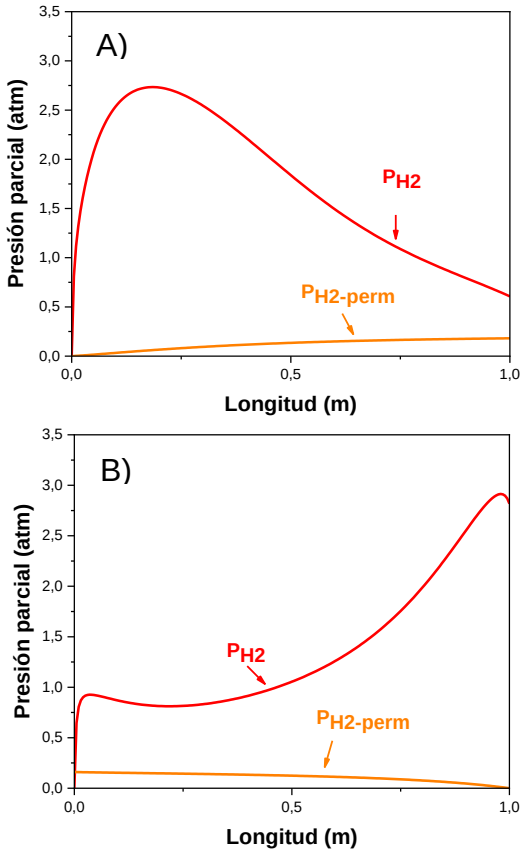


Figura 5. Perfiles axiales de presión parcial de H_2 en el retenido (línea roja) y el permeado (línea naranja), en la configuración co (A) y contra (B) corriente.

contracorriente (RC_{contra}) alcanza un 10 % menos de conversión final que el RM_{contra}, siendo esta la configuración menos eficiente de todas. Con respecto a los gráficos de conversión (Fig. 3), si bien ambas configuraciones alcanzan la misma conversión final, se observan diferencias significativas en los perfiles de conversión a lo largo del reactor. Esto indica que la forma en la que evoluciona la conversión varía según la configuración de flujo. En el RM_{co}, la conversión presenta una pendiente más pronunciada, lo que sugiere una remoción eficiente del producto en la primera zona del reactor. En el RM_{contra}, el aumento es más gradual, aunque también alcanza el 99 %. Esto se debe a que, en el flujo contracorriente, la fuerza impulsora de la concentración de hidrógeno en las últimas secciones del reactor genera condiciones más favorables para su remoción, lo que incrementa la eficiencia del proceso de permeación hacia la salida del reactor. Es posible observar que para alcanzar el mismo nivel de conversión se requiere un caudal de gas de arrastre levemente superior para la configuración cocorriente.

En la Figura 4, se observa, que la temperatura en la operación cocorriente presenta una caída rápida inicial debido a que la reacción es endotérmica y, por lo tanto, consume calor. A la entrada del reactor, la concentración de NH_3 es máxima y la velocidad de reacción es alta. Sin embargo, a medida que avanza la reacción, por un lado, el NH_3 se va consumiendo y la velocidad de reacción disminuye, reduciendo la demanda de calor. Por otro lado, el gas de arrastre comienza a calefaccionar al medio de reacción y este gradiente de temperatura favorece la transferencia de calor, lo que permite que la temperatura del lado de reacción comience a subir nuevamente. Finalmente, es posible observar que, como ambas corrientes fluyen en el mismo sentido, el gradiente de temperatura entre ellas disminuye a lo largo del reactor. En operación contracorriente, a medida que el NH_3 se consume, la mezcla reactiva se encuentra con un gas de arrastre cada vez más caliente, lo que favorece un aumento sostenido de su temperatura. Sin embargo, al inicio del reactor, se observa un cruce térmico donde la mezcla supera en temperatura al vapor. En esta zona, la mezcla reactiva, de carácter endotérmico, presenta una alta velocidad de reacción y consumo de calor lo que conduce a la fuerte caída de temperatura que se aprecia al inicio. Este efecto produce que esta corriente se enfríe por debajo del nivel térmico del gas de arrastre que pasa a ser el gas calefactor desde ese punto en adelante. Este fenómeno es factible en casos de reacciones endotérmicas calefaccionadas a contracorriente [11].

A pesar de que ambas configuraciones alcanzan la misma temperatura final, el RM_{contra} está expuesto a un incremento de temperatura de 180 °C mientras que el RM_{co} está expuesto a un incremento de temperatura de 150 °C entre su valor mínimo y máximo. Si bien el intercambio de calor es menos eficiente en el RM_{co}, ya que el gradiente de temperatura entre las corrientes disminuye a lo largo del reactor, el perfil de temperatura es más suave.

Las Figuras 5A y B muestran los perfiles de presión parcial tanto del H_2 generado como del permeado para la configuración co- y contracorriente, respectivamente. Se puede observar que, a cocorriente (Fig. 5A), la presión parcial de H_2 en el lado retenido aumenta considerablemente en la entrada del reactor, alcanzando un valor máximo, y luego comienza a disminuir. Esto se debe a que el hidrógeno se genera por reacción y, luego, la velocidad de permeación supera la velocidad de reacción. Por otro lado, la presión parcial del lado permeado aumenta a lo largo del reactor ya que la corriente se enriquece en este componente. No obstante, dicha presión se mantiene baja ya que el vapor de agua diluye la corriente aumentando la fuerza impulsora para la permeación. En la configuración cocorriente, la máxima fuerza impulsora para la permeación ocurre a la entrada del reactor. Por el contrario, en la configuración contracorriente (Fig. 5B), la máxima fuerza impulsora para la permeación se observa a la salida del reactor. Esto se debe a que al aumentar la temperatura a la salida del reactor (Fig. 4), hay más generación de hidrógeno debido a un aumento de la conversión (Fig. 3). Es importante destacar que, como resultado del intercambio de calor entre la corriente del retenido y el GA, así como de la fuerza impulsora para la permeación, la configuración en cocorriente permite alcanzar un caudal de hidrógeno permeado de 1,3 mol/s, que representa una recuperación del 97,1 %. En cambio, en la configuración en contracorriente, se obtiene un caudal de 1,08 mol/s, con una recuperación del 81,2 %.

Conclusiones

En este trabajo se estudiaron dos configuraciones de flujo para llevar a cabo la reacción de descomposición de NH_3 en un reactor de membrana empleando vapor de agua como gas de arrastre. El uso de GA tiene como objetivo aumentar la fuerza impulsora para la permeación y actuar como medio calefactor de la reacción. La configuración cocorriente permite superar la limitación del equilibrio químico mediante la remoción selectiva de H_2, mejorando la conversión del NH_3 en un 15 % respecto del reactor sin permeación. Bajo las condiciones evaluadas, la configuración cocorriente mostró un desempeño superior al alcanzar una conversión del 99 % de forma más rápida y con una mayor recuperación de H_2 (97,1 %), en comparación con el 81,2 % obtenido en contracorriente. Si bien el flujo contracorriente favorece la transferencia de calor gracias a un mayor gradiente térmico, también genera un incremento más pronunciado de temperatura en el lado de reacción ($\Delta T \approx 180$ °C frente a 150 °C en cocorriente). En contraste, el perfil de temperatura más suave del reactor a cocorriente proporciona un mayor control térmico.

Referencias

[1] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu; Pure Appl. Chem. 68(7) (1996) 1479–1489.
[2] V. Cechetto, L. Di Felice, F. Gallucci; Energy Fuels 37 (2023) 10775−10798.
[3] N. Itoh, A. Oshima, E. Suga, T. Sato; Catal. Today 236 (A) (2014) 70-76.
[4] A. Di Carlo, A. Dell'Era, Z.Del Prete; Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 11815-11824.
[5] S.T. B. Lundin, W. J. Movick, A. Ikeda, Y. Hasegawa, C. A. Wolden, J. D. Way; J Memb Sci. 693 (2024) 122345.
[6] S. Richard, A. Ramirez Santos, P. Olivier, F. Gallucci; Int. J. Hydrogen Energy 71 (2014) 571-587.
[7] E.M. Izurieta, M.N. Pedernera, E. López; Lat. Am. Appl. Res. 53(1) (2023) 25-30.
[8] S. Sayas, N. Morlanés, S. P. Katikaneni, A. Harale, B. Solami y J. Gascon; Catal. Sci. Technol. 10(15) (2020) 5027–5035.
[9] F. P. Incropera, D. P. Dewitt, T. L. Bergman, A. S. Lavine; Fundamentals of Heat and Mass Transfer, Wiley, New York (2011) Vol. 7: 518-567.
[10] M.E. Adrover, D. Borio, M. Pedernera; Int. J. Hydrogen Energy 42(8) (2017) 5139-5149.
[11] A.M. Anzola, Y.M. Bruschi, E. López, N.S. Schbib, M.N. Pedernera, D.O. Borio; Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 2698–2705.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Diseño y evaluación de un catalizador Cu-ZnO/Al_2O_3 para la valorización de CO_2 a metanol

Juan Naranjo[1,2*], Benjamín Cañete[1,2], Gabriela Tonetto[1,2], Marisa Pedernera[1,2]

1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

2 Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga km. 7, C.P.8000, Bahía Blanca, Argentina.

*jnaranjosilva@plapiqui.edu.ar

Palabras Claves: Hidrogenación, CO_2, Cu-Zn/Al_2O_3, metanol, valorización de CO2

Resumen

La conversión catalítica de CO_2 a metanol se posiciona como una alternativa viable y estratégica para mitigar la creciente problemática ambiental asociada a la acumulación de gases de efecto invernadero. En este contexto, el desarrollo y optimización de catalizadores eficientes y selectivos resultan esenciales para potenciar la viabilidad de este proceso. En este trabajo se reporta la síntesis y evaluación de un catalizador cobre - zinc soportado sobre α-Al_2O_3, caracterizado mediante técnicas fisicoquímicas como XRD, TPR y área superficial BET. El comportamiento catalítico durante la reacción se realiza en un reactor de lecho fijo y flujo continuo automatizado, con una relación molar H_2/CO_2 de 6,4:1, WHSV de 20000 $mL.g^{-1}.h^{-1}$ y presión de 30 bar. Se evaluó el efecto de la temperatura de reacción a 230, 250 y 270 °C, y su estabilidad fue analizada durante 16,5 horas bajo las mismas condiciones a las temperaturas de 230 y 250°C. Los resultados muestran conversiones y selectividades sostenidas, evidenciando un desempeño estable en operación prolongada.

Abstract

The catalytic conversion of CO_2 to methanol is considered a viable and strategic alternative to mitigate the growing environmental problems related to greenhouse gas accumulation. In this context, the development and optimization of efficient and selective catalysts are essential to improve the feasibility of this process. This work reports the synthesis and evaluation of a copper, zinc catalyst supported on α-Al_2O_3, characterized using physicochemical techniques such as XRD, TPR, and BET surface area analysis. The catalytic performance was studied during the reaction in an automated fixed-bed continuous flow reactor, with an H_2/CO_2 molar ratio of 6,4:1, a WHSV of 20000 $mL.g^{-1}.h^{-1}$, and a pressure of 30 bar. The effect of reaction temperature was evaluated at 230, 250, and 270 °C, and the stability was analyzed for 16,5 hours under the same conditions at 230 and 250 °C. The results show sustained conversions and selectivities, demonstrating stable performance during long term operation.

Introducción.

Las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono (CO_2) han alcanzado niveles críticos, posicionándose como uno de los principales desafíos del siglo XXI debido a su papel central en el cambio climático. La concentración atmosférica de CO_2 ha superado las 400 partes por millón (ppm), impulsada principalmente por la quema de combustibles fósiles y multiples actividades industriales [1]. En este contexto, la captura y conversión de CO_2 en productos químicos de valor agregado se presenta como una alternativa prometedora para mitigar el impacto ambiental y avanzar hacia un sistema energético más sustentable.

Dentro de las distintas estrategias propuestas, la hidrogenación catalítica de CO_2 para producir e-metanol, se destaca no solo por la relevancia del metanol como combustible alternativo (en especial en el transporte marítimo) sino también por su papel como intermediario en la producción de una amplia gama de productos químicos [2].

En condiciones industriales la producción de metanol se lleva a cabo, mayoritariamente, a partir de gas de síntesis (CO/H_2), obtenido a partir de gas natural en un proceso ampliamente estudiado y desarrollado. El metanol puede producirse de forma más sustentable utilizando CO_2 e H_2 como materias primas, en lo que se denomina “síntesis directa” en condiciones operativas similares al proceso convencional (T~250°C, P = 50-100 bar). En cualquiera de las tecnologías de síntesis directa o convencional, las reacciones involucradas son las siguientes:

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \quad \Delta H = -49.5 kjmol^{-1} \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad \Delta H = +41.2 kjmol^{-1} \quad (2)$$

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \quad \Delta H = -90.6 kjmol^{-1} \quad (3)$$

A pesar de la similitud con el proceso convencional, la hidrogenación de CO_2 enfrenta desafíos importantes, como la formación de agua y las limitaciones termodinámicas que dificultan el avance hacia los productos deseados. Las reacciones de hidrogenación de CO_2 y CO (Ec 1 y 3) son exotérmicas y conllevan una reducción del número de moles, por lo que se favorecen a bajas temperaturas y altas presiones. En cambio, la conversión de CO_2 a CO mediante la reacción *inversa de water-gas shift* (rWGS), endotérmica, se ve favorecida a altas temperaturas. Para mejorar la conversión y la selectividad, el desarrollo de catalizadores activos y estables es fundamental. En este contexto, los sistemas $Cu/ZnO/Al_2O_3$ han sido ampliamente estudiados y se aplican industrialmente para la producción de metanol a partir de gas de síntesis [3].

En este sentido autores como Liang *et al*. [4] , Ángelo *et al.* [5] y Lei *et al.* [6] atribuyen a las interacciones sinérgicas entre Cu, Zn, Al, el buen desempeño en reacción ya que mejoran la dispersión metálica de la fase activa, incrementan la accesibilidad de los sitios activos y favorecen la estabilidad estructural bajo condiciones operativas exigentes. Sin embargo, la actividad catalítica depende de la estructura del soporte, condiciones de síntesis del catalizador, así como de las limitaciones por sinterización y pérdida de área activa. Para ello se han impulsado intensas líneas de investigación orientadas al diseño optimizado de estos sistemas catalíticos. En este trabajo se estudia la síntesis de un catalizador de Cu y Zn soportado sobre α-alúmina, y su actividad en la reacción de hidrogenación de CO_2. Se analiza el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión, la selectividad y la estabilidad catalítica.

Experimental

Síntesis del catalizador

El soporte utilizado fue alúmina comercial (α-Al_2O_3) de la marca Puralox, se emplearon como precursores nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Tetrahedron) y nitrato de cobre (II) trihidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Anedra). El catalizador fue preparado mediante el método de coprecipitación - deposición, adaptado de la metodología reportada por [7,8] con ligeras modificaciones. El catalizador sintetizado fue identificado como CZA. Inicialmente, el

soporte de α-Al_2O_3 fue sometido a un proceso de molienda mecánica seguido de tamizado, obteniendo una fracción con distribución granulométrica entre 300-600 µm. Para la síntesis, se estableció una relación másica 1:1 entre el soporte de alúmina y la solución acuosa de precursores metálicos (nitratos de cobre y zinc). La composición molar de la fase activa se fijó en Cu:Zn = 0,7:0,3.

La suspensión se mantuvo a 70°C y bajo agitación constante, se adicionó de manera controlada la solución precipitante (Na_2CO_3 1M), manteniendo el pH en el rango de 7 y 8. Una vez completada la precipitación, la suspensión resultante se sometió a un proceso de envejecimiento a 80 °C durante 2 h, manteniendo el pH en 8. Finalmente, se lavó al precipitado con agua destilada a 60 °C, con el fin de eliminar las especies iónicas residuales (Na^+, CO_3^{2-}). Posterior a cada ciclo de lavado, el sólido se separó por centrifugación y finalmente, se secó en condiciones ambientales durante 24 h. El sólido se calcinó utilizando un horno tipo mufla, con una rampa de calentamiento constante de 2 °C/min. En una primera etapa la muestra se mantuvo a 110 °C durante 1 h, luego se incrementó a 200 °C (1 h), y finalmente se estabilizó a 400 °C durante 3 h para completar la transformación térmica, obteniendo las fases activas cristalinas de CuO y ZnO soportadas en la alúmina.

Caracterización del catalizador

El estudio por difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X PHILIPS PW 1710 con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito con barrido de entre 10º y 65º, a 30 kV y 20 mA. El cálculo de estimación del tamaño de partícula se realizó utilizando la fórmula de Scherrer en el pico de mayor intensidad de cada compuesto identificado. La Reducción a Temperatura Programada (TPR) de los catalizadores se llevó a cabo en una unidad integral provista de un detector de conductividad térmica (TCD) marca Gow-Mac modelo 10-952. En primer lugar, la muestra fue oxidada hasta 200ºC a razón de 10ºC/min en flujo de aire cromatográfico, y se mantuvo a esa temperatura durante 1 h. A continuación, se realizó la limpieza de la superficie mediante un flujo de 20 mL Ar/min a 500ºC durante 1 h y posterior enfriamiento. La mezcla reductora consistió en 5% H_2/Ar a razón de 20 mL/min, con el fin de determinar el área superficial específica, la distribución de tamaño de poros y el volumen de poro se realizaron isotermas de adsorción de N_2 a 77 K en el equipo Quantachrome NOVA 1200e.

Ensayos de reacción

Las reacciones de hidrogenación de CO_2 se llevaron a cabo en una unidad automática Microactivity Effi (Micromeritics), equipada con un reactor tubular de acero inoxidable 316 (9 mm de diámetro interno) montado en un horno vertical dentro de una caja con control térmico. El sistema emplea calentamiento por convección para evitar la condensación de productos volátiles y precalentar las líneas de alimentación. La presión se regula mediante una válvula micrométrica que permite un flujo estable en condiciones multifásicas. Además, la unidad incorpora un micro separador líquido/gas de alta presión con condensador por efecto Peltier y separador interno. La temperatura de reacción se mide con una termocupla tipo K ubicada en el lecho catalítico. El tamaño de partículas empleado está en el rango de 300 a 600 µm.

Las evaluaciones catalíticas se realizaron utilizando 0,24 g de catalizador diluido con 0,76 g de vidrio molido. Los ensayos se llevaron a cabo a temperaturas de 230, 250 y 270 °C, bajo una presión constante de 30 bar. Las corrientes gaseosas (H_2 y CO_2) se alimentan a través de dos líneas independientes: una con una mezcla patrón de 2 %mol CO_2 y 98 %mol H_2, y otra de CO_2 puro, ambas reguladas mediante controladores de flujo másico (Bronkhorst). Es importante destacar que se trabajó sólo con las mencionadas corrientes, sin la incorporación de gases inertes en la alimentación.

El análisis de los productos en fase gaseosa se realizó mediante cromatografía gaseosa (GC, HP 4890D) con un detector de conductividad térmica (TCD), utilizando columnas metálicas empacadas de 1/8” (Porapak Q y Carbosieve 5Å). La composición de la fase líquida de salida fue determinada mediante cromatografía gaseosa (HP 5890, TCD), empleando una columna Porapak N. La conversión de CO_2 y la selectividad a metanol se obtienen a partir de los flujos de entrada y salida de CO_2 y metanol:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{CO_2(entrada) - CO_2(salida)}{CO_2(entrada)} \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{CH_3OH}(\%) = \frac{CH_3OH(salida)}{CO_2(entrada) - CO_2(salida)} \times 100\% \quad (5)$$

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los difractogramas XRD del catalizador CZA. Se identificaron las principales fases cristalinas correspondientes a CuO y ZnO, lo que evidencia la incorporación efectiva de los óxidos metálicos en la matriz catalítica. Los picos más intensos y definidos en el rango de 2θ=35-40° son atribuibles a los planos cristalográficos característicos del CuO, lo que indica un alto grado de cristalinidad de esta fase, en concordancia con lo reportado por [4,9]. Del mismo modo, el ZnO exhibe picos bien definidos en 2θ=31,7; 34,4 y 36,2°; correspondientes a los planos (100), (002) y (101), respectivamente, de acuerdo con los registros del International Centre for Diffraction Data (4). En la Tabla 1 se reportan los tamaños de cristal. En contraste, la fase de Al_2O_3 muestra picos más anchos y de menor intensidad, lo que podría asociarse a su naturaleza amorfa o a un bajo grado de cristalinidad, fenómeno comúnmente relacionado con su función como soporte estructural. El área superficial específica fue determinada mediante análisis BET, ver Tabla 1, obteniéndose un valor menor a 1 m²/g. Este resultado se atribuye a la baja área específica propia de la α-alúmina utilizada y a la baja dispersión de los metales durante la coprecipitación.

Tabla 1 Tamaño de cristal medio (calculado de XRD) y área específica del catalizador antes y después de reacción

Catalizador	d_{ZnO}[a](Å)		d_{CuO}[a](Å)		d_{Cu2O}[a](Å)		d_{Cu}[a](Å)		S_{BET}[b] (m^2g^{-1})
	36°	31°	35,4°	38,7°	36,3°	42,3°	43,1°	50,2°	
CZA	305	249	377	243	----	----	----	----	<1
CZA p-r	253	259	----	----	----	----	----	347	<1
CZA-reg		324	----	93	----	107	----	----	<1

[a] d_{Cu} , d_{ZnO} , d_{Cu2O} y d_{CuO} calculados con ec. de Scherrer
[b] Área de superficie específica.

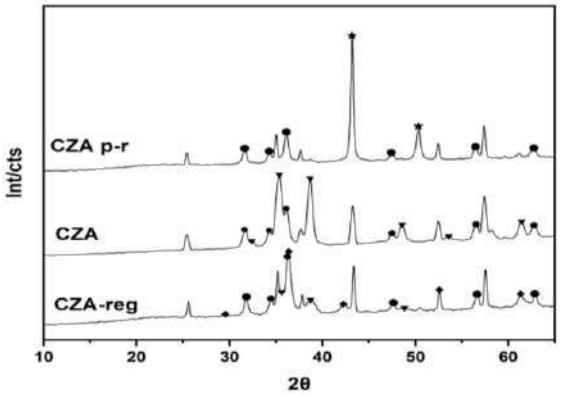


Figura 1 Difractogramas XRD. Referencias: (●)ZnO; (▼)CuO; (★)Cu; (◆)Cu_2O

Al comparar el difractograma del catalizador fresco, con la muestra post reacción (CZAp-r) y regenerada (CZA-reg), se observa que tras la exposición a condiciones de reacción se reduce significativamente la intensidad de los picos asociados a CuO, acompañada por la aparición de señales más agudas en torno a 2θ ≈ 50,2°, atribuibles a Cu metálico (Cuº). Asimismo, se detectan señales débiles en 36,3 y 42,3°, correspondientes a Cu_2O, lo que sugiere la presencia de esta fase. Estos cambios evidencian una reducción parcial de Cu^{2+} a Cu^+ y Cuº, en línea con la etapa de activación reductora previa a la hidrogenación de CO_2. Posteriormente, el tratamiento térmico de regeneración (oxidación 500 C 1h) origina una redistribución de fases, se observa un incremento en la intensidad de los picos de CuO (38,7°) y una disminución de las señales de Cuº, lo que indica una reoxidación parcial del cobre metálico. Sin embargo, la cristalinidad original de CuO no se recupera completamente. La persistencia de Cu_2O tras la regeneración puede interpretarse como resultado de una oxidación incompleta de Cuº, evidenciando la existencia de estados intermedios en el ciclo redox del cobre que podrían influir en la estabilidad estructural y funcional del sistema catalítico. Además, se registra una disminución en el tamaño de cristalita de ZnO (253–258 Å) y CuO (~93 Å) respecto al catalizador fresco, lo que sugiere una posible fragmentación o redistribución de las fases activas.

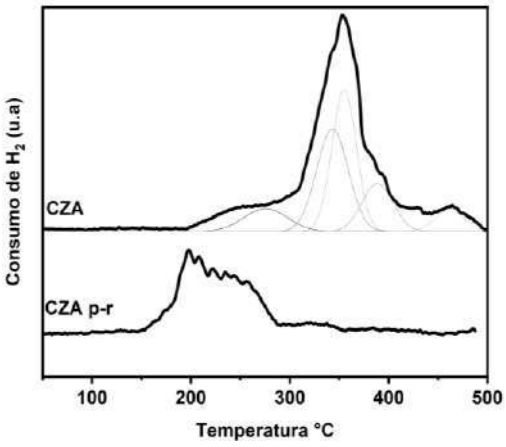


Figura 2 Perfiles de reducción TPR: catalizador fresco (CZA) y catalizador

En relación con los perfiles TPR del catalizador CZA mostrado en la Figura 2, se identificaron cuatro picos de reducción en torno a 250, 345, 350 y 405 °C, en el catalizador antes de reacción, Estos resultados sugieren la coexistencia de múltiples especies de CuO con distintos grados de interacción con el soporte. Varios autores [5,6] atribuyen al pico de 250°C a la reducción de CuO altamente disperso o que presentan una fuerte interacción con ZnO y Al_2O_3. Los picos intermedios, con mayor consumo de hidrógeno, podrían corresponder a especies de CuO con menor grado de dispersión [9,10]. El pico a 405 °C, de baja intensidad, sugiere la presencia de CuO fuertemente estabilizado o encapsulado por el soporte, debido al uso de α-Al_2O_3, cuya baja área superficial puede favorecer una fuerte interacción soporte fase activa, además se ha reportado que Al_2O_3 mejora la dispersión de Cu y suprime parcialmente su reducción [11], mientras que ZnO favorece una fuerte interacción metal soporte, facilitando la formación de capas superficiales de óxidos de Zn sobre el Cu reducido [10]. El perfil TPR del catalizador post-reacción (CZA p-r) presenta un desplazamiento de los picos hacia temperaturas más bajas (150–300 °C), atribuible a la presencia de especies parcialmente reducidas durante la etapa de reacción. Además, la disminución del área bajo la curva, que pasa de 353 a 197 u.a., indica que una fracción del Cu^{2+} permanece reducida, luego de reacción y pasivación en aire (al sacar la muestra del reactor).

Además, el corrimiento hacia temperaturas menores sugiere una menor energía requerida para la reducción remanente, posiblemente asociada a cambios estructurales en el soporte o a la redistribución de las especies metálicas por las condiciones de reacción.

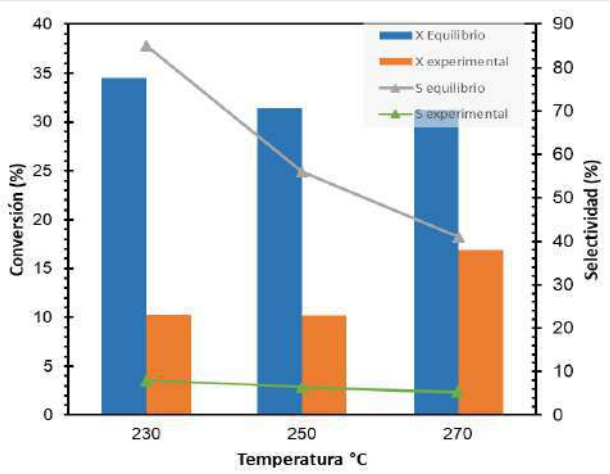


Figura 3 Conversión de CO2 (barras) y selectividad a metanol (curvas) experimentales y de equilibrio.
(T = 230, 250, 270°C, P=30 Bar, WHSV=*20000 mL.g^{-1}.h^{-1})*

En la Figura 3 se presentan las conversiones de CO_2 (X_{CO2}) y las selectividades a metanol (S_{MeOH}) a las distintas temperaturas ensayadas. Como puede observarse, el incremento de la temperatura provoca un aumento de 6,6% en la conversión de CO_2, al pasar de 230 a 270°C. Sin embargo, la selectividad hacia metanol disminuye un 2,67 % con el aumento de la temperatura. Se incluye también en la figura las conversiones y selectividades de equilibrio, calculadas a partir del método de minimización de la energía libre de Gibbs. Se observa que la reacción se desarrolla lejos del equilibrio termodinámico. Evidenciándose una leve disminución de la conversión de equilibrio con el aumento de la temperatura, en concordancia con el carácter exotérmico de las reacciones de hidrogenación (Ec. 1 y 3).

Por el contrario, la conversión experimental presenta un ligero aumento como resultado de un efecto cinético. Las selectividades hacia metanol disminuyen significativamente tanto en los datos experimentales como en las predicciones de equilibrio, como consecuencia de la reacción *rWGS* (Ec 2). Específicamente, la selectividad experimental cae de 7,98 % a 5,31 %, mientras que la teórica desciende de 85 % a 41 %, lo que representa reducciones del 50,28 % y 51,76 %, respectivamente. En este sentido la baja área superficial del catalizador podría ser responsable de su limitada actividad, lo que afecta a la conversión y la selectividad observada. Este comportamiento es consistente con lo reportado por L. Angelo *et al* [5] quien observó un

aumento en la conversión junto con una disminución en la selectividad al aumentar la temperatura de reacción. Tanto Z. Liang y P. Gao *et al* [7,8] reportaron selectividades a metanol bajas a temperaturas de aproximadamente 240 °C, aunque en condiciones de presión diferentes (5 y 50 bar respectivamente), en ambos casos observaron una disminución progresiva de la selectividad con el aumento de la temperatura.

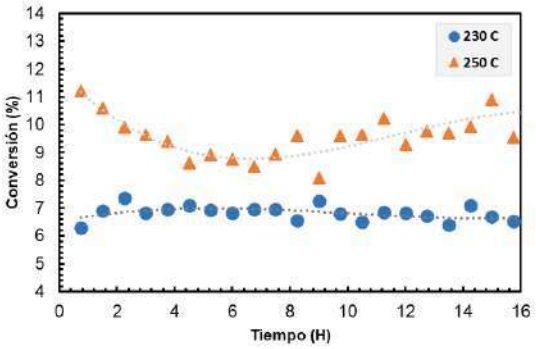


Figura 4 Estabilidad del catalizador CZA (T=230 y 250°C, P=30Bar, WHSV=20000 *mL.g^{-1}.h^{-1}*)

La estabilidad del catalizador en la reacción se evaluó a dos temperaturas, 230 °C y 250 °C, donde se obtuvieron las mayores selectividades hacia metanol. El ensayo tuvo una duración de 16.5 horas, se tomaron un total de 22 muestras cada 45 minutos que fueron analizadas por GC.

Como se muestra en la Figura 4, a 230 °C, la conversión de CO_2 alcanza rápidamente un estado estacionario alrededor del 6,5 %, mientras que a 250 °C se estabiliza en torno al 10 %. En cuanto a la estabilidad del catalizador, H. Lei *et al* y Z. Liang *et al* [6,8] observaron un leve descenso en conversión y selectividad luego de un periodo prolongado de operación continua (100 h), atribuido a la aglomeración de especies activas de Cu y a la disminución del área superficial expuesta, en este sentido los resultados de DRX evidenciaron diferencias estructurales entre el catalizador fresco y el regenerado, indicando pérdida de cristalinidad y redistribución de fases asociadas a sinterización. Aunque el cobre se reoxida parcialmente tras la calcinación, no se recupera su estructura original. A su vez, los perfiles de TPR mostraron menor intensidad y desplazamiento de los picos de reducción, lo que sugiere una menor disponibilidad de especies cúpricas activas y bien dispersas.

Conclusiones

El catalizador Cu/Zn-AlO_3 (CZA) fue sintetizado mediante el método de coprecipitación-deposición, utilizando α-alúmina como soporte y nitrato de cobre y zinc como sales precursoras. Los difractogramas de rayos X confirmaron la formación de fases cristalinas activas (CuO, ZnO). A pesar de su baja área específica, el catalizador resultó activo en la hidrogenación de CO_2. En las pruebas catalíticas, el sistema exhibió un comportamiento satisfactorio a temperaturas ensayadas (230-250°C). Además, el catalizador mostró una buena estabilidad durante las pruebas de larga duración (16,5 horas), manteniendo conversiones aproximadamente constantes de CO_2 %. La caracterización del sólido luego de reacción indicó que la fase activa sufre modificaciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) y la Universidad Nacional del Sur (UNS)

Referencias

[1] N. Onishi, Y. Himeda; Coord. Chem. Rev. 472 (2022) 214767.
[2] B. L. de Oliveira Campos, M. M. De Souza, L. S. Pessôa, F. L. P. Pessoa, R. N. de Oliveira; Processes 10 (2022) 1535.
[3] M. Bukhtiyarova, T. Lunkenbein, K. Kähler, R. Schlögl; Catal. Lett. 147 (2017) 416–427.
[4] B. Liang, Y. Wang, C. Zhang, H. Ji, Y. Wang, J. Lu; Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019) 9030–9037.
[5] L. Angelo, K. Kobl, M. Tejada, Y. Zimmermann, K. Parkhomenko, A. C. Roger; (2015) 250–260.
[6] H. Lei, Z. Hou, J. Xie; Fuel 164 (2016) 191–198.
[7] Z. Liang, P. Gao, Z. Tang, M. Lv, Y. Sun; J. CO_2 Util. 21 (2017) 191–199.
[8] P. Gao, S. Li, X. Wang, Z. Zhao, Q. Guo, Y. Sun; J. Catal. 298 (2013) 51–60.
[9] P. Gao, X. Wang, Z. Zhao, S. Li, Q. Guo, Y. Sun; Appl. Catal. A: Gen. 468 (2013) 442–452.
[10] W. J. Lee, A. Bordoloi, J. Patel, T. Bhatelia; Catal. Today 343 (2020) 183–190.
[11] C. Li, X. Yuan, K. Fujimoto; Appl. Catal. A: Gen. 469 (2014) 306–311

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Catalizadores de óxido de cobalto soportado en circonia mediante la técnica de Deposición de Capa Atómica (ALD)

Paula Brussino, María M. Fontanini, Eduardo E. Miró, Viviana G. Milt, Juan P. Bortolozzi
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. pbrussino@fiq.unl.edu.ar.

Palabras Claves: ALD, cobalto, circonia, DRIFTS, oxidación de CO.

Resumen

En este trabajo se investigó la influencia del método de preparación de catalizadores de óxido de cobalto soportado en circonia en las propiedades de la fase activa y, por ende, en su desempeño catalítico. La técnica empleada fue Deposición de Capa Atómica (ALD) y la reacción test fue la oxidación de monóxido de carbono. Se sintetizaron tres catalizadores aplicando distintos ciclos de deposición de cobalto: 1, 2 y 4. Las propiedades de los sitios activos y del soporte se analizaron mediante distintas técnicas de caracterización (DRIFTS, Raman, SEM-EDS, XPS). Los catalizadores resultaron activos en la reacción y el desempeño catalítico del más activo se comparó con su correspondiente sintetizado mediante impregnación húmeda convencional. Se observó una mayor actividad catalítica en el catalizador preparado por ALD, probablemente debido a una mejor disponibilidad de los sitios activos como consecuencia de una mejor distribución de las especies de cobalto en el soporte.

Abstract

This work investigates the influence of the synthesis method of zirconia-supported cobalt oxide catalysts on the active phase features and, therefore, on the catalytic activity. The applied synthesis method was Atomic Layer Deposition (ALD) and the test reaction was carbon monoxide oxidation. Three catalysts were prepared by applying different cobalt deposition cycles: 1, 2 and 4. The support and active sites properties were analyzed by diverse characterization techniques (DRIFTS, Raman, SEM-EDS, XPS). The synthesized catalysts were active in the test reaction and the one with the best catalytic performance was compared with its corresponding prepared by conventional wet impregnation method. A higher catalytic activity was observed for the ALD-prepared catalytic formulation, probably due to an improved availability of their active sites as a consequence of a better cobalt species distribution on the support.

Introducción

Los procesos catalíticos son de marcada importancia a nivel mundial, especialmente aquellos relacionados a la industria química y petroquímica, a la generación de energía y a la eliminación de contaminantes en fase gaseosa y líquida. La mayoría de los procesos industriales utiliza catalizadores heterogéneos debido las ventajas que estos presentan en ciertos aspectos ingenieriles en comparación a los catalizadores aplicados en fase homogénea. Particularmente, la facilidad de separación del medio de reacción es una de las ventajas más importantes en cuanto a la recuperación y la reutilización del catalizador en procesos a gran escala. Sin embargo, en la actualidad los catalizadores heterogéneos aún enfrentan ciertos desafíos relacionados a su costo, eficiencia y estabilidad. En este contexto, el diseño adecuado del catalizador es fundamental apuntando a ciertos aspectos como (1) la reducción de la cantidad de fase activa utilizada, (2) la mejora en la selectividad para evitar la generación de desechos (asociada a reacciones secundarias), (3) el aumento de la disponibilidad de sitios activos para los reactivos y (4) la extensión del "tiempo de vida" del catalizador.

Los métodos clásicos de preparación de catalizadores heterogéneos incluyen impregnación, precipitación y coprecipitación e intercambio iónico [1]. Si bien estas metodologías de síntesis son relativamente sencillas, también presentan inconvenientes en cuanto a su escalabilidad [2] y, lo que es más importante, resultan en composición y tamaños de partícula inhomogéneos. En consecuencia, esta "no uniformidad" de sitios activos deriva en la presencia de productos de reacción indeseados y la necesidad de encontrar un balance entre conversión, selectividad y estabilidad [1]. Por lo tanto, la comunidad científica está abocada actualmente a la investigación de métodos alternativos de síntesis de catalizadores soportados que permitan un mejor control de parámetros fundamentales tales como el tamaño y la morfología de las nanopartículas soportadas, así como también la interacción de estas con el material soporte.

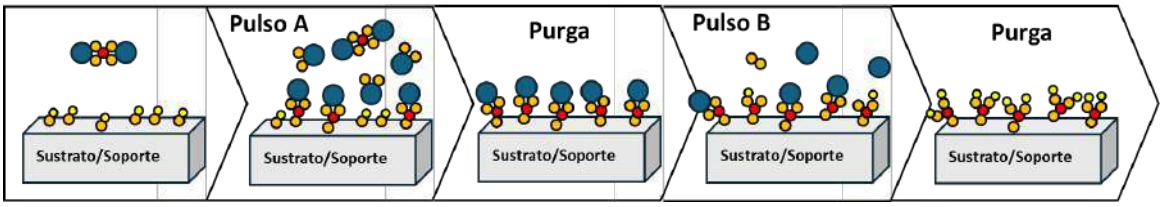


Figura 1. Esquema de un ciclo del proceso ALD.

Una solución a estos desafíos es la aplicación de un método que permita controlar la síntesis a escala atómica. La técnica de Deposición de Capa Atómica (ALD por sus siglas en inglés) cumple con este requisito. En general, esta técnica consiste en la deposición secuencial en fase vapor de precursores químicos utilizando pulsos discretos de los mismos, mediante la aplicación de un ciclo compuesto por dos "medias reacciones", cada una de ellas seguida de una etapa de barrido (purga), para conformar una película atómica (**Figura 1**). En primer lugar se dosifica un precursor, típicamente un compuesto con elevada presión de vapor, el cual reacciona con los hidroxilos del sustrato o soporte (primera "media reacción"). Una vez finalizada, se detiene el pulso y se realiza una purga con un gas inerte para remover el remanente de precursor no reaccionado y los co-productos formados. Luego se procede a la segunda "media reacción", en la cual generalmente se utiliza un compuesto que actúe como fuente de oxígeno (en el caso de depositar óxidos) o un agente reductor (para depositar películas metálicas) [1]. El ciclo se considera completo una vez realizadas las dos medias reacciones y sus correspondientes remociones de excedentes mediante una purga con un gas inerte, y se repite hasta lograr la carga o el espesor de película deseados. De esta manera, las "medias reacciones" que ocurren en un ciclo están auto-limitadas por la superficie del sustrato/soporte, resultando en películas más uniformes y tamaños de partícula menores. Sin embargo, es posible que al realizar ALD se genere parte del crecimiento del film mediante deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), lo que no involucra un crecimiento controlado por la superficie. Es por ello que la temperatura a la cual se realiza el procedimiento

es de vital importancia, ya que existe un rango óptimo para cada reacción, en el cual se genera el crecimiento auto-limitado por la superficie. Ese rango es conocido como “ventana ALD”.

Por otra parte, la aplicación de esta técnica para desarrollar catalizadores soportados presenta ciertos desafíos, ya que el soporte consistirá clásicamente en un material poroso de elevada superficie específica. Por lo tanto, se requieren tiempos de dosificación del precursor metálico muy elevados, lo que puede relacionarse con limitaciones de transporte de masa (difusión del precursor). A su vez, esto implica una mayor probabilidad de que además ocurra CVD durante el proceso. A pesar de ello, en literatura se pueden encontrar trabajos en los que se demuestra un mejor rendimiento catalítico empleando catalizadores en polvo sintetizados mediante ALD en comparación a los mismos preparados mediante métodos convencionales [2]. Por lo tanto, este trabajo está centrado en el desarrollo de catalizadores de óxido de cobalto soportado en circonia comercial mediante la técnica ALD. El objetivo principal es explorar la metodología y las condiciones de preparación empleando tanto una fase activa como un soporte cuyas propiedades fisicoquímicas son ampliamente conocidas. Los catalizadores preparados se caracterizaron y evaluaron en la oxidación de monóxido de carbono (CO).

Experimental

Síntesis de los catalizadores

Las deposiciones se llevaron a cabo en un equipo ALD construido para tal fin, que opera bajo vacío (P < 10 Torr) y flujo de N_2 ultra puro (70 mL/min). Para ello, se utilizaron 500 mg de circonia comercial en polvo (MEI, pureza = 99 %, S_g = 79 m^2/g) como soporte y acetilacetonato de cobalto ($Co(acac)_3$, Sigma-Aldrich, pureza = 98 %) como precursor organometálico.

El equipo está conformado por un reactor de cuarzo (d = 19 mm) en el cual se coloca el soporte, conectado a un sublimador que contiene el precursor organometálico de cobalto a una temperatura de 155 °C. En este caso, cada ciclo realizado estuvo conformado por 4 etapas: (1) calentamiento del soporte y del precursor de cobalto a 250 °C y 120 °C por 1 h, respectivamente; (2) deposición: tanto el reactor como el sublimador se mantuvieron a 155 °C por 1 h; (3) purga: se disminuyó la temperatura del sublimador (para minimizar la sublimación del precursor) y se mantuvo la temperatura del reactor por un periodo de 30 min, y (4) calcinación: se aumentó la temperatura del reactor a 500 °C y se mantuvo en flujo de aire por 1 h. De esta manera, y variando la cantidad de ciclos realizada, se obtuvieron los catalizadores de óxido de cobalto soportado en circonia denominados Co*x*Zr, donde *x* = 1, 2 ó 4 indica la cantidad de ciclos empleados.

Caracterización de los catalizadores

Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFTS). Mediante esta técnica se estudiaron tanto la temperatura de pretratamiento del soporte como el anclaje del precursor de cobalto al soporte. Los espectros se obtuvieron empleando un espectrómetro Shimadzu® IR-Prestige 21. Las muestras (puras o diluidas en KBr) se colocaron en una cápsula cerámica dentro de una cámara de alta temperatura y presión, bajo flujo de N_2 ultra puro.

Espectroscopia Raman. Se obtuvieron espectros de los catalizadores sintetizados empleando un espectrómetro Horiba Jobin Yvon LabRam HR (longitud de onda del láser de 532.13 nm). Se analizó la naturaleza de las especies de cobalto y las fases de la circonia.

Microscopia electrónica de barrido (SEM). Se utilizó un microscopio Zeiss® Sigma VP Field Emission para estudiar la morfología de las partículas, aplicando un voltaje de 10 kV. El mismo posee un sistema EDS acoplado mediante el cual se realizó el análisis semicuantitativo a través de la obtención de mapeos elementales.

Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS). El entorno químico de las especies a nivel superficial se estudió utilizando un espectrofotómetro SPECS con analizador hemisférico PHOIBOS (modo FAT) y un ánodo monocromático de Al (300 W). Las muestras fueron previamente evacuadas por 10 min a 120 °C (10^{-3} mbar) y luego en ultra alto vacío por 2 h.

Reacción test

Los catalizadores preparados se evaluaron en la oxidación de monóxido de carbono, seleccionada como test porque constituye un modelo de reacción de interés ambiental. Para ello se utilizó un equipo de flujo empleando 2 % O_2 y 1 % CO diluidos en He (Q_T = 30 mL/min). La masa de catalizador evaluada fue de 30 mg y la temperatura de reacción se incrementó desde temperatura ambiente hasta 600 °C (5 °C/min). Los productos de la reacción se analizaron por cromatografía gaseosa (Shimadzu GC 2014) utilizando una columna empacada (Porapak Q) y un detector de conductividad térmica (TCD).

Resultados y discusión

En primer lugar se estudiaron los grupos hidroxilos de la circonia comercial mediante DRIFTS con el fin de seleccionar la temperatura de pretratamiento del soporte. Para ello, se sometió la misma a distintas temperaturas por 2 h y se obtuvieron los espectros in-situ (**Figura 2.a**). A temperatura ambiente (T_{amb}) se observa una banda ancha alrededor de los 3400 cm^{-1} y una banda aguda a 3680 cm^{-1}. Ambas están asociadas a modos vibracionales de grupos OH. La primera corresponde al modo de estiramiento de los OH del agua fisisorbida y a la interacción de los mismos mediante puentes hidrógeno [3]. Por otra parte, la segunda se debe a los estiramientos de los grupos OH terminales de la circonia, encontrándose desplazada a menor número de onda debido a la perturbación generada por el agua presente mediante interacciones débiles de puentes H. Por lo tanto, al aumentar la temperatura a la cual se sometió el soporte, esta banda se observa sin perturbaciones, a 3740 cm^{-1} (OH monocoordinado), indicando la eliminación de agua fisisorbida. Esto también puede observarse en la **Figura 2.b**, donde las restas de los espectros evidencian la pérdida de la banda ancha a partir de 120 °C y hasta 250°C. A su vez, a 250 °C aparece otra banda aguda a ~ 3660 cm^{-1}, asociada a la presencia de grupos OH puente (OH multicoordinado). En general, puede concluirse que a 250 °C se logró la eliminación del agua fisisorbida y la disponibilidad de los grupos OH terminales (necesarios para la técnica ALD), considerando además que al aumentar la temperatura a 500 °C no se observaron cambios en los mismos. Por ende, se seleccionó aquella temperatura (250 °C) para el pre-tratamiento del soporte.

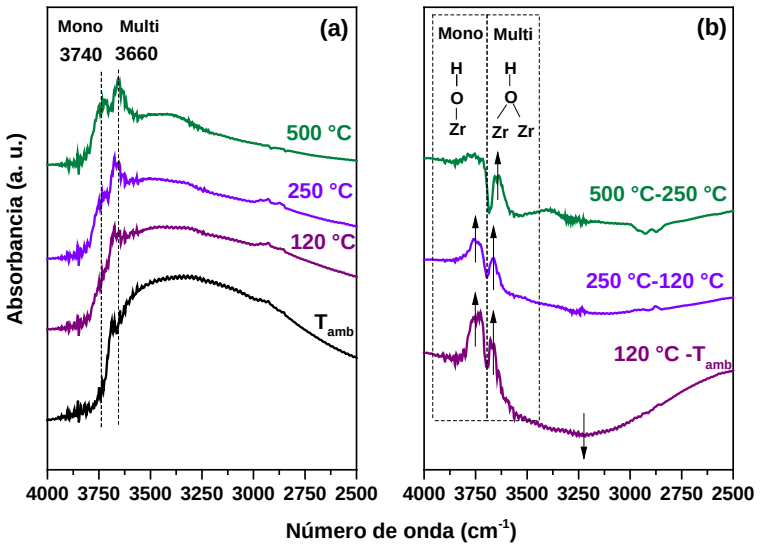


Figura 2. Espectros DRIFT de la circonia tratada a distintas temperaturas en flujo de N_2 (a) y restas de espectros entre distintas temperaturas (b). Las flechas indican aparición (↑) o desaparición (↓) de las bandas.

Seguidamente, se estudiaron las interacciones entre el precursor de cobalto – $Co(acac)_3$ – y la circonia mediante la misma técnica. Las muestras utilizadas correspondieron a cada medio ciclo realizado (deposición + purga = NC o calcinación + purga = C). Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 3**, donde los marcados con asterisco indican que la muestra fue diluida en KBr, con el fin de observar de manera más clara las bandas en la zona de bajo número de onda. Puede verse que al realizar un nuevo medio ciclo (Co*x*Zr-NC), por un lado la banda correspondiente a los grupos OH es negativa (3680 cm^{-1}), lo que indica que su población disminuye. Además, las bandas correspondientes a los ligandos del precursor (1574, 1520, 1423 y 1384 cm^{-1} [4]) son positivas, demostrando la presencia de los mismos en la superficie. Estos resultados indican que el precursor de cobalto reaccionó con los grupos OH terminales de la circonia, sugiriendo el correcto desarrollo del proceso ALD.

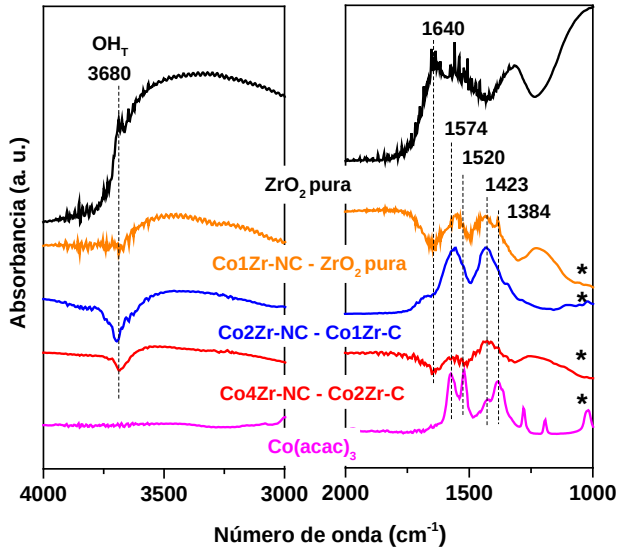


Figura 3. Restas de espectros DRIFTS entre nuevos medios ciclos y sus etapas anteriores. NC: no calcinada, C: calcinada. Espectros de referencia del soporte (ZrO_2 pura) y del precursor de Co ($Co(acac)_3$).

Finalmente, mediante DRIFTS se analizó también la generación de nuevos grupos OH en la superficie luego de la calcinación (no se muestra). En los tres casos (Co1Zr, Co2Zr y Co4Zr) la banda correspondiente a los grupos OH terminales resultó positiva al realizar las sustracciones de espectros correspondientes, mientras que las asociadas a los ligandos fueron negativas. Esto demuestra que luego de las etapas de calcinación se eliminaron los ligandos (revelados en los espectros de la **Figura 3**) y se formaron nuevos grupos hidroxilo.

La formación del óxido de cobalto generado luego de la calcinación y las posibles fases presentes en la circonia se analizaron mediante espectroscopia Raman. En el caso de ZrO_2, se observaron las bandas características de la fase monoclínica y se confirmó la presencia de Co_3O_4 mediante las bandas a 187, 478 y 688 cm^{-1} [5]. Por difracción de rayos X se corroboró que la fase cristalina del soporte corresponde al arreglo monoclínico (no se muestra) y no se observaron difracciones del Co_3O_4, dada la baja carga de cobalto.

La distribución de cobalto sobre el soporte y su cuantificación volumétrica se realizaron mediante microscopia SEM-EDS (**Figura 4**). Se pueden observar partículas aglomeradas de forma irregular, que corresponden a la circonia. Además, el cobalto está uniformemente distribuido sobre el soporte, aún con un solo ciclo ALD, y no se observaron acumulaciones. Por otra parte, se determinaron las relaciones atómicas Co/Zr en los tres catalizadores (**Tabla 1**). De acuerdo a lo esperado, se verificó un aumento en esta relación conforme al número de ciclos ALD.

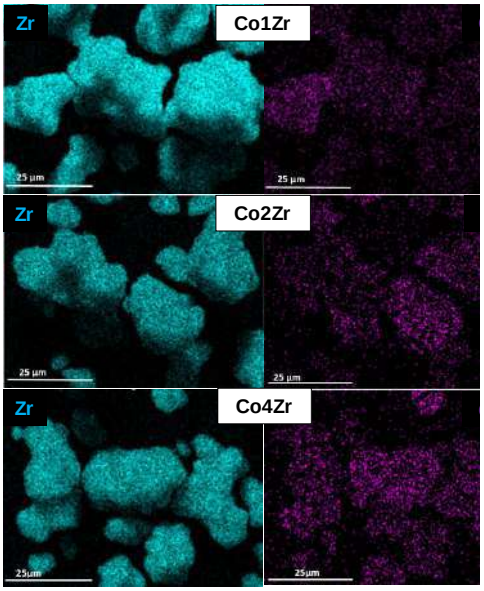


Figura 4. Mapeos obtenidos por EDS (SEM).

Tabla 1. Características volumétricas y superficiales de los catalizadores preparados por ALD.

Catalizador	$Co/Zr)_{EDS}$	$Co/Zr)_{XPS}$	EE Co $2p_{3/2}$ (eV)*
Co1Zr	0.02	0.01	781.6 (4.0)
Co2Zr	0.04	0.04	781.1 (3.7)
Co4Zr	0.05	0.08	781.0 (3.9)

*Ancho a la altura media entre paréntesis (eV).

Asimismo, mediante XPS se identificaron las especies superficiales presentes en los catalizadores y se cuantificó la relación Co/Zr (**Tabla 1**). La región de Co 2p mostró las señales características de Co $2p_{3/2}$ y Co $2p_{1/2}$ junto con sus picos satélites (shake-up), lo que indica la presencia tanto de especies Co^{2+} como de especies Co^{3+}. Estas características son consistentes con la presencia de Co_3O_4 soportado. Además, la energía de enlace de la señal Co $2p_{3/2}$ del catalizador Co1Zr fue mayor a la correspondiente a los otros sólidos que contienen más ciclos ALD. Esto indica una mayor interacción del cobalto con la circonia y se condice con su menor carga de cobalto. Por otra parte, la cuantificación a nivel superficial mostró un aumento lineal con la cantidad de ciclos aplicados, lo que es típico de un proceso ALD, ya que

el mismo está autolimitado por la superficie e idealmente se deposita una capa atómica en cada ciclo aplicado.

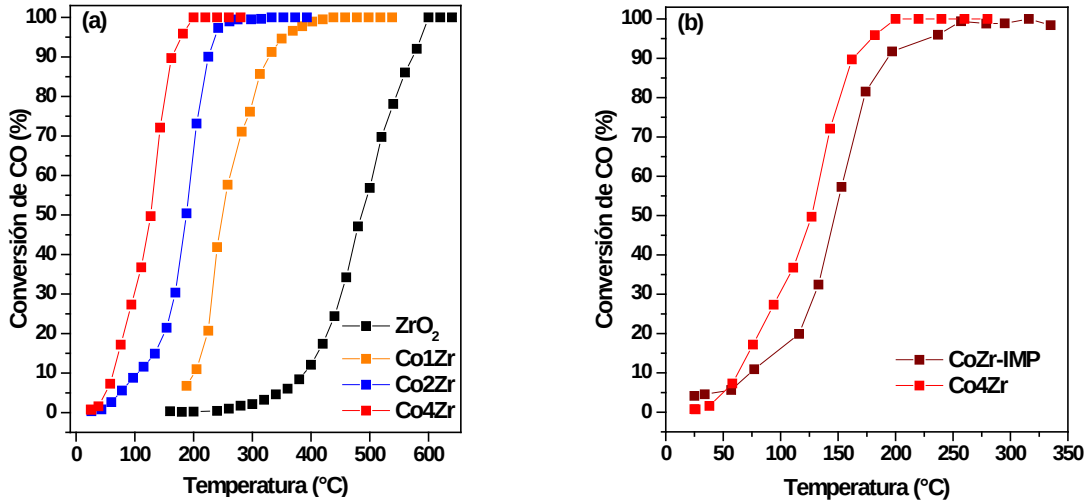


Figura 5. Desempeño catalítico de las muestras preparadas por ALD y el soporte (a) y comparación de Co4Zr y el correspondiente catalizador preparado por impregnación húmeda, CoZr-IMP (b).

Finalmente, los catalizadores se testearon en la oxidación de monóxido de carbono, ya que es una reacción sencilla de interés ambiental. Su comportamiento catalítico se comparó con el de un catalizador sintetizado mediante impregnación húmeda convencional (CoZr-IMP), preparado utilizando el mismo precursor y la misma carga de cobalto que la correspondiente al catalizador Co4Zr (**Figura 5**). Como se puede observar en la **Figura 5.a**, el agregado de cobalto mejora notoriamente la actividad del soporte (ZrO_2), siendo ésta mayor a medida que se incrementa el contenido de Co de la muestra. Asimismo, al comparar el mejor catalizador preparado por ALD (Co4Zr) con el equivalente preparado por impregnación húmeda (CoZr-IMP), se observa la mejora en la actividad catalítica del catalizador preparado por la técnica de deposición de capa atómica (**Figura 5.b**). Esto estaría relacionado con una mejora en la distribución de la fase activa sobre el soporte, destacando las ventajas del método de deposición de capa atómica empleado en la etapa de síntesis.

Conclusiones

Mediante DRIFTS se determinó un valor de temperatura óptimo (250 °C) de pretratamiento del soporte circonia donde se logró la eliminación del agua fisisorbida y la disponibilidad de grupos OH terminales, necesarios para un correcto anclaje del precursor de la fase activa durante el proceso ALD. Mediante la deposición de capa atómica se obtuvieron catalizadores en polvo con una mejor distribución y accesibilidad de sitios activos, lo que se tradujo en una mejora en la actividad catalítica en la oxidación de CO. La técnica ALD es relativamente sencilla y permite el escalado de la preparación de los sólidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen los financiamientos otorgados por ANPCyT, CONICET y UNL.

Referencias

[1] B.J. O´Neil, D.H.K. Jackson, J. Lee, C. Canlas, P.C. Stair, C.L. Marshall, J.W. Elam, T.F. Kuech, J.A. Dumesic, G.W. Huber, ACS Catal. 5 (2015) 1804 – 1825.
[2] T.D. Gould, A.M. Loubers, B.T. Neltner, J.V. Carrier, A.W. Weimer, J.L. Falconer, J.W. Medlin, J. Catal. 303 (2013) 9 – 15.
[3] S. Kouva, K. Honkala, L. Lefferts, J. Kanervo, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 3473 – 3490.
[4] A. Rautiainen, M. Lindblad, L.B. Backman, R.L. Puurunen, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2466 – 2472.
[5] Y. Wang, X. Wei, X. Hu, W. Zhou, Y. Zhao, Catal. Letters 149 (2019) 1026 – 1036.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Conversión de fructosa a ácido levulínico utilizando carbón activado derivado de cáscara de arroz

María Florencia Azcoaga Chort, Gabriel L. M. Pestana Cartaya, Javier M. Grau, Virginia I. Rodríguez, Natalia S. Veizaga.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), CCT CONICET, Ruta Nacional 168 Km 0, Paraje "El Pozo", CP: 3000, Santa Fe, Argentina. Email: fazcoaga@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: fructosa, ácido levulínico, cáscara de arroz, carbón activado.

Resumen

Este trabajo aborda la conversión catalítica de fructosa a ácido levulínico utilizando un catalizador sólido ácido sintetizado a partir de cáscara de arroz. El catalizador se obtuvo mediante un tratamiento hidrotermal con ácido fosfórico seguido de una etapa de pirólisis, dando como resultado un material con micro y mesoporosidad, alta estabilidad térmica y acidez superficial adecuada para llevar a cabo transformaciones catalizadas por ácidos. La reacción se desarrolló en medio acuoso bajo condiciones discontinuas, evaluándose el efecto de distintos parámetros operativos como la concentración de fructosa, la carga de catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción. El mayor rendimiento de ácido levulínico (55 %) se alcanzó a 150 °C tras 5 h de reacción, utilizando una solución de fructosa al 10 %p/p y una relación másica fructosa/catalizador igual a 3,7, con conversión completa del azúcar. La caracterización del catalizador mediante fisisorción de N_2, análisis termogravimétrico, desorción a temperatura programada, valoración potenciométrica y reducción a temperatura programada confirmó que el material presenta propiedades texturales y ácido-base adecuadas. Los resultados obtenidos demuestran que el carbón derivado de cáscara de arroz constituye un catalizador sustentable y eficaz para la valorización de biomasa hacia productos químicos de valor agregado, como el ácido levulínico, promoviendo el desarrollo de estrategias orientadas a una economía circular.

Abstract

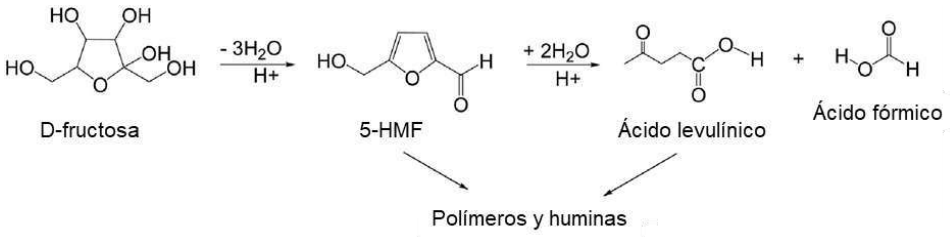
This study explores the catalytic conversion of fructose into levulinic acid using a carbon catalyst synthesized from rice husk. The catalyst was obtained through hydrothermal treatment with phosphoric acid followed by pyrolysis, resulting in a material with micro- and mesoporosity, high thermal stability, and surface acidity suitable for acid-catalyzed transformations. The reaction was conducted in aqueous medium under batch conditions, evaluating the effects of operating parameters such as fructose concentration, catalyst loading, reaction temperature, and time. The highest levulinic acid yield (55%) was achieved at 150 °C after 5 h using a 10 wt.% fructose solution and a fructose/catalyst mass ratio of 3.7, with complete fructose conversion. Catalyst characterization by N_2 physisorption, thermogravimetric analysis, temperature-programmed desorption, potentiometric titration, and temperature-programmed reduction confirmed that the material has appropriate textural and acidic properties. The results demonstrate that carbon derived from rice husk is a sustainable and effective catalyst for the valorization of biomass into value-added chemicals such as levulinic acid, supporting the development of circular economy strategies.

Introducción

La producción global de bienes y servicios depende mayormente del uso de combustibles fósiles, lo que ha generado un aumento considerable en la emisión de gases de efecto invernadero, contribuyendo al cambio climático. Ante esta problemática, los biocombustibles y derivados de la biomasa lignocelulósica surgen como alternativas sostenibles. Entre los compuestos obtenidos a partir de biomasa, el ácido levulínico (AL) se destaca por su versatilidad química y potencial aplicación en la síntesis de aditivos de combustibles, disolventes, polímeros y productos de interés industrial. Su producción a partir de carbohidratos suele estar catalizada por ácidos, siendo los sistemas homogéneos eficaces, pero poco sostenibles debido a su corrosividad y dificultad de recuperación. En cambio, los catalizadores sólidos, especialmente aquellos basados en materiales carbonosos, ofrecen ventajas como facilidad de separación, reutilización y menor impacto ambiental [1].

En este contexto, los materiales porosos derivados de residuos agrícolas representan una opción atractiva por su bajo costo, alta superficie específica y posibilidad de funcionalización. La cáscara de arroz, un residuo abundante en Argentina, constituye una fuente renovable apta para la obtención de estos materiales [2, 3].

El Esquema 1 muestra la conversión de fructosa a AL, un proceso que transcurre en dos etapas principales: (i) la deshidratación de fructosa para formar 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y (ii) la posterior rehidratación de 5-HMF para producir AL y ácido fórmico (AF), ambas reacciones son catalizadas por sitios ácidos. El esquema también presenta vías de reacción secundarias que pueden consumir tanto el intermediario (5-HMF) como el producto final (AL). Estas rutas incluyen la polimerización y la formación de huminas, fenómenos igualmente catalizados por sitios ácidos, cuya ocurrencia depende del tipo y la fuerza de los sitios presentes en el catalizador, así como de las condiciones de reacción aplicadas [4]. En este contexto, la estructura porosa del soporte catalítico adquiere un rol crucial, ya que puede restringir el avance de reacciones no deseadas mediante un efecto de selectividad por forma.



Esquema 1. Conversión de fructosa a ácido levulínico.

Este trabajo plantea la síntesis de un catalizador carbonoso a partir de cáscara de arroz, utilizando un tratamiento hidrotermal con ácido fosfórico seguido de pirólisis, y su aplicación en la conversión directa (one-pot) de fructosa a ácido levulínico en medio acuoso. El objetivo es desarrollar un proceso eficiente y sustentable que contribuya a la valorización de residuos agroindustriales y a la economía circular.

Experimental

Materiales

La cáscara de arroz fue recolectada de un molino local ubicado en Santa Fe, Argentina. Los reactivos empleados fueron fructosa (Biopack, > 99 %), 5-HMF (Sigma-Aldrich), ácido fórmico (AF, Sigma-Aldrich), ácido levulínico (Sigma-Aldrich) y ácido fosfórico (Cicarelli).

Síntesis del catalizador

El carbón hidrotermal (HTC) fue preparado mediante un tratamiento con H_3PO_4 [5]. La cáscara de arroz fue lavada con agua destilada y posteriormente secada a 100 °C. Luego, se impregnó con una solución acuosa de H_3PO_4 al 23 %p/p, utilizando una relación másica de impregnación 1:1. Se colocó en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón, el cual

se mantuvo a 200 °C durante 24 h. Una vez enfriado a temperatura ambiente, se dejó reposar la suspensión durante dos días. Posteriormente, el material fue sometido a un proceso de pirólisis en flujo de N_2 a 750 °C durante 2 h, con una velocidad de calentamiento de 6,25 °C/min. Finalmente, se filtró, lavó con agua destilada caliente hasta asegurar la eliminación completa del ácido, y se secó a 110 °C durante 24 h.

Métodos de caracterización

El catalizador fue caracterizado mediante fisisorción de N_2, termogravimetría (TGA), desorción a temperatura programada de piridina (DTP_{Py}), titulación potenciométrica y reducción a temperatura programada (RTP).

Síntesis de ácido levulínico a partir de fructosa

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo agitado Parr de 100 mL, estudiándose los siguientes parámetros de reacción: (i) concentración de fructosa en la alimentación, (ii) relación másica fructosa/catalizador, (iii) temperatura de reacción y (iv) tiempo de reacción. Se emplearon soluciones de fructosa preparadas en agua destilada a la concentración especificada, con un volumen de carga constante de 30 mL. La mezcla fue agitada a 1000 rpm mediante un agitador interno. El reactor se purgó previamente con N_2 para eliminar el oxígeno, luego se presurizó a 10 bar y se calentó hasta la temperatura deseada a una velocidad de 3 °C/min. Al alcanzar la temperatura objetivo, se dio inicio a la reacción. Finalizado el tiempo de reacción, las muestras se enfriaron rápidamente y se filtraron a través de una jeringa equipada con un filtro de 0,2 µm de tamaño de poro. La concentración de fructosa, AL, AF y 5-HMF en los productos líquidos fue determinada mediante cromatografía líquida de alta resolución.

Resultados y discusión

El HTC presentó una isoterma tipo II con un bucle de histéresis de tipo H4 (Figura 1a), según IUPAC [6], con ramas de adsorción y desorción paralelas en el rango de presión relativa de 0,4 a 1. Esto indica que el material presenta tanto micro- como mesoporosidad. El valor de superficie específica fue de 158 m^2/g.

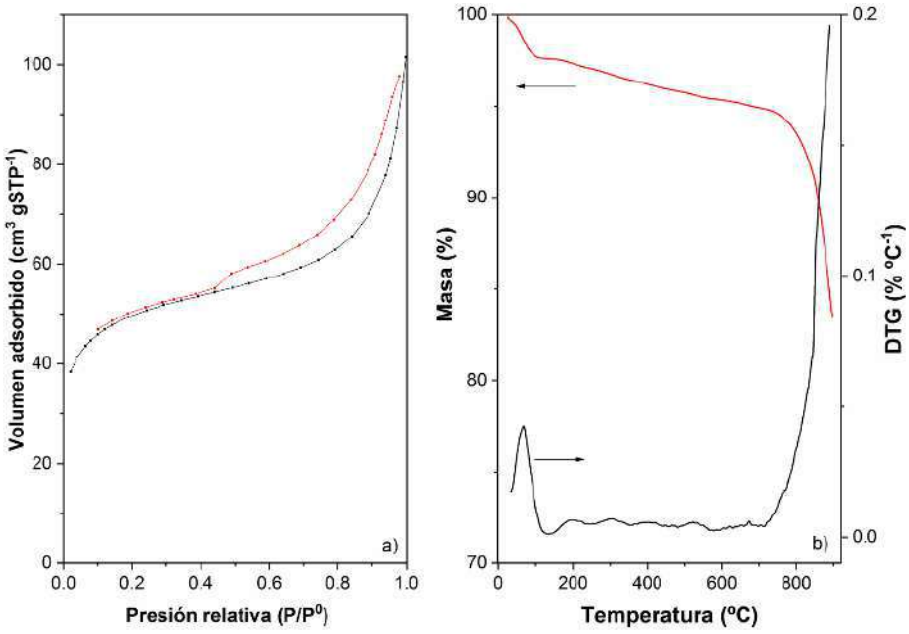


Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 (a) y curvas de TGA y DTG (b) correspondientes a HTC.

En cuanto a los resultados obtenidos mediante TGA, en la Figura 1b se observa una primera disminución de masa del 2,4% en el rango de 25–120 °C, atribuida a la eliminación de agua adsorbida. Al elevar la temperatura hasta 200 °C, el cambio fue insignificante (aproximadamente 0,3%). Una segunda etapa de degradación tuvo lugar entre 200 y 750 °C, con una reducción adicional del 2,8%. Finalmente, entre 750 y 900 °C, la masa residual disminuyó hasta alcanzar un total del 11,7%. Estas transformaciones se relacionan principalmente con la gasificación de compuestos orgánicos volátiles residuales [7], así como con la descomposición de estructuras tipo lignina [8]. En conjunto, estos resultados confirman que el catalizador sintetizado presenta una alta estabilidad térmica en el rango típico de operación catalítica (130–170 °C).

Se utilizó DTP_{Py} para determinar la acidez total de los catalizadores. Aunque proporciona información basada en las temperaturas de desorción (identificando sitios ácidos débiles por debajo de 400 °C y sitios ácidos fuertes por encima de 400 °C) no permite distinguir entre sitios ácidos de Lewis y de Brönsted [9]. El catalizador HTC presentó un solo pico de desorción en el rango de 200-400 °C, correspondiente a sitios ácidos débiles. La integración del perfil de DTP_{Py} dio como resultado una acidez total de 0,15 mmol piridina/g.

En cuanto a los resultados de la titulación potenciométrica con n-butilamina (Figura 2), el catalizador HTC presentó un potencial inicial de 478 mV, lo cual indica la presencia de sitios ácidos muy fuertes. El punto de inflexión observado en la curva dE/dV corresponde a una concentración total de sitios ácidos de 1,28 mmol n-butilamina/g. Además, se observan dos picos pronunciados en la curva dE/dV, lo que podría atribuirse a una distribución de sitios ácidos con diferente naturaleza o densidad de ácidos en la superficie.

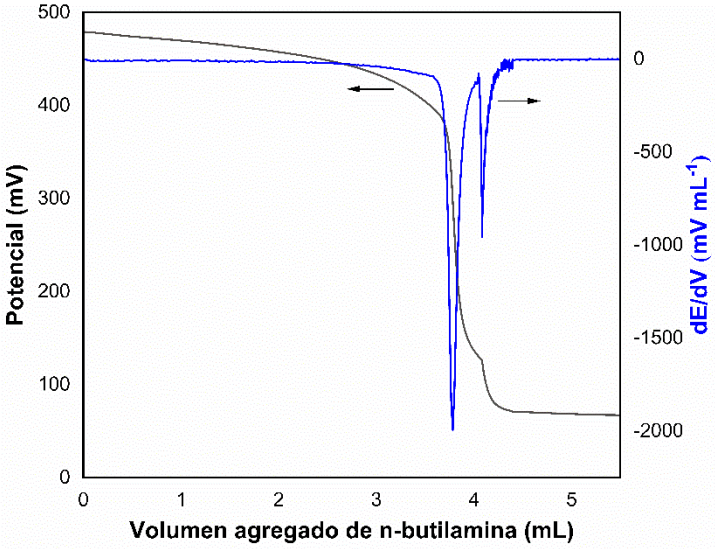


Figura 2. Curvas de titulación potenciométrica de HTC.

Las técnicas de DTP_{Py} y valoración con n-butilamina difieren tanto en su metodología como en el tipo de información que aportan. Mientras que DTP_{Py} evalúa la fuerza de interacción entre los sitios ácidos superficiales y la piridina adsorbida, la valoración con n-butilamina permite cuantificar la cantidad total de sitios ácidos mediante una reacción de neutralización. El hecho de que la acidez determinada por n-butilamina sea superior a la obtenida por DTP_{Py} podría atribuirse al tamaño y la estructura de las moléculas empleadas como sondas. La piridina presenta una superficie polar total de 16,0 $Å^2$, mayor que la del n-butilamina (13,3 $Å^2$), lo que sugiere que la estructura aromática de la piridina genera un mayor impedimento estérico para interactuar con los sitios ácidos en comparación con la molécula lineal de n-butilamina. Considerando el medio de reacción en fase líquida, las características del sólido y la accesibilidad de los sitios ácidos, la valoración potenciométrica constituye una mejor aproximación para estimar tanto la cantidad total de sitios ácidos como su fuerza relativa.

Los resultados de RTP muestran un consumo de H_2 en la región de 450 a 650 °C, lo cual está relacionado con la presencia de grupos ácidos reducibles, como fenoles y grupos carbonilo, entre otros [10].

A partir de los resultados obtenidos, es posible concluir que el tratamiento hidrotermal con ácido fosfórico proporciona, por lo tanto, un método simple y económico para conferir una acidez adecuada a los materiales de carbón activado.

La Figura 3a muestra la conversión de fructosa y el rendimiento de los productos en función de la concentración de la solución acuosa de fructosa alimentada al reactor. Las mediciones se llevaron a cabo fijando las variables tiempo de reacción, temperatura y carga de catalizador

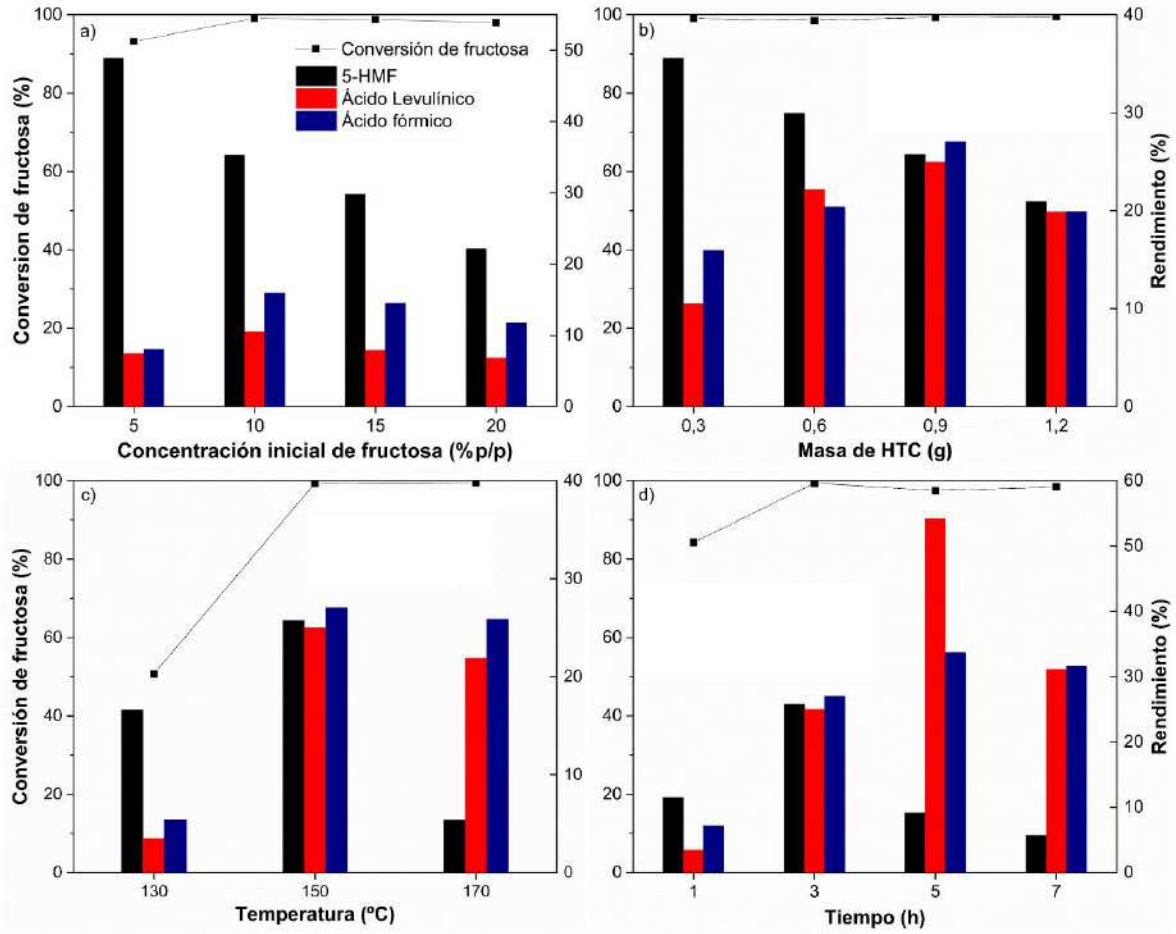


Figura 3. Efecto de la concentración inicial de fructosa [condición de reacción: 150 °C, 3 h, 0,3 g HTC] (a), de la masa de HTC [condición de reacción: 150 °C, 3 h, 10 %p/p concentración de fructosa] (b), de la temperatura [condición de reacción: 0,9 g HTC, 3 h, 10 %p/p concentración de fructosa] (c) y del tiempo de reacción [condición de reacción: 0,9 g HTC, 150 °C, 10 %p/p concentración de fructosa] (d) sobre la conversión de fructosa y el rendimiento de productos.

utilizando 3 h, 150 °C y 0,3 g HTC, respectivamente y variando la concentración inicial de la solución de fructosa entre 5 y 20 %p/p. Se observa que, al aumentar la concentración inicial de fructosa de 5 a 10 %p/p, la conversión se incrementó (de 93 a 98%), estabilizándose a concentraciones mayores. El rendimiento de AL aumentó de 7 a 11%, mientras que el de 5-HMF disminuyó de 52 a 35%. Concentraciones superiores provocaron una disminución en los rendimientos de ambos productos, probablemente por la formación de huminas [11, 12]. Se concluye que una concentración de 10 %p/p es óptima para lograr alta conversión de fructosa y buen rendimiento de AL.

Por su parte, al analizar la conversión de fructosa y el rendimiento de los productos en función de la cantidad de catalizador en el reactor, se observa que este parámetro influye significativamente en la conversión de fructosa debido a la presencia de sitios activos y su accesibilidad. El HTC, con su micro-mesoporosidad y alta superficie específica (158 m^2/g), favorece la interacción con la fructosa. Las variables tiempo de reacción, temperatura y concentración inicial de la solución de fructosa fueron fijadas en 3 h, 150 °C y 10 %p/p, respectivamente y la carga de catalizador varió entre 0,3 y 1,2 g de HTC. Según la Figura 3b, la conversión de fructosa se mantuvo en 98% mientras que el aumento en la carga de catalizador de 0,3 a 0,9 g, incrementó el rendimiento de AL del 10 a 25%. Sin embargo, un exceso de catalizador también promueve la degradación de productos en huminas [12, 13]. De este modo, se determinó una carga óptima de 0,9 g de HTC, correspondiente a una relación másica fructosa/HTC de 3,7.

La Figura 3c muestra el efecto de la temperatura de reacción utilizando 0,9 g de catalizador durante 3 h a partir de una solución acuosa con 10 %p/p de fructosa. Si bien la conversión de fructosa se mantuvo relativamente constante, la formación de AL mostró una dependencia significativa de la temperatura [14]. A 130 °C, el rendimiento de AL fue de aproximadamente 5%, alcanzando un máximo de 25% a 150 °C. Un aumento posterior a 170 °C provocó una disminución del rendimiento a 22%. Asimismo, el rendimiento de 5-HMF fue máximo a 150 °C (26%), disminuyendo drásticamente a un 5% a 170 °C. Estos resultados indican que 150 °C es la temperatura óptima para la conversión de fructosa en AL, ya que temperaturas superiores favorecen la polimerización del 5-HMF.

El efecto del tiempo de reacción se estudió a 150 °C con 0,9 g de HTC y una solución de fructosa al 10 %p/p (Figura 3d). En 3 h se alcanzó casi el 100% de conversión, con aumento gradual de los rendimientos de AL y AF. A las 5 h, el rendimiento de AL alcanzó un 55%. Extender la reacción a 7 h provocó una caída en los rendimientos, atribuida a la formación de huminas [11, 12]. Por lo tanto, 5 horas de reacción representan el tiempo óptimo para maximizar la producción de AL bajo estas condiciones.

Conclusiones

Se estudió la conversión catalítica de fructosa a ácido levulínico y ácido fórmico utilizando un catalizador de carbón activado sintetizado a partir de residuos de biomasa. El HTC se preparó mediante un tratamiento hidrotermal de cáscara de arroz con H_3PO_4 y un proceso de pirólisis posterior. La producción de ácido levulínico a partir de fructosa se llevó a cabo a temperaturas de 130–170 °C, durante 1–7 h, empleando una solución acuosa de fructosa al 5–20 %p/p y 10 bar de N_2. Bajo condiciones óptimas de 150 °C, 5 h, 10 %p/p de fructosa y una relación másica fructosa/catalizador de 3,7, se logró una conversión completa de la fructosa y un rendimiento de ácido levulínico de 55%.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral, CONICET y ANPCyT.

Referencias

[1] N.T. Hue, T.T. Thanh, N.H. Chung. Eur. J. Wood Prod. 82 (2024) 529–539.
[2] Evolución de la producción de arroz en Argentina (2020/2021). Bolsa de Comercio de Santa Fe, Asociación Correntina de Plantadores de Arroz, Bolsa de Comercio del Chaco y Bolsa de Cereales de Entre Ríos. https://www.bcsf.com.ar/doc_news/INFORMEARROZNACIONAL-Final..pdf. Ultimo acceso: 13/05/2025.
[3] Valorización del residuo obtenido de la quema de la cáscara de arroz (2013). Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria (INIA), Uruguay. https://ainfo.inia.uy/digital/bitstream/item/1367/1/18429090513134612.pdf. Ultimo acceso: 13/05/2025.
[4] N.S.M. Azlan, C.L. Yap, S. Gan, M.B.A. Rahman. Ind. Crops Prod. 181 (2022) 114778.
[5] F. Quesada-Plata, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós. ChemPlusChem 81 (2016) 1349–1359.
[6] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069.
[7] S. Somasundaram, K. Sekar, V.K. Gupta, S. Ganesan. J. Mol. Liq. 177 (2013) 416–425.
[8] E. Kastanaki, D. Vamvuka, P. Grammelis, E. Kakaras. Fuel Process. Technol. 77 (2002) 159–166.
[9] R.J. Gorte. Catal. Lett. 62 (1999) 1-13.
[10] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler. J. Phys. Chem. C 112 (2008) 16869–16878.
[11] D. Jung, P. Körner, A. Kruse. Biomass Conv. Bioref. 11 (2021) 1155–1170.
[12] C.P. Lawagon, K. Faungnawakij, S. Srinives, S. Thongratkaew, K. Chaipojjana, A. Smuthkochorn, P. Srisrattha, T. Charinpanitkul. Catal. Today 375 (2021) 197-203.
[13]. B.A. Fachri, R.M. Abdilla, H.H. van de Bovenkamp, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres. ACS Sustain. Chem. Eng. 3 (2015) 3024–3034.
[14] F. Perveen, M. Farooq, A. Ramli, A. Naeem, I.W. Khan, T. Saeed, J. Khan. ACS Omega 8 (2023) 333–345.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Fotodegradación de tetraciclina mediante fibras de dióxido de titanio electrohiladas en un microrreactor

Tamara B. Benzaquén[1*], María P. Carraro[1], Ana L. Eusebi[2], Marceña V. Martín[2], Jesús A. Fuentes-García[3], Gerardo F. Goya[3], Griselda A. Eimer[1], María L. Satuf[2].

*[1]CITEQ (UTN-CONICET), Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina, Número, 5014, Córdoba, Argentina. *tbenzaquen@gmail.com. [2]INTEC (UNL-CONICET), Ruta Nacional 168, 3000, Santa Fe, Argentina. [3]INMA, Campus Río Ebro, Calle de Mariano Esquillor S/N, 50018, Zaragoza, España.*tbenzaquen@gmail.com*

Palabras Claves: Nanofibras de TiO_2 - Microrreactor - Fotocatálisis heterogénea - Tetraciclina

Resumen

En este trabajo, se sintetizaron novedosas membranas utilizando nanopartículas de TiO_2 como material fotocatalíticamente activo y poliacrilonitrilo (PAN) como polímero para proporcionar estabilidad y resistencia química. Distintas técnicas de caracterización fueron empleadas para determinar sus propiedades, revelando que el material resultante está compuesto por fibras tubulares con diámetro promedio de 0,65 µm, con nanopartículas de TiO_2 dispersas en la superficie, formando una matriz tridimensional altamente porosa. Se evaluó la actividad fotocatalítica de las mismas en un microreactor de flujo continuo bajo luz solar simulada, empleando una solución acuosa del antibiótico tetraciclina como contaminante modelo. La mayor actividad fotocatalítica se observó para la fibra denominada TB1:PAN/TiO_2(1:1), con valores hasta nueve veces superiores a los obtenidos para la muestra con menor contenido de TiO_2 (TB3:PAN/TiO_2(1:0.5)). Además, se evaluó su capacidad de degradación tras 5 ciclos de reutilización. Así, se presenta un método sencillo y versátil para la obtención de nanofibras híbridas, un fotocatalizador prometedor para la degradación de contaminantes del agua a gran escala, que puede ser fácilmente recuperado y reutilizado.

Abstract

In this work, novel membranes were synthesized using TiO_2 nanoparticles as a photocatalytically active material and polyacrylonitrile (PAN) as a polymer to provide stability and chemical resistance. Different characterization techniques were employed to determine their properties, revealing that the resulting material is composed of tubular fibers with average diameter of 0.65 µm, with TiO_2 nanoparticles dispersed on the surface, forming a highly porous three-dimensional matrix. Their photocatalytic activity was evaluated in a continuous flow microreactor under simulated sunlight, using an aqueous solution of the antibiotic tetracycline as a modal contaminant. The highest photocatalytic activity was observed for the fiber named TB1:PAN/TiO_2(1:1), with values up to nine times higher than those obtained for the sample with lower TiO_2 content (TB3:PAN/TiO_2(1:0.5)). In addition, its degradation capacity was evaluated after 5 cycles of reuse. Thus, a simple and versatile method is presented for obtaining a hybrid photocatalyst, promising for large-scale water pollutant degradation, which can be easily recovered and reused.

Introducción

El creciente problema de la contaminación del agua requiere el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de eliminar compuestos recalcitrantes que no pueden ser eliminados por los procesos de tratamiento de agua convencionales.

Actualmente, muchas investigaciones revelan que los óxidos de titanio son efectivos como catalizadores heterogéneos para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes [1, 2]. Por otro lado, debido a la importancia de la morfología de estos materiales, muchos investigadores se han dedicado a estudiar sus diferentes geometrías y tamaños. Así, en los últimos años las propiedades que presentan las estructuras nanométricas ha abierto un panorama fascinante de aplicaciones. Entre ellos, los materiales en forma de fibras y nanofibras han atraído gran atención, ya que pueden proporcionar una extremadamente elevada relación superficie-volumen, baja densidad, una porosidad de diámetro nanométrico y excelentes propiedades mecánicas en proporción al peso (flexibilidad, tenacidad y resistencia a la tracción) [3, 4].

Aunque los catalizadores soportados en membranas pueden presentar una menor exposición externa de sitios catalíticos en comparación con sistemas suspendidos, la incorporación de nanopartículas puede aumentar significativamente su superficie interna. El aumento de esta porosidad facilita un mayor acceso de los reactantes a los sitios activos y promueve una eficiente transferencia de masa dentro de la matriz de la membrana. Como resultado, los catalizadores soportados en membranas, combinan las ventajas de una gran superficie con beneficios operativos a diferencia de los sistemas no inmovilizados, como su aptitud para aplicaciones en flujo continuo, la prevención de la aglomeración de partículas y la eliminación de la recuperación posterior del catalizador. Estas características hacen de estas membranas catalíticas una alternativa prometedora para procesos de tratamiento de agua escalables y eficientes.

La fotocatálisis con fibras de dióxido de titanio (TiO_2) electrohiladas ofrece varias ventajas para la remediación ambiental [5]. La técnica de electrohilado permite la síntesis de nanofibras con altas relaciones de superficie a volumen, lo que mejora el contacto entre el TiO_2 y los contaminantes, llevando a una mayor eficiencia en la adsorción y degradación fotocatalítica. Además, las fibras de TiO_2 pueden ser sintetizadas en diversos formatos, incluidas membranas, esteras y recubrimientos, lo que ofrece flexibilidad en el diseño de sistemas de eliminación de contaminantes.

En este estudio, detallamos la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de membranas de fibras híbridas utilizando poliacrilonitrilo (PAN) como polímero matriz y TiO_2 como componente fotocatalítico activo. El rendimiento de estas membranas fue evaluado en un microreactor, especialmente creado para este propósito, usando un contaminante modelo bajo luz solar simulada.

Experimental

Síntesis de nanofibras

Las nanofibras fotocatalíticas fueron sintetizadas utilizando un equipo de electrospinning perteneciente al Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, España. Este equipo consta de una bomba de inyección, una fuente de alta tensión y una superficie recolectora donde se depositan las fibras (Figura n°1). Para la preparación del gel de síntesis, se combinaron nanopartículas de TiO_2 comercial (Degussa P25) con N,N-Dimetilformamida. Esta suspensión se calentó a 60°C para luego incorporar el PAN (poliacrilonitrilo). Las fibras sintetizadas se secaron a 80°C. Para lograr diferentes cargas de sólidos fotocatalíticos en las fibras, se ajustó la proporción polímero/TiO_2 a los siguientes valores: 1:1, 1:0.75 y 1:0.5. Las fibras resultantes fueron denominadas como TB1:PAN/TiO_2(1:1), TB2:PAN/TiO_2(1:0.75) y TB3:PAN/TiO_2(1:0.5), respectivamente.

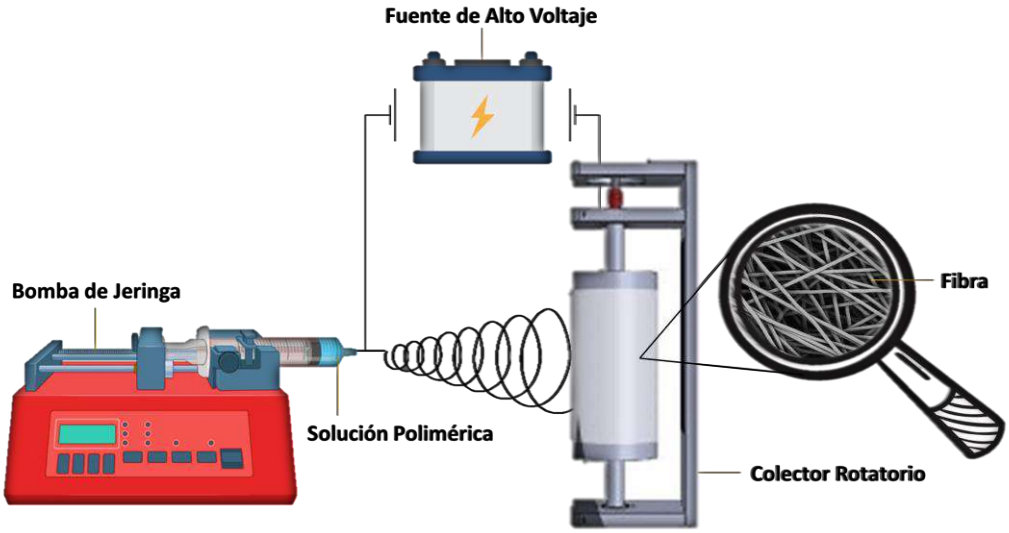


Figura 1. Diagrama esquemático del equipo de electrospinning

Microreactor

Se diseñó y fabricó un microreactor de flujo continuo para evaluar catalizadores en forma de membranas. El dispositivo consiste en una cámara de reacción plana con piezas ensambladas, que se muestran en la Figura 2. Este diseño está compuesto por una parte superior y otra inferior de aluminio, un bloque central de polimetilmetacrilato (PMMA), que contiene puertos de entrada y salida de fluido y difusores de entrada y salida que generan un flujo uniforme. Este componente sirve como soporte para depositar la membrana a evaluar. Posteriormente, se coloca un marco para la cámara de reacción, generado entre él y la fibra, construido de politetrafluoroetileno (PTFE) con un grosor de 130 µm, que cuenta con juntas de silicona en la parte superior e inferior para sellar la cámara. Finalmente, se coloca una placa de vidrio de borosilicato, que es transparente a la luz incidente. El ensamblaje de las piezas se realiza mediante 6 tornillos, logrando un volumen de 117 µL (4,5 cm × 2 cm × 130 µm). La solución contaminante se inyectó en el microreactor mediante una bomba de jeringa (APEMA PC 11UBT). El microdispositivo cuenta con un diseño de flujo continuo sin recirculación de solución, y las muestras se tomaron en la salida utilizando un vaso de recolección. La fuente de radiación para el proceso de fotocatálisis fue un simulador solar (Oriel modelo 9600).

A)

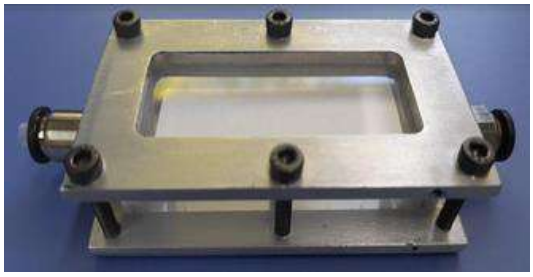
B) 

Figura 2. Microreactor A) componentes: (1) carcasa de aluminio inferior, (2) bloque de PMMA, (3) fibra, (4) marco de PTFE, (5) placa de vidrio, (6) carcasa de aluminio superior; y B) reactor ensamblado.

Evaluación fotocatalítica

Se realizaron experimentos de degradación usando una solución acuosa de TC de 20 ppm. Antes de comenzar los experimentos, la solución de TC se circuló en el microreactor durante 4 horas a un caudal de 1 mL/h para alcanzar la condición de equilibrio de adsorción-desorción de TC en la membrana bajo condiciones de oscuridad. Los experimentos se llevaron a cabo

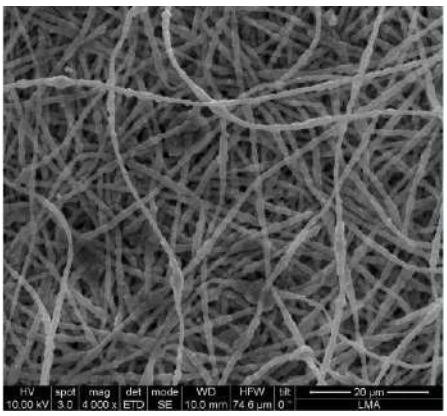
variando el caudal en un rango de 1 a 10 mL/h con incrementos de 2,5 mL Se evaluó la actividad catalítica de 3 fibras con distintas dosis de TiO_2 y una fibra sintetizadas solo con matriz polimérica (PAN) bajo las mismas condiciones, como referencia. Todos los experimentos se realizaron en duplicado.

La concentración de TC en la entrada y salida se determinó mediante HPLC PAD. El flujo de radiación en la membrana fotocatalítica se midió usando un espectrofotómetro miniatura de fibra óptica UV-vis (Ocean Optics USB2000 UV-VIS-ES), obteniendo un valor de 0.41 mW/cm². Este valor corresponde a una distancia de 4 cm entre el simulador y el microreactor. Las pruebas se realizaron entre 300 y 400 nm, ya que la absorción de radiación de dióxido de titanio es insignificante a longitudes de onda mayores a 400 nm.

Resultados y discusión

Caracterización de las fibras

La morfología de las fibras fue estudiada por SEM (Figura n° 3). En todos los casos las membranas presentaron formas tubulares, con un diámetro medio de ~0,65 µm, morfología indeterminada y alta porosidad, lo que favorece su uso como soporte y adsorbente. La fibra sintetizada como referencia sólo con PAN presentó diámetros uniformes, superficie lisa y pocos defectos. En cambio, cuando las fibras se sintetizaron empleando TiO_2 se observaron cambios superficiales importantes. Todas mostraron más rugosidad y abultamientos o ensanchamientos, lo que se atribuye a la presencia de nanopartículas que modificaron su porosidad. Por otra parte, la superficie de las nanofibras presenta una distribución homogénea de Ti y C, lo que se confirmó mediante análisis EDS (resultados no incluidos).

A) 

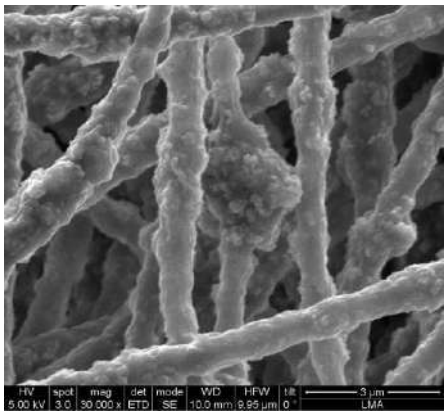
B) 

Figura n° 3. Imagen SEM de la nanofibra TB1:PAN-TiO2(1:1) A) 20 µm y B) 3 µm

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las nanofibras sintetizadas se muestran en la Figura 4. Todas presentan una isoterma de tipo IV (a) con cierta contribución de tipo III según la clasificación de la IUPAC, lo que indica una naturaleza mesoporosa de las fibras obtenidas. Además, el lazo de histéresis (p/p_0 = 0,80–0,98) también sugiere mesoporosidad, con condensación capilar en altas presiones, la cual podría estar asociada a cierta porosidad interparticular. La superficie específica BET fue de 25,9; 18,5 y 14,6 m²/g para las nanofibras con 1%, 0,75% y 0,5% de TiO_2, respectivamente (Tabla n°1). Es importante señalar que, con el aumento de la carga de TiO_2, la superficie de las membranas también aumenta.

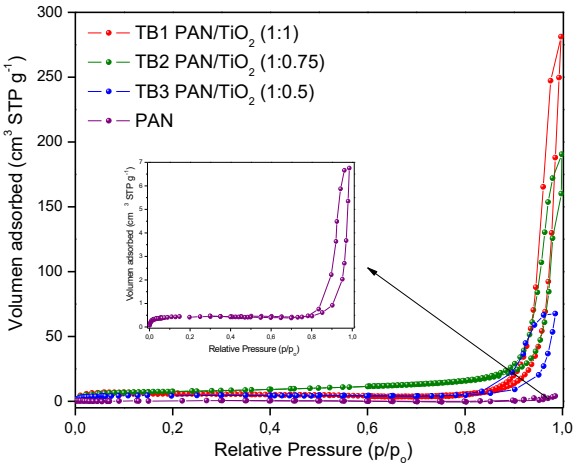


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de las fibras sintetizadas.

Table 1. Resumen de propiedades texturales de los materiales sintetizados

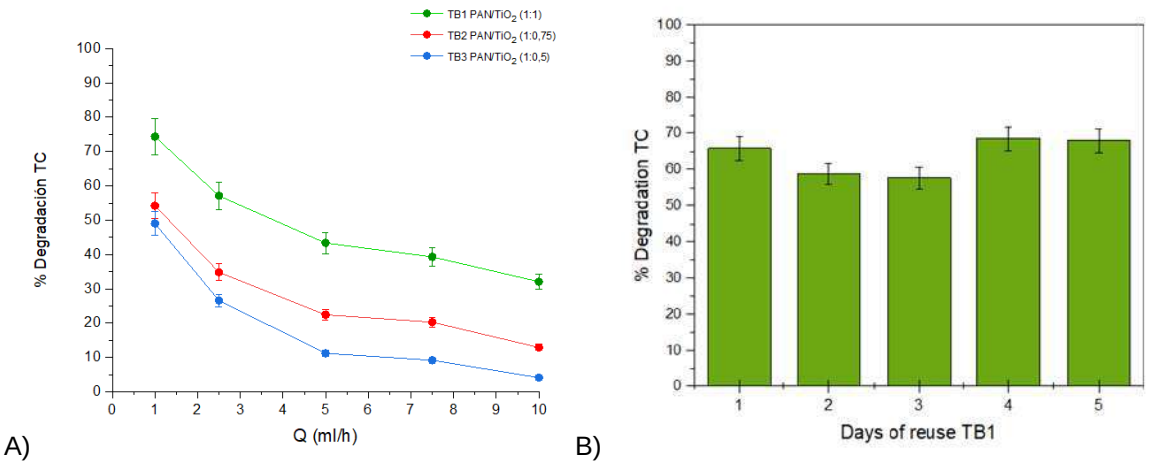
Fibras	SBET (m^2/g)	Dp (nm)	Band gap (eV)
TB1:PAN-TiO2(1:1)	25.9	41	3.32
TB2:PAN-TiO2(1:0.75)	18.5	37	3.30
TB3:PAN-TiO2(1:0.5)	14.6	34	3.29

Actividad fotocatalítica.

La masa de la nanofibras utilizadas en todas las pruebas se presenta en la Tabla 1 y los resultados de la degradación de TC en función de los caudales evaluados se presenta en la Figura 4A. En las pruebas realizadas con la nanofibra de referencia (solo PAN), no se observaron cambios en la concentración de TC. En cambio, al usar las membranas, se obtuvo una disminución significativa en su concentración a lo largo de todo el rango de caudal estudiado. Los porcentajes de degradación más altos se obtuvieron a la menor velocidad de flujo de trabajo (1 mL/h) para las 3 membranas de fibras analizadas, siendo la membrana TB1:PAN-TiO2(1:1) la que mejores valores conversión de TC arrojó.

Tabla 2. Masa utilizada de cada membrana.

Fibra	Masa (mg)
TB1:PAN/TiO2 (1:1)	9.7
TB2:PAN/TiO2 (1:0,75)	11.5
TB3:PAN/TiO2 (1;0,5)	23.2



A) B)

Figura 4. A) Degradación de TC en función del caudal utilizando para las distintas firbas sintetizadas y B) Reúso de la fibra TB1: PAN/TiO_2 (1:1)

Dado que TB1: PAN/TiO_2 (1:1) obtuvo los mejores resultados, se analizó la posibilidad de reutilización. La fibra se secó a temperatura ambiente (25 °C) y se estudió su actividad fotocatalítica durante 5 días a un caudal de 1 mL/h bajo las mismas condiciones experimentales. Su reutilización se evaluó en 5 ciclos de reaprovechamiento de 4 horas cada uno, sumando un total de 20 horas de uso. Los resultados de la conversión se presentan en la Figura 4B). La diferencia en la degradación entre el primer y el último día fue menor al 1%. Los datos confirman que la membrana mantiene su actividad de degradación de TC.

Conclusiones

Este estudio ha demostrado la eficacia de membranas de nanofibras electrohiladas compuestas de poliacrilonitrilo (PAN) y nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), como materiales fotocatalíticos para la degradación de tetraciclinas (TC) bajo irradiación solar simulada.

La caracterización estructural reveló una morfología de fibras tubulares altamente porosas, con TiO_2 disperso de forma uniforme en la superficie, lo cual contribuyó a su alto rendimiento fotocatalítico.

La muestra TB1: PAN/TiO_2 (1:1), con el mayor contenido de TiO_2, mostró la tasa de degradación más alta (74%), superando en hasta nueve veces a la muestra con menor contenido de TiO_2 (TB3). Este rendimiento resalta la importancia de la composición para potenciar la actividad fotocatalítica de las membranas. Además, la muestra TB1 mantuvo su alta eficiencia de degradación tras varios ciclos de reutilización, demostrando su estabilidad y potencial como material fotocatalítico para remediación de contaminación acuática. Las fibras obtenidas, basadas en un polímero hidrofóbico como el PAN, proporcionaron un catalizador sencillamente recuperable y que podría reutilizarse fácilmente en medio acuoso.

Esta propuesta de síntesis mediante electrospinning, a pesar de ser una técnica poco estudiada para la fabricación de este tipo de materiales, puede extenderse fácilmente a diferentes polímeros y nanopartículas gracias a la versatilidad de la ruta de síntesis descrita.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por CONICET, Agencia I+D+i, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba, y Universidad Nacional del Litoral (Argentina). Los autores agradecen al Proyecto Europeo MSCA-RISE-2021 NESTOR (ID #101007629).

Referencias

[1] Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J., Scie. Total Environ. 409 (2011) 4141-4166.
[2] Silva M., Azenha M., Pereira M., Burrows H., Sarakha M., Foranoc C., Ribeirod M., Fernandes A. Appl. Cat B 100 (2010) 1-9.
[3] Chandradass J., Balasubramanian M., J. Mater. Process. Technol. 173 (2006).
[4] Tang X., Yu Y., Ceram. Int. 41 (2015) 9232-9238.
[5] Song J., Guan R., Xie M., Dong P., Yang X., Zhang J., Chem. Eng. J., 431 (2022)134343.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de MOF UiO-66 asistida por microondas: Efecto del tiempo y la agitación

Evelin Savarino[1,2]*, Nancy Bálsamo[1,2], Sandra Mendoza[3], Mónica Crivello[1,2], Angélica Heredia[1,2]

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.
(2) Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Maestro López y Cruz Roja Argentina, CP X5016ZAA, Córdoba, Argentina.
(3) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Reconquista, Santa Fe, Argentina.
**evelinsavarino@gmail.com*

Palabras Claves: MOF UiO-66, microondas, agitación, síntesis solvotermal.

Resumen

Las redes metal-orgánicas (MOFs) UiO-66 son estructuras cristalinas estables con gran aplicabilidad como catalizadores. En el presente trabajo se estudia la influencia de la variación del tiempo y la agitación en la etapa de síntesis asistida por microondas. El procedimiento consistió en poner en contacto $ZrCl_4$ y ácido tereftálico por agitación ultrasónica a 60 ºC, en una relación molar 1:1, utilizando DMF como solvente. La solución fue sometida a irradiación por microondas con una agitación de 400 rpm y una temperatura de 120 ºC por 60, 90 y 120 min (muestras M1, M1,5 y M2). La cuarta síntesis fue sin agitación y por 120 min, obteniendo la muestra $M2_{S/A}$. Las propiedades fisicoquímicas se evaluaron mediante XRD, FTIR, SEM y BET. Los resultados de XRD indican la presencia de las señales características correspondientes a los planos cristalográficos de la estructura MOF. Los resultados de FTIR muestran las señales correspondientes al ligando orgánico y al clúster inorgánico en todos los materiales. Al incrementar el tiempo de síntesis y eliminar la agitación en el microondas, se observa, por BET, una mayor área superficial y por SEM un aumento del tamaño promedio de las partículas de 100 a 200 nm.

Abstract

UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) are stable crystalline structures with broad applicability as catalysts. In this work, the influence of time and stirring variations on the microwave-assisted synthesis step is studied. The procedure consisted of contacting $ZrCl_4$ and terephthalic acid by ultrasonic stirring at 60 °C, in a 1:1 molar ratio, using DMF as solvent. The solution was subjected to microwave irradiation with stirring at 400 rpm and a temperature of 120 °C for 60, 90 and 120 min (samples M1, M1.5 and M2). The fourth synthesis was carried out without stirring for 120 min, obtaining the M2S/A sample. The physicochemical properties were evaluated by XRD, FTIR, SEM and BET. The XRD results indicate the presence of characteristic signals corresponding to the crystallographic planes of the MOF structure. The FTIR results show the signals corresponding to the organic ligand and the inorganic cluster in all materials. By increasing the synthesis time and eliminating microwave stirring, a greater surface area was observed by BET and an increase in the average particle size from 100 to 200 nm by SEM.

Introducción

Los catalizadores sólidos juegan un papel fundamental en la industria moderna, por lo cual su estudio ha crecido enormemente en las últimas décadas, generando el descubrimiento de nuevas especies químicas como así también de nuevas técnicas de síntesis. Entre los materiales cristalinos surgidos más recientemente se encuentran las redes metal-orgánicas (MOF, *metal-organic frameworks*) [1]. Los MOFs son redes de coordinación poliméricas cristalinas constituidos por dos grandes componentes: los ligandos orgánicos, que son moléculas orgánicas que tienen grupos funcionales adecuados para unirse químicamente a átomos metálicos, y los nodos inorgánicos, que son la parte metálica de las especies y que pueden ser átomos únicos (iones) o cúmulos (agregados metálicos), y que forman redes bi– (2D) o tridimensionales (3D) [2].

Los MOFs cuentan con grandes ventajas respecto de otros materiales porosos como las zeolitas o el carbón activado debido a la enorme cantidad de combinaciones posibles entre los diferentes ligandos orgánicos y metales, obteniéndose diferentes tipos de MOFs con las propiedades específicas que se deseen. Entre las ventajas que presentan frente a las zeolitas se encuentran el no requerimiento de activación o regeneración a altas temperaturas y la obtención de sólidos con áreas superficiales muy grandes [3].

Un MOF que ha sido intensamente estudiado desde su descubrimiento en 2008, es el material metal-orgánico UiO-66, donde los nodos inorgánicos están compuestos por agrupaciones de zirconio ($Zr_6O_4(OH)_4$) y los ligandos orgánicos por derivados del 1,4-bencenodicarboxilato. Este MOF fue sintetizado por primera vez por científicos de la Universitetet i Oslo (UiO) utilizando un tratamiento solvotermal en mufla a 120 °C en dimetilformamida (DMF) como solvente [4]. Actualmente, estudios han demostrado que es posible llevar a cabo síntesis de MOFs mediante la aplicación de irradiación por microondas, presentando varias ventajas frente al método solvotérmico convencional [5, 6]. Sin embargo, no se ha estudiado la influencia que genera la agitación durante el calentamiento por microondas en las propiedades morfológicas y cristalinas de los materiales UiO-66. La síntesis asistida por microondas consiste en calentar directamente la mezcla mediante radiaciones electromagnéticas, lo cual permite acelerar las reacciones químicas a causa de un aumento en las colisiones moleculares y consecuente generación de calor, logrando reducir los tiempos de síntesis y aumentando la eficiencia energética del proceso [7].

La presente investigación se basa en la síntesis del material MOF UiO-66 mediante métodos solvotérmicos asistidos por microondas, variando el tiempo (60, 90 y 120 min) y la presencia o no de agitación durante la etapa de calentamiento. La finalidad del trabajo consiste en determinar el tiempo de calentamiento necesario para obtener un material con las características correspondientes al MOF UiO-66 y estudiar cómo influye la eliminación de la agitación durante la etapa de irradiación por microondas en las propiedades morfológicas y cristalinas del material.

Experimental

Reactivos

Para la síntesis de los materiales se utilizaron los siguientes reactivos de grado analítico: $ZrCl_4$ (Merck, ≥98%), ácido tereftálico (BDC, Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack, ≥99,8%) y acetona (Sintorgan, 99,5%)

Síntesis de los materiales

Los materiales UiO-66 fueron obtenidos mediante síntesis asistida por microondas utilizando un equipo Monowave 450 Anton Paar. La etapa de calentamiento por microondas se llevó a cabo a una temperatura igual a 120 °C, agitación a 400 rpm y a los tiempos de 60, 90 y 120 min, identificando las muestras como M1, M1,5 y M2 respectivamente. Se añadió una cuarta síntesis eliminando la agitación en la etapa de calentamiento en el microondas con un tiempo de permanencia de 120 min, el material obtenido se identificó como $M2_{S/A}$.

El procedimiento aplicado a todas las muestras consistió en disolver 0,3090 g de cloruro de circonio ($ZrCl_4$) en 15 ml de DMF por agitación ultrasónica a 60 °C durante 5 min. Luego se incorporó 0,2203 g de ácido tereftálico (BDC) y se agitó por ultrasonido por 10 min a la misma temperatura. La mezcla se introdujo en el microondas utilizando una rampa de calentamiento de 6 °C/min hasta los 120 °C durante 60, 90 y 120 min, siendo la única variable modificada la ausencia de agitación en la etapa de calentamiento durante la síntesis del material $M2_{S/A}$. El material obtenido se lavó con un 75% en volumen de acetona (25% de DMF), se lo separó por centrifugación y se secó a 90 °C por 24 h obteniéndose un polvo de color blanco.

Técnicas de caracterización

Los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (XRD) para estudiar la estructura cristalina en un difractómetro Panalytical X'pert Pro con geometría Bragg-Brentano, operado a 40 kV, 40 mA y radiación Cu Kα (λ= 1.5418 Å), se recogieron difractogramas en un rango de 2θ de 5 a 50° con un paso de 0,026 y un tiempo total de corrida de 18 min. El área superficial específica por método BET se determinó mediante análisis de sorción de N_2 con un desgasado a 150 °C por 240 min empleando un equipo ASAP 2020 Plus 2.0. Mediante la técnica Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se obtuvo información estructural del catalizador, los análisis se realizaron en un espectrofotómetro Smartomi-Transmission Nicolet IS10 Thermo Scientific en el rango de 4000-400 cm^{-1}. Las morfologías de los catalizadores se observaron mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) en un equipo Σigma-ZEISS.

Resultados y discusión

La Figura 1A muestra el patrón de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados. Se destacan 3 señales características producidas a los 7,4°; 8,5° y 25,6°, asignadas a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0) y (6 0 0) de la estructura MOF UiO-66 [8]. En todas las muestras se observa un ordenamiento cristalino que confirma que son topológicamente equivalentes con la red cúbica centrada en las caras de la estructura del UiO-66 [9]. Sin embargo, a medida que incrementa el tiempo de calentamiento en el microondas de 60 a 120 min se observa una mayor intensidad de los picos asignados a los planos cristalográficos del MOF. La muestra $M2_{S/A}$ presenta una mayor intensidad de los picos en comparación con la muestra M2, a pesar de que ambas se sintetizaron bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura. Esto sugiere que eliminar la agitación durante la síntesis por microondas, favorece la formación cristalina del compuesto MOF UiO-66.

La Figura 1B muestra los espectros de FTIR de las cuatro muestras, donde se destacan las señales del grupo COO^- a los 1577 y 1400 cm^{-1}, asociadas a las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica del grupo carboxilo del ligando orgánico y una banda más pequeña a los 1507 cm^{-1} que representa la vibración del C=C del anillo bencénico. La banda característica a los 1657 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones de estiramiento de C=O en el ácido carboxílico presente en BDC, indicando la unión coordinada del metal a la fracción orgánica del ácido tereftálico. Las dos señales de menor frecuencia (a los 550 y 481 cm^{-1}) se deben a los estiramientos Zr–O en el clúster inorgánico del MOF [10].

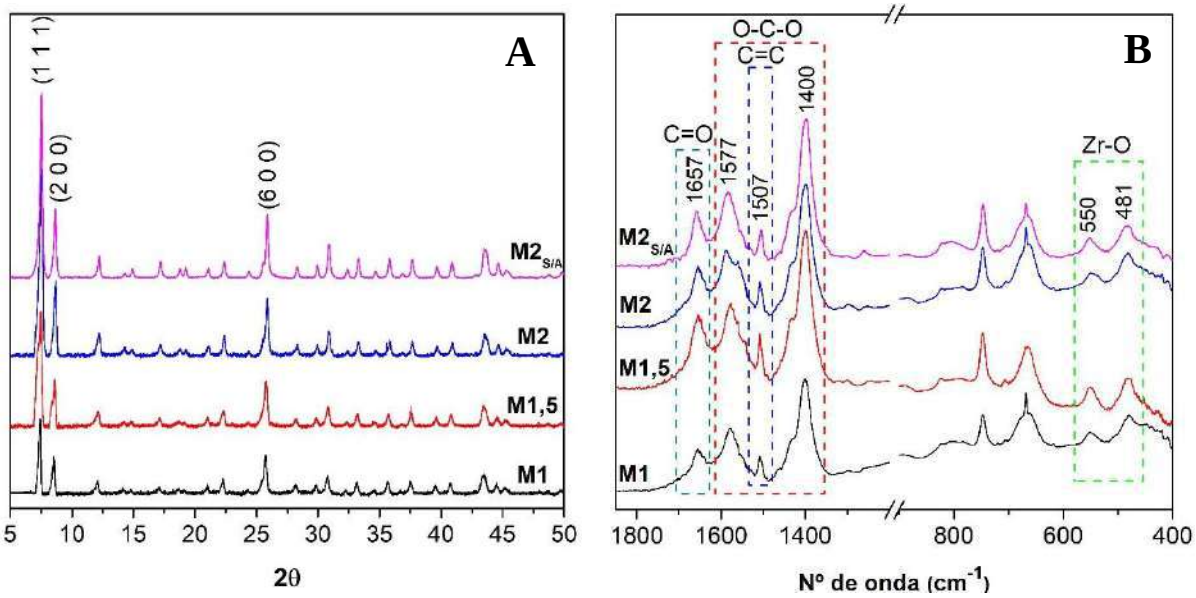


Figura 1. (A) Difractogramas de XRD de las muestras sintetizadas (B) Espectros FTIR de las muestras sintetizadas.

En la Tabla 1 se observa que el área superficial BET incrementa un 37% al aumentar el tiempo de calentamiento en el microondas de 30 a 120 min (M1 a M2). Además, el material $M2_{S/A}$ incrementa su área en un 17% con respecto al material M2, lo cual se atribuye a la eliminación de la agitación en el microondas. Por otro lado, se observa un aumento en la cantidad de material obtenido (g) al incrementar el tiempo en el microondas y al eliminar la agitación, lo cual indicaría que un mayor tiempo de calentamiento y un estado de reposo de la mezcla durante la síntesis favorece la producción final del material.

En la Figura 2 se encuentran graficadas las isotermas para cada material sintetizado, mediante su análisis se puede determinar que los materiales se encuadran dentro de las isotermas de Tipo I b, según la clasificación de la IUPAC. La adsorción de N_2 en el rango de baja presión ($P/P_0 < 0,2$) muestra la existencia de microporos, mientras que la adsorción en el rango de alta presión ($P/P_0 > 0,9$) con histéresis entre las ramas de adsorción y desorción es característica de los mesoporos. Las muestras presentan bucles de histéresis de tipo H1, isotermas características de sólidos con ventanas microporosas y jaulas mesoporosas parciales [11].

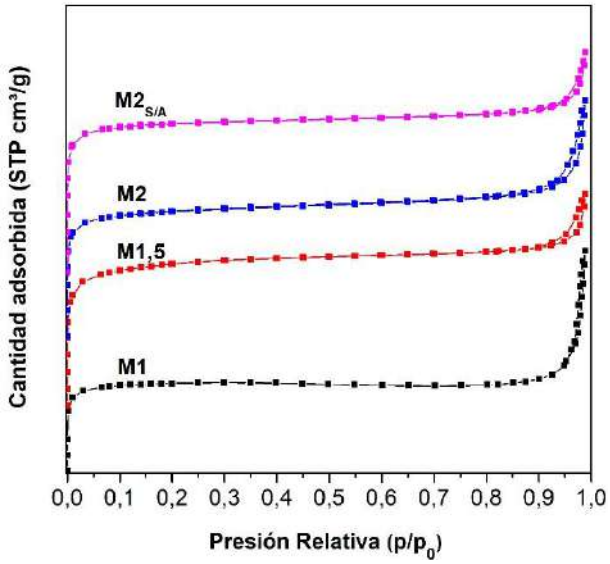


Figura 2. Isotermas adsorción-desorción de las muestras sintetizadas.

Tabla 1. Área superficial de muestras sintetizadas.

Material	Área BET (m^2g^{-1})	Masa obtenida (g)
M1	622,50	0,3140
M1,5	842,69	0,3286
M2	852,65	0,3722
$M2_{S/A}$	997,78	0,4738

En la Figura 3 se observan las imágenes obtenidas por SEM. En las cuatro muestras se visualizan nanocristales con geometría uniforme pertenecientes al material MOF UiO-66. Sin embargo, se observa que a medida que se incrementa el tiempo de síntesis en el microondas el tamaño de los nanocristales aumenta. El material M1 tiene un tamaño promedio de partícula de 100 nm, en la muestra M1,5 es de 130 nm, mientras que para los materiales M2 y $M2_{S/A}$ el tamaño promedio es de 150 nm y 200 nm, respectivamente. A su vez, las partículas obtenidas en el material $M2_{S/A}$ presentan una estructura cúbica más definida con bordes afilados y rectos en comparación a las nanopartículas más esféricas obtenidas en los materiales restantes. La diferencia estructural obtenida en el material $M2_{S/A}$ se atribuye a la eliminación de la agitación durante la etapa de calentamiento en el microondas, lo cual fomenta un mayor ordenamiento en la formación de la estructura cúbica del MOF. El estado de reposo que se produce en la mezcla de síntesis al eliminar la agitación favorece un mayor ordenamiento en la agrupación de las celtas unitarias del material, las cuales se encuentran constituidas por la estructura octaédrica de circonio ($Zr_6O_4(OH)_4$) y 12 unidades de ligando orgánico, formando finalmente la estructura cúbica centrada en las caras (fcc), responsable de la morfología característica del material UiO-66 [12].

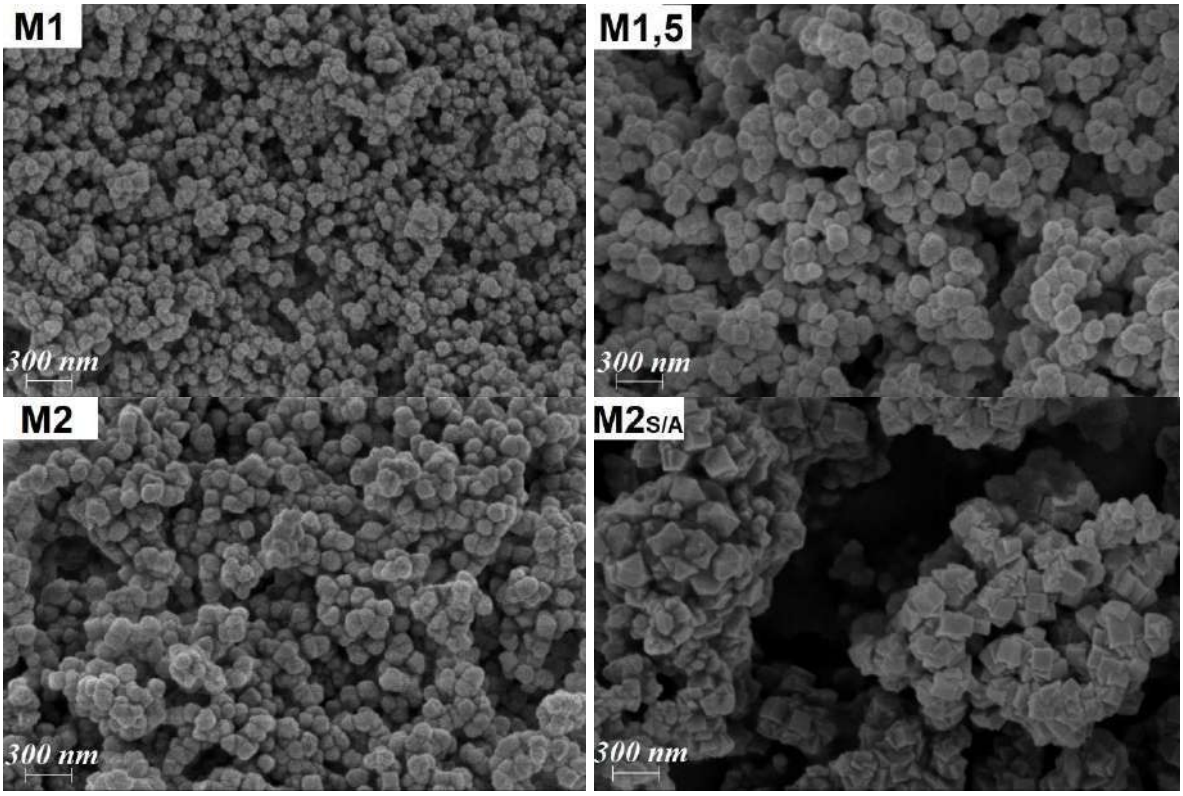


Figura 3. Imágenes SEM de las muestras sintetizadas.

Conclusiones

Los compuestos sintetizados presentaron propiedades cristalinas y morfológicas correspondientes al material MOF UiO-66. Sin embargo, por XRD y BET se observa que el material M2 presentó mayor cristalinidad y área superficial en comparación con las muestras M1 y M1,5, indicando que un tiempo de calentamiento por microondas de 2 h contribuye a una mejora en las propiedades del catalizador. Por otro lado, la eliminación de la agitación durante la etapa de calentamiento en la muestra $M2_{S/A}$ generó avances significativos en las propiedades del material, visualizadas por XRD, BET y SEM en comparación a las obtenidas al incrementar el tiempo de calentamiento de 1,5 a 2 h, indicando que el método solvotermal sin agitación favorece la formación de las celdas unitarias, las cuales se conectan entre sí para crear la estructura tridimensional única del UiO-66. A su vez, mediante la observación de

las masas obtenidas para las síntesis M2 y $M2_{S/A}$ se puede afirmar que existe un mayor rendimiento en la síntesis cuando se elimina la agitación en el microondas. Finalmente, mediante el análisis de las isotermas se puede observar que todos los materiales presentan micro y meso porosidad, característica de este tipo de MOF.

Agradecimientos

Los autores agraden a la UTN-FRC y CONICET por su apoyo económico.

Referencias

[1] D. A. Bravo, A. C. Heredia, S. M. Mendoza, E. Rodríguez-Castellón, M. E. Crivello; Industrial & Engineering Chemistry Research, (2022) Vol: 61(49), 17821-17832.
[2] M. H. Villegas-Fernández, M. Carpio-Granillo, E. Vargas-Hernández, F. J. Zuno-Cruz, G. Sánchez-Cabrera; PÄDI Boletín Científico de Ciencias Básicas E Ingenierías del ICBI, (2021) Vol: 8(16), 18-29.
[3] D. A. Bravo, A. C. Heredia, M. E. Crivello. XXI Congreso Argentino de Catálisis X Congreso de Catálisis del Mercosur. Santa Fe, Argentina (2019).
[4] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud. Journal of the American Chemical Society. (2008) Vol: 130, 13850–13851.
[5] M. Yahia, L. Lozano, J. Zamaro, C. Téllez, J. Coronas. Separation and Purification Technology. (2024) Vol: 330, 125558.
[6] W. Tao Li, C. Xu Wu, Y. Jiao Zhang, H. Guo, Z. Zhao, M. Li Chen. Microchemical Journal (2023) Vol: 191, 108925
[7] H. Liu, Y. Zhao, C. Zhou, B. Mu, L. Chen. Chemical Physics Letters, (2021) Vol: 780, 138906.
[8] K. Y. Lin, Y. T. Li, S. Y. Chen. Colloid and Interface Science, (2016) Vol: 461, 79– 87.
[9] Y. L. Wang, S. Zhang, Y. F. Zhao, J. Bedia, J.J. Rodríguez, C. Belver. Journal of Environmental Chemical Engineering, (2021) Vol: 9 (5), 106087.
[10] B. K. Gurmessaa, A. M. Taddesseb, E.Teju. Environmental Pollutants and Bioavailability, (2023) Vol: 35 (1), 2222910.
[11] D. A. Bravo, A. C. Heredia, M. E. Crivello, E. Rodríguez Castellón. Revista Tecnología y Ciencia, (2021) Vol: 19 (42), 27–40.
[12] Y. Han, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, Y. Wei, S. Xu, G. Zhang, C. Song, Z. Zhang, X. Guo; CrystEngComm, (2015) Vol:17 (33), 6434–6440.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de catalizadores FDU-12 funcionalizados con grupos ácidos para su uso en diferentes reacciones de Biorefinería

Lourdes Vergara*[1], Gustavo Mendow[1], Hernán Decolatti[1], Bárbara Sánchez[1]

*[1]Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera"- INCAPE (FIQ, UNL CONICET), CCT CONICET Santa Fe "Dr. Alberto Cassano", Colec. Ruta Nac. N°168 KM 0, Paraje El Pozo, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina. *E-mail: lvergara@fiq.unl.edu.ar.*

Palabras Claves: FDU-12, Sílice mesoporosa, Grupos sulfónicos, Esterificación.

Resumen

La sílice mesoporosa FDU-12 fue funcionalizada con grupos sulfónicos mediante las técnicas de grafting y co-condensación, obteniéndose distintos materiales que fueron utilizados como catalizadores en reacciones de esterificación. Los materiales se caracterizaron por varias técnicas como titulación potenciométrica, dispersión de rayos X a bajo ángulo, isotermas de adsorción-desorción de N_2, termogravimetría y fluorescencia de rayos X. Los catalizadores se ensayaron en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico, utilizando un reactor batch con una relación molar de ácido esteárico/glicerina de 1:1, y en condiciones de vacío para desplazar el equilibrio. La mejor performance para la reacción de glicerólisis se obtuvo usando un catalizador con 15% S/Si sintetizado por co-condensación, alcanzando una conversión del 90 % en 60 min reacción y a 160 °C. Se seleccionó una muestra para estudiar la reutilización en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos provenientes de biodiesel de soja. El catalizador fue utilizado por tres ciclos consecutivos, logrando una conversión de 63 % y selectividad a productos deseados de 42 % en el tercer ciclo.

Abstract

Mesoporous silica FDU-12 was functionalized with sulfonic groups using grafting and co-condensation techniques, resulting in different materials that were used as catalysts in esterification reactions. The materials were characterized by various techniques, including potentiometric titration, low-angle X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption isotherms, thermogravimetric analysis, and X-ray fluorescence. The catalysts were tested in the esterification reaction of glycerol with stearic acid using a batch reactor with a 1:1 molar ratio of stearic acid to glycerol, under vacuum conditions to shift the equilibrium. The best performance for the glycerolysis reaction was achieved using a catalyst with 15% S/Si synthesized by co-condensation, reaching 90% conversion in 60 minutes at 160 °C. One sample was selected to study its reusability in the esterification reaction of glycerol with fatty acids derived from soybean biodiesel. The catalyst was used in three consecutive cycles, achieving a 63% conversion and 42% selectivity to desired products in the third cycle.

Introducción

La producción de biodiesel genera grandes volúmenes de glicerina como subproducto, lo que ha impulsado el desarrollo de procesos orientados a su valorización. Una vía prometedora es su transformación en compuestos de mayor valor agregado como la producción de mono, di y triglicéridos para obtener biocombustibles de segunda generación, mediante reacciones de esterificación. Estas reacciones requieren catalizadores ácidos, y aunque los ácidos minerales ofrecen alta actividad, su uso genera problemas operativos. Por eso, los catalizadores sólidos ácidos surgen como una alternativa sustentable, siendo las sílices mesoporosas materiales atractivos por sus propiedades texturales, morfológicas y su capacidad de funcionalización. En el presente trabajo se estudió la sílice mesoporosa FDU-12 funcionalizada con grupos sulfónicos para obtener catalizadores que fueron aplicados en la valorización de glicerina mediante la reacción de esterificación. FDU-12 es un material mesoporoso tridimensional con simetría cúbica centrada en las caras (Fm3m) que presenta una estructura tipo "caja y ventana", con poros esféricos grande (10–45 nm) y alta conectividad [1,2]. Estas propiedades lo diferencian de otros materiales muy utilizados como SBA-15 o MCM-41, que poseen estructuras bidimensionales con poros cilíndricos y simetría hexagonal (p6mm) y poros de menor tamaño (2-10 nm) [3], lo que puede limitar la difusión de reactivos voluminosos. A pesar de que no se han reportado estudios específicos sobre la funcionalización de FDU-12 con grupos sulfónicos, existen referencias del uso de mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) como precursor, aunque sin realizar la oxidación posterior, por lo que los grupos funcionales permanecen en forma de tiol [4]. Las características típicas de la sílice FDU-12 la convierten, a priori, en un material adecuado para considerar su funcionalización con grupos sulfónicos y ser empleada en catálisis. El objetivo principal del trabajo fue sintetizar y funcionalizar esta sílice mediante dos métodos: grafting y co-condensación. Se evaluó su desempeño catalítico en la glicerólisis del ácido esteárico, seleccionado como compuesto modelo. Se busca correlacionar la actividad catalítica con las propiedades texturales, estructurales y ácidas de los sólidos, aportando así un enfoque innovador en el desarrollo de catalizadores heterogéneos para procesos de valorización del glicerol.

Experimental

Preparación de catalizadores

Para la síntesis de sílice mesoporosa FDU-12, se disolvió pluronic P-127 utilizado como plantilla en medio ácido. Se realizó la precipitación a 12 °C por 24 h con tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio y tolueno como agente hinchante. El tratamiento hidrotermal fue a 100 °C durante 24 h. Luego, el sólido se lavó, se filtró con agua destilada y se secó a 60 °C. El material sintetizado se calcinó por 5 h a 550 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C min^{-1} para eliminar el surfactante. La muestra resultante se denominó ***FDU-12***. Para generar acidez en los materiales, se ensayaron tres métodos de incorporación de grupos propilsulfónicos: (i) Co-condensación 1 (C1), funcionalización con grupos mercaptanos (-SH) durante la síntesis y posterior oxidación a grupos sulfónicos (-HSO_3): se realizó una co-condensación de TEOS y MPTMS en medio ácido. El sólido se filtró, lavó y secó. Luego, se realizó la extracción del surfactante y se secó. Por último, para la oxidación de los grupos mercaptanos se empleó una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30% vol) y metanol, y se secó, denominándose ***F15(C1)***, donde 15 representa el % S/Si molar incorporado. (ii) Co-condensación 2 (C2), funcionalización con grupos mercaptanos y oxidación a sulfónicos simultáneamente: el material se preparó siguiendo la técnica C1, pero con la incorporación del H_2O_2 para la oxidación, se realizó en forma simultánea con la incorporación del MPTMS. Luego, se realizó la extracción del surfactante y, se secó. El catalizador se denominó ***F15(C2).*** (iii) Grafting (G), funcionalización post síntesis: la sílice FDU-12 calcinada se llevó a reflujo con una solución de MPTMS en tolueno. Luego, se lavó, se filtró y se secó. El sólido obtenido se oxidó con la metodología usada en la síntesis C1. Finalmente, se secó a 60 °C y el catalizador se denominó ***F15(G).***

Caracterización de catalizadores

La cuantificación total de sitios ácidos en los catalizadores se determinó por Titulación potenciométrica. La estructura tridimensional de la sílice se confirmó con dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Las propiedades texturales se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2. El área superficial específica (S_{BET}) se obtuvo mediante el método de BET en un rango de presión relativa (P/P_0) de 0,035-0,5. El volumen total de poro (VTP) se calculó mediante la regla de Gurvich a presión relativa de 0,98. El volumen de microporos (VμP) y los volúmenes de mesoporos primarios (VMP) se obtuvieron mediante el método αS-plot. El volumen de mesoporos secundarios (VMS) se calculó mediante la diferencia (VTP–(VμP + VMP)). Las distribuciones de tamaño de poro (PSD) se obtuvieron con el software ASiQWin, Quantachrome Instruments, con el método NLDFT (N_2 sobre sílice a 77 K poros cilíndricos-esféricos, modelo de adsorción NLDFT). La eficacia del tratamiento de oxidación de los grupos mercaptanos a sulfónicos, se evaluó por análisis termogravimétrico y, se evaluó el contenido de azufre y silicio por fluorescencia de rayos X.

Evaluación catalítica

Se utilizó el ácido esteárico como reactivo para obtener resultados sobre el comportamiento de los catalizadores, y evaluarlos posteriormente con ácidos grasos provenientes del biodiesel de soja a nivel industrial. De esta manera, se evita la formación de productos indeseados derivados de las insaturaciones presentes en los ácidos grasos reales [4]. Las reacciones de esterificación de glicerina con ácido esteárico se llevaron a cabo en un reactor batch agitado y calefaccionado a 160 °C. Se cargó inicialmente la glicerina, luego el catalizador y, el ácido. Se empleó una relación molar de reactivos de 1:1 (estequeométrica para la formación de monoglicérido (MG) ya que, en base a estudios previos [4], se observó que la reacción de esterificación presentó una mayor conversión cuando se utilizó esta relación molar. Además, se utilizó una carga de catalizador del 1,4 % p/p y, con el objetivo de eliminar el agua generada durante la reacción y favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia los productos se aplicó vacío de 300 mmHg. Los ensayos de reutilización del catalizador F15(C2) se realizaron con ácidos grasos provenientes de biodiesel de soja, bajo las mismas condiciones de operación que en la glicerólisis con ácido esteárico. Se seleccionaron estos ácidos grasos porque representan un sistema de aplicación real y por su facilidad de manipulación ya que funden a temperatura ambiente, a diferencia del ácido esteárico. El catalizador F15(C2) se recuperó al finalizar el primer ciclo de reacción mediante centrifugación, separando el aceite obtenido. Luego, el sólido fue lavado y sonicado con metanol, seguido de centrifugación. Este procedimiento se repitió dos veces, hasta que el metanol resultó transparente, lo cual indicó la eliminación completa de residuos orgánicos en el sólido. Luego, se secó a 60°C. Los productos de reacción y los reactivos no convertidos de todas las reacciones fueron analizados mediante cromatografía gaseosa (GC).

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores

Tabla 1. Resultados de caracterización

	Pot. inicial (mV)	Acidez (mmol g^{-1})	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{TP} (cm^3g^{-1})	V_{uP} (cm3/g)	V_{PMP} (cm^3g^{-1})	V_{SMP} (cm^3g^{-1})	%mol S/Si	-SH	-HSO3	%mol S/Si
	Tit. Pot.				**Sortometría de N_2**			**FRX**		**TGA-DTG**	
FDU-12	-	-	760	0.77	0.13	0.61	0.03	-	-	-	-
F15(G)	621	0.50	300	0.49	0.03	0.35	0.11	7.40	5.01	7.41	7.62
F15(C1)	657	0.75	310	0.42	0.04	0.32	0.06	14.93	9.55	5.60	10.37
F15(C2)	660	1.10	720	0.72	0.11	0.53	0.08	10.91	0.00	13.89	6.77

Los resultados de acidez y el potencial inicial de cada titulación potenciométrica, obtenidos para los catalizadores con 15%S/Si, se resumen en la Tabla 1. El material con mayor número de sitios ácidos disponibles fue F15(C2) con 1,1 mmol g^{-1} .

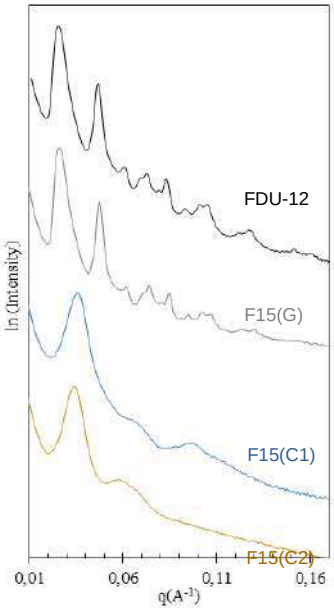


Figura 1. Patrones de SAXS

La sílice sin funcionalizar y funcionalizados, se analizaron mediante la técnica de SAXS (Figura 1). Los patrones de sílice FDU-12 y F15(G) presentan picos principales bien resueltos, con índice de Miller (111) y (311) [5], asociados con una mesoestructura cúbica centrada en las caras (fcc) y simetría Fm3m. El tamaño de celda unitaria, a_0, se calculó a partir de las posiciones de los picos (311) y (111) para la muestra FDU-12 y F15(G) utilizando las expresiones: $a_0 = d_{311}\sqrt{11}$ y $a_0 = d_{111}\sqrt{3}$ (Tabla 2). Se observa que a_0 disminuyó al funcionalizar el material reflejando cierta pérdida de regularidad en el mesoporo.

Tabla 2. Resultados de SAXS

Catalizador	d_{311}(nm)	a_0(nm)	d_{111}(nm)	a_0(nm)
FDU-12	13,34	44,24	23,88	41,22
F15(G)	13,21	43,80	23,56	40,81

La estructura de la sílice se modificó considerablemente cuando se sintetizó por co-condensación (C1 y C2), ya que los patrones característicos de FDU-12 desaparecieron o sus intensidades se redujeron considerablemente (Figura 1). Por lo tanto, se afirma que la estructura de estos materiales es menos ordenada, indicando que la presencia del grupo sulfónico en la formación de la estructura mesoporosa influye en el ordenamiento del materi .

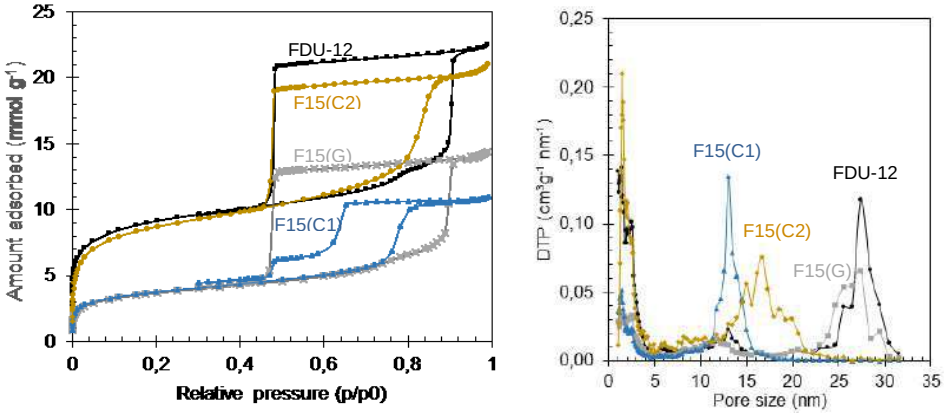


Figura 2. Isotermas de adsorción y desorción de N_2. Distribución de tamaños de poros.

Los parámetros texturales de los materiales sintetizados, se encuentran en la Tabla 1 y en la Figura 2. Las isotermas de sorción corresponden a isotermas tipo IV características de un material mesoporoso, con bucle de histéresis H2, lo que implica tamaños de poro muy grandes (>10 nm) [5], atribuidas a estructuras mesoporosas tipo jaula con el bucle de histéresis agrandado, asignado a la formación de grandes mesoporos interconectados a través de ventanas de poro más pequeñas que el tamaño de las cavidades esféricas [6]. La estructura del material FDU-12 se vio afectada por la incorporación de grupos propilsulfónicos, y en mayor medida para los catalizadores sintetizados por co-condensación, resultado también visto en SAXS. En el caso particular de F15(C1), el bucle de histéresis tuvo un escalón alrededor de p/p0 = 0.65, indicando poros menos uniformes y una histéresis no completamente cerrada, lo que podría estar asociado con una interacción desfavorable entre las moléculas del grupo funcional del material y el gas utilizado en la medición. Dado que no se encontró literatura que describa el comportamiento de FDU-12 con grupos sulfónicos, será necesario caracterizar con otros adsorbentes (Argón, por ejemplo) para obtener resultados más concluyentes de sus isotermas de adsorción-desorción. La incorporación del precursor MPTMS, provocó una disminución del área superficial y del volumen de poro en comparación con FDU-12. También se observa que las DTP mostraron distribuciones amplias de diferentes tamaños, resultado consistente con bibliografía, donde se ha reportado que la incorporación de ciertos niveles de grupos funcionales interfiere con las micelas de surfactante, dando lugar

a materiales menos ordenados [7]. El contenido total de azufre y silicio en los materiales funcionalizados se cuantificó mediante FRX. Los métodos C1 y C2 fueron más efectivos en la fijación del azufre ya que los %S/Si fueron más cercanos a los valores nominales (Tabla 1), en comparación con los obtenidos para los materiales sintetizados por G. Por ejemplo, se obtuvo 14,93 % S/Si para F15(C1) y 10,91% S/Si para F15(C2), mientras que para F15(G) 7,40% S/Si, lo que significa que la efectividad en la fijación de grupos sulfónicos disminuyó utilizando el método de grafting.

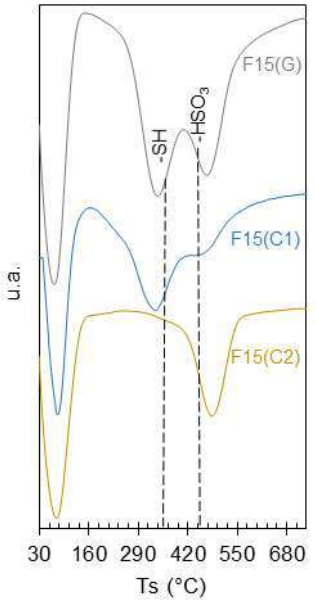


Figura 3. Curvas de DTG

La Figura 3 muestra las derivadas del termograma de las muestras funcionalizadas. El pico alrededor de 100 °C corresponde al agua adsorbida, el de 350 °C se atribuye a la presencia de grupos mercaptanos, indicando remanente del precursor sin oxidar, estando ausente en F15(C2). Finalmente, el tercer pico a 450 °C - 500 °C, es debido a la descomposición de grupos sulfónicos. El contenido de ambos grupos se cuantificó y se presentan en la Tabla 1. La oxidación de los grupos tiol fue más eficiente en el catalizador F15(C2) logrando oxidación completa. En este método, las condiciones de oxidación fueron severas (100 °C en autoclave), ya que el agente oxidante se añadió junto con el precursor de azufre. Esto representa una diferencia significativa con los catalizadores obtenidos por los métodos de síntesis C1 y G, en los cuales la oxidación se realizó después de la síntesis del material mesoporoso y a temperatura ambiente. Por lo tanto, la oxidación incompleta observada para F15(C1) y F15(G) podría atribuirse a la mayor dificultad del peróxido de hidrógeno para oxidar los grupos –SH previamente incorporados a la estructura porosa durante la síntesis.

Resultados catalíticos

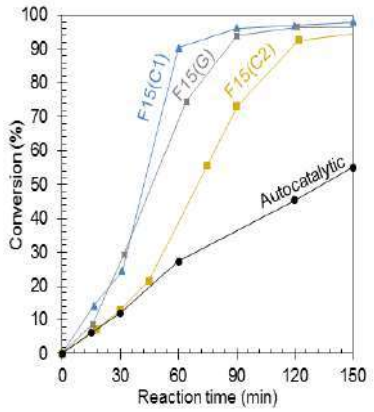


Figura 4. Resultados de Gliceról isis

En la Figura 4 se presentan los resultados de conversión en función del tiempo en la esterificación de glicerina con ácido esteárico. A los 60 min, el catalizador F15(C1) alcanzó una conversión del 90 %, mientras que F15(G) y F15(C2) lograron un 70 % y 40 %, respectivamente. Los valores de TOF en este momento reflejan esta tendencia: 432 h^{-1} para F15(C1), 393 h^{-1} para F15(G) y 132 h^{-1} para F15(C2). A tiempos de reacción más largos (150 min), los tres catalizadores alcanzaron conversiones de ácido esteárico cercanas al 96%, independientemente del método de funcionalización empleado. La mayor actividad catalítica observada para F15(C1) puede atribuirse a, la mayor fijación de azufre y a su mayor densidad de sitios ácida (0,0024 mmol/m²), en comparación con F15(G) (0,0017 mmol/m²) y F15(C2) (0,0015 mmol/m²), indicando una mayor cantidad de sitios activos por unidad de área. Además, F15(C1) alcanzó el TOF más elevado a diferentes tiempos de reacción (resultados no mostrados), reforzando la idea de mayor rendimiento en reacción.

Para evaluar la reutilización se utilizó el catalizador F15(C2) y ácidos grasos derivados de biodiesel de soja, ya que representan materia prima típica a nivel industrial, mientras que el ácido esteárico fue utilizado como compuesto modelo para una evaluación preliminar. El catalizador F15(C2) fue seleccionado para este estudio debido a que su síntesis es más sencilla y reproducible, además mostró un rendimiento catalítico aceptable en términos de conversión, superando a la reacción autocatalítica. Alcanzó un 92 % de conversión a los 120 min, representando un incremento de 30 % respecto a la autocatálisis bajo las mismas condiciones. Si bien F15(C1) mostró una actividad catalítica superior, su síntesis implica una etapa adicional y puede resultar menos viable a escala industrial. Por lo tanto, F15(C2) se consideró un catalizador adecuado para evaluar la reutilización y su estabilidad en reacción

al representar un mejor compromiso entre rendimiento, simplicidad de síntesis y potencial a escala industrial. La reutilización se estudió en tres ciclos consecutivos. Al final de cada ciclo, el catalizador se separó y se recuperó por centrifugación. En el primer ciclo de reacción, se obtuvo una conversión de ácidos grasos del 76 %, con una selectividad de 62% de MG+DG+TG. Sin embargo, el catalizador mostró una pérdida progresiva de actividad, alcanzando una conversión del 67 % en el segundo ciclo y 63 % en el tercero (también hubo disminución de selectividad a los productos deseados de 51 y 46 % respectivamente). La titulación potenciométrica reveló una reducción de acidez a lo largo de los ciclos. Para el catalizador fresco fue de1,1 mmol g^{-1}, que disminuyó a 0,71 mmol g^{-1} al final del primer ciclo y, posteriormente, a 0,65 mmol g^{-1} tras el tercer ciclo. El área específica tras tres ciclos de reutilización disminuyó considerablemente (190 m^2 g^{-1}) en comparación con la muestra fresca (720 m^2 g^{-1}), y el volumen total de poros también se redujo casi a la mitad (de 0,70 cm^3 g^{-1} a 0,30 cm^3 g^{-1}). Estas reducciones en los parámetros indicarían la presencia de una gran cantidad de moléculas de reactivo y/o producto adsorbidas que desactivaron el catalizador. Ya que, los resultados de FRX confirmaron la preservación del contenido de azufre en el catalizador usado: de 10.91 %S/Si contenido en la muestra fresca a 9.4 %S/Si en la muestra usada. Además, se midió el contenido de azufre en la mezcla de reacción después del tercer ciclo de reacción y, el valor estuvo por debajo del límite de detección de la técnica (<5 ppm), descartando una posible lixiviación de sitios ácidos. Por lo tanto, se propone que la desactivación es consistente con el ensuciamiento del catalizador, causado por la acumulación de subproductos de alto peso molecular.

Conclusiones

Los resultados mostraron que la funcionalización de la sílice FDU-12 con grupos sulfónicos mediante distintos métodos (grafting y co-condensación) tuvo un impacto sobre las propiedades ácidas, estructurales y texturales de los materiales obtenidos. Con el método C2 se alcanzó la mayor acidez total (1,1 mmol g^{-1}), aunque con menor orden estructural y actividad catalítica inicial, atribuible a un menor acceso a los sitios activos. Por su parte, el catalizador F15(C1) se destacó por presentar el mejor desempeño catalítico en la esterificación de glicerina con ácido esteárico, con un 90 % de conversión en 60 min, respaldado por su mayor TOF. Las técnicas de SAXS y sortometría de N_2, confirmaron una pérdida de la mesoestructura y disminución del área superficial y volumen de poro en los materiales funcionalizados. A pesar de ello, se logró una fijación más eficiente de los grupos sulfónicos con los métodos de co-condensación, como se evidenció con FRX. La reutilización del F15(C2) mostró una pérdida gradual de actividad tras tres ciclos de reacción, debido principalmente al bloqueo de poros por subproductos adsorbidos, sin evidencia de lixiviación de los grupos sulfónicos.

Referencias

[1] L. Huang, M. Kruk; Chem. Mater. 27 (2015) 679-689.
[2] G.L. Pestana, L. Vergara, B.S. Sanchez, G. Mendow, J.M. Grau. Microporous Mesoporous Mater. 397 (2025) 113747.
[3] L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, G. Mendow, G.L. Pestana, N.S. Veizaga, J.M. Grau. Microporous Mesoporous Mater. 343 (2022) 112145.
[4] S. B. Hartono, S. Z. Qiao, J. L. Jack, B. P. Ladewig, Z. Hao, G. Qing Max Lu; J. Phys. Chem. C 114 (2010) 8353–8362.
[5] L. Vergara, M.A. Maquirriain, M.L. Pisarello, C.A. Querini, G. Mendow, B.S. Sánchez. Microporous Mesoporous Mater. 381 (2025) 113318.
[6] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, Ordered Mesoporous Materials, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013. Boschstr.
[7] D. Carmona, F. Balas, J. Santamaria; Materials Research Bulletin 59 (2014) 311-322.
[8] A.S. Cattaneo, C. Ferrara, D.C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone; Microporous Mesoporous Mater. 219 (2016) 219–22.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis biogénica de nanopartículas de plata: actividad catalítica en la hidrogenación quimioselectiva de nitroarenos

Sofia Huggias[1], Patricia A. Bolla[1], María de los Ángeles Serradell [2], Mónica L. Casella[1]

1- Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" 47 N° 257) La Plata

2- Cátedra de Microbiología, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115, La Plata

casella@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: ALOE VERA, NANOPARTÍCULAS DE PLATA, SÍNTESIS VERDE, HIDROGENACIÓN CATALÍTICA, REDUCCIÓN QUIMIOSELECTIVA DE NITROARENOS

Resumen

Las nanopartículas derivadas de vegetales han ganado popularidad impulsadas por la presencia de metabolitos que favorecen su síntesis biogénica. Este trabajo presenta un método de producción simple, sustentable, y económicamente viable para sintetizar nanopartículas de plata (AgNP), empleando extracto de Aloe vera como reductor y estabilizante. Las bandas de resonancia plasmónica detectadas a 400 nm indican la formación de AgNP coloidales esféricas. A través del uso de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, se pudo confirmar que los compuestos bioactivos del Aloe vera son responsables de la reducción y estabilización de las AgNP biogénicas. La morfología y el tamaño de las AgNPs fueron analizados utilizando microscopía electrónica de transmisión. La hidrogenación quimioselectiva catalítica de nitroarenos para producir aminas aromáticas es una alternativa sintética de interés en la industria farmacéutica. En este contexto, se evaluó la capacidad de hidrogenación de las nanopartículas biogénicas obtenidas frente a un nitroareno modelo (*p*-nitrofenol), presentando una notable actividad, con constantes de velocidad de $3{,}2\times10^{-3}$ s^{-1}, y una reutilización en hasta cinco ciclos, manteniendo su eficiencia. Por otro lado, las nanopartículas biogénicas fueron utilizadas en la hidrogenación de 4-nitrobenzoato de etilo logrando un 80% de conversión en 1 h de reacción en condiciones suaves.

Abstract

Plant-derived nanoparticles have gained popularity driven by the presence of metabolites that favour their biogenic synthesis. This work presents a simple, sustainable, and economically viable production method to synthesise silver nanoparticles (AgNPs), using Aloe vera extract as reductant and stabiliser. Plasmon resonance bands detected at 400 nm indicate the formation of spherical colloidal AgNPs. Through the use of Fourier transform infrared spectroscopy, it could be confirmed that the bioactive compounds of Aloe vera are responsible for the reduction and stabilisation of biogenic AgNPs. The morphology and size of the AgNPs were analysed using transmission electron microscopy. The catalytic chemoselective hydrogenation of nitroarenes to produce aromatic amines is a synthetic alternative of interest in the pharmaceutical industry. In this context, the hydrogenation capacity of the obtained biogenic nanoparticles was evaluated against a model nitroarene (*p*-nitrophenol), showing a remarkable activity, with rate constants of 3.2×10^{-3} s^{-1}, and a reusability in up to five cycles, maintaining its efficiency. On the other hand, biogenic nanoparticles were used in the hydrogenation of ethyl 4-nitrobenzoate achieving 80% conversion in 1 h of reaction at mild conditions.

Introducción

Las plantas son fuente de compuestos con valor medicinal, en particular el aloe vera, una suculenta Liliácea, ha sido utilizada por sus propiedades terapéuticas, atribuibles a sus fitoconstituyentes [1]. La nanotecnología se distingue por sus métodos de obtención de materiales con propiedades específicas. Para ello, resulta clave el diseño estratégico de la síntesis de nanopartículas metálicas (NPM) manipulando propiedades como composición química, tamaño, forma y funcionalidad específicas. Si bien las NPM se obtienen clásicamente por métodos como el químico-húmedo, el fotoquímico, empleando microondas, entre otros, estos se caracterizan por el empleo de sustancias tóxicas cuya remoción de las superficies metálicas es muy dificultosa [2]. En este contexto, la síntesis biogénica de NPM se ha vuelto una estrategia nanotecnológica prometedora ante la creciente necesidad de sintetizar nanomateriales respetando el medio ambiente. En los últimos años distintas plantas han sido utilizadas para obtener NPM, en todos los casos sus fitocomponentes actúan como agentes reductores y estabilizantes de las NPM. En esta línea, se ha reportado la obtención de nanopartículas de plata (AgNP) empleando extracto de té [3], centella asiática [4], eucaliptus [5] y aloe vera [6] entre otras, observándose una fuerte influencia de las condiciones de reacción (pH, cinética de reducción, naturaleza de las moléculas estabilizantes adsorbidas sobre el metal, temperatura, entre otros) sobre la morfología de las NPM.

Entre las mencionadas, se destaca el aloe vera (AV) por ser fuente de diversos compuestos químicos contando, por ello, con un rol significativo en el comercio internacional. Actualmente, se han identificado alrededor de 75 nutrientes y 200 compuestos bioactivos en el AV, incluyendo, polisacáridos (acemanano principalmente), fenoles y polifenoles, antraquinonas, saponinas, vitaminas, enzimas, minerales, lignina, ácido salicílico, flavonoides, esteroles, barbaloína, y pectinas [7], los que aportan capacidad antioxidante al gel de AV. Estas metodologías biogénicas son costo efectivas, ecocompatibles, y además ofrecen ventajas relacionadas con una cinética de reducción más lenta lo que conlleva una mejor manipulación y control sobre el crecimiento de las NPM y su estabilización [8].

Buscando diseñar una ruta de síntesis que permita controlar la forma y el tamaño de las AgNP optimizando su aplicación nanotecnológica, proponemos en este trabajo la obtención de AgNP empleando dos especies de Aloe Vera de amplia disponibilidad. Las AgNP obtenidas fueron testeadas en cuanto a su capacidad catalítica frente a la reducción de *p*-nitrofenol (*p*-NF) una molécula modelo representativa de la familia de los nitroarenos. Y a continuación los catalizadores fueron utilizados para la hidrogenación selectiva de 4-nitrobenzoato de etilo (ENB) para producir 4-aminobenzoato (EAB) de etilo, un aminoéster utilizado como anestésico local, conocido como benzocaína. Actualmente, la benzocaína se obtiene reduciendo ENB con hierro en medio ácido o por hidrogenación sobre Ni-Raney. Sin embargo, estos métodos generan residuos no reciclables y subproductos, además de la piroforicidad del Ni-Raney. Esto ha despertado el interés por el desarrollo de nanocatalizadores para hidrogenar quimioselectivamente ENB, no obstante, gran parte de los reportados poseen elevado contenido de metales preciosos, no logran alcanzar una buena conversión o requieren de condiciones de reacción severas para conseguirla. Además, la preparación de dichos catalizadores conlleva varios pasos y materiales costosos y/o tóxicos [9].

Experimental

Preparación del extracto de Aloe Vera

Se recogieron hojas frescas completamente desarrolladas de *Aloe barbadensis Miller* (ABM) y *Aloe ciliaris* (AC), se lavaron con agua destilada y secaron al aire. Se retiró la piel verde (cubierta parenquimatosa) y el gel interior se cortó en trozos pequeños y se trituró en mortero. Posteriormente, 20,00 g de trozos se combinaron con 100,00 mL de solvente (agua o etanol 96°) y se mantuvieron a 25 o 60° por 30 minutos. A continuación, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente y se centrifugó a 3500 rpm por 10 minutos, el sobrenadante se filtró con papel de filtro Whatman N°1 y se almacenó a 4°C.

Síntesis de nanopartículas de plata empleando extracto de Aloe Vera

En la metodología de síntesis 1, se contactaron 0,16 mL de una solución de $AgNO_3$ (0,06M) con 1,00 mL de extracto de AC y ABM, se mantuvo la mezcla reactiva (pH 5) a 25 o 60° (T red.) hasta observar un cambio de coloración. Con el objetivo de analizar la influencia del pH en la bioreducción de Ag^+, se llevó a cabo la metodología 2, adicionando NaOH (0,1 M) hasta pH 12. Por otro lado, en la metodología 3 se adicionó un agente reductor fuerte (0,1 mL de $NaBH_4$ 0,001M) con la finalidad de analizar modificaciones en el proceso de reducción. Las AgNP se purificaron mediante centrifugación-resuspensión a 13500 rpm, llevando finalmente a 22,5 mL con agua. Si bien se obtuvieron 14 sistemas conteniendo AgNP, en la tabla N°1 se resumen las condiciones de obtención de aquellos que presentaron estabilidad coloidal luego de 7 días de almacenamiento.

Tabla N°1. Obtención de AgNP empleando extracto de Aloe Vera

Muestra	*Aloe Vera*	T ext. (°C)	Medio	T red. (°C)	Solvente
AgAC1i	AC	25	-	25	H_2O
AgAC3i	AC	25	$NaBH_4$	25	H_2O
AgAC1ii	AC	60	-	25	H_2O
AgABM1i	ABM	25	-	25	H_2O
AgABM3i	ABM	25	$NaBH_4$	25	H_2O
AgABM1ii	ABM	60	-	25	H_2O
AgABM1ia	ABM	25	-	60	H_2O

Caracterización de AgNP obtenidas empleando extracto de Aloe Vera

Las AgNP fueron caracterizadas por microscopía de transmisión electrónica, empleando un microscopio Phillips CM200-UT (LaB6) operado a 200 kV. El plasmón vinculado a las AgNP se analizó mediante espectroscopía UV-Vis empleando un equipo Perkin Elmer (Lambda 35), obteniendo espectros en el rango 300-700 nm. El contenido metálico de los catalizadores se determinó mediante Espectroscopia de Absorción Atómica utilizando un equipo Varían AA240 FLAME AA. La caracterización por FTIR se realizó empleando un equipo Thermo, Nicolet Avatar 370 DTGS equipado con un accesorio DRIFT Smart Collector.

Evaluación del desempeño catalítico de las AgNP frente a la reducción de p-nitrofenol

La mezcla de reacción para evaluar la hidrogenación de *p*-NF a 25°C, se conformó con 0,5 mL de *p*-NF 5×10^{-4} M, 0,7 mL de $NaBH_4$ 0,02 M y 0,005 mL de catalizador manteniendo un volumen final de 3,00 mL ($R_{mol,p\text{-}NF/Ag}$=120). El progreso de la reacción se monitoreó mediante espectroscopia UV-vis a través del decaimiento en la absorción a 400 nm. La conversión (X%) se determinó según: $X\%=(A_0-A_t)100/A_0$. Donde A_0 es la absorbancia inicial de la mezcla y A_t es la absorbancia de la misma a un tiempo t. De las curvas $\ln(A_t/A_0)$ vs tiempo a tiempos iniciales se determinó la constante de velocidad inicial K_{app}.

Evaluación del desempeño catalítico de las AgNP frente a la reducción de ENB

La mezcla de reacción para evaluar la hidrogenación de ENB a 25°C se conformó con 0,5 mL de ENB 0,02 M, 0,9; 1,2 y 2,4 mL de $NaBH_4$ 0,5 M ($R_{NaBH_4/ENB}$= 45, 60 y 120 respectivamente) y 0,05 mL de catalizador manteniendo un volumen final de 3,00 mL ($R_{mol,ENB/Ag}$=480). El progreso de reacción se monitoreó mediante espectroscopia UV-vis a través del decaimiento en la intensidad de la banda de absorción localizada a 375 nm.

Resultados y discusión

Síntesis biogénica empleando extracto de Aloe Vera y caracterización de AgNP

En todos los casos, la formación de AgNP inició al adicionar el extracto de Aloe Vera a la solución de $AgNO_3$, coloreándose luego de 30 minutos con un tono amarillento. Luego de una hora de incubación la coloración se tornó ocre-parda y concluidas 8 h de incubación, el color

se estabilizó en un marrón-rojizo, asociado al plasmón de resonancia superficial (SPR) [10]. Este cambio de coloración de la suspensión luego de la incubación permite presumir la formación de AgNP. Luego de la síntesis, se evaluó la estabilidad coloidal de las AgNP. Se observó que aquellas AgNP obtenidas a pH elevado (agregado de NaOH) no presentaron estabilidad coloidal y la coloración se tornó negra. Esto podría deberse a la sinéresis de los monómeros de acemanano (polisacárido mayoritario en el gel de Aloe Vera) lo cual conduce a la formación de un hidrogel entrecruzado, pudiendo desestabilizar las AgNP y conducir a su precipitación [11] Por otro lado, las AgNP obtenidas con el extracto etanólico de Aloe Vera presentaron estabilidad a corto plazo, pero se desestabilizaron luego de una semana. En cuanto a la temperatura de síntesis, únicamente utilizando ABM se logró realizar la reducción a 60° obteniendo AgNP estables. Finalmente, el agregado de $NaBH_4$ a la mezcla reactiva resultó en AgNP estables únicamente al utilizar extractos de Aloe Vera obtenidos a 25°. Las imágenes TEM de los sistemas (no mostradas) presentan nanopartículas de plata esféricas de entre 3 y 15 nm. En la figura 1(A) se presentan los espectros de absorción UV-vis en los que se aprecia una banda centrada entre 390 y 450 nm, específica de la excitación del SPR de AgNP esféricas en suspensión, en concordancia con lo reportado previamente para AgNP bioreducidas utilizando extractos de plantas [2,6,12]. En algunos trabajos se reportó que la bioreducción procede únicamente en presencia de NH_3 (por incrementar la solubilidad de los iones Ag^+) y recurriendo a radiación por microondas, sin embargo, en dichas condiciones las AgNP obtenidas son octaédricas, lo que se evidencia en bandas SPR desdobladas [13].

El espectro de absorción FTIR de los extractos de Aloe Vera y de las AgNP obtenidas se presenta en la figura 1(B). Los espectros de los extractos de Aloe Vera, con ligeras diferencias entre ellos, presentan las bandas características de la vibración de estiramiento del enlace O-H a 3430 cm^{-1} (asociada a alcoholes y fenoles), O-H a 2930 y 2340 cm^{-1} (asociada a alcoholes carboxílicos), C-H (asociada a cadenas alifáticas) a 1386 cm^{-1}, C=C (asociada a alquenos) a 1633 cm^{-1}, C-C aromático a 1560 cm^{-1}, C-O (asociada a enlaces éter y éster), a 1093 cm^{-1} vinculada a la presencia de ramnogalacturano [14]. En conjunto, la presencia de las dos primeras bandas mencionadas indica la existencia de fenoles y polifenoles, como flavonoides y taninos. Por otro lado, la banda situada a 1093 cm^{-1} se asocia con la presencia de ésteres tipo O-acetilo típicos de los polisacáridos presentes en el gel de Aloe Vera, mientras que la banda centrada en 2930 cm^{-1} se vincula con la presencia de acemanano. Al igual que en reportes previos, los espectros de las AgNP conservan bandas asociadas a componentes orgánicos lo que se explica debido a la presencia de estos compuestos en la superficie metálica. Sin embargo, se observa en los espectros de las AgNP la modificación de algunas de las bandas características de los monómeros constituyentes del acemanano como las bandas localizadas alrededor de 1390 cm^{-1}, las cuales modifican levemente su posición y significativamente su forma, sugiriendo la participación del acemanano en la reducción y estabilización de las AgNP [6].

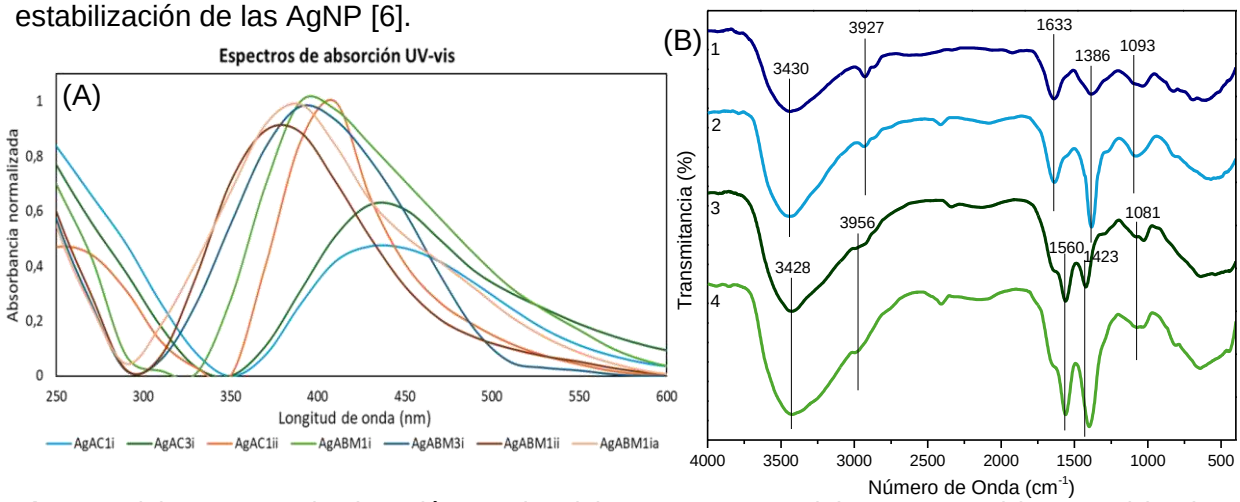


Figura 1. (A) Espectros de absorción UV-vis y (B) Espectros FTIR del extracto AC (1) y ABM (3); y las AgNP obtenidas denominadas AgAC1i (2) y AgABM1i (4)

Actividad catalítica de AgNP frente a la reducción de p-NF y ENB

En la figura 2(A) se presentan las curvas de conversión obtenidas para la reducción de *p*-NF, en ellas se observa que la reducción fue lograda con conversiones de alrededor de 98% para tiempos de reacción de entre 6 y 25 minutos. Debido al exceso de reductor empleado en la reacción, esta puede considerarse de *pseudo* primer orden y la K_{app} puede obtenerse linealizando la conducta %C vs t. Los valores obtenidos para la K_{app} (tabla 1) permiten apreciar la gran actividad catalítica de los sistemas.

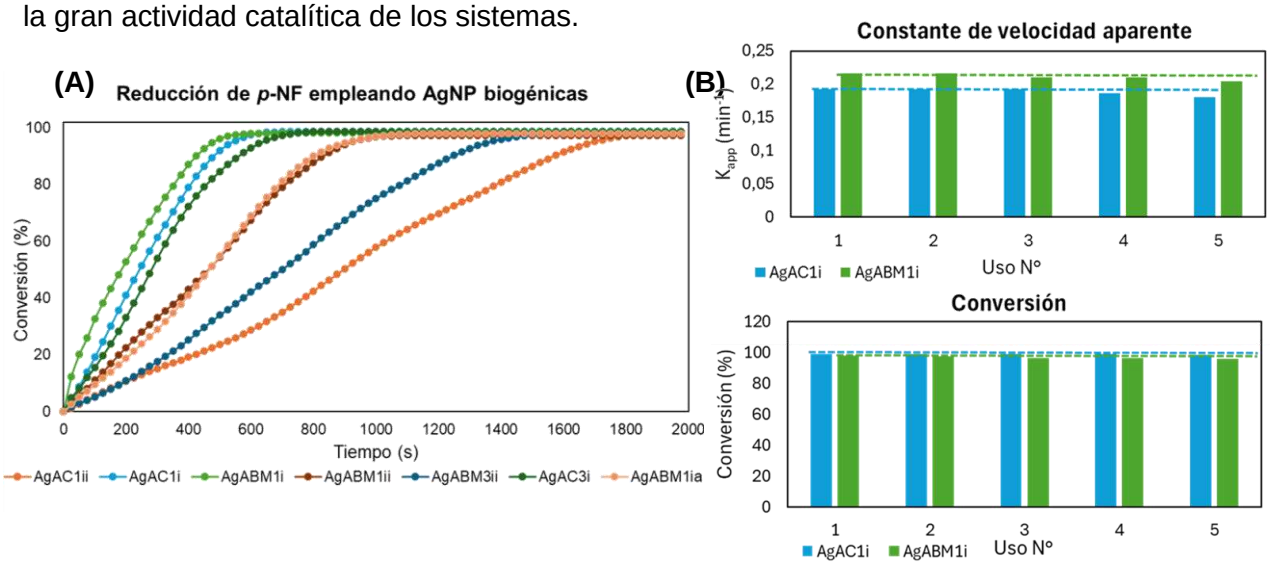


Figura 2. (A) Actividad catalítica de las AgNP biogénicas frente a la reducción de *p*-NF (B) Evaluación de la reutilización en 5 ciclos de los catalizadores

Si bien todas las AgNP biogénicas obtenidas convirtieron el *p*-NF en la amina aromática (p-aminofenol) [15] correspondiente con un muy buen desempeño, se destaca la performance de AgAC1i y AgABM1i los que presentaron una actividad catalítica y capacidad de reutilización (figura 2B) superior a la reportada para sistemas catalíticos similares. Riaz y colaboradores obtuvieron AgNP empleando extracto de Aloe Vera y las testearon catalíticamente en la reducción de *p*-NF, logrando una K_{app} de 0,09 min^{-1}, reportando con todos los sistemas desarrollados la existencia de un período de inducción en las reacciones. Cabe destacar que, para lograr el desempeño mencionado, en dicho trabajo, se reporta el uso de una cantidad de AgNP más de 100 veces superior a la utilizada en este trabajo [16].

Tabla N° 2. Reducción de *p*-NF

Catalizador	AgAC1i	AgAC3i	AgAC1ii	AgABM1i	AgABM3i	AgABM1ii	AgABM1ia
Contenido metálico (%)	0,45	0,4	0,18	0,4	0,21	0,34	0,29
X%	98,8	98,7	98,5	98,2	98,5	97,5	98,1
K_{app} (min^{-1})	0,207	0,169	0,032	0,256	0,040	0,082	0,071
TOF (min^{-1})	429	415	183	508	184	231	230

Por ello, estos dos catalizadores fueron ensayados frente a la hidrogenación quimioselectiva de ENB. Como se observa en la figura 3, ambos catalizadores (AgAC1i y AgABM1i) lograron convertir el ENB en benzocaína (confirmado mediante CG-FID) en tiempos de reacción que variaron entre los 30 y 65 minutos según el exceso de reductor utilizado. La conversión alcanzada presentó variaciones siendo la máxima lograda de 75 y 85% para AgAC1i y AgABM1i, respectivamente.

A la fecha no se ha reportado la síntesis de benzocaína en condiciones suaves, empleando AgNP obtenidas biogénicamente. El desempeño catalítico presentado por las AgNP es comparable al reportado previamente empleando nanopartículas de oro [17]. Cabe destacar que, en reportes previos, se indicó que la síntesis de benzocaína, empleando como reductor $NaBH_4$ procede con muy bajos rendimientos incluso en condiciones de reacción severas y frente a mayores excesos de agente reductor [18,19].

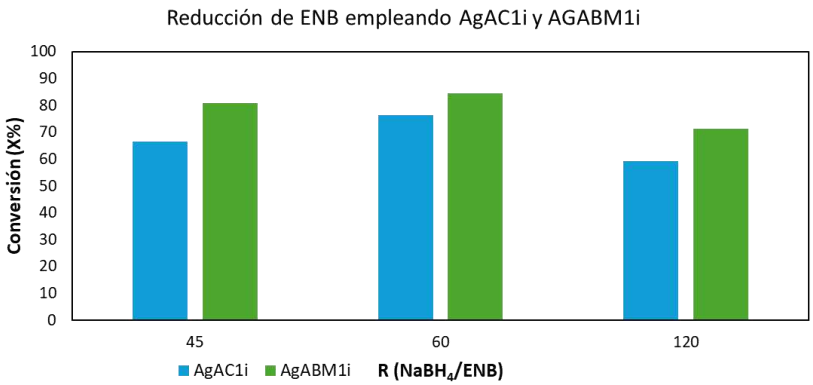


Figura 3. Performance frente a la hidrogenación quimioselectiva de ENB de (A) AgAC1i y (B) AgABM1i

Conclusiones

En el presente trabajo se desarrolló un método eficiente y sostenible para sintetizar quimioselectivamente aminas aromáticas utilizando AgNP, obtenidas empleando extracto de Aloe Vera, y $NaBH_4$ como agente reductor en medio acuoso a temperatura ambiente. La preparación de aminas aromáticas con importancia industrial, como la benzocaína, se logró de manera quimioselectiva gracias a que el sistema catalítico desarrollado redujo el grupo $-NO_2$ del ENB en presencia del grupo éster. Es importante destacar que, por primera vez, se ha descrito la síntesis de benzocaína utilizando como catalizador nanopartículas de plata bioreducidas. La heterogeneidad, performance catalítica, reciclabilidad y estabilidad de las AgNP biosintetizadas pone de manifiesto su potencial y robustez para la hidrogenación selectiva de distintos nitroarenos a aminas aromáticas de interés industrial.

Referencias

[1] V. Steenkamp, M.J. Stewart, Pharm Biol 45 (2007) 411–420.
[2] P. Tippayawat, N. Phromviyo, P. Boueroy, A. Chompoosor, PeerJ 2016 (2016).
[3] A. Nabikhan, K. Kandasamy, A. Raj, N.M. Alikunhi, Colloids Surf B Biointerfaces 79 (2010) 488–493.
[4] A. Rout, P. Kumar Jena, U. Kumar Parida, B. Kumar Bindhani, (n.d.).
[5] M. Dubey, S. Bhadauria, B.S. Kushwah, GREEN SYNTHESIS OF NANOSILVER PARTICLES FROM EXTRACT OF EUCALYPTUS HYBRIDA (SAFEDA) LEAF, 2009.
[6] J.K. Sohal, A. Saraf, K.K. Shukla, M. Shrivastava, Plant Science Today 6 (2019) 208–217.
[7] D. Saccù, P. Bogoni, G. Procida, J Agric Food Chem 49 (2001) 4526–4530.
[8] S. Ibrahim, A.M.A. Fadhil, N.K. Al-Ani, Production of Ag Nanoparticles Using Aloe Vera Extract and Its Antimicrobial Activity, 2014.
[9] M. Takasaki, Y. Motoyama, K. Higashi, S.H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima, Org Lett 10 (2008) 1601–1604.
[10] T.R. Anju, S. Parvathy, M. Valiya Veettil, J. Rosemary, T.H. Ansalna, M.M. Shahzabanu, S. Devika, in: Mater Today Proc, Elsevier Ltd, 2020, pp. 3956–3960.
[11] D.A. Miramon-Ortíz, W. Argüelles-Monal, E. Carvajal-Millan, Y.L. López-Franco, F.M. Goycoolea, J. Lizardi-Mendoza, Polymers (Basel) 11 (2019).
[12] Y. JP, K. S, J Nanomed Nanotechnol 7 (2016).
[13] K. Logaranjan, A.J. Raiza, S.C.B. Gopinath, Y. Chen, K. Pandian, Nanoscale Res Lett 11 (2016).
[14] M. Kac, A. Âkova, P. Capek, V. Sasinkova Â A, N. Wellner, A. Ebringerova, FT-IR Study of Plant Cell Wall Model Compounds: Pectic Polysaccharides and Hemicelluloses, n.d.
[15] W. Hou, S.B. Cronin, Adv Funct Mater 23 (2013) 1612–1619.
[16] M. Riaz, U. Sharafat, N. Zahid, M. Ismail, J. Park, B. Ahmad, N. Rashid, M. Fahim, M. Imran, A. Tabassum, ACS Omega 7 (2022) 14723–14734.
[17] W. Guo, R. Pleixats, A. Shafir, Chem Asian J 10 (2015) 2437–2443.
[18] A.J. MacNair, M.M. Tran, J.E. Nelson, G.U. Sloan, A. Ironmonger, S.P. Thomas, Org Biomol Chem 12 (2014) 5082–5088.
[19] N.M. Patil, T. Sasaki, B.M. Bhanage, ACS Sustain Chem Eng 4 (2016) 429–436.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Hidrólisis de bis(2-hidroxietil)tereftalato e inmovilización simultánea de lipasa B de *Candida antárctica*.

Carlos R. Llerena Suster[1], M. Victoria Gallegos[2], Sebastián E. Collins[3], Laura E. Briand[2], Carla José[2]*.

[1]Centro de Investigación en Proteínas Vegetales CIPROVE, UNLP, CICpBA, La Plata B1900AFW, Buenos Aires, Argentina.

[2]Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" CINDECA, CCT La Plata-CONICET, UNLP, CICpBA, Calle 47 No 257, B1900AJK La Plata, Buenos Aires, Argentina.

[3]Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC. Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Santa Fe, Argentina.

*carlajose@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: lipasa, residuos sólidos urbanos, ácido tereftálico, inmovilización enzimática.

Resumen

Se presenta una metodología novedosa y de bajo costo para la preparación de un biocatalizador activo mediante hidrólisis enzimática de bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET) con inmovilización simultánea de la lipasa de *Candida antarctica* (CALB). La lipasa cataliza la hidrólisis completa de BHET hacia ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) en 24 h a 37 °C, pero también permanece fuertemente inmovilizada sobre el TPA. La evidencia experimental sugiere que el EG actúa como un agente de funcionalización que permite la inmovilización de CALB. Además, la acción enzimática produce un TPA cristalino con características diferentes a las del comercial en términos de área superficial específica y estructura porosa. El mayor rendimiento de inmovilización y actividad catalítica se alcanzó con el biocatalizador CALB/TPA al 3,2 %, preparado con una solución acuosa que contenía 2,83 mg.mL^{-1} de proteína y 600 mg de BHET (BHET/Co = 212). Este material cataliza la conversión del 60 % de rac-ibuprofeno en ésteres etílicos a 60 °C en 30 h. Los resultados evidencian que la metodología descrita es adecuada para valorizar al BHET obtenido mediante la degradación química del tereftalato de polietileno (PET) procedente de residuos sólidos urbanos (RSU).

Abstract

A novel and low-cost methodology for the preparation of an active biocatalyst by enzymatic hydrolysis of bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET) with simultaneous immobilization of Candida antarctica lipase (CALB) is presented. The lipase catalyzes the complete hydrolysis of BHET to terephthalic acid (TPA) and ethylene glycol (EG) in 24 h at 37 °C, but also remains tightly immobilized on TPA. Experimental evidence suggests that EG acts as a functionalizing agent allowing the immobilization of CALB. Furthermore, the enzymatic action produces a crystalline TPA with characteristics distinct from the commercially available TPA in terms of specific surface area and porous structure. The highest immobilization yield and catalytic activity were achieved with the 3.2% CALB/TPA biocatalyst, prepared from an aqueous solution containing 2.83 mg.mL^{-1} of protein and 600 mg of BHET (BHET/Co = 212). This material catalyzes the conversion of 60% of rac-ibuprofen to ethyl esters at 60 °C in 30 h. The results shown that the methodology described is suitable for BHET obtained through the chemical degradation of PET (polyethylene terephthalate) from urban solid waste (USW).

Introducción

La preparación de biocatalizadores es un campo de investigación en expansión que se centra en la modificación de enzimas mediante biología molecular, nuevos soportes y técnicas de inmovilización. Esto se debe a las propiedades regio- y estereoselectivas de las enzimas, así como a su capacidad de actuar bajo condiciones suaves, lo que reduce el impacto ambiental frente a la catálisis química tradicional[1]. Para su aplicación industrial, es esencial que los biocatalizadores sean económicos, estables, reutilizables y de fácil preparación.

En este contexto, el PET proveniente de residuos sólidos urbanos se presenta como un soporte económico y abundante. A pesar de que solo el 9 % de los residuos plásticos se reciclan, se han investigado técnicas para degradar el PET a sus precursores reutilizables, permitiendo una economía circular o su transformación en compuestos de mayor valor.[2,3]

La lipasa B de *Candida antarctica* (CALB) es ampliamente utilizada por su estabilidad y versatilidad. Su forma inmovilizada más común, Novozym® 435, es efectiva pero costosa y sensible a ciertos alcoholes[4,5]. Recientemente, se ha descrito la inmovilización de la enzima CALB en diversos soportes derivados de plásticos mediante adsorción. Los materiales estudiados incluyeron polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), PET parcialmente hidrolizado y BHET, producto de la glicólisis completa del PET. El BHET resultó ser el soporte más prometedor, logrando buena carga enzimática y conversión catalítica, detectándose limitaciones[6]. Esta nueva investigación presenta un estudio exhaustivo de las condiciones de inmovilización del sistema CALB-BHET a través del cual se optimizó la preparación del biocatalizador. Además, se evidencia por primera vez en la literatura que la hidrólisis de BHET catalizada por CALB y la inmovilización de esta enzima ocurren simultáneamente.

Experimental

Materiales

Extracto comercial Lipozyme® CALB L[7] (batches LCN02102 y LCN02103) y Lipasa B *Candida antarctica* pura (35,500 g/mol) Sigma Aldrich Argentina.

Se utilizó bis-(2-hidroxietil)tereftalato comercial (BHETc), Sigma Aldrich, 94,5 %, y obtenido mediante la glicólisis de botellas PET de residuos urbanos. Los detalles de la glicólisis se reportaron previamente[8].

Ensayos de contacto de CALB con BHET sólido

Se prepararon soluciones del extracto comercial Lipozyme® CALB L (EC) en agua desionizada (2 $mg \cdot mL^{-1}$). Se mezclaron 10,0 mL de esta solución con 300–600 mg de BHET en frascos de vidrio, manteniéndose bajo agitación magnética entre 30 min y 47 h a temperaturas de 4–37 °C. Tras el contacto, las mezclas se centrifugaron a 9000 rpm durante 30 min a 10 °C. El sólido resultante se liofilizó durante 48 h, se pesó y almacenó a 4 °C. Las soluciones iniciales y los sobrenadantes post-contacto se conservaron a 4 °C para análisis posteriores. En algunos casos, los sobrenadantes mostraron turbidez tras la separación, por lo que se realizó una segunda centrifugación antes del almacenamiento.

Adicionalmente, se pusieron en contacto 200 mg de TPA y 135 µL de etilenglicol (EG), simulando los productos de hidrólisis de 300 mg de BHET, con soluciones de CALB bajo las mismas condiciones.

Determinación de parámetros de inmovilización enzimática

Se cuantificó la proteína en las soluciones antes y después del contacto con BHET mediante el método de Bradford, usando una curva de calibración con CALB pura[7]. La carga proteica (PL) se calculó como la diferencia en la cantidad de proteína (en mg) entre ambas soluciones, dividida por el peso (en mg) del sólido obtenido. El rendimiento de inmovilización de proteínas (Yp %) se calculó como el porcentaje de proteína inmovilizada respecto de la cantidad inicial de proteína (en mg).

Caracterización de soportes y biocatalizadores

Se realizaron análisis por espectroscopia infrarroja, con celda de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), utilizando un espectrómetro Nicolet 8700 con detector criogénico MCT, purgado constantemente con aire seco para eliminar señales de CO_2 y vapor de agua.

Se registraron patrones de difracción de rayos X en un difractómetro Philips PW1390, utilizando radiación Cu Kα (λ = 1.5406 Å) a temperatura ambiente, en el rango de 2θ entre 20 y 40°, con velocidad de escaneo de 0.02°/min y tiempo de conteo de 2 s por paso.

La superficie específica se determinó mediante el método BET, en un equipo Micromeritics ASAP 2020. La distribución de poros se evaluó aplicando el modelo de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), considerando poros con forma de rendija.

Adicionalmente se estudió la morfología por microscopía electrónica de barrido. Las muestras se dispersaron en agua y sonicaron, se secaron y recubrieron con oro. El análisis se realizó en un microscopio ESEM FEI Quanta 200, operando entre 1.0×10^{-3} y 5.8×10^{-4} Pa, a 15 kV y aumentos entre 50× y 2000×.

Evaluación de actividad biocatalítica: Esterificación de rac-ibuprofeno

Se llevó a cabo la esterificación de rac-ibuprofeno con etanol en isooctano (0,12M) añadiendo 40 mg de biocatalizador a 10,0 mL de solución. Las reacciones se realizaron a 45 °C por 48 h, y a 60°C por 30 h, con agitación orbital (200 rpm). La reacción se detiene a -20 °C hasta su análisis. Los catalizadores se recuperaron, lavaron con isooctano (30 °C, 30 min), secaron al vacío, pesaron y almacenaron a 4 °C. Se tomó una alícuota (50 µL) para análisis por HPLC. La cantidad de ibuprofeno remanente se determinó por titulación con hidróxido de potasio en etanol. El error relativo en la conversión fue del 2 %.

La conversión (X%) se calculó como el porcentaje de ibuprofeno consumido respeto de la cantidad de ibuprofeno inicial. La productividad del biocatalizador (P, µmol min^{-1} g^{-1}) se calculó como la cantidad de ibuprofeno consumido por gramo de biocatalizador y tiempo de reacción. La actividad específica (SA, µmol min^{-1} mg^{-1}) se determinó en función de la cantidad de proteína presente. Alternativamente, SA se obtuvo dividiendo la productividad por la carga proteica. Se realizaron ensayos control sin biocatalizador.

Resultados y discusión

Evidencias de la hidrólisis enzimática de BHET con la lipasa CALB

Al poner en contacto BHET sólido con soluciones de Lipozyme® CALB (~2 mg·mL^{-1}) a 4, 30 y 37 °C durante 1–20 minutos, los sobrenadantes post-centrifugación presentan turbidez creciente con el tiempo, incluso tras breves periodos de incubación. En contraste, los sobrenadantes permanecen límpidos cuando el BHET se incuba con la solución de CALB a 37 °C, incluso tras 24–48 h. Las condiciones del ensayo (pH 4,40–4,53) favorecen la hidrólisis enzimática de BHET a ácido tereftálico (TPA), como ha reportado previamente Swiderek et al[9]. Además, dado que el BHET es significativamente más soluble que el TPA en agua a 30 °C (0,815 vs. 0,067 g·L^{-1})[10,11], se infiere que la turbidez observada corresponde a la precipitación del TPA generado.

Ante esto, se investigó la naturaleza del sólido formado tras el contacto entre CALB y BHET a 37 °C mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (DRX). En la Figura 1 se muestran los espectros FTIR de los materiales obtenidos, junto con los espectros de referencia de BHET y TPA. Los espectros de los materiales obtenidos luego del contacto de la lipasa con BHET a 37 °C (espectros c y d) muestran las señales de estiramiento asimétrico del grupo carbonilo del TPA en1677 cm^{-1} [12]. Asimismo, las señales a 1275 cm^{-1}, 926 cm^{-1} y 779 cm^{-1} se atribuyen a la combinación de los modos de flexión y estiramiento de los enlaces COH y C=O, la oscilación del enlace CH y la combinación de oscilación del enlace OH y CH del TPA, respectivamente [12]. En contraste, los espectros de los materiales obtenidos al poner en contacto CALB con BHET a 4 °C y 30 °C (espectros a y b) muestran las vibraciones características del grupo éster del BHET. Este grupo posee una intensa señal de estiramiento del enlace OC=O a 1712 cm^{-1}, junto con el estiramiento del enlace C=O a 1270 cm^{-1} y 1070 cm^{-1}, como se observa en el espectro infrarrojo del BHET puro[8,13]. Asimismo, se observa la

contribución de las señales de TPA, lo que sugiere una hidrólisis incompleta de BHET hacia TPA.

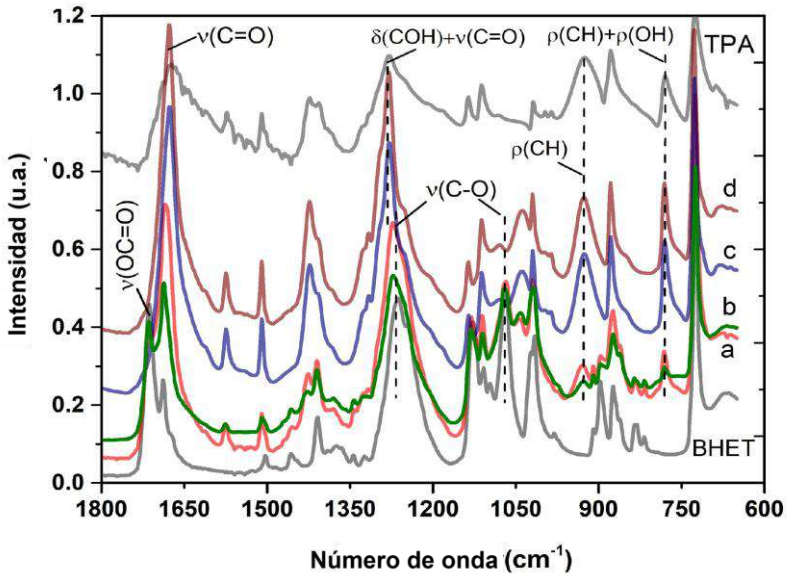


Figura 1. Espectros infrarrojos de BHET, TPA y los materiales obtenidos al poner en contacto BHET con solución de CALB, 2 mgmL^{-1} de proteína: (a) a 4 °C durante 30 min; (b) a 30 °C durante 1 h; (c y d) a 37 °C durante 24 h y 47 h, respectivamente.

Los espectros obtenidos al restar las contribuciones de BHET y TPA (resultados no mostrados), evidencian bandas características de proteínas (bandas amida I, II y III) y la presencia de polioles (como etilenglicol, sorbitol y glicerol)[7] que podrían explicar el aumento de peso observado en los materiales tratados con CALB.

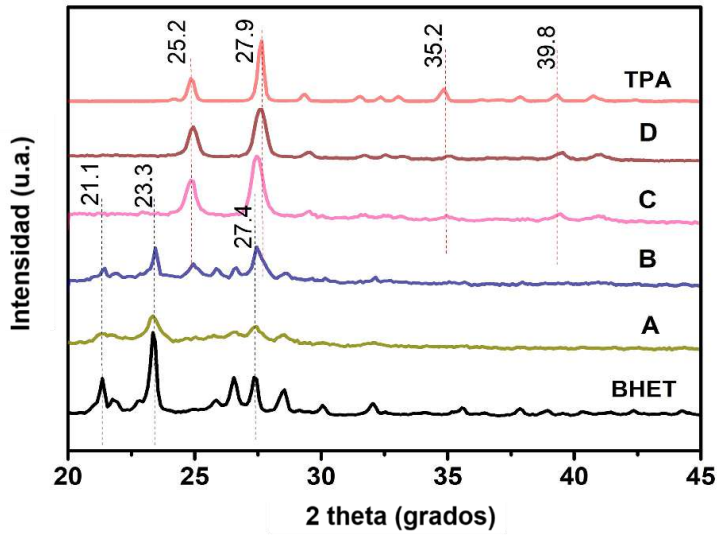


Figura 2. Difractogramas de BHET, TPA y los materiales obtenidos al poner en contacto BHET con solución de CALB 2 mgmL^{-1} de proteína: (a) a 4 °C durante 30 min; (b) 30 °C durante 1 h; (c y d) 37 °C durante 24 h y 47 h.

La Figura 2 presenta los difractogramas de BHET, TPA y de los materiales obtenidos bajo las condiciones previamente descritas. El TPA exhibe picos característicos en 2θ = 25.2°, 27.9°, 35.2° y 39.8°[14], mientras que el BHET muestra señales en 2θ = 21.1°, 23.3° y 27.4°[15]. Los materiales obtenidos tras incubar BHET con CALB a 37 °C (c y d) revelan los picos del TPA, en concordancia con el análisis FTIR.

En contraste, el material obtenido a 4 °C (a) conserva los picos del BHET, y el obtenido a 30 °C (b) muestra una contribución parcial del TPA en 2θ = 24.9°.

Estos resultados confirman que CALB cataliza la hidrólisis completa de BHET a TPA en 24 h a 37 °C.

Adicionalmente, la superficie específica del BHET inicial (0,72 $m^2 \cdot g^{-1}$) y del TPA comercial (0,28 $m^2 \cdot g^{-1}$) es baja en comparación con la del TPA generado por hidrólisis enzimática

(CALB/TPA: 3,06 $m^2 \cdot g^{-1}$). Este último también presenta un mayor volumen de poro (0,0035 $cm^3 \cdot g^{-1}$) frente al BHET (0,0014 $cm^3 \cdot g^{-1}$). El análisis de porosidad indica que CALB/TPA tiene una distribución bimodal de tamaño de poro (microporos de ~2,7 nm y macroporos de ~86 nm), mientras que el TPA comercial muestra únicamente macroporos.

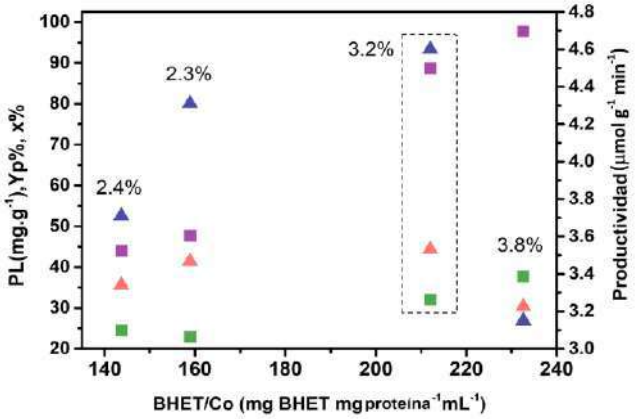
El análisis por microscopia electrónica medioambiental mostró que el BHET presenta morfología acicular, mientras que el TPA forma partículas redondeadas y lisas, sin cambios tras el contacto con CALB, lo que indica que la lipasa no se inmoviliza en TPA puro (como se discutirá más adelante). En contraste, la hidrólisis de BHET por CALB genera un material con partículas redondeadas, poros tipo ranura (según BET) y formaciones globulares atribuibles a la presencia de la enzima en la superficie de CALB/TPA.[16]

Caracterización del biocatalizador CALB/TPA

Se evaluó la inmovilización de CALB variando la concentración proteica en contacto con 300 mg de BHET durante 24 h. Un mayor contenido proteico aumentó la carga proteica (PL) hasta 24,5 $mg \cdot g^{-1}$, con un rendimiento de inmovilización (Yp) del 50 %. Extender el contacto a 47 h no mejoró los resultados. Tanto el BHET comercial como el obtenido de residuos de PET mostraron rendimientos similares alrededor de 51 %.

Un aumento en la relación BHET/proteína generó mejoras significativas en PL y Yp, alcanzando hasta 97,7 % de inmovilización, lo que sugiere que una mayor disponibilidad de TPA favorece la retención enzimática. En contraste, el TPA puro no permitió la inmovilización, mientras que la adición de EG (en proporción equivalente a la generada por hidrólisis de BHET) facilitó una adsorción intermedia, destacando el rol funcionalizante de ese poliol.

La actividad biocatalítica se evaluó mediante esterificación de rac-ibuprofeno con etanol. Todos los CALB/TPA resultaron activos: a 45 °C se obtuvieron conversiones (X%) del 30–43 %, y a 60 °C del 51–68 %, indicando mejor rendimiento a mayor temperatura. El material con mayor PL (37,7 $mg \cdot g^{-1}$) presentó menor actividad específica (SA), probablemente por efectos estéricos por aglomeración de enzima. En cambio, el CALB/TPA derivado de BHET recuperado de residuos urbanos mostró la mayor SA (0,24 y 0,64 $\mu mol \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$ a 45 °C y 60 °C, respectivamente). El TPA puro produjo materiales con baja conversión y actividad insignificante, de acuerdo con la baja PL, mientras que la adición de EG mejoró la actividad, aunque sin alcanzar la de los preparados con BHET. Todos los biocatalizadores mostraron enantioselectividad moderada (eeS 14–21 % a 45 °C), con una reducción del 39–44 % en R-ibuprofeno.



La investigación realizada permitió identificar el biocatalizador CALB/TPA optimizado.

La Figura 4 compara PL, Yp, X% y productividad (P) en función de la relación masa de BHET/concentración inicial de proteína (C_0). Se observa que una mayor relación BHET/C_0 mejora la inmovilización.

FIGURA 4. Carga de proteína PL (■), rendimiento de inmovilización Yp (■), conversión x % (▲) y productividad (▲) en función de la relación entre masa de de BHET y Concentración inicial de proteínas (C_0). El rectángulo discontinuo indica condiciones óptimas

Sin embargo, desde el punto de vista biocatalítico, la mejor conversión y productividad se logró con una relación BHET/C_0 de 212 (600 mg de BHET y 2,83 $mg \cdot mL^{-1}$ de proteína), lo que generó un biocatalizador con 3,2 % de proteína inmovilizada por cada 100 g de TPA.

.

Conclusiones

Las evidencias experimentales demuestran que una estrategia óptima para la preparación del biocatalizador CALB/TPA consiste en una solución enzimática con 2,83 mg.mL^{-1} de proteína en contacto con 600 mg de BHET a 37 °C durante 24 horas con agitación vigorosa. En este contexto, se logra la hidrólisis completa del BHET hacia TPA y EG, junto con un equilibrio óptimo entre el rendimiento de la inmovilización y la productividad del biocatalizador. De manera destacable, el uso de BHET reciclado desde residuos de PET produjo biocatalizadores aún más activos que los derivados de BHET comercial. Por lo tanto, esta investigación presenta una metodología adecuada para la valorización de residuos urbanos no biodegradables con potencial para el desarrollo de procesos biotecnológicos económicos y sostenibles.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero brindado por CONICET (proyecto PIP KA511220200102016CO), la ANPCyT (PICT 2020-01118) y la UNLP (proyecto 11X898).

Referencias

[1] Girelli, A. M.; Chiappini, V. *J. Biotechnol.* 365 (2023), 29–47.

[2] Kim, D. H.; Han, D. O.; In Shim, K.; Kim, J. K.; Pelton, J. G.; Ryu, M. H.; Joo, J. C.; Han, J. W.; Kim, H. T.; Kim, K. H. ACS Catal. 11 (2021) 3996–4008.
[3] Kim, H. T.; Kim, J. K.; Cha, H. G.; Kang, M. J.; Lee, H. S.; Khang, T. U.; Yun, E. J.; Lee, D. H.; Song, B. K.; Park, S. J.; Joo, J. C.; Kim, K. H. ACS Sustain. Chem. Eng. 7(2019)19396–19406
[4]José, C.; Bonetto, R. D.; Gambaro, L. A.; Torres, M. D. P. G.; Foresti, M. L.; Ferreira, M. L.; Briand, L. E. J. Mol. Catal. B: Enzym. 71 (2011), 95–107.
[5] José, C.; Austic, G. B.; Bonetto, R. D.; Burton, R. M.; Briand, L. E. Catal. Today 213 (2013) 73–80.
[6] Llerena Suster, C. R.; Fuentes, C. A.; Sambeth, J. E.; José, C. Catalysts 13 (2023) 1324
[7] Llerena-Suster, C. R.; Briand, L. E.; Morcelle, S. R. Colloids Surface B 121 (2014) 11-20.
[8] Fuentes, C. A.; Gallegos, M. V.; García, J. R.; Sambeth, J.; Peluso, M. A. Waste Biomass Valori. 11(2020), 4991–5001.
[9] Świderek, K.; Velasco-Lozano, S.; Galmés, M.; Olazabal, I.; Sardon, H.; López-Gallego, F.; Moliner, V. Nat. Commun. 14 (2023)1.
[10] Yao, H.; Yan, D.; Lu, X.; Zhou, Q.; Bao, Y.; Xu, J. Chin. J. Chem. Eng.45 (2022) 294–300
[11] Apelblat, A.; Manzurola, E.; Abo Balal, N. J. Chem. Thermodyn. 38 (2006) 565–571
[12] Téllez S., C.A.; Hollauer, E.; Mondragon, M. A.; Castaño, V. M. Spectrochim. Acta Part A 57 (2001)993-1007.
[13] Amari, T.; Ozaki, Y. Macromolecules 35 (2002) 8020-8028.
[14] Singh, S.; Sharma, S.; Umar, A.; Mehta, S. K.; Bhatti, M. S.; Kansal, S. K; J. Nanosci. Nanotechno.l 18 (2018), 5804–5809.
[15] Scé, F.; Cano, I.; Martin, C.; Beobide, G.; Castillo, O.; De Pedro, I; New J. Chem. 43 (2019), 3476–3485.
[16] Foresti, M.L.; Valle, G.; Bonetto, R.D.; Ferreira, M.L.; Briand, L.E. Appl. Surf. Sc. 256 (2010) 1624-1635.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Deshidrogenación directa no-oxidativa de n-decano sobre catalizadores de Pt, PtIn y PtGe soportados en nanotubos de carbono

Gustavo Ramos Montero[1,2,*], Adriana Ballarini[1], Sergio de Miguel[1], Sonia Bocanegra[1], Patricia Zgolicz[1,2].

[1] Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ingeniero José M. Parera" (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral – CONICET, Centro Científico Tecnológico CONICET Santa Fe (CCT-SF), Predio CONICET "Dr. Alberto Cassano", Colectora Ruta Nac. No 168 km. 0, Pje. El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina.

[2] Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Ruta Prov. No 11 km. 10, Oro Verde, Paraná (3100) Entre Ríos, Argentina.

[*]E-mail: geramos@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: Deshidrogenación, n-decano, catalizadores bimetálicos, nanotubos de carbono, α-olefinas.

Resumen

En este trabajo de investigación se evaluó la conversión de n-decano y la selectividad hacia α-olefinas en catalizadores de Pt, PtGe y PtIn soportados en nanotubos de carbono. Los resultados muestran que los catalizadores preparados son más activos y selectivos que catalizadores soportados en materiales convencionales, como la alúmina. Este efecto posiblemente relacionado a una mayor densidad electrónica del Pt. La adición de metales promotores como Ge y In mejoró tanto la conversión como la selectividad a 1-deceno, al tiempo que redujo la formación de productos no deseados, posiblemente debido a la presencia de fases metálicas aleadas. Entre los catalizadores evaluados, el catalizador PtIn/CNP presentó los mejores desempeños, destacándose por su mayor conversión y rendimiento a α-olefinas, así como por su menor grado de desactivación.

Abstract

In this research work, the conversion of n-decane and the selectivity towards α-olefins were evaluated on Pt, PtGe, and PtIn catalysts supported on carbon nanotubes. The results show that the prepared catalysts are more active and selective than catalysts supported on conventional materials, such as alumina. This effect is possibly related to the higher electron density of Pt. The addition of promoter metals such as Ge and In improved both the conversion and selectivity to 1-decene, while reducing the formation of undesired products, possibly due to the presence of alloyed metallic phases. Among the catalysts evaluated, the PtIn/CNP catalyst showed the best performance, standing out for its higher conversion and yield to α-olefins, as well as its lower degree of deactivation.

Introducción

La deshidrogenación de parafinas de cadena larga, como el n-decano, constituye un proceso de creciente interés industrial para la obtención de α-olefinas, insumos esenciales en la producción de lubricantes y tensioactivos. Sin embargo, la tendencia a la formación de coque y la limitada estabilidad de los catalizadores tradicionales dificultan el desarrollo de procesos eficientes y selectivos. En este contexto, los catalizadores basados en platino han demostrado alta actividad, aunque su desempeño puede mejorarse mediante la incorporación de promotores metálicos que modifiquen las propiedades electrónicas y geométricas de la fase activa [1].

La incorporación de metales como indio (In) y germanio (Ge) permite modular la estructura electrónica del platino, favoreciendo la deshidrogenación selectiva y reduciendo las reacciones secundarias de craqueo e hidrogenólisis [2]. Por otro lado, el empleo de nanotubos de carbono como soporte ofrece ventajas adicionales, tales como alta conductividad térmica, gran área superficial y modificación electrónica del sitio activo, contribuyendo a mejorar la estabilidad de los catalizadores [3].

En este trabajo se estudió la actividad y selectividad de catalizadores monometálicos de Pt y bimetálicos PtIn y PtGe soportados en nanotubos de carbono purificados, en la deshidrogenación de n-decano. Se analizó el efecto de los promotores sobre el comportamiento catalítico y se discutió la relación entre la estructura del catalizador y su desempeño en la reacción.

Experimental

Se utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCN de Sunano, pureza >90 %) como soporte, denominado CN. Este soporte fue purificado con tratamientos sucesivos con HNO_3, HCl y HF para alcanzar una pureza >99%. El soporte purificado se denominó CNP. El catalizador con 0,3% p/p de Pt (Pt/CNP) se preparó mediante impregnación del soporte con H_2PtCl_6 a 25 °C por 6 h. La muestra se secó a 120 °C y se trituró. De manera similar, se prepararon catalizadores bimetálicos mediante la impregnación sucesiva del catalizador de Pt (0,3 % p/p) con soluciones acuosas de $In(NO_3)_3$ y $GeCl_4$ para obtener 0,176% p/p de In (PtIn/CNP) y 0,074% p/p de Ge (PtGe/CNP), respectivamente.

El área superficial específica de los soportes se determinó por adsorción de N_2 a -196 °C en un sortómetro Micromeritics ASAP 2020. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se realizó en un microscopio JEOL JEM-2100 Plus. La reducción a temperatura programada (RTP) se llevó a cabo con una mezcla de H_2 (5%v/v)-N_2 (9 ml/min) calentando a 6 °C/min de 25 a 800 °C. Las reacciones test de la fase metálica: deshidrogenación de ciclohexano (DCH) y la hidrogenólisis de ciclopentano (HCP) se realizaron a 250 °C y 500 °C, respectivamente, ambas en un reactor diferencial, los catalizadores se redujeron previamente en flujo de H_2 a 500 °C durante 2 h. Para la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utilizó un equipo Multitécnica UniSpecs con una fuente de rayos X dual Mg/Al operando con una energía de 100 eV y un analizador hemisférico PHOIBOS. Las muestras fueron previamente reducidas a 500 °C durante 2 h.

La actividad catalítica se evaluó mediante deshidrogenación de n-butano en un reactor de flujo continuo a 530 °C con una mezcla 1,25:1 de H_2/C_4H_{10}. Previamente, cada catalizador se redujo en una corriente de H_2 durante 2 h a 530 °C. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases con detector FID.

Resultados y discusión

Los nanotubos de carbono son materiales nanoestructurados de tipo grafitico con una estructura mesoporosa, exhiben una estructura de tubos concéntricos anidados, que evidencian una alta relación de aspecto longitud-diámetro y les proporcionan una alta

superficie externa, como se muestra en la Tabla 1. Su superficie podría ser imperfecta provocando la aparición de defectos, así como sitios π-básicos, y sitios con átomos de carbono unidos a átomos de oxígeno (formando grupos superficiales oxigenados), que podrían servir para anclar nanopartículas metálicas. El tratamiento de purificación (CNP) conduce a una ligera disminución de los valores de S_{BET} y V_p. Esto puede estar relacionado a dos efectos combinados: (i) la disminución del área por destrucción de las paredes de los microporos y de los nanotubos, y (ii) la apertura de las puntas con Fe (el cual constituye una de las impurezas) en CN, lo que contribuiría a aumentar el área superficial [3].

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Soporte	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
CN	211	0,46	CNP	179	0,39

En la Figura 1 se muestran los perfiles de RTP del soporte con los promotores y de los catalizadores. El soporte CNP muestra una zona de consumo de H_2 por encima de 400 °C, lo que podría estar relacionado a la descomposición de grupos funcionales del soporte. Respecto a los promotores, se observa una zona de consumo de H_2 por encima de 450 °C junto con la señal asociada a la reducción de los grupos funcionales. Adicionalmente para el caso de la muestra In/CNP otro pico de reducción bien definido alrededor de los 400 °C. Esto estaría indicando, entonces, que diferentes especies de In son adsorbidas luego de la impregnación del precursor de In y en consecuencia reducidas a diferentes temperaturas. Además, se puede observar que todos los catalizadores muestran un pico de reducción principal a baja temperatura (entre 100 y 350 °C). Estos picos aparecen en una zona de reducción característica del platino metálico soportado y corresponderían a la descomposición y reducción de los complejos metálicos adsorbidos sobre los soportes durante las etapas de impregnación con el precursor de Pt y secado. En relación a los catalizadores bimetálicos se observa que este pico se desplaza a temperaturas más altas en comparación con el catalizador monometálico. También, se puede observar una zona de reducción intermedia donde se reducen los promotores con un ensanchamiento y/o un hombro relacionado con el pico de Pt; estas características estarían asociadas a una co-reducción de los metales (Pt y promotor), abriendo la posibilidad a la formación de fases aleadas [1,3,4].

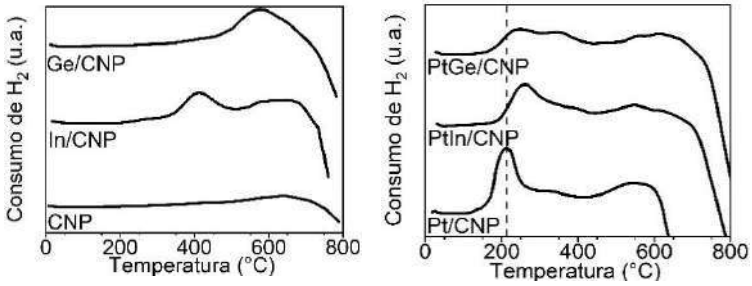


Figura 1. Perfiles de RTP de las muestras

Se empleó la técnica XPS para corroborar el estado de oxidación de Pt y promotores de las fases bimetálicas. Los resultados (Tabla 2) indican que para el catalizador Pt/CNP, el grado de reducción de Pt al estado metálico es de 63,6%, la adición de un metal promotor aumenta la reducibilidad del Pt. Respecto al estado de oxidación de los promotores, los porcentajes de especies oxidadas y reducidas correspondientes a los catalizadores bimetálicos preparados sobre ambos soportes indican que una fracción muy elevada de promotor (por encima del 70%) está presente como estado de oxidación 0 [5].

La Tabla 2 muestra también los tamaños de partícula promedio de los catalizadores mono y bimetálicos determinados por HRTEM. Se puede observar que el diámetro promedio de partícula de Pt es de aproximadamente 2 nm. La adición de un segundo metal no modifica significativamente el tamaño medio de las partículas.

Las reacciones test de la fase metálica se incluyeron porque estas técnicas podrían también proporcionar información importante sobre las interacciones Pt-promotor. En la Tabla 2, se muestran los valores de la velocidad de reacción inicial (R^0_{DCH}) y la energía de activación (Ea_{DCH}) para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (DCH). Dado que solo se requiere un único sitio metálico activo para la activación del enlace C-H y dar comienzo a la

reacción de deshidrogenación, la DCH se considera una reacción insensible a la estructura. Se puede observar que el catalizador Pt/CNP presenta una R^0_{CHD} más elevada que los catalizadores bimetálicos. Dado que las mediciones HRTEM encontraron un tamaño de partícula promedio similar para los catalizadores mono y bimetálicos, estos resultados indicarían directamente una modificación de la cantidad de átomos activos en la superficie por parte del promotor. La adición de un segundo metal modifica tanto la velocidad como la energía de activación. La disminución de las velocidades en más de un orden de magnitud indicaría una modificación geométrica significativa por bloqueo de los átomos de Pt de la superficie en estos catalizadores. La modificación de la energía de activación de los catalizadores bimetálicos, en comparación con Pt/CNP, indicaría una interacción electrónica entre el Pt y el segundo metal correspondiente con posible formación de aleación [3]. Por otro lado, la HCP es una reacción sensible a la estructura que se lleva a cabo en ensambles de un cierto número de átomos activos. Por lo tanto, también se pueden observar cambios en los valores de R^0_{HCP} cuando se modifica la fase metálica debido a efectos geométricos y electrónicos. Así, se puede observar una disminución en la R^0_{CPH} cuando se añade un segundo metal al Pt, lo que significa una reducción en la concentración de los ensambles de átomos necesarios para esta reacción inhibiendo la reacción de hidrogenólisis [3].

Tabla 2. Relación de porcentaje de Pt reducido (Pt^0) y oxidado (Pt^{oxi}), Promotor reducido (P^0) y oxidado (P^{oxi}) determinados por XPS. Diámetro promedio de partícula (D) determinado por HRTEM. Velocidad de reacción (R^0_{DCH}) y energía de activación (Ea_{DCH}) de DCH y velocidad de reacción (R^0_{HCP}) de HCP.

Catalizador	Pt^0-Pt^{oxi} (%)	P^0-P^{oxi}(%)	D (nm)	R^0_{DCH} mol/h.g	Ea_{DCH} kcal/mol	R^0_{HCP} mol/h.g
Pt/CNP	63,6-36,4	-	2,15	12,0	41,0	10,7
PtIn/CNP	85,3-14,7	72,9-27,1	2,04	0,7	35,2	1,7
PtGe/CNP	84,2-15,8	69,3-30,7	2,15	3,7	48,5	4,2

La Figura 2 muestra imágenes HRTEM de los catalizadores mono y bimetálicos. Para el catalizador Pt/CNP se encontraron estructuras que demuestran una superficie expuesta asignable a Pt (111) y una distancia interplanar de 0,226 nm. Por otro lado, para los catalizadores bimetálicos se propuso a partir de los resultados de caracterización que los átomos de Pt y los promotores interactúan durante la formación y el crecimiento de las nanopartículas bimetálicas. Considerando que los catalizadores mono y bimetálicos mostraron tamaños de partículas promedio similares, cuanto más grande sea el número de átomos de promotor incorporado en la nanopartícula, más larga serán las hileras de átomos que completan la estructura cristalina, por lo que se espera una mejor cristalinidad. Efectivamente, las microfotografías de los catalizadores bimetálicos mostraron una mejor definición del espaciamiento reticular, infiriendo así que el Pt y el promotor están presentes en las nanopartículas. Si se comparan las distancias interplanares medidas a partir de los planos reticulares resueltos para cada muestra bimetálica con las esperadas a partir de la estructura cristalina FCC típica de Pt puro (d(111)=2.26 Å, d(200)=1.96 Å d(022)=1.39 Å), no se encuentra ninguna coincidencia. Entonces, los resultados podrían evidenciar la presencia de dos fases bimetálicas diferentes o la difusión de los átomos promotores en la red original de Pt. Sin embargo, dado que los valores de la distancia interplanar en todos los casos son relativamente bajos en comparación con la suma de los radios atómicos de Pt y el promotor correspondiente, estas distancias interplanares también reflejan la formación de enlaces entre metales. Según datos de la bibliografía, en el caso de la fase Pt-In se podría estar en presencia de una a fase aleada $PtIn_3$ mientras que para la fase Pt-Ge se generaría una fase aleada Pt_3Ge [5,6].

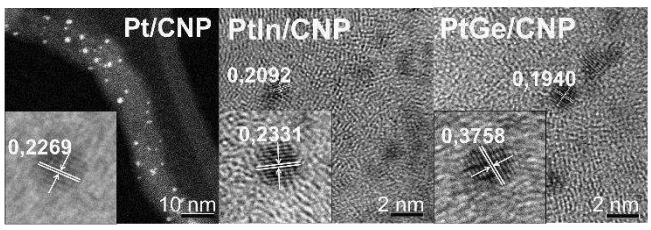


Figura 2. Imágenes HAADF STEM y HRTEM de los catalizadores mono y bimetálicos.

Los catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre CNP fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación de n-decano. Es importante mencionar que se identificaron cinco grupos de compuestos de acuerdo al orden de retención de la columna cromatográfica:

i. Parafinas livianas de C_5 a C_9 debido a reacciones de craqueo, [$<C_{10}$];
ii. n-decano (usado como señal de referencia), [n-C_{10}];
iii. 1-deceno o α-monoolefinas de C_{10}, [1-$C_{10=}$];
iv. Otras monoolefinas (isómeros posicionales y diolefinas conjugadas, y no conjugadas, n-dienos, n-trienos, [$C_{10=}$], se excluye en 1-deceno;
v. Cadenas no lineales (cadenas ramificadas isoparafinas, isoolefinas, productos de ciclización, aromáticos, alquil aromáticos, entre otros), [i-c C_{10}]

El 1-deceno es el producto deseado en la deshidrogenación del n-decano. El producto de la reacción contiene aproximadamente el 98-99 % líquido y el resto es gas. Se estima que la pureza del gas producido es del 99,8 % en peso de hidrógeno y el resto son parafinas livianas. La cantidad de parafinas livianas en el producto líquido es de alrededor del 2 % al 2,5 %, las cuales se forman por craqueo. Todos los productos de la deshidrogenación del n-decano pueden craquearse para formar parafinas livianas.

En todos los casos el rendimiento líquido (>C_5) obtenido estuvo en el rango del 98-99%. A continuación se analizan los resultados de conversión, selectividad y rendimiento a olefinas. En la Figura 3 se muestra la conversión y selectividad en función del tiempo para los catalizadores estudiados, también se muestra en la Tabla 3 los resultados de conversión (X), selectividad a cada grupo de compuestos (S), rendimiento (Y), iniciales y finales, y parámetros de desactivación (∆X). El parámetro ΔX considera la desactivación catalítica a través del tiempo de reacción, y se definió como $\Delta X = 100*(X_0 - X_f)/X_0$, siendo X_0 y X_f los valores de conversión inicial y final, respectivamente. En cuanto al catalizador Pt/CNP presenta la menor conversión y selectividad a olefinas. Sin embargo, es importante notar que estos resultados de selectividad muestran valores mayores que los reportados en la literatura para catalizadores monometálicos en soportes convencionales, como alúmina [7]. Los catalizadores soportados materiales carbonosos muestran sitios activos con mayor densidad electrónica en comparación con los catalizadores soportados en materiales basados en óxidos [3]. Este efecto se ve reflejado en la mayor selectividad hacia α-monoolefinas para el catalizador monometálico, posiblemente relacionado con la fácil desorción de la α-monoolefinas.

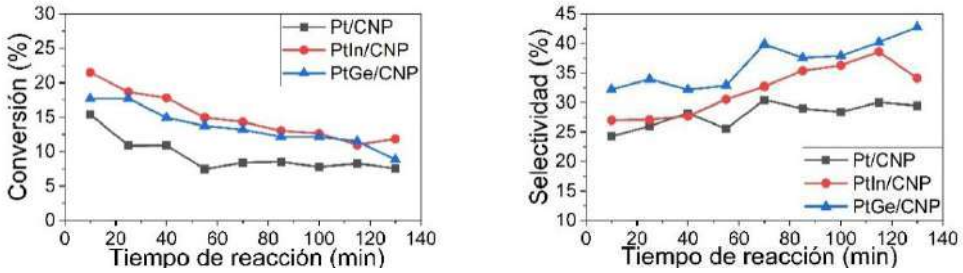


Figura 3. Conversión y selectividad para los catalizadores soportados en CNP en la reacción de deshidrogenación de n-decano.

Los catalizadores bimetálicos presentan un mejor rendimiento catalítico aumentando tanto la conversión como la selectividad a 1-deceno. Las mayores conversiones se obtuvieron con PtIn/CNP. La adición del promotor disminuye la selectividad a reacciones indeseadas de hidrogenólisis, isomerización de la monoolefina y formación de productos de ramificados o cíclicos. Además, el catalizador PtIn/CNP desactiva menos que el catalizador monometálico. Las diferentes fases químicas que formarían las aleaciones Pt-promotor jugarían un papel importante en la definición de la actividad y selectividad de los catalizadores. En la fase química $PtIn_3$ hay mayor proporción de átomos de In respectos a los átomos de Pt que en las fases químicas Pt_3Ge. En cuanto esta última, a pesar de presentar una menor proporción de átomos de Ge, estos catalizadores presentan más altas selectividades. Esto podría estar

relacionado con que la adición de Ge mejora la adsorción de hidrógeno, lo cual un impedimento en la activación simultánea de distintos enlaces C-H de la parafina y también en la readsorción de especies de olefinas. En consecuencia se impiden las deshidrogenaciones sucesivas y también la formación de coque y se incrementa así la selectividad a monoolefinas. Cabe destacar que la formación de gas se ve disminuida por la adición de promotores al Pt. Este efecto puede explicarse teniendo en cuenta que la adición de un segundo metal produce tanto una inhibición de la capacidad hidrogenolítica de la fase metálica (según los resultados de la HCP). Con respecto a la aromatización, se observa una disminución de la selectividad al adicionar algún promotor. Esto también puede ser explicado por la disminución de deshidrogenaciones sucesivas. En cambio, el rendimiento a α-monolefinas (definido como el producto entre la conversión y la selectividad a olefinas) se ve favorecido por la adición de promotores al Pt. La acción promotora en la deshidrogenación se debe a las modificaciones geométricas y electrónicas del Pt, las cuales producen la inhibición de reacciones competitivas (formación de gases y aromáticos), a las modificaciones electrónicas del Pt. La modificación geométrica produciría la inhibición de reacción colaterales de craqueo y/o hidrogenólisis. A causa de la modificación electrónica del Pt se modificaría la fuerza de interacción entre las olefinas y el sitio metálico, debilitándolo y, por lo tanto, manteniendo la superficie metálica más libre de precursores de poliolefinas y de coque.

Tabla 3. Conversión, selectividad, rendimiento y parámetro de desactivación para los catalizadores estudiados en la deshidrogenación de n-decano en flujo continuo.

				Selectividad									
				$<C_{10}$		$1\text{-}C_{10}^{=}$		$C_{10}^{=}$		i-c C_{10}			
Catalizador	ΔX	X_0	X_f	S_0	S_f	S_0	S_f	S_0	S_f	S_0	S_f	Y_0	Y_f
Pt/CNP	50,6	15,4	7,6	6,7	4,7	24,2	29,4	30,1	25,6	37,6	35,8	37,3	22,3
PtGe/CNP	50,2	17,7	8,8	8,5	3,4	32,2	29,7	28,3	35,7	30,6	30,6	56,9	37,6
PtIn/CNP	45,1	21,5	11,8	6,4	3,0	27,0	34,1	25,8	30,0	40,4	32,5	58,0	40,2

Conclusiones

El catalizador Pt/CNP mostró baja conversión y selectividad, sin embargo, presenta un mejor desempeño que catalizadores soportados en materiales convencionales, como la alúmina. La adición de metales promotores como In y Ge mejoró tanto la conversión como la selectividad a 1-deceno, al tiempo que redujo la formación de productos no deseados. Entre los catalizadores evaluados, PtGe/CNP presentó mayor selectividad a 1-deceno, sin embargo, PtIn/CNP presentó el mejor desempeño, destacándose por su mayor conversión y rendimiento a α-olefinas, así como por su menor grado de desactivación. Este efecto se atribuye a la formación de aleaciones Pt-promotor que modifican favorablemente las propiedades electrónicas y estructurales del Pt, disminuyendo la adsorción fuerte de alquenos y la formación de coque, y reduciendo la acidez del sistema catalítico.

Referencias

[1] A. Ballarini, S. De Miguel, A. Castro, O. Scelza, Appl. Catal. A: Gen. 467 (2013) 235–245.
[2] A. Ballarini, P. Zgolicz, I. Vilella, S. de Miguel, A. Castro, O. Scelza; Appl. Catal. A: Gen. 381 (2010) 83–91.
[3] G. Ramos Montero, A. Ballarini, M. Yañez, S. De Miguel, S. Bocanegra, P. Zgolicz; Phys. Chem. Chem. Phys. 26 (2024) 26984–27006.
[4] N. Veizaga, V. Paganin, T. Rocha, O. Scelza, S. de Miguel, E. Gonzalez; Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 8728–8737.
[5] Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang; J. Catal 276 (2010) 314–326.
[6] E. Wegener, Z. Wu, H. Tseng, J. Gallagher, Y. Ren, R. Díaz, F. Ribeiro, J. Miller; Catal. Today 299 (2018) 146-153.
[7] S. He, W. Bi, Y. Lai, X. Rong, X. Yang, C. Sun; J. Fuel Chem. Technol. 38 (2010) 452–457.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Catalizadores heterogéneos innovadores basados en Zn para la reacción de despolimerización de PET

M. Bernardita Fernandez, M. Sol Zanuttini, Martín S. Gross, Patricia D. Zgolicz, Adriana D. Ballarini, Sonia A. Bocanegra*.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ingeniero José M. Parera" (INCAPE)/ Centro Científico Tecnológico CONICET Santa Fe/ Universidad Nacional del Litoral – CONICET/ Colectora Ruta Nac. Nº 168 km. 0, Pje. El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina. E-mail: sbocane@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: PET, reciclado, catalizadores heterogéneos.

Resumen

Se prepararon catalizadores heterogéneos basados en Zn como la ferrita de zinc y la hidrotalcita de zinc para ensayarlos en la reacción de glicólisis de PET usado, con el fin de obtener su monómero BHET. Los catalizadores mostraron una buena conversión de PET, comparable al catalizador comercial acetato de zinc (homogéneo), y en cuanto al rendimiento al monómero, cabe destacar a la hidrotalcita de zinc que presentó un rendimiento 30 % superior al catalizador comercial. La caracterización de los catalizadores por mediciones de acidez superficial y superficie específica mostraron que la hidrotalcita que la zinc tiene buena superficie específica y alta concentración de sitios ácidos comparado con la ferrita de zinc. De esto se concluye que esas propiedades son importantes para el buen desempeño catalítico.

Abstract

Heterogeneous Zn-based catalysts such as zinc ferrite and zinc hydrotalcite were prepared for testing in the glycolysis reaction of used PET, in order to obtain its monomer BHET. The catalysts showed good PET conversion, comparable to the commercial zinc acetate catalyst (homogeneous), and in terms of monomer yield, zinc hydrotalcite was worth highlighting, presenting a 30% higher yield than the commercial catalyst. Characterization of the catalysts by surface acidity and specific surface area measurements showed that zinc hydrotalcite has a good specific surface area and a high concentration of acid sites compared to zinc ferrite. From this, it is concluded that these properties are important for good catalytic performance.

Introducción

El consumo y la producción de tereftalato de polietileno (PET) para su uso en fibras y resinas de moldeo no han dejado de aumentar debido a la fuerte demanda en la industria textil y en el mercado de envases y botellas de alimentos como sustitutos del vidrio [1]. La solución más viable para la sostenibilidad es el reciclado del PET para conservar los recursos y el medio ambiente. Entre estos enfoques, el más adecuado desde el punto de vista de la sostenibilidad es el reciclado químico, ya que este proceso produce los monómeros a partir de los cuales se produjo originalmente el polímero [1,2]. El proceso implica la ruptura de la cadena polimérica utilizando un disolvente, lo que se conoce como «solvólisis». Los procesos de solvólisis, como la metanólisis, la hidrólisis, la aminólisis y la glicólisis, se han estudiado ampliamente. A escala industrial, se utilizan la hidrólisis, la metanólisis y la glicólisis. Esta última es una buena opción que utiliza condiciones de reacción suaves, es adecuada para la producción a media y pequeña escala y, además, el monómero BHET es fácil de purificar [2]. El proceso químico conocido como glicólisis consiste en la reacción de transesterificación entre dioles, etilenglicol (EG) y los grupos éster del PET para producir el monómero bis (2-hidroxietil tereftalato) (BHET). La reacción de glicólisis es muy lenta sin catalizador. El catalizador utilizado en la industria es principalmente acetato de zinc, aunque también se emplean otros acetatos como el cobalto y el manganeso. Estas sales tienen el inconveniente de ser solubles en etilenglicol, por lo que se requiere una operación adicional, la destilación, para separarlas del disolvente. No pueden reutilizarse y aumentan los costos de producción. Estas sales también generan una posible contaminación por metales pesados [3]. Un enfoque más ecológico y eficaz consiste en utilizar materiales catalíticos que sean insolubles en etilenglicol, puedan separarse fácilmente del medio de reacción, permitan su reutilización y faciliten el reúso del etilenglicol empleado en la reacción. Se han probado otras sales insolubles como sulfatos y carbonates, pero su rendimiento catalítico no fue bueno [4]. También se han investigado los llamados «líquidos iónicos» [5] como catalizadores. Se obtuvieron altos rendimientos en BHET con una aceptable conversión en PET, pero tenían el inconveniente de su inestabilidad al calor y al agua, y la complejidad de su síntesis. Otros catalizadores heterogéneos propuestos fueron los nanotubos de titanato [3] El comportamiento de estos materiales fue similar al del catalizador comercial acetato de zinc, pero su síntesis es costosa, ya que se prepararon por un método de reacción hidrotermal durante 72 h. Otros materiales que están ganando terreno actualmente son los derivados de la biomasa. Lalhmangaihzuala et al. [1] prepararon un catalizador heterogéneo a partir de residuos de cáscara de naranja. El rendimiento a monómero fue muy elevado, lo mismo que la conversión de PET con una carga catalítica alta. Sin embargo, es muy difícil utilizar estos materiales comercialmente debido a la variabilidad de sus propiedades por el origen de la materia prima utilizada para preparar los catalizadores.

Este trabajo propone el uso de catalizadores heterogéneos para la reacción de glicólisis del PET. Estos materiales son del tipo óxidos metálicos mixtos, como óxidos derivados de la hidrotalcita de zinc y espinelas como la ferrita de zinc. Estos materiales son relativamente fáciles de sintetizar y están disponibles comercialmente. Como comparación se usará el catalizador comercial acetato de zinc.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Hidrotalcita de zinc (denominada HT-Zn): Se preparó mediante coprecipitación siguiendo el procedimiento descrito por Cavani y colaboradores [6]. Se preparó una solución con una concentración de $Al(NO_3)_3.9H_2O$ 0,4 M y de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 1,5 M (relación molar Zn/Al = 3,75). Se preparó una segunda solución de NaOH (1,6 M)/Na_2CO_3(0,1 M). Las dos soluciones se mezclaron gota a gota en un vaso de precipitados que contenía 500 mL de agua destilada, bajo agitación, mientras se mantenía el pH entre 10 y 11 usando una solución de NaOH 1 M. El precipitado de hidrotalcita obtenido se dejó madurar 48 h y luego se filtró, se lavó y se secó. Posteriormente se calcinó a 400 °C durante 3 h para obtener el óxido mixto Zn-Al-O.

$ZnFe_2O_4$ (denominado ZnFe). Se precipitó un sólido precursor mediante el método de coprecipitación [7] utilizando una mezcla de soluciones de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ 0,5 M y $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 0,5 M en relación de volumen 2:1 con agitación vigorosa. Se calentó la solución resultante a 80 °C y se añadió a 500 mL de solución de NaOH de concentración 1 M y pH 14 la cual fue llevada previamente a 80°C. Se llevó esta mezcla a temperatura de ebullición (100°C) y se mantienen estas condiciones por 90 minutos manteniendo la agitación. El precipitado se filtra en frío y se lava con agua destilada y posteriormente con etanol. El gel obtenido se secó y calcinó al aire a 800 °C durante 3 h para obtener la ferrita de zinc.

Acetato de zinc, $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ (Cicarelli 99,5 % de pureza) (denominado ZnAc). Se utilizó como referencia.

Caracterización de catalizadores

Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), mediciones del área superficial específica (S_{BET}) y termodesorción de piridina (TPD-Pir) para medición de acidez superficial .Las mediciones de DRX de las muestras se realizaron en un difractómetro Empyrean PANALYTICAL con ánodo de cobre (λ = 1,54060 Å). Las condiciones de medición fueron: 40 kV y 40 mA con un tamaño de paso de 0,01° (en 2θ) y un tiempo de paso de barrido de 0,6 s. Para las mediciones de superficie específica, la adsorción y desorción de nitrógeno se realizó en un equipo Micromeritics ASAP 2020. En el TPD-pir las muestran se impregnaron con piridina y se colocó en un reactor de cuarzo realizando un tratamiento con N_2 y temperatura para eliminar la piridina fisisorbida. Luego se realizó un calentamiento controlado hasta 800 °C con el reactor conectado a un detector de ionización de llama (FID) para cuantificar la piridina desorbida.

Proceso de despolimerización de PET por glicólisis

Se cortaron botellas de PET limpias y secas en trozos de 2 x 2 mm para realizar experimentos de glicólisis. Todos los reactivos (etilenglicol, catalizador y PET) se introdujeron en un reactor de vidrio con conexiones para la entrada y salida de gases y vaina para termocupla para registrar la temperatura de reacción. Inicialmente, se realizó la glicólisis del PET sin catalizador como blanco. Se pesaron el catalizador, los trozos de PET y el etilenglicol (EG) (Cicarelli) de forma que la relación en peso de etilenglicol/PET fuera de 5 y la de catalizador/PET de 0,01. Posteriormente, se introdujo una corriente de gas N_2 (50 $mL \cdot min^{-1}$ durante 15 min) para lograr una atmósfera inerte dentro del reactor. La reacción se llevó a cabo a 196 °C (punto de ebullición del EG) durante 90 min con agitación magnética. Al final de la reacción, la mezcla se enfrió. En ese momento, la mezcla se separó en una fase sólida y una líquida mediante filtración al vacío para separar el catalizador en polvo y el PET sin reaccionar. El filtrado se mezcló con agua destilada cerca del punto de ebullición, se agitó vigorosamente y se filtró al vacío de nuevo para separar la fracción de oligómeros en forma sólida. El líquido filtrado (que contiene dímeros y monómeros) se enfrió, formando partículas blanquecinas, y se filtró de nuevo, separando la fracción de dímeros. Este filtrado final se enfrió a ~4 °C durante 5 días para permitir la formación de cristales blancos de BHET (monómero) y se filtró de nuevo. Todos los sólidos retenidos en las filtraciones se secaron a temperatura ambiente durante 24 h y luego se pesaron. El rendimiento al monómero BHET y la conversión de PET se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión de PET } (\%) = \frac{\text{masa inicial PET - masa de PET no reaccionado}}{\text{masa inicial PET}} \text{x100}$$

$$\text{Rend. molar a BHET } (\%) = \frac{\dfrac{\text{masa de fracción de BHET}}{MM_{BHET}}}{\dfrac{\text{masa inicial PET}}{MM_{PET}}} \text{x100}$$

Donde MM_{BHET} y MM_{PET}, son la masa molar de BHET y de PET respectivamente.

Caracterización de los productos de la reacción de glicólisis

Se utilizó espectroscopia FTIR y cromatografía líquida de alta presión (HPLC) para caracterizar las diferentes fracciones obtenidas, oligómeros, dímero y monómero. El FTIR se usó para identificar los grupos funcionales mediante la técnica de pastilla de KBr. Los

espectros se registraron en un instrumento IR Prestige 21 de Shimadzu en un rango de 4000 a 400 cm^{-1}. El análisis de los productos de glicólisis se realizó en un equipo HPLC YL, modelo YL 9100, equipado con un detector UV a 254 nm. Los productos se separaron mediante una columna C_{18} con una fase móvil de 1 mL min^{-1}, 70 % de metanol y 30 % de agua (v/v). La temperatura de la columna fue de 30 °C.

Resultados y discusión

Los resultados de DRX (Figura 1) muestran la formación de la fase de hidrotalcita de zinc luego de la precipitación. En cuanto a la ferrita de zinc $ZnFe_2O_4$ se confirmó por DRX la formación de la fase correspondiente.

Los resultados de la Tabla 1 muestran que catalizador comercial ZnAc tiene una muy elevada concentración de sitios ácidos y su área superficial no se analiza aquí ya que actúa como un catalizador homogéneo. El HT-Zn tiene una alta concentración de sitios ácidos y una buena superficie específica, mientras que el catalizador ZnFe tiene muy pocos sitios ácidos y tiene un área superficial baja.

Los resultados de la reacción mostrados en la Tabla 1 indican que sin catalizador despolimerización de PET prácticamente no se produce. Todos los catalizadores ensayados mostraron una alta conversión de PET superior al 90 %. En cuanto al rendimiento molar a BHET todos mostraron un rendimiento entre 22 y 29 % calculado en base a las fracciones separadas luego de la reacción. En la Figura 2 se puede ver la caracterización de las fracciones obtenidas en la despolimerización por FTIR. Cabe aclarar que no todos los catalizadores produjeron una cantidad apreciable de oligómero para ser cuantificada. En los catalizadores ZnAc y HT-Zn las fracciones de dímero y monómero presentan las características típicas que identifican al BHET [4], es decir el pico agudo a alrededor de 3440 cm^{-1} y el split del pico a alrededor de 1700 cm^{-1}. Estas características también están presentes en la fracción de monómero del catalizador ZnFe, en cambio la fracción de dímero muestra señales que parecen una mezcla de dímero y BHET. Una identificación más clara de los compuestos de las distintas fracciones se hizo por HPLC.

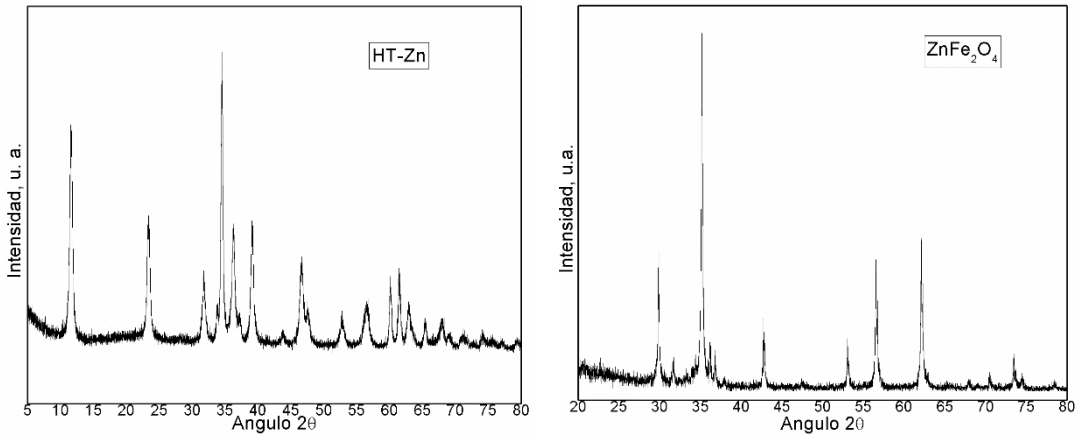
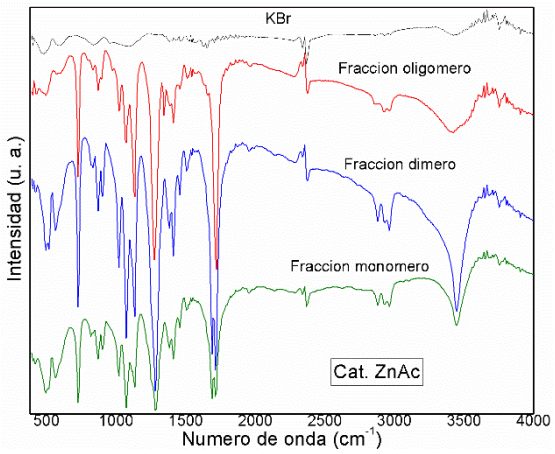
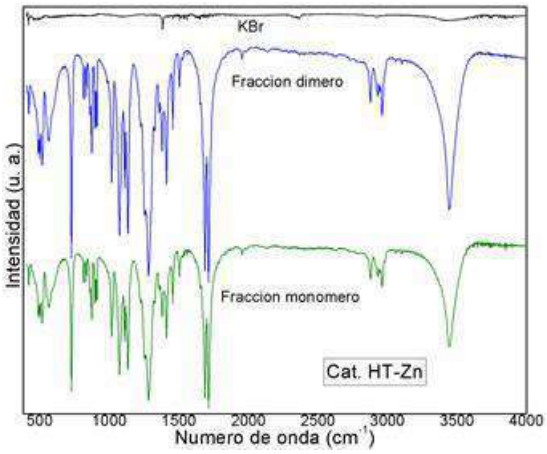


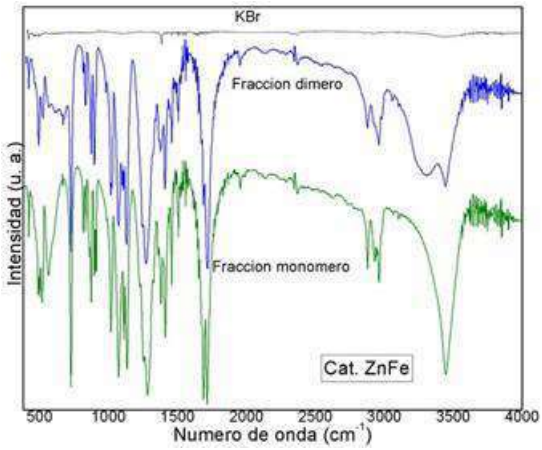
Figura 1. Caracterización por DRX de los compuestos hidrotalcita de zinc (HT-Zn) y $ZnFe_2O_4$ (ZnFe).

Tabla 1. Resultados de la reacción de glicólisis de PET y de caracterización de los catalizadores

Catalizador	Conversión De PET (%)	Rendimiento molar a BHET (%)	Rendimiento molar a BHET corregido (%)	Superficie específica ($m^2.g^{-1}$)	N° total de sitios ácidos ($\mu mol.g^{-1}$)
Sin cataliz.	2,0	0,4	-	-	-
ZnAc	92,0	22,2	59,3	-	29600
HT-Zn	93,4	23,0	76,9	85	713
ZnFe	93,2	29,8	-	9	154

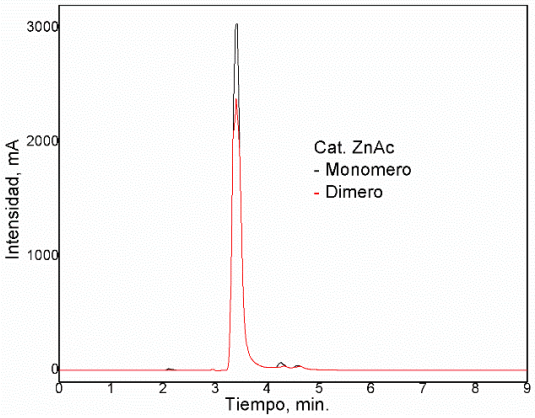


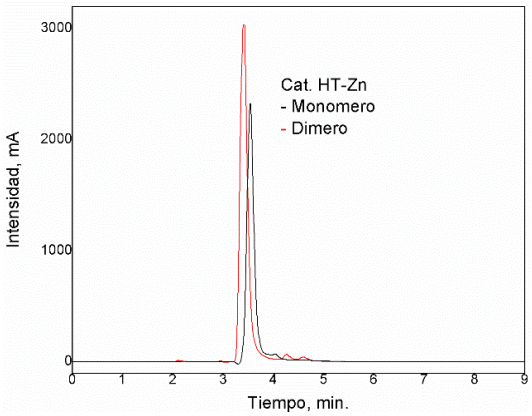




Número de onda [cm^{-1}]	Grupo/enlace
3450	OH
3226	
1135	OH
1715	C=O (estiramientos)
2879	C-H (alquilo)
2954	
1136	C-O
1282	
1411-1504	C-H (aromáticos)
1529	Anillo bencénico (otros picos)
867	
726	

Figura 2. Caracterización por FTIR de las fracciones obtenidas en la reacción para los distintos catalizadores y tabla con asignación de n° de onda para los diferentes grupos.





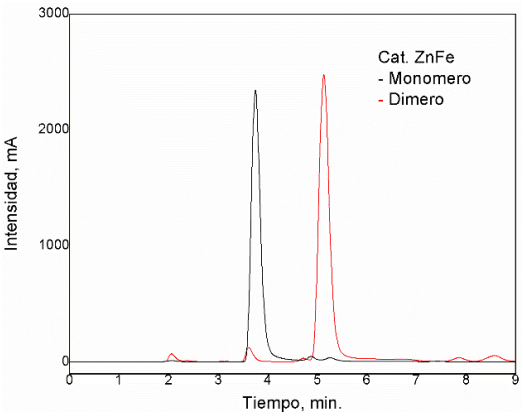


Figura 3. Caracterización por HPLC de las fracciones de monómero y dímero obtenidas en la reacción para los distintos catalizadores.

La Figura 3 muestras los resultados del análisis por HPLC de las fracciones obtenidas en la reacción. En coincidencia con los resultados de FTIR las fracciones de monómero y dímero de los catalizadores ZnAc y HT-Zn muestran un tiempo de retención entre 3,3 y 3,5 min. correspondiente al BHET según bibliografía [1,2].

La fracción de monómero del catalizador ZnFe también muestra un tiempo de retención acorde al BHET. Sin embargo la fracción de dímero muestra un pico muy pequeño con un tiempo de retención de 3,6 min. que se puede atribuir al BHET, pero muestra un segundo pico importante con un tiempo de 5,1 min. que se asigna al dímero. En base a estos resultados se corrigen los rendimientos a BHET de la Tabla 1, quedando como el mejor catalizador el HT-Zn con una conversión de PET de 93,4 % y un rendimiento a BHET de 76,9 %.

Conclusiones

Los catalizadores heterogéneos HT-Zn y ZnFe mostraron buena actividad catalítica, comparable al catalizador comercial ZnAc. Se destaca el HT-Zn que mostró un rendimiento molar a BHET superior en treinta por ciento al catalizador comercial.
Los resultados de caracterización indican que una alta superficie específica y la presencia de una concentración importante de sitios ácidos serían características deseadas para los catalizadores heterogéneos que sean usados en la reacción de despolimerización de PET por glicólisis.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del CONICET a través de su proyecto PIP 11220210100430CO y de la Universidad Nacional del Litoral a través del proyecto CAI+D 85420240100139LI.

Referencias

[1] S. Lalhmangaihzuala, Z. Laldinpuii, C. Lalmuanpuia, K. Vanlaldinpuia; Polymers 13(1) (2021) 37-49.
[2] M. Imran, D. H. Kim, W. A. Al-Masry, A. Mahmooda, A. Hassan, S. Haider, S. M. Ramay; Polym. Degrad. Stab. 98 (2013) 904-915.
[3] G. R. Lima, W. Formentin Monteiro, R. Ligabue, R. M. Campomanes Santana; Mat. Res. 20 (2017) 588-595.
[4] López-Fonseca, R.; Duque-Ingunza, I.; de Rivas, B.; Arnaiz, S.; Gutiérrez-Ortiz, J.I. Polym. Degrad. Stab. 95 (2010) 1022-1028.
[5] H. Wang, Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S. Zhang, Y. Zhang; Eur. Polym. J. 45 (2009) 1535–1544.
[6] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari; Catalysis Today 11 (1991) 173-301.
[7] F. Grasset , N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, J. Etourneau; Langmuir 18 (2002) 8209-8216.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Catalizadores preparados por deposición de Fe o Mn mediante plasma de arco deslizante sobre fibras biomórficas de Zr aplicados a la eliminación de contaminantes del aire

Sabrina A. Leonardi[1*], Maximiliano Rodriguez[1,2], Eric. M. Gaigneaux[2], Eduardo E. Miró[1], Viviana G. Milt[1]

1 Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.

2 Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN), Université catholique de Louvain, Place Louis Pasteur 1, 1348, Louvain-la-neuve, Belgium.

**sleonardi@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: Fe, Mn, Deposición por Plasma, Fibras biomórficas de ZrO_2, Hollín, CO.

Resumen

Mediante la técnica deposición por plasma de arco deslizante se depositaron óxidos de Mn o Fe sobre fibras biomórficas (Fib Zr(B)) y comerciales (Fib Zr(C)). Estos catalizadores fueron ensayados en reacciones de interés ambiental: eliminación de hollín y oxidación de CO. La caracterización por SEM mostró que Fib Zr(B) conservó la morfología de la bio-plantilla (algodón). Mediante DRX y LRS se observó que Fib Zr(B) presentaba la fase tetragonal de ZrO_2 (t-ZrO_2) mientras que Fib Zr(C) exhibía la monoclínica (m-ZrO_2). Además, para los catalizadores soportados se encontró por DRX la fase criptomelano ($K_xMn_8O_{16}$) para Mn-Fib Zr(B). Para las muestras soportadas con Fe, la fase α-Fe_2O_3 apareció en ambos tipos de soportes. Por XPS se confirmó que el Mn se encuentra principalmente como Mn^{3+} y Mn^{4+}. Además, las muestras con Fe mostraron una mayor acumulación en la superficie con relaciones atómicas Fe/Zr superiores a la unidad. En la evaluación catalítica, las muestras que contenían Mn mejoraron considerablemente la actividad en la combustión del hollín. Asimismo, en la oxidación de CO, la adición de Mn en ambos soportes provocó un aumento significativo en la actividad catalítica, mientras que la adición de Fe no mostró ninguna mejora respecto a las fibras sin catalizador.

Abstract

Using the sliding arc plasma deposition technique, Mn or Fe oxides were deposited on biomorphic (Fib Zr(B)) and commercial (Fib Zr(C)) fibers. These catalysts were tested in reactions of environmental interest: soot removal and CO oxidation. SEM characterization showed that Fib Zr(B) retained the morphology of the bio-template (cotton). By XRD and LRS, it was observed that Fib Zr(B) exhibited the tetragonal phase of ZrO_2 (t-ZrO_2) while Fib Zr(C) exhibited the monoclinic (m-ZrO_2). In addition, for the supported catalysts the cryptomelane phase ($K_xMn_8O_{16}$) was found by XRD for Mn-Fib Zr(B). For Fe-supported samples, the α-Fe_2O_3 phase appeared on both types of supports. By XPS, it was confirmed that Mn is mainly found as Mn^{3+} and Mn^{4+}. In addition, samples with Fe showed a higher accumulation on the surface with Fe/Zr atomic ratios higher than unity. In the catalytic evaluation, the Mn-containing samples significantly improved the activity in soot combustion. Likewise, in CO oxidation, the addition of Mn on both supports caused a significant increase in catalytic activity, while the addition of Fe showed no improvement over the fibers without catalyst.

Introducción

La población mundial se encuentra en una lucha continua contra el cambio climático, que provoca catástrofes naturales devastadoras como inundaciones e incendios forestales. La contaminación atmosférica es una de las principales causas del cambio climático, pero también afecta directamente a los seres vivos. Esto ocurre cuando las partículas u otros compuestos tóxicos, penetran en los sistemas respiratorios, provocando problemas cardiovasculares e inclusos enfermedades crónicas [1,2].

La catálisis ha sido la principal herramienta para combatir la contaminación, aplicada para transformar los compuestos nocivos, en productos con un factor de impacto menor. En el caso de la oxidación catalítica, los contaminantes pueden convertirse en CO_2 y H_2O, disminuyendo así su impacto al liberarse a la atmósfera.

La síntesis de catalizadores implica, generalmente, el uso de un soporte con elevada superficie específica sobre el que se añaden las fases activas. El tipo más empleado comúnmente son los óxidos metálicos con altos puntos de fusión ya que son estables en condiciones de funcionamiento. Entre estos últimos el ZrO_2 es conocido por su estabilidad química, dureza inherente, alto punto de fusión (alrededor de 2700 °C), excelente estabilidad térmica, alta resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, entre otros [3].

Por otra parte, existen diversas técnicas utilizadas para la deposición de catalizadores sobre un soporte adecuado con las cuales se busca principalmente obtener una buena dispersión de la fase activa, para así tener un mejor contacto del catalizador con el elemento contaminante cuando se lo expone a una reacción.

Una técnica novedosa es la de plasma de arco deslizante la cual ha sido aplicada en varios campos como el tratamiento de aguas residuales y la descomposición de compuestos orgánicos volátiles. El plasma se genera mediante la ionización de un gas, aplicando energía suficiente para provocar la pérdida de electrones de sus átomos. Un gas ya ionizado tiene propiedades químicas únicas que permiten mejorar procesos químico convencionales, debido a la alta reactividad de sus especies. A escala laboratorio, el plasma se produce generalmente cuando una pequeña cantidad de gas es calentado e ionizado pasando una corriente eléctrica a través del mismo o emitiéndole ondas de radio.

En este trabajo se aplica la deposición por plasma para anclar especies de Mn o Fe sobre fibras de circonia, tanto obtenidas a partir de una plantilla biológica (biomórficas) como comerciales [4]. Se emplean varias técnicas de caracterización para determinar las propiedades de los catalizadores, y finalmente se llevan a cabo experiencias catalíticas para estudiar la actividad de los catalizadores desarrollados en reacciones de oxidación de hollín y de CO.

Experimental

Síntesis de fibras biomórficas

Las fibras biomórficas se sintetizaron utilizando una bioplantilla de algodón. Para esto, se pesaron 2,5 g de algodón comercial y se impregnaron con 30 mL de una solución de $ZrO(NO_3)_2$, de concentración tal para obtener 1 g de fibra biomórfica. A continuación se dejaron secar en estufa a 80 °C durante 24 h y finalmente se calcinaron en mufla a 600 °C durante 5 h, calentando a 10 °C/min. Las fibras así obtenidas se denominaron Fib Zr(B), mientras que las fibras comerciales se denominaron Fib Zr(C).

Deposición de las fases catalíticas por plasma de arco deslizante

La deposición de las fases catalíticas se realizó en un reactor batch de cuarzo que contiene dentro del mismo dos electrodos de aluminio separados por una distancia de 2 cm, generándose un arco de plasma deslizante al aplicar una voltaje de 9 kV entre dichos electrodos. El reactor se alimentó con aire húmedo, con un caudal de 5-6 L/min necesario para que se rompa el arco formando una pluma. Los “targets” expuestos al plasma estaban compuestos por 250 mg de fibras de Zr, colocadas en un vaso de precipitado junto con una

solución de $KMnO_4$ de concentración 0,75 g/L (tiempo de exposición: 30 min) o de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ de concentración 5 g/L (tiempo exposición: 60 min). A continuación se centrifugaron las fibras, se secaron por 2 h a 120 °C y se calcinaron a 600 °C por 2 h. Las muestras así obtenidas se denominaron M-Fib Zr(X), donde M = Mn o Fe dependiendo de la solución precursora y X= B o C para fibras biomórficas o comerciales, respectivamente.

Caracterización

Para la caracterización estructural de las muestras se utilizaron variadas técnicas: Difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro Bruker-D8 con detector LynxEye XE-T, a una velocidad de 2,2 °/min en un rango 2θ de 5° a 80°. Complementando el análisis con Espectroscopía Raman (LRS) con un equipo Horiba JOBIN YVON LabRAM HR, (detector CCD enfriado a -70 °C utilizando el efecto Peltier). La longitud de onda de excitación fue en todos los casos de 532,13 nm (Láser de estado sólido Spectra Physics, potencia = 30 mW).

La morfología de las fibras se determinó con microscopía de barrido electrónico (SEM) con un equipo Carl Zeiss Sigma con EDS (OXFORD-AZTEX XMAX 80) acoplado para la determinación de la composición atómica y distribución de las fases catalíticas.

El análisis superficial se realizó mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) con un sistema multitécnicas (SPECS) equipado con una fuente dual de rayos X de Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150, operando en el modo de transmisión de analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y la fuente de rayos X Al Kα (hv = 1486,6 eV) se operó a 100 W.

Actividad Catalítica

Los catalizadores obtenidos se evaluaron en dos tipos de reacciones heterogénes, una reacción test sólido-gas y otra sólido-sólido-gas. Para la primera, se aplicaron los catalizadores en la reacción de oxidación de CO. Para ello, utilizando un sistema de flujo continuo, se cargaron 50 mg de las muestras en un reactor de cuarzo (Ø = 8 mm) y se calentaron a 4°C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C en O_2 (2%) + CO (1%) diluido en He (flujo total 30 mL/min). La corriente de salida se analizó con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 equipado con un detector TCD. Mientras que para la segunda reacción se realizó la oxidación de hollín diésel. Se colocaron 25 mg de una mezcla hollín catalizador en un reactor de cuarzo y se utilizó un módulo de microrreactor CATLAB de HIDEN ISOCHEMA (Warrington, Inglaterra), acoplado a un espectrómetro de masas (MS) para la identificación y cuantificación de productos gaseosos. La temperatura se elevó de 25 a 80 °C, manteniéndose a este valor durante 1 h y finalmente se incrementó gradualmente hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min. El caudal total de alimentación fue de 30 mL/min, con una composición de: 10 mL/min de Ar y 20 mL/min de O_2 al 5 % en He.

Resultados y discusión

Los difractogramas de las muestras de Mn o Fe soportados sobre Fib Zr(B) y Fib Zr(C) se muestran en la Fig. 1a y 1b respectivamente. Se puede observar que las fibras soporte muestran diferentes difractogramas. Mientras que Fib Zr(B) muestra señales a 2θ = 30,3; 35,3; 50,4; 60,2 y 62,9°, indicando la fase tetragonal de ZrO_2 (t- ZrO_2 JCPDS 17-0923), la muestra Fib Zr(C) indicó señales correspondientes a la fase monoclínica de ZrO_2 (m-ZrO_2, JCPDS 37-1484). Cabe destacar que estos resultados se confirmaron mediante espectroscopia LRS. Respectos a las muestras con Fe soportado, ambos difractogramas, Fe-Fib Zr(B) y Fe-Fib Zr(C), muestran la presencia de la fase hematita romboidal α-Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664). Por último, en la muestra Mn-Fib Zr(B) se encontró la fase criptomelano, $K_xMn_8O_{16}$ (JCPDS 44-1386) [5], mientras que cuando se deposita Mn sobre Fib (C) no se observan señales provenientes de MnOx, lo que indicaría una buena dispersión de la fase sobre el soporte.

Las Figs. 2 a-f muestran las micrografías SEM de todas las muestras en estudio.

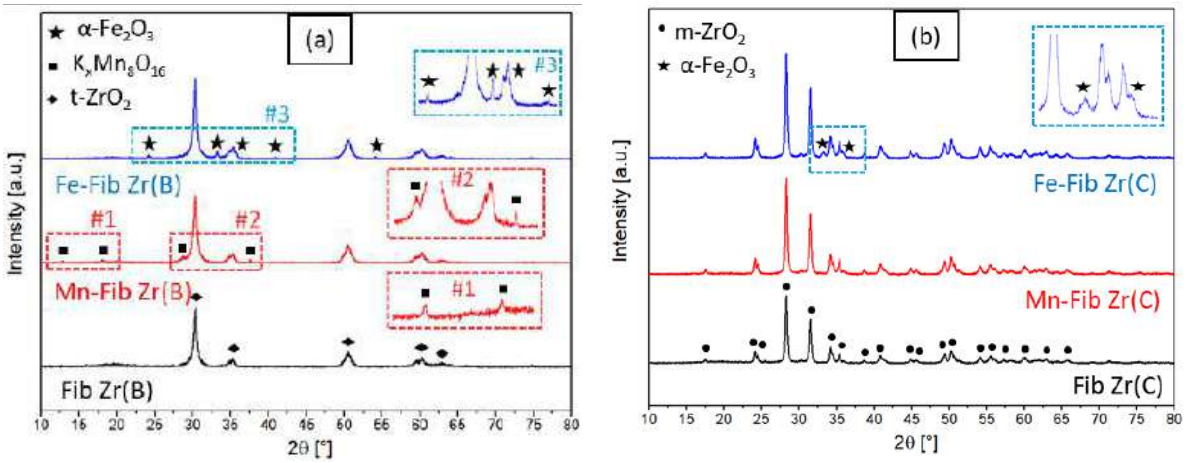


Figura 1. Difractogramas de: a) Fe o Mn soportados sobre Fibras biomórficas de ZrO_2 y b) Fe o Mn soportados sobre fibras comerciales de ZrO_2

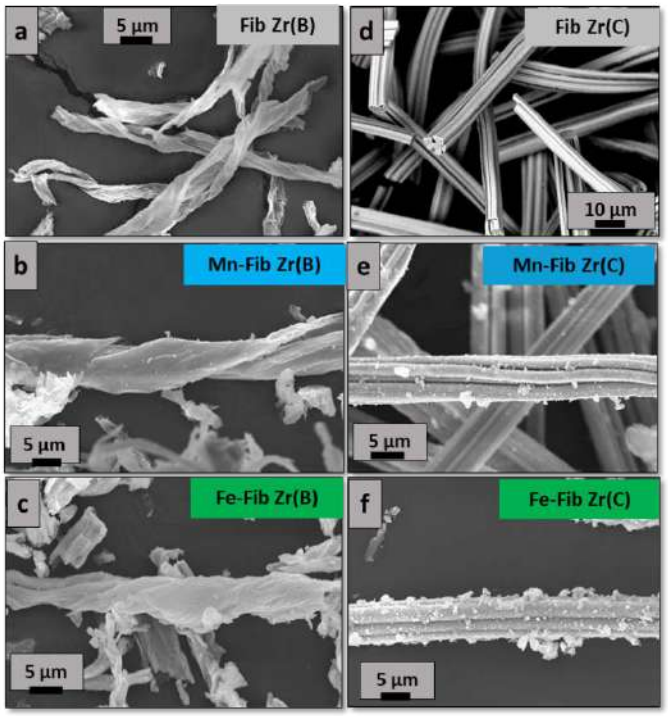


Figura 2. Micrografías SEM de a) Fib Zr(B), b) Mn- Fib Zr(B), c) Fe- Fib Zr(B), d) Fib Zr(C), e) Mn-Fib Zr(C), f) Fe-Fib Zr(C).

Se observa que Fib Zr(B) mantiene en gran parte la morfología de las fibras de algodón utilizadas como platilla (Fig 2a) [4]. La mayoría de las fibras son abiertas, helicoidales y translúcidas de 60 µm de longitud y con un ancho < 5 µm. Para Fib Zr(C) (Fig. 2b) se observan haces de fibras cilíndricas, uniformes con un largo entre 80 y 100 µm y 5 µm de ancho, más regulares tanto en tamaño como en forma respecto a Fib Zr(B). En las Figs. 2b,e y 2c,f, cuando se depositan Mn y Fe respectivamente, se puede observar que las fibras soporte son más cortas, por lo que se puede inferir que se rompen durante la etapa de deposición por plasma. Además se observan partículas aisladas que pueden corresponder a los óxidos que no se anclaron en la superficie del soporte. Es importante destacar que en las fibras comerciales se observa mayor cantidad de recubrimiento catalítico que en las fibras biomórficas, indistintamente si se trata de óxido de Mn o de Fe.

La distribución de los óxidos metálicos se analizó por EDS (no mostrado). Cuando se hizo un mapeo sobre las fibras individuales se observa para ambos tipos de óxidos una distribución heterogénea sobre ambos tipos de fibras, destacando una mayor cantidad de catalizador soportado, cuando se utiliza Fe como precursor, que cuando es de Mn. En un mapeo más general se observaron aglomerados de gran tamaño, heterogéneamente dispersos en las muestras Mn Fib(X), mientras que para las muestras que contienen Fe, los aglomerados son de menor tamaño, se encuentran mayor cantidad y con mayor dispersión sobre las fibras.

Para finalizar con la caracterización se realizó un análisis superficial mediante XPS analizando las regiones C 1S, O 1s, Zr 3d, Mn 3s, y Fe 2p. En la Fig. 3 se muestra la región C 1s, donde la señal a 284,6 eV (referencia) correspondiente a especies C-(C,H) y una señal de menor intensidad a 288,6 eV de especies carbonato. Para las Mn-Fib Zr(B) y Mn-Fib Zr(C), a mayores

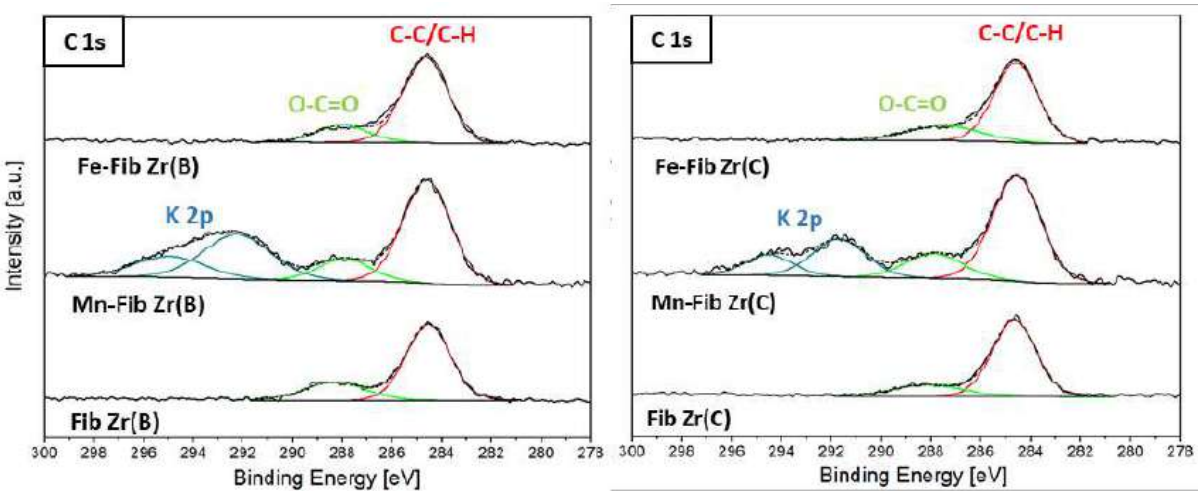


Figura 3: XPS de la región C1s de los catalizadores de Fibras biomórficas Fib (B) (a la izquierda) y b) de fibras comerciales Fib (C) (a la derecha).

energías de enlace se observan dos señales que corresponden a K 2p, es un doblete spin-orbital (K $2p_{3/2}$-$2p_{1/2}$), lo que confirma la fase criptomelano vista en DRX. Este tipo de compuesto forma parte de los tamices moleculares octaédricos (OMS) que presentan estructuras de túnel de octaedros [MnO_6] de bordes compartidos. Se trata de un óxido mixto que combina Mn^{4+} y Mn^{3+} con cationes alcalinos y/o alcalinotérreos que residen en el interior de los túneles para estabilizar la estructura: en este caso el K^+ [5].

Tabla 1: Características superficiales de los catalizadores.

Muestra	Energía de enlace (eV)				O_{ads} (%)	O_{ads}/O_{latt}	O_{ads}/Zr	M*/Zr
	Zr $3d_{5/2}$	Zr $3d_{3/2}$	O_{latt}	O_{ads}				
Fib Zr(B)	181,7	184,1	529,3	531,1	25,5	0,34	0,60	-
Mn-Fib Zr(B)	181,8	184,2	529,4	531,3	21,0	0,27	0,64	0,35
Fe-Fib Zr(B)	182,2	184,6	529,8	531,5	37,7	0,60	2,24	1,50
Fib Zr(C)	182,0	184,3	529,7	531,5	25,7	0,35	0,66	-
Mn-Fib Zr(C)	181,8	184,2	529,4	531,4	23,6	0,31	1,00	0,65
Fe-Fib Zr(C)	182,1	184,5	529,7	531,4	34,6	0,53	2,28	1,92

En la Tabla 1 se resumen los datos obtenidos para las demás regiones en estudio donde se observa que la región O 1s se ajustó con 2 picos, uno entre 529,3-529,8 eV (O_{latt}) correspondiente al oxígeno de red, y un segundo pico característico de las especies de oxígeno quimisorbidas (O_2^-, O_2^{2-}, O^-, CO_3^{2-}). La cantidad de O_{ads} (y en consecuencia la relación O_{ads}/O_{latt}), disminuyó tras la adición de Mn y aumentó tras la deposición de Fe para ambos soportes, siendo este efecto un poco más pronunciado para las fibras biomórficas. Las muestras con Fe mostraron un marcado aumento de la relación O_{ads}/Zr alcanzando ambas un valor similar. Aparentemente, la presencia de α-Fe_2O_3 en la superficie está proporcionando una cantidad considerable de especies O_{ads}. Al comparar las relaciones entre metales (M/Zr), se acumuló una mayor cantidad de Mn en la superficie de Fib Zr(C) que en Fib Zr(B).

Por otra parte en la región Mn 3s la separación entre picos (ΔBE) fue 4,65 y 4,72 eV para Mn-Fib Zr(B) y Mn-Fib Zr(C), respectivamente, lo que indica un promedio de estado de oxidación de 3,7 y de 3,75 para cada muestra [4]. Dicho resultado prueba la coexistencia de Mn^{3+} and Mn^{4+} en estos catalizadores. En los espectros XPS de la región del Fe 2p se asignaron picos centrados en 710, 711,7 y 713,8 eV, asociados a especies Fe^{3+} (desdoblamiento múltiple), junto con un satélite a 718,7 eV [4].

Los resultados de evaluación catalítica de todas las muestras se muestran la Fig. 4a para

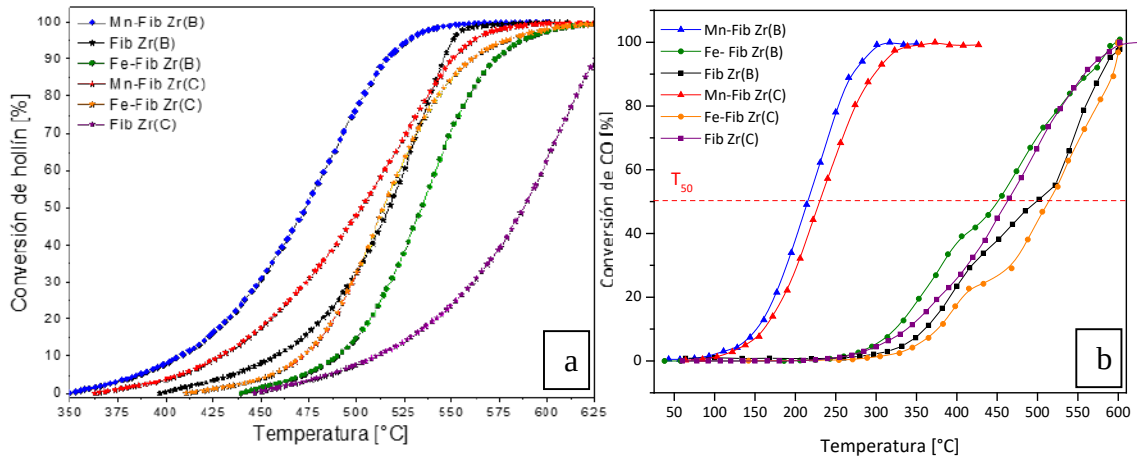


Figura 4: Gráficos de conversión para a) Oxidación de hollín y b) Oxidación de CO obtenidos de la evaluación catalítica de las 6 muestras en estudio.

oxidación de hollín y Fig. 4b para oxidación de CO. En la primera reacción, se observa que solo con Mn-Fib Zr(B) se obtiene un buen rendimiento catalítico, con T_M = 493°C, mientras que el agregado de Fe no produjo mejoras. Por otra parte, los catalizadores realizados con fibras comerciales no arrojaron buenos resultados a pesar de la gran mejora respecto del soporte cuando se agrega Mn o Fe (T_M = 520°C).
Analizando la reacción test en fase gas, oxidación de CO (Fig. 4b), se encontró que independientemente del tipo de soporte utilizado cuando se agrega Fe no se producen mejoras en la actividad mientras que al depositar Mn se obtiene un aumento en la actividad catalítica pasando de una T_{50} de entre 450 y 500 °C a un valor de aproximadamente 220 °C.

Conclusiones

Se logró sintetizar fibras de ZrO_2 a partir de la impregnación de una plantilla de algodón, obteniéndose una fase cristalina tipo tetragonal (t-ZrO_2), a diferencia de las fibras comerciales de ZrO_2 que son de fase monoclínica (m-ZrO_2). Con la deposición de Fe por plasma se obtuvo la fase hematita (α Fe_2O_3), que forma agregados de mayor tamaño y distribución que los agregados de Mn de la fase criptomelano ($K_xMn_8O_{16}$) obtenidos cuando el precursor utilizado es el $KMnO_4$. La actividad catalítica en ambas reacciones mejora cuando está presente la estructura de criptomelano, lo puede estar relacionado con los estados de oxidación del Mn (Mn^{3+}/Mn^{4+}) que, junto con la presencia de K en la superficie que incrementa la movilidad de las especies activas favoreciendo el contacto del hollín con el catalizador. Mientras que en la reacción test, probablemente el K^+ estabiliza los túneles de criptomelano permitiendo la entrada de moléculas de CO debido a su bajo diámetro cinético (3,69 Å), favoreciendo así la oxidación del CO.

Agradecimientos

Se agradece a FONCyT, UNL y CONICET por los subsidios recibidos.

Referencias

[1] K.L. Alford, N. Kumar; Int J Environ Res Public Health 18 (2021) 1–12.
[2] K. Vohra, A. Vodonos, J. Schwartz, E.A. Marais, M.P. Sulprizio, L.J. Mickley, Environ Res 195 (2021).
[3] A.K. Chitoria, A. Mir, M.A. Shah; Ceram Int 49 (2023) 32343–32358.
[4] M. Rodriguez, S.A. Leonardi, F. Hanon, E.E. Miró, V.G. Milt, E.M. Gaigneaux; Catal Today 431 (2024).
[5] S.K. Ghosh, ACS Omega 5 (2020) 25493–25504.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Exsolución de Níquel desde Estructuras Tipo Fluorita Dopadas: Desarrollo de Catalizadores Estables para el Reformado con Vapor de Etanol

Daniela Correa-Muriel[1*], Paula Osorio-Vargas[2], Ileana D. Lick[1], Mónica Casella[1]

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

2 Instituto de Química de Recursos Naturales (IQRN), Universidad de Talca, Avenida Lircay Casilla 747, Talca 3341717, Chile

danielacorrea@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Fluorita, Exsolución, Níquel, Reformado, Etanol

Resumen

La exsolución de nanopartículas metálicas desde una red cristalina se ha presentado como una estrategia prometedora para mejorar la estabilidad de catalizadores bajo condiciones térmicas severas. En este trabajo se estudió la exsolución de níquel desde una estructura de CeO_2 dopada con Fe o Al, aprovechando su alta movilidad de oxígeno. Los materiales fueron sintetizados mediante el método de Pechini y tratados bajo atmósfera reductora a 500 °C. La caracterización mediante XRD, espectroscopía RAMAN y análisis de tensión de red por el método de Williamson-Hall confirmó tanto la formación de la fase tipo fluorita como efectos asociados al dopaje y a la nucleación de nanopartículas metálicas. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de reformado con vapor de etanol a 500 ºC y con una relación H_2O/EtOH estequiométrica, mostrando una alta actividad para la producción de H_2. El sistema dopado con Al destacó por su alta estabilidad durante 24 h de reacción, sin evidencias significativas de sinterización o desactivación por depósito de carbono. Estos resultados demuestran el potencial de la síntesis basada en la exsolución de nanopartículas desde estructuras tipo fluorita para el desarrollo de catalizadores metálicos estables y eficientes en procesos de producción de H_2 sostenible.

Abstract

The exsolution of metallic nanoparticles from a crystalline lattice has emerged as a promising strategy to enhance the stability of catalysts under severe thermal conditions. This work studied the exsolution of nickel from a CeO_2 structure doped with Fe and Al, taking advantage of its high oxygen mobility. The materials were synthesized via Pechini's method and treated under a reducing atmosphere at 500 °C. Characterization by XRD, RAMAN spectroscopy, and lattice strain analysis using the Williamson-Hall method confirmed the formation of the fluorite-type phase, dopant-related effects, and the nucleation of metallic nanoparticles. The catalysts were evaluated in the ethanol steam reforming reaction at 500 °C with a stoichiometric H_2O/EtOH ratio, showing high activity for hydrogen production. The Al-doped system stood out due to its superior stability over 24 h of reaction, with no significant signs of sintering or deactivation by carbon deposition. These results demonstrate the potential of the exsolution approach from fluorite-type structures for developing stable and efficient metallic catalysts in sustainable hydrogen production processes.

Introducción

El crecimiento continuo de la demanda energética, proyectado en un aumento a 79% entre 2018 y 2050 según la Agencia Internacional de Energía (IEA), ha impulsado la búsqueda de fuentes de generación más limpias y sostenibles. Aunque los combustibles fósiles como el petróleo, carbón y gas natural aún dominan el mercado energético, las energías renovables muestran un incremento anual más acelerado que el observado en décadas anteriores [1]. En este contexto, el hidrógeno se posiciona como un portador energético prometedor gracias a su alta eficiencia (2,75 veces superior al gas natural) y a su combustión limpia, que genera únicamente vapor de agua [2,3]. Sin embargo, los métodos tradicionales de producción de hidrógeno, como el reformado de gas natural, implican el consumo de un combustible fósil no renovable que presenta reservas limitadas y una dependencia geopolítica que surge de la distribución desigual de estas reservas y la necesidad de importaciones para cubrir la demanda. Frente a esto, surgen alternativas renovables como el reformado con vapor de bioetanol, un compuesto derivado de la biomasa fermentada que presenta ventajas como bajo costo, facilidad de almacenamiento y alto contenido energético [4]. Este proceso no solo permite una producción potencialmente neutra en carbono, sino que también ha demostrado rendimientos interesantes de hidrógeno, aunque la presencia de reacciones secundarias que generan depósitos de carbono puede limitar la eficiencia catalítica y generar fenómenos de desactivación. Entre los catalizadores más prometedores, aquellos basados en níquel destacan, desde hace años, por su bajo costo y alta actividad catalítica. Sin embargo, los mismos presentan algunos problemas de estabilidad por sinterización y/o formación de coque [5]. Para mejorar su desempeño, se han investigado soportes como CeO_2, cuya alta movilidad de oxígeno y capacidad para generar vacantes facilita la estabilidad catalítica promoviendo reacciones redox, tales como la gasificación, que eliminan el carbono depositado en la superficie del catalizador [6]. Por otro lado, con respecto a la sinterización, una estrategia innovadora para aumentar la interacción metal-soporte es la exsolución, en la que las partículas metálicas migran y forman nanopartículas ancladas sobre la superficie del óxido [7]. La obtención de catalizadores que tengan la capacidad de presentar bajos depósitos de carbono desactivantes y que presenten estabilidad estructural a fin de prevenir el sinterizado de los metales soportados es un desafío actual, en vías de obtener sistemas catalíticos estables.

En trabajos anteriores exploramos la síntesis de catalizadores de níquel metálico soportado a partir de perovskitas de lantano mediante exsolución obteniendo resultados prometedores en términos de estabilidad [8]. En este estudio evaluamos catalizadores metálicos soportados en CeO_2 dopado con Al o Fe como una estrategia para generar materiales más estables mediante exsolución, y analizamos su desempeño en el reformado con vapor de etanol para la producción de hidrógeno. Con el fin de comprender el efecto del dopaje y de la reducción sobre la estructura del soporte y la formación de nanopartículas metálicas, los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X con análisis de tensión de red, espectroscopía Raman y microscopía electrónica, lo que permitió correlacionar las propiedades estructurales con el comportamiento catalítico.

Experimental

Síntesis de los precursores y catalizadores

Los materiales con fórmula general $Ce_{0,5}(Ni_{0,38}B_{0,62})_{0,5}O_{2-\delta}$ donde B = Al o Fe fueron sintetizados mediante sol-gel. Para ello, se calculó la cantidad estequiométrica de $Ni(NO_3)_2$ necesaria para obtener una carga metálica de Ni del 10 % en caso de una reducción completa. Y se adicionaron los precursores de los cationes restantes (Al o Fe), junto con ácido cítrico y etilenglicol. El gel resultante se sometió a dos tratamientos térmicos, inicialmente se calcinó a 300ºC durante 2 horas y finalmente se calcinó a 850 °C durante 12 horas, con el objetivo de formar la estructura tipo fluorita. Posteriormente, las muestras fueron reducidas en atmósfera de hidrógeno puro a 500 °C, durante una hora. Los materiales obtenidos se identificaron como

$CNB_{no\text{-}red}$, según el catión B presente (A = Al, F = Fe), y los catalizadores reducidos se denominaron CNB.

Caracterización

El área superficial específica de los precursores se determinó mediante la técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando un equipo Micromeritics modelo ASAP 2020 a una temperatura de -196 ºC. Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas a 100 ºC durante 1 hora. La distribución del tamaño de poro se evaluó aplicando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La identificación de las fases cristalinas en catalizadores frescos y reducidos se realizó por difracción de rayos X en polvo (XRD), utilizando un difractómetro Phillips PW 1732 con radiación Cu Kα filtrada con níquel (λ = 0,5418 nm). Los difractogramas se registraron en un rango de 2θ entre 10° y 80°, con una velocidad de barrido de 0,02° a 1° min^{-1}. Las fases presentes fueron identificadas mediante el software HighScore. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se utilizó para examinar el tamaño de partícula en catalizadores frescos y usados, así como los depósitos de carbono generados tras la reacción. Las imágenes se obtuvieron en un equipo JEOL 100 CX II CCDGATANES 1000W Erlangshen, en cada muestra se analizaron aproximadamente 200 partículas para determinar la distribución del tamaño.

Los espectros Raman del cerio y del carbono se adquirieron empleando un Espectrómetro FT-RAMAN-FTIR BRUKER, con una fuente de excitación de 647,1 nm (Kr), en el intervalo de 100 a 1750 cm^{-1}. La cantidad de carbono depositado tras la reacción se cuantificó mediante un analizador térmico Shimadzu TGA-50; aproximadamente 10 mg de muestra se calentaron hasta 850 ºC bajo flujo de aire con una velocidad de 10°C min^{-1}.

Actividad catalítica

Las pruebas de actividad para el reformado con vapor de etanol se realizaron durante 24 h en flujo continuo con el objetivo de evaluar tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, con un diámetro interno de 0,69 cm. Para cada experimento se emplearon 100 mg de catalizador (tamaño de partícula entre 0,21 y 0,42 mm), mezclados con cuarzo molido en una proporción 1:2.

Previo a cada ensayo catalítico, el catalizador fue reducido con hidrógeno puro (30 mL min^{-1}) durante 1 h a 500 °C. Posteriormente, el sistema se purgó con nitrógeno durante otra hora. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a una temperatura constante de 500 °C, utilizando una relación estequiométrica agua:etanol de 3:1. La mezcla líquida fue alimentada a una velocidad de 0,01 mL min^{-1} mediante una bomba HPLC YL9110 y arrastrada por un flujo de nitrógeno (20 mL min^{-1}).

El análisis de los productos gaseosos (H_2, CO_2, CO, CH_4 y C_2H_4) se realizó mediante dos cromatógrafos de gases: un SHIMADZU GC-8A con un detector de conductividad térmica (TCD) equipado con una columna de tamiz molecular 5a y un FractoVAP equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna Porapak.

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Se realizó un análisis de difracción de rayos X a los catalizadores reducidos y sin reducir como se presenta en la Figura 1, para evaluar la estabilidad de las estructuras sintetizadas y la efectiva exsolución de Ni^0.

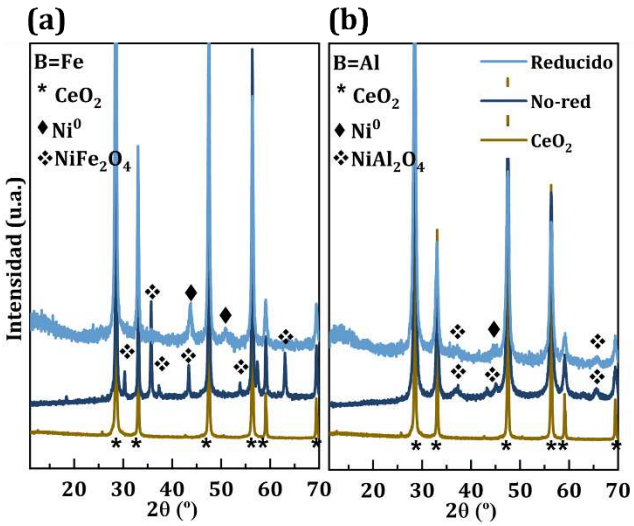


Figura 1. DRX de una muestra de CeO_2 y los materiales reducidos y no reducidos

En los difractogramas de ambos materiales se observan líneas de difracción típicas de la estructura tipo fluorita CeO_2 (PDF 081-0792), y además se evidencia una pequeña segregación de fases. En el difractograma del catalizador dopado con Ni y Fe (Figura 1a) se evidencian picos de difracción característicos de $NiFe_2O_4$ mientras que en el catalizador dopado con Ni y Al (Figura 1b) se observan señales de la fase $NiAl_2O_4$.

En las muestras reducidas de ambos catalizadores se observa un pico característico de Ni^0 (JCPDS: 01-1258), lo que indica un proceso de exsolución exitoso en ambos catalizadores, aunque la línea es más intensa en el catalizador dopado con Fe.

El área superficial específica calculada mediante el método B.E.T a los catalizadores sin reducir fue baja (Tabla 1), en concordancia con valores reportados en la literatura [9]. El tamaño de los cristalitos no presentó variaciones significativas entre los distintos métodos empleados. No obstante, el método de Scherrer presentó los valores más bajos de tamaño de la cristalita de CeO_2, lo cual está en línea con reportes previos en la literatura, dado que esta técnica suele subestimar dichos tamaños al no considerar los efectos de la deformación interna. En contraste, los métodos de Williamson-Hall y Halder-Wagner ofrecieron resultados superiores, ya que consideran la influencia de la microdeformación en el ensanchamiento de los picos de difracción [10,11].

Por otro lado, sí se detectaron diferencias notables entre el CeO_2 puro, el dopado y los materiales tras su reducción. Como se observa en la Tabla 1, el CeO_2 sin dopar presentó los mayores tamaños de cristalito junto con una microtensión reducida, lo cual podría sugerir una estructura bien ordenada con una baja densidad de defectos. En cambio, el catalizador con Al presentó los menores valores. Esto puede atribuirse a la sustitución de cationes de menor valencia en el sitio de Ce^{4+}, lo que genera vacantes de oxígeno en la red cristalina de la ceria. A pesar de estas modificaciones, la estructura fluorita se conservó como la fase predominante, tanto en las muestras dopadas con Al como en aquellas dopadas con Fe.

Tabla 1. Área superficial específica, porosidad y parámetros geométricos de las muestras no reducidas ($CNA_{no\text{-}red}$ y $CNF_{no\text{-}red}$) reducidas (CNA y CNF) y una fase blanco CeO_2.

			Tamaño cristalita (nm)			Microtensiones ε (x10^{-3})	
Sample	S_{BET} (m^2 g^{-1})	BJH pore size (nm)	Scherrer	Williamson-Hall Method	Halder-Wagner Method	Williamson-Hall Method	Halder-Wagner Method
CeO_2	---	---	73,31	81,95	75,70	0,20	1,44
$CNF_{no\text{-}red}$	8	21,1	46,93	48,29	47,04	0,10	1,28
$CNA_{no\text{-}red}$	12	19,8	18,62	19,73	18,91	0,43	4,15
CNF	---	---	27,57	27,81	27,63	0,04	0,98
CNA	---	---	16,91	17,81	17,19	0,49	5,04

En la figura 2 se presenta la evaluación RAMAN de los materiales reducidos comparados con una muestra de CeO_2 puro reducido ($rCeO_2$). En todas las muestras se observa la banda F2g característica de la estructura fluorita de ceria, alrededor de 460 cm^{-1}. En los catalizadores reducidos dopados (CNF y CNA) esta banda tuvo un desplazamiento característico de

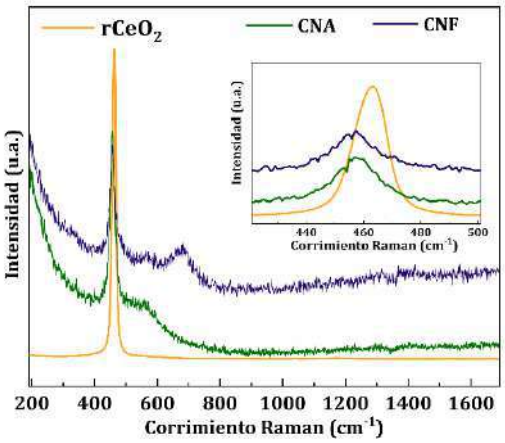


Figura 2. Espectro RAMAN de los materiales reducidos

desorden topológico y defectos [12], además, se observa una señal alrededor de 560 cm^{-1} asociadas a vacancias de oxígeno extrínsecas que pueden ser debidas al dopaje [12,13] .

Actividad Catalítica

Como se observa en la Figura 3, los catalizadores fueron activos y selectivos en la reacción de reformado, presentando conversión casi completa de EtOH, tal como es usualmente reportado en esta reacción. El catalizador dopado con Ni y Fe (Fig 3a) presentó un alto rendimiento a H_2, de alrededor de 60%, sin embargo, sufrió una desactivación de aproximadamente del 18% luego de ser usado 24 h en reacción, esto puede ser debido depósitos de carbono formados a partir de etileno, el cual fue observado durante toda la reacción. Por otro lado, el catalizador dopado con Ni y Al (Fig 3b) presentó estabilidad durante las 24 h de reacción, con un rendimiento a H_2 de aproximadamente del 50%, no presentó etileno y las selectividades a CO y CH_4 se mantuvieron bajas durante toda la reacción.

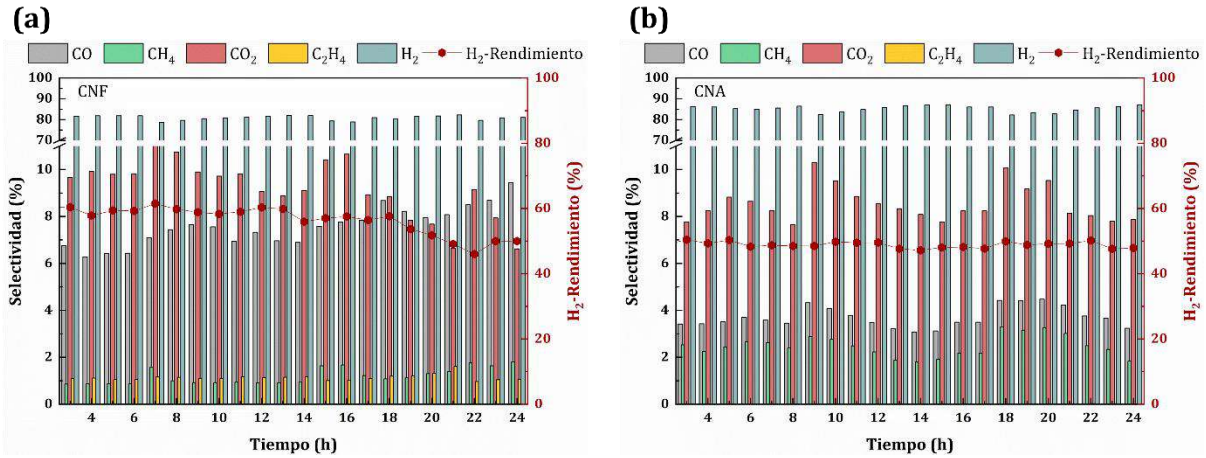


Figura 3. Rendimiento a H_2 y selectividad total de los productos observados en el reformado con vapor de etanol de los catalizadores (a) CNF y (b) CNA. Condiciones de reacción: T° reacción= 500°C, relación H_2O:EtOH= 3, GHSV de 19475,2 mL(EtOH+H_2O+N_2) gcat h $gEtOH^{-1}$.

El catalizador que presentó mejor estabilidad fue caracterizado mediante HRTEM (Figura 4). En el catalizador fresco reducido de CNA (Figura 4a) se observa claramente la partícula metálica de Ni embebida en el soporte, una imagen típica en un proceso de exsolución, y su tamaño medio de partícula estuvo alrededor de 11,4 nm. Interesantemente, el tamaño de partícula en el catalizador usado (Figura 4b) solo aumentó a 13,92 nm, lo que sugiere que no ocurrió un importante proceso de sinterización, además se observa carbono amorfo y no hay indicios de carbono estructurado, esto podría explicar su alta estabilidad, dado que se requiere menos energía para gasificar este tipo de carbono.

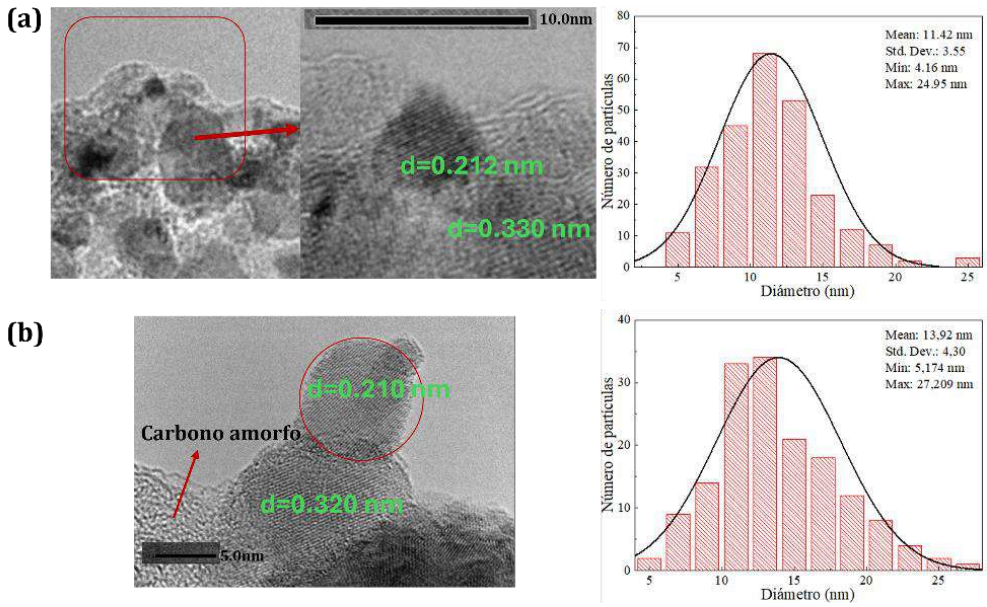


Figura 4. HRTEM del catalizador fresco (a) y usado (b) dopado con Ni y Al.

Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente estructuras tipo fluorita CeO_2 dopadas con Ni y Al o Fe y se evaluaron en la reacción de reformado con vapor de etanol. Ambos catalizadores presentaron alta actividad y selectividad hacia la formación de H_2. El catalizador CNF presentó un alto rendimiento a H_2 (60% inicialmente), sin embargo, sufrió una desactivación parcial debido a la formación de subproductos como el etileno que llevan a la formación de depósitos de carbono. Por otro lado, el catalizador CNA fue estable durante las 24 h de evaluación y no presentó compuestos indeseados como el etileno, además, en su evaluación mediante HRTEM no se observó sinterización de las nanopartículas metálicas, así como no tenía presencia de carbono filamentoso ni encapsulamiento por el carbono amorfo, demostrando que este método de síntesis es interesante para el desarrollo de catalizadores activos y estables en la reacción de reformado y destaca las características valiosas de la fase CeO_2 para otorgar estabilidad a los catalizadores debido a su capacidad de movilidad de oxígeno que ayuda a gasificar los depósitos de carbono presentes durante la reacción.

Referencias

[1] U.S. Energy Information Administration, (2020).
[2] S. Sharma, S.K. Ghoshal, Renewable and Sustainable Energy Reviews 43 (2015) 1151–1158.
[3] J.P. de Moraes, J.G.R. Poço, Energy Convers Manag 317 (2024) 118856.
[4] F.L.S. Carvalho, Y.J.O. Asencios, J.D.A. Bellido, E.M. Assaf, Fuel Processing Technology 142 (2016) 182–191.
[5] C. Quan, Z. Gao, X. Liu, N. Miskolczi, Journal of the Energy Institute 112 (2024) 101446.
[6] A.M. Da Silva, L. V. Mattos, J. Múnera, E. Lombardo, F.B. Noronha, L. Cornaglia, Int J Hydrogen Energy 40 (2015) 4154–4166.
[7] D. Neagu, T.S. Oh, D.N. Miller, H. Ménard, S.M. Bukhari, S.R. Gamble, R.J. Gorte, J.M. Vohs, J.T.S. Irvine, Nat Commun 6 (2015) 8120.
[8] D. Correa-Muriel, P. Osorio-Vargas, E. Rodríguez-Aguado, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, M.L. Casella, I.D. Lick, Appl Catal A Gen (2025) 120495.
[9] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Chem Rev 116 (2016) 5987–6041.
[10] D. Nath, F. Singh, R. Das, Mater Chem Phys 239 (2020) 122021.
[11] L. Motevalizadeh, Z. Heidary, M.E. Abrishami, Bulletin of Materials Science 37 (2014) 397–405.
[12] E. Sartoretti, C. Novara, F. Giorgis, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Sci Rep 9 (2019) 3875.
[13] U. Aarthi, D. Shukla, S. Rengaraj, K.S. Babu, J Alloys Compd 838 (2020) 155534.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Recuperación de Zinc de Pilas Agotadas: Desarrollo de Compuestos con Actividad Antimicrobiana y Fotoactiva para la Eliminación de Microorganismos.

Guillermo López[1], Miguel A. Peluso[2], Natalia Belloti[1].

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnologías de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET-Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina.

2 Laboratorio UPL (FCE, UNLP-CICPBA) Camino Centenario y 508, Gonnet (La Plata), Argentina.

Palabras Claves: Pilas alcalinas, Zinc, revalorización de residuos, actividad antibacteriana, fotoactividad.

Resumen

Las pilas agotadas representan un problema ambiental y de salud. La recuperación de zinc (Zn) para fabricar aditivos antimicrobianos revaloriza estos residuos y promueve la economía circular. Este trabajo tuvo como objetivo obtener y evaluar compuestos de Zn a partir de pilas alcalinas agotadas para su uso como agentes antimicrobianos. Los compuestos se obtuvieron por biolixiviación ácida, precipitación con Na_2CO_3 (C-Zn, SC-Zn) y dopaje con H_2SO_4 biogenerado (C-Zn(S), SC-Zn(S)), incluyendo variantes con y sin calcinación. Se caracterizaron mediante DRX, SEM y EDS. Se evaluó su actividad antibacteriana directa (difusión en agar, CIM). Los sólidos mostraron actividad contra *E. coli* y *S. aureus*. Formulados en pinturas, la PC-Zn(S) inhibió *S. aureus*, y la PSC-Zn(S) inhibió 100% *E. coli*. En pintura líquida, todos los aditivos inhibieron 100% *P. aeruginosa*. Se demostró fotoactividad en películas. Estos compuestos recuperados son prometedores como agentes para la eliminación de microorganismos, con una perspectiva eco-compatible.

Abstract

Spent batteries represent an environmental and health problem. The recovery of zinc (Zn) to manufacture antimicrobial additives revalues this waste and promotes the circular economy. This work aimed to obtain and evaluate Zn compounds from spent alkaline batteries for use as antimicrobial agents. The compounds were obtained by acid biolixiviation, precipitation with Na_2CO_3 (C-Zn, SC-Zn) and doping with biogenerated H_2SO_4 (C-Zn(S), SC-Zn(S)), including calcined and uncalcined variants. They were characterized by XRD, SEM, and EDS. Their direct antibacterial activity was evaluated (agar diffusion, MIC). The solids showed activity against *E. coli* and *S. aureus*. Formulated in paints, PC-Zn(S) inhibited *S. aureus*, and PSC-Zn(S) inhibited 100% *E. coli.* In liquid paint, all additives inhibited 100% *P. aeruginosa*. Photoactivity was demonstrated in films. These recovered compounds are promising as agents for microorganism elimination, with an eco-friendly perspective.

Introducción

El crecimiento de microorganismos en materiales causa biodeterioro, afectando su vida útil. En ambientes interiores, la exposición a bioaerosoles puede relacionarse con el "síndrome del edificio enfermo" y afectar la salud humana [1]. La prevención del crecimiento microbiano es crucial. Los recubrimientos higiénicos son una estrategia costo/beneficio eficiente para prevenir la viabilidad de hongos y bacterias en superficies [2].

Paralelamente, el descarte de pilas alcalinas agotadas, ampliamente usadas en dispositivos electrónicos, genera un problema ambiental y de salud. Contienen materiales tóxicos que, si se descartan incorrectamente, pueden contaminar [3].

La recuperación de zinc de estas pilas para producir aditivos antimicrobianos representa una significativa revalorización de residuos. Esta estrategia se enmarca en la "Economía Circular" y busca reducir el impacto ambiental mediante el uso de materiales reciclados y procesos más sostenibles [4].

En este contexto, la obtención de nuevos aditivos bioactivos a partir de residuos es de gran interés. Este trabajo se basa en estudios previos sobre la obtención de óxidos de zinc a partir de pilas agotadas. Como novedad, se investiga la influencia del dopaje con azufre en las propiedades antimicrobianas.

El objetivo principal de este trabajo fue obtener y evaluar compuestos de zinc recuperados de pilas alcalinas agotadas como agentes antimicrobianos. Se busca contribuir a una economía sostenible, reduciendo el impacto ambiental de residuos tóxicos y creando materiales con alto valor agregado para la eliminación de microorganismos.

Experimental

Preparación, caracterización y evaluación de la actividad antimicrobiana de los sólidos recuperados

Se recuperó zinc de pilas alcalinas agotadas mediante un proceso biohidrometalúrgico [3]. Los ánodos lixiviados con ácido sulfúrico biogenerado. Los iones Zn^{2+} se precipitaron de la solución de lixiviado añadiendo Na_2CO_3. Las suspensiones se agitaron durante 1h a 30°C, se filtraron, lavaron y secaron a 100°C. Una porción se calcinó (500°C, 2h) obteniendo C-Zn. Otra porción se secó sin calcinar, obteniendo SC-Zn. Se realizaron variantes dopando C-Zn y SC-Zn con ácido sulfúrico biogenerado y calcinando posteriormente (500°C, 2h), obteniendo C-Zn(S) y SC-Zn(S) respectivamente.

La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X (DRX). La cuantificación de fases se realizó con el programa TOPAS basado en Rietveld. Se usó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar grupos funcionales. Los espectros FTIR de los sólidos recuperados se obtuvieron utilizando la técnica de disco de bromuro de potasio (KBr). La morfología y composición superficial se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a EDS. Se usó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para estudiar el tamaño y la forma de las partículas.

Se evaluó el potencial antibacteriano y antifúngico de C-Zn, SC-Zn, C-Zn(S) y SC-Zn(S) mediante el método de difusión en agar (Kirby-Bauer) frente a *Escherichia coli* (*E. coli)* y *Staphylococcus aureus* (*S. aureus) y* frente a *Aspergilus fumigatus (A. fumigatus)* (KU936230), *Chaetomium globosum* (*C. globosum*) (KU936228) y *Penicillium commune (P. commune)* (KU936231).

Preparación y evaluación de la resistencia antimicrobiana de Pinturas

Se formuló una pintura acrílica base agua convencional. Se prepararon pinturas control (PC) y con los aditivos, reemplazando $CaCO_3$ por los sólidos estudiados. Se usó 3% p/p de aditivo. Las pinturas se nombraron PC-Zn, PSC-Zn, PC-Zn(S), PSC-Zn(S). Se preparó una pintura comercial (C) como referencia.

Se evaluó la eficiencia antibacteriana en películas mediante la norma ISO 22196 modificada [5] frente a *E. coli* (ATCC 11229), *S. aureus* (ATCC 6538) y *Bacillus cereus* (*B.*

cereus) que forman parte del cepario del área de recubrimientos antimicrobianos del CIDEPINT. También se evaluó la resistencia antibacteriana en pintura liquida aplicando la norma ASTM D2574, frente a *Pseudomona aeruginosa (P. aeruginosa),* bacteria recomendada por dicha norma.

Se estudió el efecto de la radiación UV sobre películas de pintura conteniendo Rodamina-B (RB).

Resultados y discusión

Sólidos recuperados

Los patrones de DRX de los polvos obtenidos revelaron la presencia de diferentes fases cristalinas. La fase principal identificada en los sólidos C-Zn, C-Zn(S) y SC-Zn(S) fue la zincita (ZnO), con estructura hexagonal tipo wurtzita. Estos resultados se correlacionan con el hecho de que estos sólidos fueron calcinados durante el proceso de síntesis. La abundancia relativa de zincita fue del 50% en C-Zn, 49% en C-Zn/S y 42% en o SC-Zn(S).

Además de la zincita, se identificaron otras fases cristalinas correspondientes a sales. Entre ellas se encuentran $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (changoita), Na_2SO_4 (sulfato de sodio) y $((Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)) \cdot 5H_2O$ (sulfato de zinc básico). El sulfato de zinc básico fue la fase predominante en los sólidos dopados con azufre, representando el 37% en C-Zn/S y el 35% en SC-Zn(S). Por su parte, C-Zn contenía entre un 12% y un 15% de estas sales. C-Zn también fue el único sólido que presentó $Na_2S_2O_3$ (tiosulfato de sodio) en un 7%.

En contraste, en el sólido SC-Zn, que no fue calcinado, la fase cristalina mayoritaria fue la hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) con un 31%. WC-Zn también contenía un 29% de sulfato de zinc básico y un 21% de changoita. La identificación de la hidrozincita en SC-Zn fue corroborada por los análisis de FTIR.

Los espectros FTIR mostraron una banda entre 3000 y 3600 cm^{-1}, atribuida a grupos O-H, presente en todas las muestras.

El sólido SC-Zn (WC-Zn) presentó picos característicos en 1517 y 1387 cm^{-1}, que pueden ser atribuidos a la presencia de carbonato de zinc, lo cual corrobora lo analizado mediante DRX que mostró la fase de hidrozincita en esta muestra. En el caso de C-Zn, estos picos relacionados con el carbonato fueron menos intensos y se desplazaron a 1550 y 1437 cm^{-1}, probablemente debido al proceso de calcinación.

Después del dopaje con ácido sulfúrico (en los sólidos C-Zn(S) y SC-Zn(S)), estos picos de carbonato desaparecieron. En su lugar, apareció una banda más intensa alrededor de 1630 cm^{-1}, que algunos autores relacionan con la vibración de flexión de las moléculas de agua.

Todos los espectros mostraron una banda fuerte alrededor de 1127 cm^{-1}, posiblemente debido a contribuciones de grupos S=O y C–O remanentes en las muestras. Adicionalmente, un pico en 954 cm^{-1} podría asignarse al estiramiento del S=O. Los picos por debajo de 500 cm^{-1} se han asociado con enlaces Zn-O. Estos picos de Zn-O estuvieron más pronunciados en los sólidos calcinados (C-Zn, C-Zn(S) y SC-Zn(S). La calcinación podría proporcionar la energía cinética suficiente para la formación de nanopartículas de ZnO debido a un reordenamiento de la disposición atómica, mejorando la estructura cristalina de las partículas.

Las micrografías SEM mostraron morfologías variadas: C-Zn con forma de plaquetas y copos de nieve, SC-Zn plaquetas más grandes, y C-Zn(S) y SC-Zn(S) estructuras tipo "rosa". El mapeo EDS confirmó la presencia de Zn, O y S. El análisis semicuantitativo por EDS mostró la composición elemental, observándose un aumento de O y S y disminución de Zn en SC-Zn comparado con C-Zn, consistente con la presencia de sales. El dopaje incrementó el S en C-Zn(S) y SC-Zn(S), manteniendo alto contenido de Zn. Las observaciones TEM confirmaron nanopartículas, con formas hexagonales y cuasi-esféricas en C-Zn, C-Zn(S) y SC-Zn(S) con tamaños promedio entre 23 y 52 nm.

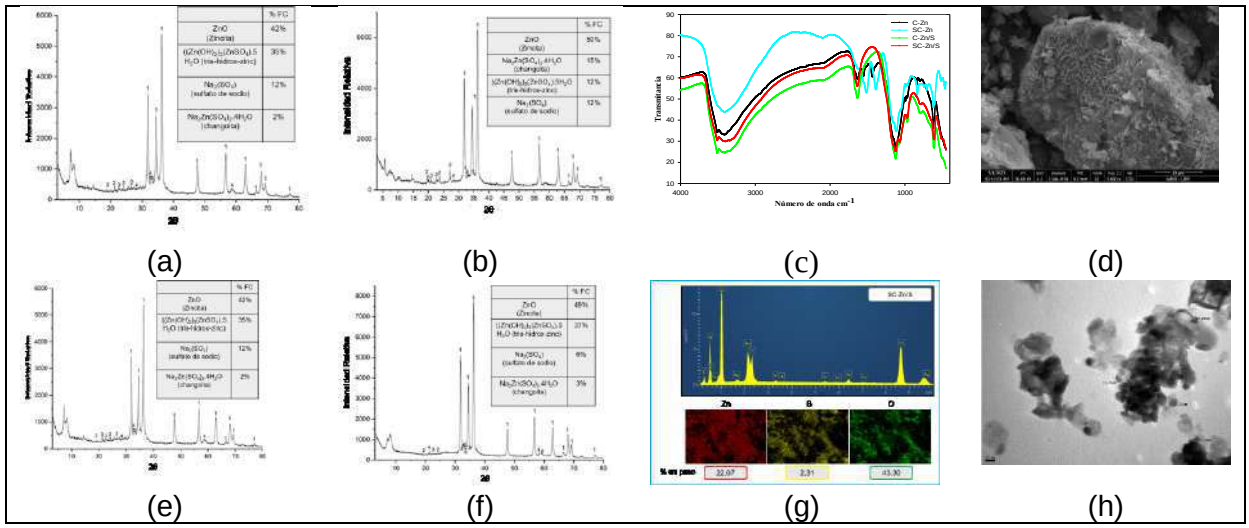


Figura 1. (a), (b), (e) y (f), Diagramas de difracción de rayos X de SC-Zn, SC-Zn(S), C-Zn y C-Zn(S), respectivamente. (c) Espectros FTIR de la muestras. (d), (g) y (h) Micorgrafía SEM, mapeo de elementos por EDS y micrografía TEM, respectivamente, de la muestra SC-Zn(S).

La evaluación del potencial antimicrobiano directo de los sólidos se llevó a cabo mediante el método de difusión en agar (Kirby-Bauer) frente a cepas bacterianas (*E. coli y S. aureus*) y fúngicas (*A. fumigatus, C. globosum y P. commune*). La Tabla 1 y las Figuras 2 y 3 muestran los diámetros promedio de las zonas de inhibición obtenidos en los ensayos de difusión en agar.

Tabla 1. Ensayo de difusión: diámetros de halos de inhibición (mm).

Cepa	control	SC-Zn	C-Zn	SC-Zn(S)	C-Zn(S)
E. coli	=7	25,6 ± 0,6	23,4 ± 2,6	21,7 ± 0,4	18,0 ± 0,7
S. aureus	=7	27,6 ± 1,9	21,5 ± 0,5	22,0 ± 0,7	18,1 ± 0,5
A. fumigatus	< 7	21,9 ± 1,6	13,6 ± 0,9	18,1 ± 1,4	15,1 ± 0,4
C. globosum	< 7	26,6 ± 1,2	14,7 ± 0,7	17,6 ± 0,8	11,9 ± 0,7
P. commune	<7	30,2 ± 1,0	18,3 ± 1,6	19,2 ± 1,4	9,3 ± 0,6

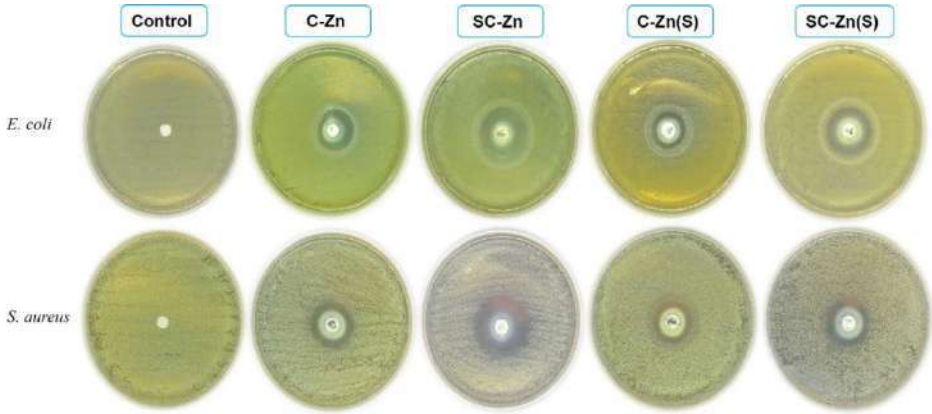


Figura 2. Ensayo de difusión: *E. coli* y *S. aureus* frente a SC-Zn C-Zn, SC-Zn(S), C-Zn(S) y controles, luego de 24 horas de incubación.

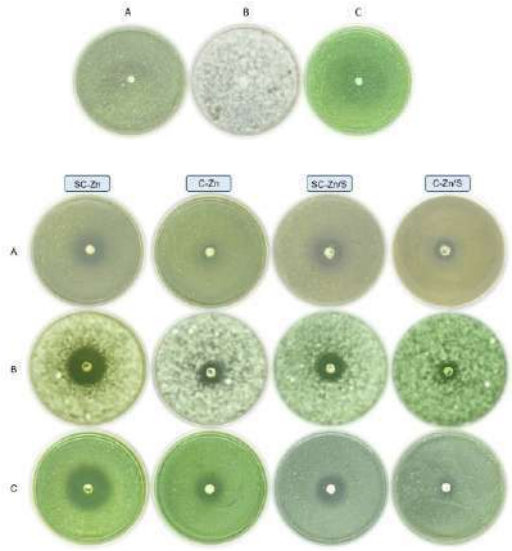


Figura 3. Ensayo de difusión frente a: A) *A. fumigatus*, B) *C. globosum* y C) *P. commune* luego de 48 horas de incubación de placas con controles (actividad negativa) y con las muestras en estudio.

Todos los aditivos sintetizados (C-Zn, SC-Zn, C-Zn(S) y SC-Zn(S)) presentaron zonas de inhibición (D > 7 mm), lo que confirma su actividad tanto antibacteriana como antifúngica frente a las cepas ensayadas, a diferencia de los controles que no mostraron actividad. Destaca el sólido SC-Zn (sin calcinar), que mostró los mayores diámetros de inhibición (D > 20 mm) frente a todas las cepas bacterianas y fúngicas. Esto podría estar directamente relacionado con su mayor contenido de sales solubles (como sulfato de zinc básico y changoita) en comparación con los otros sólidos calcinados, lo cual fue verificado por DRX, FTIR y EDS. Un mayor contenido de sales solubles podría facilitar la liberación de iones Zn^{2+}, conocidos por su actividad antimicrobiana.

Pinturas

Al incorporar los aditivos en formulaciones de pintura acrílica, se evaluó su eficiencia antimicrobiana en películas secas y en pintura líquida. Los resultados en película (ISO 22196 mod.) mostraron (Figura 3) que la pintura con PSC-Zn(S) logró inhibir el 100% el crecimiento de *E. coli.* La formulada con PC-Zn(S) inhibió en mayor grado el crecimiento de *S. aureus*. Frente a *B. cereus*, las pinturas con PC-Zn, PSC-Zn y PSC-Zn(S) mostraron mayor inhibición que la pintura comercial (C).

En el estudio de resistencia antibacteriana en pintura líquida (ASTM D2574), las pinturas con los aditivos (PC-Zn, PSC-Zn, PC-Zn(S) y PSC-Zn(S)) inhibieron el 100% del crecimiento de *P. aeruginosa*, a diferencia de la pintura control (PC).

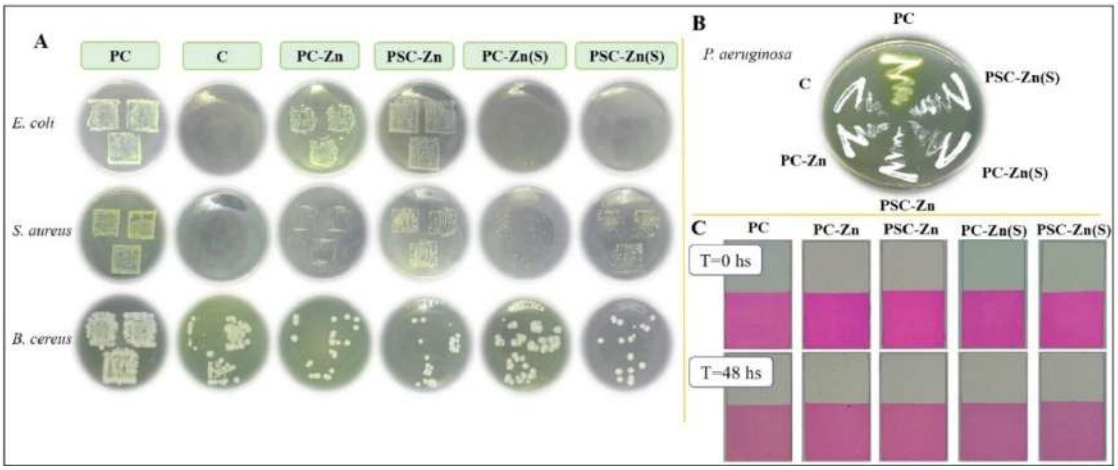


Figura 3. A) Eficiencia antibacteriana en película; B) resistencia antibacteriana en pintura liquida y C) efecto de la radiación UV.

El estudio del efecto fotoactivo, relevante para la eliminación de contaminantes (incluidos microorganismos o subproductos), se evaluó mediante la degradación del colorante rodamina-B bajo radiación UV-C. En la Figura 3.C se pueden observar registros fotográficos de las muestras teñidas antes y después de la exposición a la lámpara UV, donde se observa la degradación del colorante a lo largo del tiempo de exposición.

Conclusiones

Este trabajo demostró la exitosa revalorización de zinc a partir de pilas alcalinas agotadas para obtener compuestos con actividad antimicrobiana. Los sólidos obtenidos (C-Zn, SC-Zn, C-Zn(S), SC-Zn(S)) presentaron estructuras y composiciones variadas según el proceso de síntesis (calcinación, dopaje). Se confirmó la actividad antibacteriana directa de estos compuestos. Al ser incorporados en formulaciones de pintura, demostraron eficacia en la inhibición del crecimiento bacteriano en películas y en pintura líquida, destacándose las pinturas con SC-Zn(S) y C-Zn(S). Además, se evidenció el efecto fotoactivo de las películas, lo que sugiere un mecanismo adicional para la eliminación de microorganismos o contaminantes. En síntesis, los compuestos de zinc recuperados son agentes prometedores para aplicaciones de eliminación de microorganismos, cerrando el ciclo de vida de un residuo y creando materiales nuevos de alto valor agregado.

Agradecimientos

Al CONICET, CICPBA, UNLP, ANPCyT por financiar las investigaciones.

Referencias

[1] J. Hurraß, B. Heinzow, U. Aurbach, K. Bergmann, A. Bufe, W. Buzina, O. Cornely, S. Engelhart, G. Fischer, T. Gabrio, W. Heinz, C. Herr, J. Kleine-Tebbe, L. Klimek, M. Köberle, H. Lichtnecker, T. Lob-Corzilius, R. Merget, N. Mülleneisen, D. Nowak, U. Rabe, M. Raulf, H. Seidl, J. Steiß, R. Szewszyk, P. Thomas, K. Valtanen, G. Wiesmüller; Int. J. Hyg. Environ. Health. 220 (2017) 305–328.
[2] D. Tressmann, L. Pedroti, A. de Carvalho, J.Ribeiro, F. de Paula Cardoso, M. Lopes, A. de Oliveira, S. Ferreira; Constr. Build. Mater. 241 (2020)117976.
[3] M. Gallegos, F. Aparicio, M.A. Peluso, L. Damonte, J. Sambeth; Mater. Res. Bull. 103, (2018) 158–165.
[4] G. Lopez, M. Gallegos, M. Peluso, L. Damonte, J. Sambeth, N. Bellotti; Emergent Materials 6 (2022) 147-158.
[5] S. Habib, M. Lehocky, D. Vesela, P Humpolíek, I. Krupa, A Popelka; Polymers 11 (2019) 1704-1714.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Óxidos mesoporosos de Fe, Fe/Ni y Fe/Co para la degradación de 2-clorofenol

Fornasin, Emiliano Gabriel[1]; Cuello, Natalia Inés[1]; Ochoa Rodríguez, Pablo Alejandro [1], Oliva, Marcos Iván[2]; Eimer, Griselda Alejandra[1]; Elías, Verónica Rita[1].

(1)Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maest López esq. Cruz Roja s/n, 5000, Córdoba Capital, Argentina. efornasin@frc.utn.edu.ar
(2)Instituto de Física Enrique Gaviola, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina

Resumen

En el presente trabajo se compara la actividad catalítica de materiales óxidos mesopororsos de Fe y cuplas con Co y Ni. La síntesis se realizó mediante el método de moldeado duro (hard-templating) que consistió en la utilización de la matriz de sílice SBA-15 como molde para generar la estructura mesoporosa. Al eliminar selectivamente la matriz, se obtuvo un sólido nanoestructurado. Las propiedades estructurales de los sólidos obtenidos se midieron por medio de fisisorción de N_2 y difracción de rayos X (DRX), mientras que el comportamiento magnético se midió con magnetometría de muestra vibrante (VSM). Finalmente, se estudió el desempeño catalítico de los materiales en un reactor fotocatalítico usando como contaminante de prueba al 2-clorofenol (2-CF).

Palabras Claves: óxidos mesoporosos de Fe, magnetismo, fotocatálisis, contaminantes acuosos.

Abstract

In the present work, the catalytic activity of mesoporous iron oxides and their couples with Co and Ni were tested in a photocatalytic process. The solid synthesis was carried out using the hard-templating method, which consist of using the mesoporous SBA-15 matrix as a mold to generate the mesoporous structure. By selectively removing the matrix, nanostructured solids were obtained. The structural properties of the obtained oxides were measured by N_2 physisorption, and X-ray diffraction (XRD), while the magnetic behavior was measured by vibrating sample magnetometry (VSM). Finally, the catalytic performance of the materials was studied using a photocatalytic reactor and 2-chlorophenol (2-CF) as a test contaminant.

Introducción

El estudio de las nanotecnologías y los materiales a escala nanométrica, en particular las nanopartículas magnéticas (NPM), ha experimentado un notable crecimiento en las últimas décadas. Las posibles aplicaciones de estas partículas han captado el interés de diversas áreas de investigación en los sectores industriales y ambientales [1,2,3]. Por ejemplo, numerosas NPM han demostrado un rendimiento prometedor en la eliminación o mitigación de la toxicidad de contaminantes presentes en medio acuoso [4,5,6]. Asimismo, se ha comprobado su eficacia en procesos de purificación y tratamiento de aguas mediante separación con membranas [7]. Es un hecho que la creciente industrialización genera grandes volúmenes de efluentes líquidos que contienen sustancias orgánicas nocivas, cuyo adecuado tratamiento resulta imprescindible para evitar daños en el medio ambiente. Muchos de estos contaminantes orgánicos corresponden a fármacos, aditivos utilizados en la industria textil, cosméticos y plastificantes, los cuales no pueden ser eliminados mediante procedimientos convencionales. Por esta razón, se investigan procesos alternativos más eficientes, conocidos como procesos avanzados de oxidación (PAOs), entre los que se incluyen la ozonización, la radiación ultravioleta y los procesos foto-Fenton [8,9]. Sin embargo, la implementación de estas tecnologías presenta desafíos, especialmente por los costos asociados a la recuperación de las fases catalíticas y al elevado consumo energético derivado del uso de radiación UV. En consecuencia, existe un creciente interés en el desarrollo de catalizadores sólidos mesoporosos activables con radiación de menor energía (UV_A-Vis), que puedan sintetizarse a partir de fuentes metálicas accesibles y que, además, posean propiedades magnéticas que faciliten su recuperación y reutilización.

Experimental

Síntesis del material

El procedimiento de moldeado duro empleado para la síntesis de los óxidos mesoporosos de Fe consistió en una impregnación de la matriz de sílice SBA-15, la cual se sintetizó según lo previamente reportado [10]. La matriz se mantuvo bajo agitación en una solución etanol de la fuente de Fe correspondiente $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ o $Fe(C_5H_7O_2)_3$ (0,07 M de Fe). Posteriormente se procedió a un secado a 65 °C por 24 h y a una calcinación a 250 °C por 5 h calentando con una rampa de 1 °C/min. Los sólidos obtenidos se sometieron a una segunda impregnación repitiendo las mismas concentraciones de cada precursor en el mismo solvente. No obstante, en este paso se aplicó un diferente proceso de calcinación el cual consistió en 2 etapas continuas: la primera donde se aplicó una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar los 250 °C y manteniendo esa temperatura por 5 h; seguida de una segunda etapa donde aplicando una rampa de 1°C/min la temperatura se elevó a 600 °C y se mantuvo la misma por 6 h. Posteriormente para la eliminación del molde silíceo, el material calcinado fue incorporado a una solución 2 M de NaOH y se lo dejó bajo agitación a 55 °C por 24 h. El material obtenido se lavó bajo agitación con solución de agua destilada con alcohol etílico por 24 h. Concluido este paso, se continuó lavando con la misma solución bajo centrifugación hasta alcanzar un pH=7 en el sobrenadante. Finalmente se secó el material obtenido a 65 °C por 24 h [11]. Para la síntesis de los óxidos de Fe en cupla con Co o Ni, se siguieron los mismos pasos, pero se incorporó además de una cantidad determinada de $Fe(NO_3)_3.9\ H_2O$ o $Fe(C_5H_7O_2)_3$ (0,054 M de Fe), una cantidad de $Co(NO_3)_2.6H_2O$ o $Ni(NO_3)_2.\ 6H_2O$ (0,027 M) en la etapa de impregnación. Los materiales sintetizados se nombraron como sigue: MFe(1), MFe(2), MFe/Co(1), MFe/Ni(1), MFe/Co(2), MFe/Ni(2) donde 1 indica que se usó $Fe(NO_3)_3.9\ H_2O$ y 2 que se usó $Fe(C_5H_7O_2)_3$ como precursores de Fe.

Caracterizaciones

Los materiales sintetizados se caracterizaron obteniendo los difractogramas de rayos X (DRX) con un equipo Panalytical X'pert Pro en el rango de 2θ de 20º a 70º. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se determinaron con un sortómetro ASAP 2020 plus, mientras que

las curvas de magnetización se determinaron con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LakeShore 7300.

Ensayos fotocatalíticos

Los ensayos fotocatalíticos se llevaron a cabo con el objetivo de evaluar los 6 materiales sintetizados utilizando un reactor equipado con 4 módulos LED de 10 W cada uno, emisores de luz visible de longitud de onda comprendida en el rango de 400-650 nm. Cada prueba consistió en preparar una suspensión de 100 ml de solución 20 ppm de 2-CF la cual se dejó durante 45 min en oscuridad bajo agitación para asegurar que se alcance el equilibrio de adsorción-desorción. Luego de este periodo se tomó una muestra como concentración inicial y se procedió a la irradiación con los módulos LED. El proceso fotocatalítico tuvo una duración total de 3 horas, y se tomaron muestras periódicas del medio de reacción. Las concentraciones de 2-CF fueron cuantificadas mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).

Resultados y discusión

Los patrones DRX de los materiales sintetizados se presentan en la Figura 1. El sólido MFe(1) muestra únicamente los picos correspondientes a la fase de hematita (α-Fe_2O_3)[12], mientras que en MFe(2) se detecta la coexistencia de hematita (α-Fe_2O_3) y maghemita (ɣ-Fe_2O_3) [12], En los materiales sintetizados con cuplas metálicas, los difractogramas confirman la formación de ferritas espinelas: $CoFe_2O_4$ (para cobalto) [13] o $NiFe_2O_4$ (para níquel) [14]. Se observan, además, picos característicos de hematita en lo materiales donde la fuente de hierro utilizada fue $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (MFe/Co(1) y MFe/Ni(1)) y la presencia de hematita y maghemita cuando la fuente de hierro fue $Fe(C_5H_7O_2)_3$ (MFe/Co(2) y MFe/Ni(2)). Según bibliografía, la maghemita se forma como resultado de la descomposición térmica del $Fe(C_5H_7O_2)_3$, la cual ocurre en varias etapas: primero, libera compuestos orgánicos entre 195 °C y 265 °C; luego, en el rango de 265 °C a 360 °C, aparece la fase ɣ-Fe_2O_3, que finalmente se transforma en α-Fe_2O_3 a temperaturas superiores a 500 °C [15]. La estabilización de ɣ-Fe_2O_3 hasta 600 °C en MFe(2) se atribuye al efecto de confinamiento dentro de los poros de la SBA-15, que inhibe su conversión completa a hematita. Por otro lado, la descomposición del $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ comienza con la evaporación del agua estructural, seguida de la formación progresiva de oxihidróxidos de hierro a medida que aumenta la temperatura, hasta obtenerse α-Fe_2O_3 [16] razón por la cual no se forma maghemita cuando se usa este precursor.

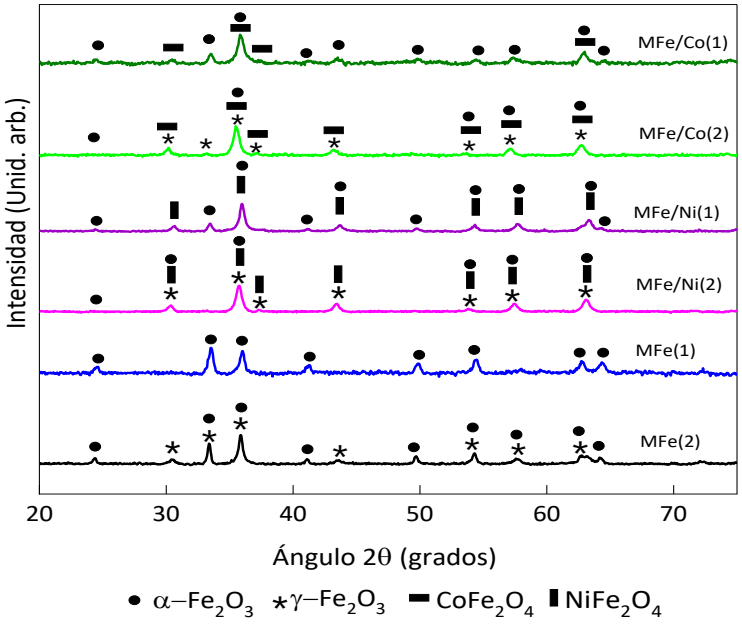


Figura 1. Difractogramas de los sólidos sintetizados.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas son de tipo IV, con ciclo de histéresis H3 característico de materiales mesoporosos (Figura 2) [17]. Los diámetros de poro promedio se encuentran en el rango de 6 nm a 15 nm (Tabla 1). En los óxidos de hierro, el material con mayor área superficial específica fue MFe(1), triplicando el área de MFe(2), que a su vez mostró la menor área entre todos los materiales evaluados.

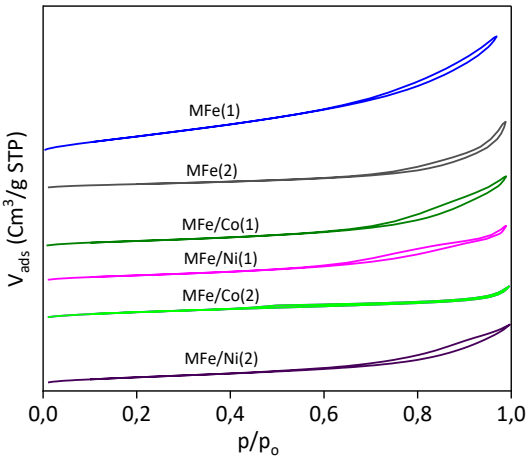


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los sólidos sintetizados.

Los resultados obtenidos con el precursor 2 resultan particularmente interesantes ya que, se obtuvo un óxido de hierro con la menor área superficial. Estas diferencias se atribuyen a la variación en el tamaño de los contraiones presentes en los precursores metálicos. A medida que aumenta el tamaño del contraión, se incrementa la dificultad para que el precursor acceda a los poros e intercanales de la SBA-15, lo que da lugar a diferencias en la incorporación del metal y, en consecuencia, a variaciones en las características estructurales del material final. En tanto que al emplear en conjunto las fuentes de Fe con Co o Ni, con ambos métodos se obtuvieron materiales con áreas superficiales similares, dando cuenta que la presencia del segundo metal afecta el proceso de formación de las distintas fases, lo cual requiere un estudio más profundo.

Tabla 1. Parámetros texturales y porcentaje de degradación de 2-CF

Catalizador	Área BET [m^2/g]	Diámetro de poro promedio [nm]	Degradación [X%]
MFe(1)	236,8	6,8	63,3
MFe(2)	80,2	14,7	60,7
MFe/Co(1)	109,1	10,8	69,2
MFe/Ni(1)	106,4	8,7	56,4
MFe/Co(2)	120,3	5,9	50,6
MFe/Ni(2)	126,4	8,8	42,7

Las curvas de magnetización vs campo aplicado de los óxidos se muestran en la figura 3. Se evidencia que la muestra MFe(2) presenta mayor momento de saturación magnética que MFe(1) (Figura 3A). Esta diferencia se atribuye a la presencia de la fase γ-Fe_2O_3, identificada previamente mediante DRX. Aunque el Fe es ferromagnético, las distintas estructuras cristalinas de sus óxidos determinan propiedades magnéticas diversas: γ-Fe_2O_3 muestra comportamiento ferrimagnético, mientras que α-Fe_2O_3, debido a su ordenamiento estructural, es antiferromagnético canteado [18]. También se observa que estas muestras presentan baja coercitividad lo que podría indicar que sus nanopartículas se encuentran en régimen superparamagnético (SPM) a temperatura ambiente. Las cuplas MFe/Co(1), MFe/Co(2), MFe/Ni(1) y MFe/Ni(2) presentan altos momentos de saturación lo cual se asocia a la formación de ferritas de Co y Ni (Figura 3B y 3C). Asimismo, los valores de coercitividad de las cuplas Fe/Co son visiblemente mayores al resto de las muestras, indicando que estas cuplas no entrarían en régimen SPM a temperatura ambiente. Además se destaca que,

MFe/Co(2) presenta valores de coercitividad y momento de saturación significativamente mayores que a todos los materiales sintetizados. Posiblemente esto se deba a la presencia de la espinela $CoFe_2O_4$ y de γ-Fe_2O_3 de mayor tamaño.

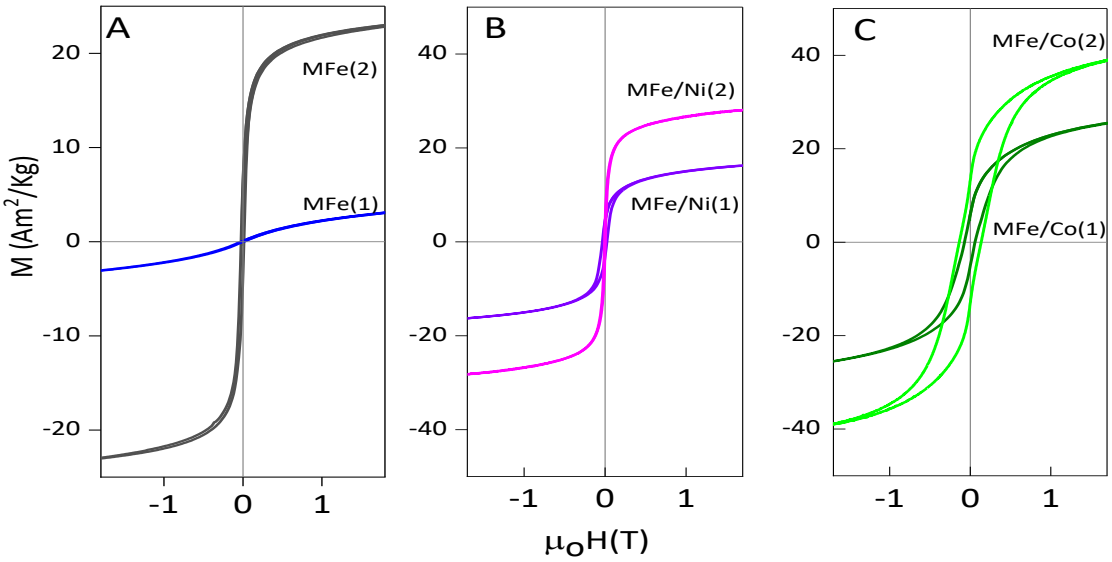


Figura 3. Curvas de magnetización de (A) óxidos de Fe, (B) óxidos Fe/Ni y (C) óxidos de Fe/Co.

Con respecto a los resultados de la evaluación catalítica, si se considera solo el área de los sólidos, en el caso de los óxidos de Fe, este parámetro no influye en su actividad (Tabla 1), ya que MFe(1) que teniendo un área 3 veces mayor que MFe(2), alcanza casi la misma degradación (Figura 4). Por lo tanto, debe estar influyendo la fase de óxido desarrollada, es decir la presencia de ɣ- Fe_2O_3. Si observamos los resultados con las cuplas de Co y Ni, aquellas obtenidas con el método 2 que tienen áreas ligeramente superiores, incluso son menos activos que sus pares obtenidos con el método 1. Se puede inferir entonces que, para los materiales de Fe, cualquiera de los precursores resulta eficiente. En el caso de la MFe(1) el área tan superior que se obtiene permite que la fase de óxido formada esté más disponible para interactuar con los reactivos y provocar su degradación. En tanto que para MFe(2), aunque el área sea la menor de todas, hay una fase de óxido que resultaría más eficiente. En el caso de las cuplas, el método 2 produce materiales con mayores áreas y la presencia de ɣ-Fe_2O_3. No obstante, ni la mayor área disponible ni la ɣ- Fe_2O_3. resultan en una mejora de su actividad. De hecho, la degradación alcanzada con las cuplas sintetizadas con este precursor es menor que la alcanzada con el método 1 (Figura 5). En este sentido es interesante notar que con el material MFe/Co(1) se obtiene el mayor porcentaje de degradación.

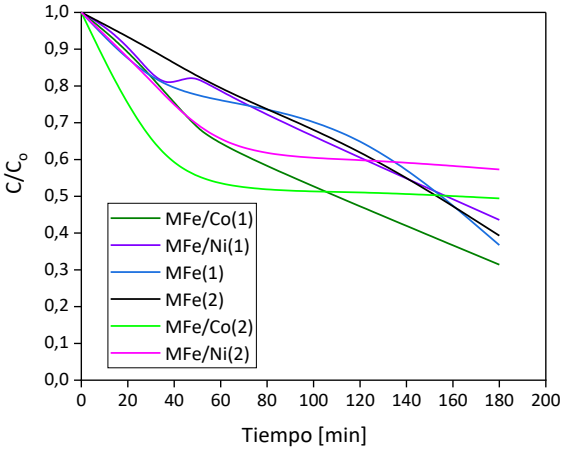


Figura 4. Relación de concentraciones C/C_0 en función del tiempo.

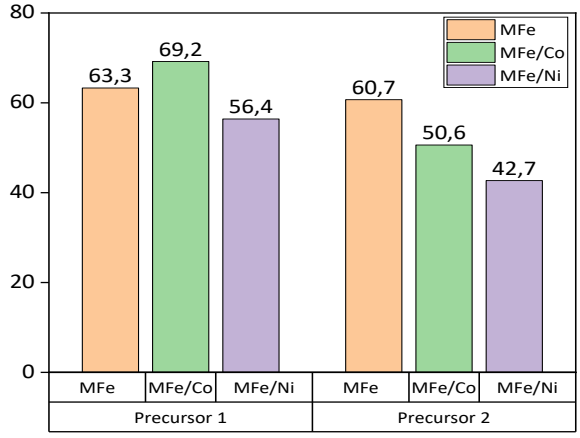


Figura 5. Comparación del porcentaje de degradación de 2-CF alcanzado con los materiales sintetizados.

Conclusiones

Fueron sintetizados con éxito óxidos mesoporosos de Fe y sus cuplas con Co y Ni. En las muestras MFe(1) y MFe(2), el tipo de precursor utilizado determinó la formación de fases distintas de óxido de hierro, lo que a su vez influyó en sus propiedades magnéticas. Este mismo comportamiento diferencial se observó en las cuplas, donde la incorporación de Co y Ni modificó aún más su respuesta magnética. En tanto que los materiales presentaron actividad en la degradación del 2-CF bajo radiación visible. Los resultados obtenidos permiten inferir que para óxidos de Fe puro, es necesario continuar indagando en la influencia de variar los parámetros de síntesis de ambos métodos, sobre el área o la fase del óxido obtenido y por lo tanto sobre su actividad catalítica. En tanto que, para las cuplas, la presencia de la fase espinela ($CoFe_2O_4$) sería lo que provoca su actividad catalítica, ya que no se observa mejora de la performance catalítica en presencia de maghemita. Estos resultados sugieren que podría ser interesante optimizar las variables de síntesis del método 1 para la obtención de estos catalizadores de Fe-Co.

Referencias

[1] A. Feng, M. Yang, Z. Zhang, H. Xia, W. Jin, B. Shen, Y. Hu, Q. Li; Chem. Eng. J. 496 (2024) 153751.
[2] W. Shen, J. Liu, G. Wen, S. Li, B. Yu, S. Song, B. Gong, R. Zhang, S. Liu, H. Wang, Y. Wang, Y. Liu, H. Yuan, J. Luo, S. Zou, X. Tao, J. Nai; Chin. Chem. Lett. 496 (2024), 110184.
[3] S. Min, Z. Wang, X. Xu, J. He, M. Sun, W. Lin, L. Kang; Appl. Surf. Sci. 1663 (2024) 160150.
[4] R. Dou, H. Cheng, J. Ma, S. Komarneni; Mater. Chem. Phys 240 (2020)
[5] A. Farmany, S. Mortazavi, H. Mahdavi; J. Magn. Magn. Mater 41 (2016) 75–80.
[6] R. Roto, Y. Yusran, A. Kuncaka; Appl. Surf. Sci. 377 (2016) 30–36
[7] A. Al-Hobaib, K. Al-Sheetan, L. El Mir; Materials Sci. Semicond. Process. 42 (2016) 107-110.
[8] M. Horáková, Š. Klementová, S. K. Balakrishna, P. Špatenka, O. Golovko, P. Hájková; Surf. Coat. Technol. 241 (2014) 154-158.
[9] S. Bhaskar, R. Rashmi Shree, A. Apoorva, M. Sreenivasa; J. Environ. Manage., vol. 371 (2024) 123009.
[10] V. Elías, G. Ferrero, R. Oliveira, G. Eimer; Microporous Mesoporous Mater. 236 (2016) 218-227.
[11] N. Cuello, E. Fornasin, M. Oliva, G. Goya, G. Marchetti, G. Eimer, V. Elías; J Magn. Magn. Mater., 629 (2025) 173288
[12] M. Can, M. Coşkun, T. Firat; J. Alloys Compd 542 (2012) 241–247
[13] Y. Sun, Y. Ji, G. Zheng, M. Chang, X. Li, S. Zhang; J. Mater. Chem 20 (2010) 945–952.
[14] E. Kamali-Heidari, A. Kamyabi-Gol; Physica B Condens. Matter 570 (2019) 176–181.
[15] B. Pal, M. Sharon, Thin Solid Films 379 (2000). 83-88
[16] P. Melnikov, V. A. Nascimento, I. V. Arkhangelsky, and L. Z. Zanoni Consolo; J. Therm. Anal. Calorim vol. 111 (2013) 543–548.
[17] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing; Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069.
[18] N. Randrianantoandro, A. Mercier, M. Hervieu, J. M. Grenèche; Mater. Lett. 47 (2001), 150–158.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Reformado catalítico de etanol con captura simultánea de CO_2 para la producción de H_2: Estudio de las condiciones operativas.

Felipe Alvarez, Roger Avendaño, Norma Amadeo, Maria Laura Dieuzeide*.
ITHES (UBA-CONICET). Dpto. de Ing. Química Facultad de Ingeniería UBA. Pabellón de Industrias. Ciudad Universitaria (1428) CABA Argentina. E-mail: dieuzeide@fi.uba.ar.

Palabras Claves: hydrogen, CO_2 capture, ethanol, steam reforming, Mg-Al double layered oxides.

Resumen

Se estudió el reformado de etanol con vapor con captura de CO_2 (SE-ESR), para la producción de H_2 de alta pureza. La implementación de este proceso permite intensificar las etapas de purificación del reformado convencional, por lo que conocer el efecto de las condiciones operativas en la producción de H_2 es fundamental para lograr su madurez tecnológica y su escalado industrial. Para esta investigación, se utilizó un reactor tipo flujo pistón con un lecho compuesto por una hidrotalcita de NiMgAl como precursor catalítico, y un óxido doble laminar de MgAl promovido con K como adsorbente de CO_2. Se estudió el efecto de la temperatura de regeneración del adsorbente (500 y 600 °C), la velocidad espacial (149, 223 y 446 min^{-1}) y la relación molar H_2O:etanol en la alimentación (desde 3,5:1 a 6:1) sobre la producción y pureza de H_2. En este sentido, se encontró que mayores temperaturas de regeneración favorecen un incremento en la pureza del H_2, especialmente en tiempos cortos de operación. Con una velocidad espacial de 223 min^{-1}, se alcanzó una pureza a H_2, superior al 90%. Además, al aumentar la relación H_2O:etanol, se logró un incremento significativo en la concentración del H_2 producido.

Abstract

Sorption enhanced ethanol steam reforming (SE-ESR) for high-purity H_2 production was studied. The implementation of this process allows intensifying the purification stages of conventional steam reforming, hence knowing the effects of operational conditions on H_2 production is essential to achieve its technological maturity and industrial scale-up. For this study, a piston flow reactor was used, with a fixed bed composed of a NiMgAl hydrotalcite as catalytic precursor, and a K-promoted MgAl laminar double oxide as a CO_2 sorbent. The effect of the sorbent regeneration temperature (500 and 600 °C), space velocity (149, 223 and 446 min^{-1}), and H_2O:ethanol molar ratio in the feed (from 3.5:1 to 6:1) were evaluated to enhance the H_2 production in terms of purity at the outstream of the reactor. In this regard, higher regeneration temperatures were found to favor an increase in H_2 purity from cycle 2, particularly at short reaction times. An optimal H_2 purity of over 90% was achieved at a space velocity of 223 min^{-1}. Furthermore, increasing the H_2O:ethanol molar ratio resulted in a significative increase in the concentration of the H_2 produced.

Introducción

Los combustibles fósiles representan el 80% del suministro energético primario mundial, y su utilización masiva ha generado un gran impacto ambiental, principalmente por la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), como el dióxido de carbono (CO_2) [1]. De las emisiones globales de CO_2, el 24% corresponde al sector del transporte, debido en su mayoría a vehículos con motores de combustión interna que funcionan con gasolina y diésel [2].

Para mitigar los efectos adversos de la dependencia a los combustibles fósiles, es imperativo avanzar hacia fuentes de energía más limpias y sostenibles. El hidrógeno (H_2) ha surgido como un portador de energía prometedor debido a su alta densidad energética gravimétrica (120 MJ/kg) y su potencial como combustible limpio. Es especialmente útil cuando se utiliza en celdas de combustible, particularmente las de membrana de intercambio protónico (PEMFCs), dispositivos con alta eficiencia, bajas temperaturas de operación y emisiones de CO_2 prácticamente nulas [3]. Los vehículos eléctricos con celdas de combustible de hidrógeno (FCEVs) han demostrado un gran potencial para reducir las emisiones en el sector del transporte, y varios fabricantes automotrices han desarrollado tecnologías a nivel comercial basadas en celdas de combustible de hidrógeno [4].

A pesar de sus ventajas, el hidrógeno debe ser producido ya que no se encuentra en forma natural. El método industrial más utilizado para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor de metano (SMR, por sus siglas en inglés), que representa cerca del 95% de la producción mundial de hidrógeno [5]. Sin embargo, el SMR tiene como desventajas las altas emisiones de CO_2 que se producen, la necesidad de tecnologías costosas de captura de carbono y la dependencia del gas natural, el cual está sujeto a fluctuaciones del mercado y restricciones geopolíticas. Como alternativa, el reformado con vapor de etanol (ESR, por sus siglas en inglés) ha recibido una atención creciente, ya que el etanol posee una mayor relación hidrógeno/carbono, baja toxicidad y es más seguro de manipular en comparación con otros hidrocarburos. Además, el etanol puede obtenerse a partir de fuentes renovables de biomasa, lo que convierte al ESR en una ruta de producción de hidrógeno más sostenible [5]. En el proceso convencional de ESR (1), la selectividad global y el rendimiento de H_2 están determinados por la contribución combinada del reformado de metano (SMR) (2) y la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGSR) (3), lo cual requiere etapas adicionales de purificación para obtener hidrógeno de alta pureza, incrementando así la complejidad operativa y los costos.

$$C_2H_6O + 3H_2O \rightleftharpoons 6\mathrm{H}_2 + 2CO_2. \quad (1)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2. \quad (2)$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2. \quad (3)$$

Para superar estas limitaciones, se ha propuesto el reformado de etanol con vapor con captura simultánea de CO_2 (SE-ESR), un proceso que integra la captura de CO_2 dentro del reformado para mejorar la eficiencia y pureza del hidrógeno producido [6, 7]. En este enfoque de intensificación, la unidad de reacción se combina con una unidad de purificación, capturando *in* situ y selectivamente el CO_2 de la fase gaseosa durante la reacción de reformado mediante el uso de un adsorbente sólido. Esta remoción de CO_2 desplaza los equilibrios de reacción según el principio de Le Chatelier, aumentando la conversión del etanol y la pureza de H_2. Diversos estudios han demostrado la viabilidad del SE-ESR a escala de laboratorio, confirmando su potencial para producir hidrógeno de alta pureza mientras se captura simultáneamente el CO_2 [6, 8, 9]. La mayoría de las investigaciones sobre SE-ESR se han centrado en el desarrollo y la estabilidad de los materiales sorbentes de CO_2. A nivel industrial la aplicación del proceso SE-ESR aún es limitada debido a desafíos en la optimización del proceso y su escalado [10]. Por lo tanto, para alcanzar la madurez tecnológica se requiere una comprensión integral de los parámetros clave de reacción, incluidas las condiciones de regeneración, la velocidad espacial y la composición de la corriente de alimentación.

La optimización de estos parámetros podría ayudar a mejorar la producción de hidrógeno, la eficiencia del proceso y reducir los costos operativos, lo que finalmente haría del SE-ESR una alternativa viable para la producción industrial de hidrógeno de alta pureza.

En este trabajo, se presenta un estudio de las condiciones de reacción para el reformado catalítico de etanol con vapor de H_2O con captura in situ de CO_2, con el fin de producir hidrógeno de alta pureza. Se utilizó un óxido doble laminar de MgAl promovido con K como adsorbente de CO_2, y un precursor catalítico tipo hidrotalcita de NiMgAl para el reformado. Se evaluó el efecto de la velocidad espacial, la temperatura de regeneración del adsorbente de CO_2, y la relación molar H_2O:etanol en la corriente de alimentación, sobre la distribución de productos y la producción de H_2.

Experimental

1. Precursor catalítico y adsorbente de CO_2

El precursor catalítico utilizado en este estudio es una hidrotalcita de NiMgAl desarrollada y estudiada previamente por nuestro grupo de investigación [11, 12]. Este sólido fue sintetizado mediante el método de hidrólisis de urea. Típicamente, la síntesis consistió en envejecer soluciones de urea-Ni(II)-Mg(II)-Al(III) a 90 °C durante 24 h en frascos de polipropileno (PP). Luego, la reacción se detuvo colocando los frascos en un baño de hielo. El precipitado resultante se centrifugó, se lavó con agua destilada fría y se secó en una estufa a 70 °C durante 24 h. Como material adsorbente de CO_2, se utilizó un óxido doble laminar (LDO) de MgAl promovido con 15 % p/p de K, estudiado también previamente [13]. Este sólido fue desarrollado a partir de una hidrotalcita comercial de MgAl (Aldrich, CAS N°11097-59-9) calcinada a 400 °C, impregnada con solución acuosa de K_2CO_3 por el método de impregnación a humedad incipiente y finalmente calcinada a 500 °C.

2. Ensayos de adsorción y desorción de CO_2

Se estudió el efecto de la temperatura de desorción (regeneración) sobre la capacidad de adsorción multicíclica de CO_2 utilizando un equipo Micromeritics Autochem II. En cada experimento, se emplearon 0,75 g del adsorbente LDO promovido con K en un reactor de lecho fijo de cuarzo, y se llevaron a cabo tres ciclos de adsorción-desorción de CO_2 mientras se monitoreaba la concentración de CO_2 en la corriente gaseosa mediante un detector de conductividad térmica (TCD). El procedimiento y las condiciones del ensayo corresponden a las utilizadas en trabajos previos [13]. En este caso se evaluaron como temperaturas de regeneración las siguientes: 500, 550 y 600 °C. Para cada condición, se determinó la capacidad de captura de cada ciclo normalizada (C_i/C_{max}).

3. Ensayos para la producción de hidrógeno mediante reformado de etanol con vapor con captura simultánea de CO_2

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo con un reactor tubular de lecho fijo descrito anteriormente [13], cargado con una mezcla homogénea del precursor catalítico y el adsorbente KLDO. El caudal de la mezcla líquida de agua y etanol fue de 1,4 mL/h con un caudal total de inerte (N_2 + Ar) de 180 mL/min. Previo a cada corrida, el catalizador fue reducido a 500 °C con un caudal de 100 mL/min de H_2 puro durante 1 h. Cada experimento consistió en cuatro ciclos de reacción-regeneración. La reacción se llevó a cabo a 500 °C durante 25 minutos, mientras que la regeneración se realizó a la temperatura objetivo con 100 mL/min de N_2 puro durante 15 minutos. Los resultados se reportan como conversión de etanol (X_{etanol}), pureza del producto "i" en base seca y libre de inertes, P_i (4), y rendimiento a H_2 (R_{H2}), usando las expresiones descritas en trabajos previos [13]. El estudio de las condiciones operativas se centró en tres parámetros. Primero la velocidad espacial relativa al catalizador, que fue definida en 149, 223 y 446 min^{-1}, manteniendo constantes el caudal volumétrico total en la alimentación (Q_{total}) y la relación másica adsorbente:catalizador en 3:1; y variando la masa de catalizador y de adsorbente. Luego se evaluó la temperatura de regeneración, considerando temperaturas de 500 y 600 °C. Y finalmente, la relación molar H_2O:etanol, desde niveles de vapor ligeramente mayores al estequiométrico de reformado (1) hasta excesos mayores (3,5:1, 5,5:1 y 6:1).

$$P_i = \frac{y_i}{1-y_{Ar}-y_{N2}} * 100 \quad (4)$$

Donde y_i: fracción molar del producto "i", y_{Ar}: fracción molar de Ar; y_{N2}: fracción molar de N_2.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados del efecto de la temperatura de regeneración en la capacidad de captura de CO_2 en operación multicíclica. Se hace evidente que incrementar la temperatura de regeneración de 500 a 600 °C, generó un impacto beneficioso en el desempeño del adsorbente desde el segundo ciclo, reteniendo hasta un 87% de la capacidad de captura inicial. Esto podría suponer un aspecto provechoso para la producción de H_2 de alta pureza mediante el proceso SE-ESR.

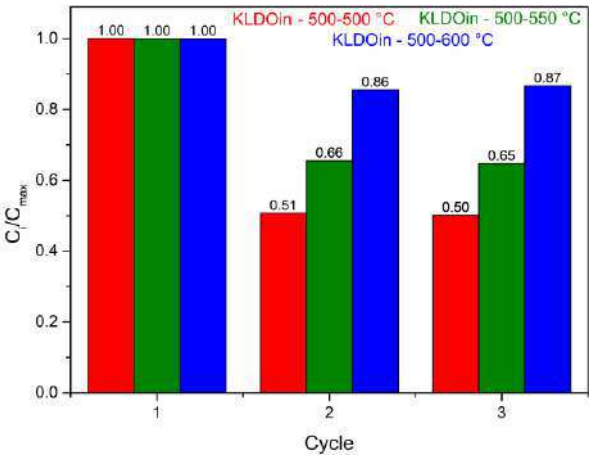


Figura 1. Efecto de la temperatura de regeneración en la capacidad de captura multicíclica de CO_2.

Respecto a los experimentos de reformado de etanol con captura de CO_2, fue posible asegurar en todos los ensayos conversión completa de etanol, ya que se emplearon altas cargas de catalizador. En términos de rendimiento a H_2, las condiciones de velocidad espacial y temperatura de regeneración del adsorbente no tuvieron un efecto significativo, hallando valores entre 4,1 y 5,5 de un máximo estequiométrico de 6 para ambos estudios. Respecto a la pureza de productos (4), en la Figura 2 se presentan los resultados del análisis de velocidad espacial en el proceso SE-ESR en operación multicíclica. En el primer ciclo se obtiene mayor pureza de H_2 a tiempos iniciales de reacción con velocidades espaciales menores o iguales a 223 min^{-1}, minimizándose la concentración de CO y de CO_2. Para velocidades espaciales mayores se reduce el tiempo de contacto entre la fase gas y el lecho de catalizador y adsorbente, desfavoreciendo la adsorción in situ de CO_2. Durante la operación multicíclica (ciclo 3), se observa que solamente para la condición de 149 min^{-1} se logra mantener el buen desempeño en la captura de CO_2, lo que se traduce en una pureza de H_2 superior durante todo el ciclo. Considerando los resultados, la velocidad espacial que permite obtener mejor desempeño en términos de pureza de H_2 y estabilidad multicíclica es 149 min^{-1}.

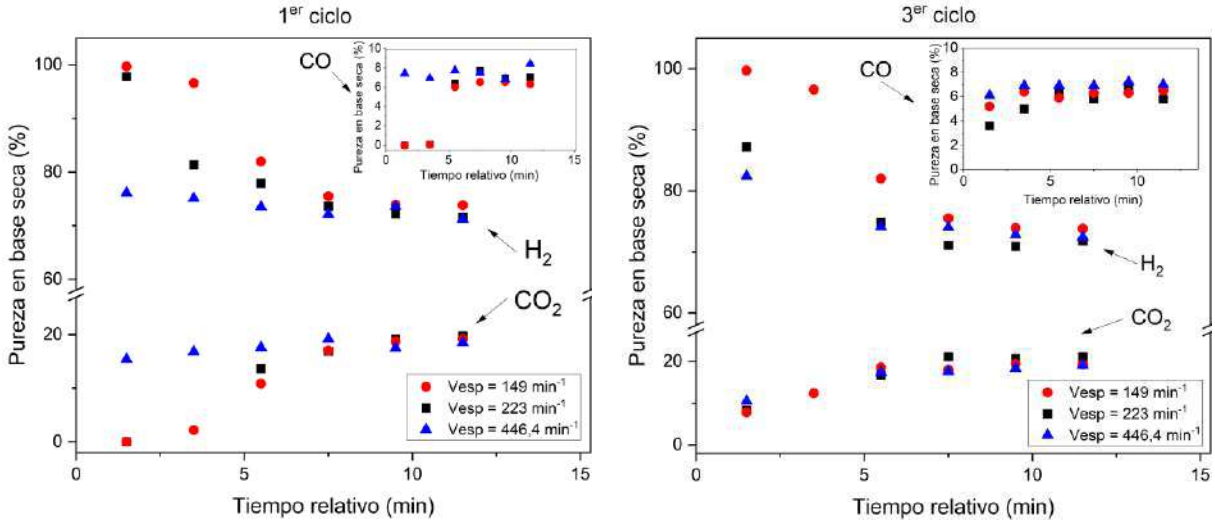


Figura 2. Efecto de la velocidad espacial en la pureza de productos del proceso SE-ESR en operación multicíclica. *Condiciones de reformado: T_{reac}: 500 °C; Q_{total}: 180 mL/min; mol_{H2O}:mol_{etanol}: 5,5:1. Condiciones de regeneración: T_{reg}: 500 °C; Q_{total}: 100 mL/min; 100% N_2.*

Para el estudio de la temperatura de regeneración del adsorbente (Figura 3), se adoptó la mejor velocidad espacial determinada anteriormente. Los resultados del ciclo 1 se mantuvieron iguales para ambas condiciones, observando a partir del ciclo 2 un aumento significativo en la pureza de H_2 a tiempos iniciales por efecto del incremento de la temperatura de regeneración. En concordancia con lo discutido para la Figura 1, cuando el material adsorbente se regenera a 600 °C se favorece la producción de H_2, logrando purezas mayores al 90% en el ciclo 2 y cercanas al 100% en el ciclo 4.

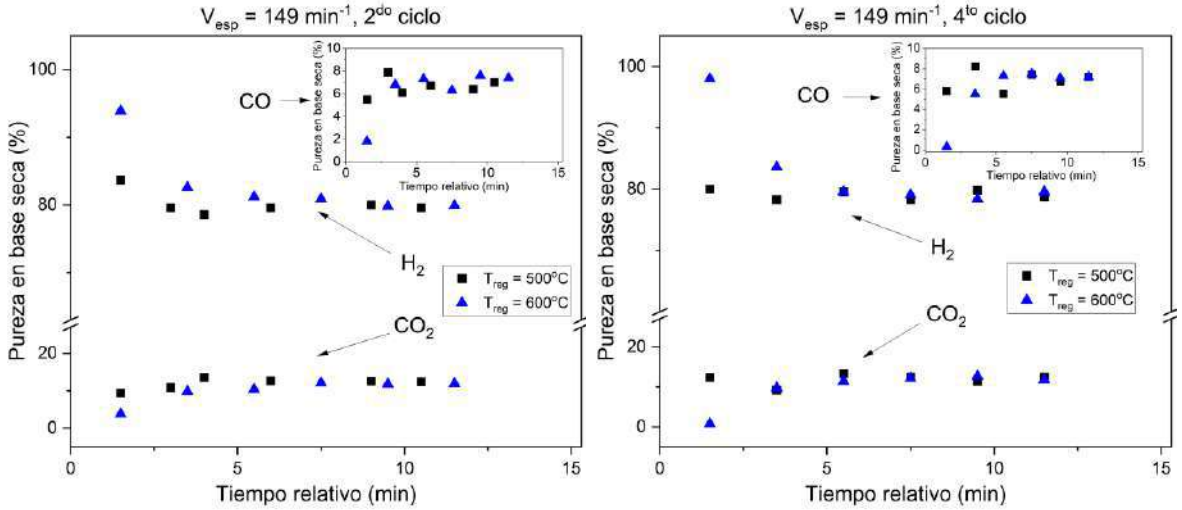


Figura 3. Efecto de la temperatura de regeneración en la pureza de productos del proceso SE-ESR en operación multicíclica. *Condiciones de reformado: T_{reac}: 500°C; Q_{total}: 180 mL/min; V_{esp}: 149 min^{-1}; mol_{H2O}:mol_{etanol}: 5,5:1. Condiciones de regeneración: Q_{total}: 100 mL/min; 100% N_2.*

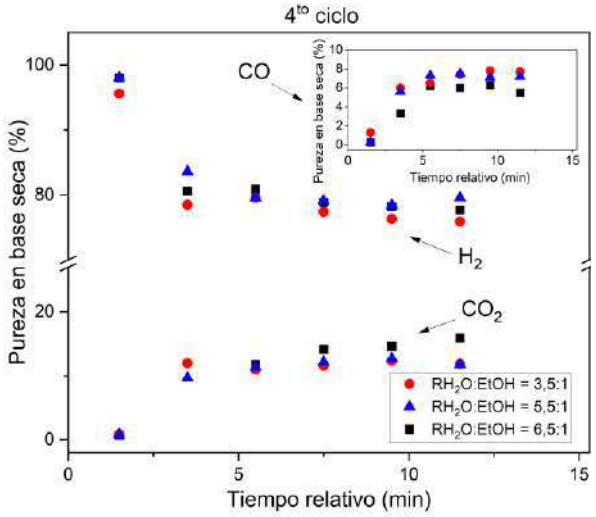


Figura 4. Efecto de la relación molar H_2O:etanol en la pureza de productos del proceso SE-ESR en operación multicíclica. *Condiciones de reformado: T_{reac}: 500 °C; Q_{total}: 180 mL/min; V_{esp}: 149 min^{-1}. Condiciones de regeneración: T_{reg}: 600 °C; Q_{total}: 100 mL/min; 100% N_2.*

Los resultados del efecto de la relación molar H_2O:etanol en la corriente de alimentación, se presentan en la Figura 4. Se evidencia que, empleando las mejores condiciones de velocidad espacial y temperatura de regeneración encontradas anteriormente, se puede obtener H_2 con pureza cercana al 100% incluso para valores de H_2O:etanol cercanos al límite estequiométrico (3,5:1). Por otro lado, al aumentar este valor se promueve ligeramente una mayor pureza de H_2 y menor pureza de CO durante la operación multicíclica, siendo las mejores condiciones para valores mayores o iguales a 5,5:1. Asimismo, como era de esperar al aumentar la relación H_2O:etanol, se logra aumentar el rendimiento a H_2 en condiciones de reformado convencional (post-breakthrough), alcanzando valores de 4,1 y 4,9 para R=3,5:1 y entre 5,5 y 5,7 para R=6:1.

Conclusiones

En este estudio se evaluaron los efectos de la velocidad espacial, la temperatura regeneración del adsorbente y la relación molar H_2O:etanol en la corriente de alimentación del proceso de SE-ESR para producción de H_2 de alta pureza. En cuanto a la velocidad espacial,

los mejores resultados se obtuvieron con valores de SV menores o iguales a 223 min^{-1}, con una producción de H_2 de alta pureza (>95%) durante los tiempos previos al breakthrough. Luego de varios ciclos de reacción-regeneración, con una SV de 149 min^{-1} fue posible mantener la concentración de H_2 por encima del 90%. Por su parte, con una temperatura de regeneración de 600 °C se mejoró la estabilidad cíclica del adsorbente, aumentando su desempeño en captura de CO_2 durante los ciclos y traduciéndose en una mayor pureza de H_2. Con respecto a la relación molar H_2O:etanol, se lograron purezas a H_2 mayores al 90% para todas las relaciones H_2O:etanol consideradas a lo largo de 4 ciclos de operación. Sin embargo, los mejores resultados considerando también las purezas a CO y CO_2 se obtuvieron para relaciones H_2O:etanol mayores o iguales a 5,5:1.

Estos resultados destacan la influencia de las condiciones operativas en el desempeño multicíclico del SE-ESR para la producción de H_2 de alta pureza, permitiendo mejorar el desempeño del adsorbente sin comprometer el performance del catalizador en le reformado. Por lo tanto, resulta importante llevar a cabo estudios adicionales para profundizar en la comprensión del sistema y refinar los límites operativos, que permitan el futuro escalado del proceso.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero de UBA (UBACYT-20020220400168BA), CONICET (PIP-11220210100152CO) y Agencia. Adicionalmente nos gustaría agradecer a la UBA por la beca UBACyT de Felipe Alvarez y a CONICET por la beca Posdoctoral de Roger Avendaño.

Referencias

[1] IEA, “IEA, CO2 Emissions in 2023,” 2024. [Online]. Available: https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023
[2] IEA, “IEA, Tracking Clean Energy Progress 2023,” 2023. [Online]. Available: https://www.iea.org/reports/tracking-clean-energy-progress-2023
[3] IEA, “Global Hydrogen Review 2023,” 2023. doi: 10.1787/cb2635f6-en.
[4] M. A. Aminudin, S. K. Kamarudin, B. H. Lim, E. H. Majilan, M. S. Masdar, and N. Shaari; Int. J. Hydrogen Energy 48 (2023) 4371–4388.
[5] Y. J. Wu, P. Li, J. G. Yu, A. F. Cunha, and A. E. Rodrigues; Rev. Chem. Eng. 32 (2016) 271–303.
[6] S. Bac, S. Keskin, and A. K. Avci; Int. J. Hydrogen Energy 45 (2019) 34888-34917.
[7] Y. Wang et al.; Int. J. Hydrogen Energy 46 (2021) 23358–23379.
[8] P. D. Vaidya and A. E. Rodrigues; Chem. Eng. J. 117 (2016) 39–49.
[9] A. Lysikov, V. Derevschikov, and A. Okunev; Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 14436–14444.
[10] S. Masoudi Soltani, A. Lahiri, H. Bahzad, P. Clough, M. Gorbounov, and Y. Yan; Carbon Capture Sci. Technol., 1 - Sept (2021) 100003.
[11] A. Romero, M. Jobbágy, M. Laborde, G. Baronetti, and N. Amadeo; Catal. Today 149 (2010) 407–412.
[12] A. Romero, M. Jobbágy, M. Laborde, G. Baronetti, and N. Amadeo; Appl. Catal. A Gen. 470 (2014) 398–404.
[13] R. Avendaño, J. Fals, S. Bocanegra, M. L. Dieuzeide, and N. Amadeo; Int. J. Hydrogen Energy 48, (2023) 20889–20900.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Pirólisis catalítica de granos de destilería (DDGS) mediante zeolita ZSM-11 impregnada con metales de transición

Gaston Bianco[1,2*], Georgina Ortenzi[1,2], Clara Saux[1,2], Candelaria Leal Marchena[1,2].

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

*(2) Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina *Email: gbianco@frc.utn.edu.ar*

Palabras Claves: Pirólisis, Biomasa, Zeolita, Catálisis

Resumen

En el presente trabajo se estudió la pirólisis catalítica de granos de destilería (DDGS), subproducto de la industria del bioetanol, empleando la zeolita ZSM-11 en su forma protónica y modificada con metales de transición (Cr, Fe y Ni al 6 % p/p). Los catalizadores se caracterizaron mediante técnicas de DRX, DRS UV-Vis, FTIR con piridina adsorbida y superficie específica BET. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a 550 °C. La incorporación de metales no alteró la cristalinidad de las zeolitas. El catalizador Ni-ZSM-11 presentó la mayor acidez total y proporción de sitios de Lewis, favoreciendo la desoxigenación y la selectividad hacia hidrocarburos en el bio-oil. Se alcanzó una selectividad de 16,3% de hidrocarburos, incluyendo un 10,5% de BTEX sobre la fase líquida resultante.

Se observó un incremento en la cantidad de hidrocarburos, por ende, en la calidad del biocombustible líquido, con la incorporación del metal Níquel sobre la zeolita ZSM-11, en comparación con la pirólisis térmica y otras muestras catalíticas. Los resultados obtenidos destacan el potencial este metal de transición como fase activa sobre ZSM-11 para la valorización de residuos agroindustriales, y abren la posibilidad de estudios futuros sobre reciclo y optimización de condiciones catalíticas.

Abstract

In this study, the catalytic pyrolysis of distillers dried grains (DDGS), a by-product of the bioethanol industry, using protonic ZSM-11 and modified zeolite with transition metals (Cr, Fe, and Ni at 6 wt%) was investigated. The catalysts were characterized by XRD, UV-Vis DRS, FTIR with pyridine adsorption, and BET surface area analysis. Reactions were carried out in a fixed-bed reactor at 550 °C. The incorporation of metals maintained the crystallinity of the zeolites. Ni-ZSM-11 catalyst presented the highest total acidity Lewis acid sites, promoting deoxygenation and hydrocarbon selectivity in the resulting bio-oil. A hydrocarbon selectivity of 16.3% was achieved, including 10.5% of BTEX compounds in the liquid phase.

An increase of hydrocarbon amount, therefore, an improvement in the liquid biofuel quality was observed with the incorporation of Nickel into the ZSM-11 zeolite, compared to thermal pyrolysis and other catalytic samples. The results highlight the potential of this transition metal as an active phase on ZSM-11 for the valorization of agro-industrial residues, and open gates to future studies on catalyst recycling and process optimization.

.

Introducción

La valorización de residuos agroindustriales mediante procesos termoquímicos se presenta como una vía clave para la generación de combustibles y productos químicos de alto valor, contribuyendo a la economía circular y a la mitigación de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). La pirólisis de granos de destilería (DDGS), un subproducto de la producción de bioetanol, ha demostrado rendimientos líquidos superiores al 60% obteniendo un bio-oil que puede ser utilizado como vector energético o fuente de productos de interés [1].

La incorporación de catalizadores ácidos como las zeolitas, mejoran notablemente la calidad del bio-oil al promover reacciones de craqueo, isomerización y desoxigenación durante la reacción de pirólisis. Estudios previos con zeolitas tales como ZSM-5, ZSM-11, BETA entre otras, han evidenciado un incremento en la selectividad hacia hidrocarburos aromáticos y alifáticos, así como una reducción de compuestos oxigenados en la fase líquida [2]. El uso de catalizadores con metales de transición puede mejorar las propiedades texturales y hasta incluso aumentar los sitios ácidos totales o la relación de sitios Lewis/Brönsted de los materiales. En el proceso de desoxigenación las zeolitas con especies metálicas forman nuevos sitios activos que disminuyen la energía de activación para la extracción de los átomos de oxígeno y dirigen la reacción hacia compuestos como hidrocarburos [3]. Se encuentran ciertos trabajos que exploran la impregnación de metales de transición en zeolitas sobre diversas biomasas, y pese a que dichos metales han mostrado actividad prometedora no se encuentra ningún trabajo sobre la utilización de ZSM-11 en la pirólisis de granos de destilería.

En este contexto, el presente estudio tiene por objetivo analizar la influencia de la zeolita ZSM-11 en su forma protónica e impregnada con metales de transición como Cromo, Hierro y Níquel (6 % p/p), sobre el bio-oil obtenido por pirólisis catalítica de DDGS. De este modo, se amplía el conocimiento sobre catalizadores basados en ZSM-11 y se identifica el metal de transición con mejor desempeño sobre el biocombustible líquido obtenido.

Experimental

Adecuación de la Biomasa

Los granos de destilería (DDGS) fueron provistos por la empresa Porta Hermanos S.A. de la ciudad de Córdoba, Argentina. Previo a los experimentos, la biomasa fue lavada en sucesivas etapas para eliminar impurezas y solventes propios del proceso, y luego secada a 80 °C hasta obtener peso constante. Luego se tamizó para obtener un tamaño de partícula de diámetro inferior a 3,35 mm (ASTM E-11/95).

Preparación de los catalizadores

El catalizador empleado en este trabajo fue zeolita ZSM-11. La misma se obtuvo por síntesis hidrotérmica [4], utilizando sílice como fuente de silicio, aluminato de sodio como fuente de aluminio y TBAOH (hidróxido de tetrabutilamonio) como agente plantilla. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y secó a 100 °C. Luego se realizó una desorción en flujo de N_2 (20 ml/min) a temperatura programada (20 °C/min) hasta 500 °C durante 8 h para obtener la expresión Na-ZSM-11. Posteriormente se preparó una solución de cloruro de amonio 1M para realizar un intercambio catiónico a 80 °C durante 40h, y lograr la forma NH_4-ZSM-11. Este material se utilizó por un lado para producir la zeolita en su forma protónica (H-ZSM-11), a la cual se le realizó un tratamiento térmico de desorción similar al anteriormente descripto y se calcinó a 500 °C por 8 h.

Modificación por incorporación de cationes metálicos

Por otra parte, la zeolita NH_4-ZSM-11 fue modificada mediante la incorporación de metales de transición (Cr, Fe y Ni) mediante impregnación por vía húmeda a partir de una solución acuosa de la sal precursora. Se utilizaron las sales de: cloruro de Cromo (III) hexahidratado ($CrCl_3.6H_2O$, Sigma Aldrich), cloruro de Hierro (III) hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$, Anedra) y cloruro de Niquel (II) hexahidratado ($NiCl_2.6H_2O$, Cicarelli). La técnica consiste en poner en

contacto la zeolita con una solución acuosa de la sal y la cantidad del metal que se desea incorporar para alcanzar 6 %p/p del mismo. La suspensión se mantuvo a 80 °C en un evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad. Los sólidos obtenidos se secaron en estufa a 100 °C y fueron tratados térmicamente para lograr así la activación de los materiales. Las zeolitas impregnadas se designaron como Cr-ZSM-11, Fe-ZSM-11 y Ni-ZSM-11.

Caracterización de los materiales

La estructura cristalina de los materiales fue determinada por difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro Philips X`pert PANanalytical en un rango de ángulos 2θ entre 5-60°, con un paso de 0.026° a una velocidad de 5°/min. La superficie específica se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb 270 de Micromeritics con absorción de N_2 a 77 K.

Para determinar la naturaleza y distribución de especies metálicas incorporadas, se empleó espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (DRS UV-Vis), utilizando un espectrofotómetro Jasco V650 equipado con una esfera integrada en el rango de 200-900 nm.

La determinación y cuantificación de los sitios ácidos (Lewis y Brönsted) se determinó mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro JASCO 5300, usando piridina como molécula sonda. La piridina se adsorbió a las muestras en vacío temperatura ambiente y se desorbió a 400 °C y 10^{-4} Torr, empleando una celda termostatizada con una ventana de CaF_2 conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brönsted y Lewis fue calculado con la máxima intensidad de las bandas de absorción a 1545 cm^{-1} y 1450-1460 cm^{-1}, respectivamente.

Sistema de reacción

Las reacciones pirolíticas se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio de 300 mm de longitud y 9 mm de diámetro interno. Se emplearon partículas de cuarzo para aumentar la transferencia de calor, sobre éstas se depositó el catalizador y la biomasa se depositó separada a través de un vidrio poroso. El reactor operó a presión atmosférica, con un flujo de gas portador N_2 de 20ml/min monitoreado por un controlador de flujo másico El-Flow Base, Bronkhorst. El reactor se ubicó dentro de un horno eléctrico conectado a un programador de temperatura (550 °C) durante 10 minutos. La relación biomasa/catalizador fue definida en proporción 2:1.

Los productos líquidos (bio-oil) se obtuvieron por condensación de los vapores pirolíticos a través de una unidad de condensación sumergida en un baño refrigerante a -15 °C. Los vapores no condensables (bio-gas) fueron captados luego en una unidad colectora de gases. Los productos sólidos (bio-carbón) quedaron alojados en el interior del reactor, incluyendo restos de la biomasa y coque depositado sobre el catalizador.

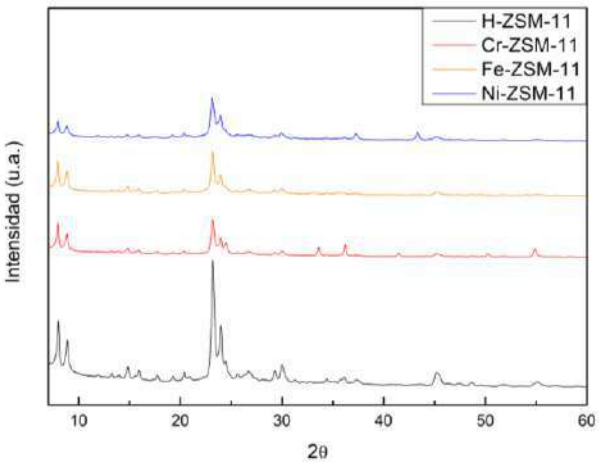
Los productos de reacción líquidos se analizaron en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1 de 30m de longitud y 0,53 mm de diámetro. La identificación de los compuestos se realizó en un cromatógrafo Shimadzu CG-MS QP 500 equipado con una columna capilar DB-5 MS de 30m de longitud y 0,12 mm de diámetro y gas helio como gas portador.

Resultados y discusión

Los patrones de DRX de los catalizadores sintetizados se presentan en la Figura 1. Los picos característicos de la zeolita ZSM-11 a ángulos de 2θ de 7-9° y de 23-24° se mantienen sin alteraciones para la forma protónica de la misma, como así también para los demás materiales impregnados con metales de transición. La ausencia de las señales características correspondientes a los óxidos para todas las muestras modificadas, indica una distribución homogénea de los cristales cuyos tamaños son menores a los límites de detección de la técnica.

La espectroscopía DRS UV-Vis es un método utilizado para caracterizar el entorno de coordinación de los metales de transición. En la Figura 2 se presentan los espectros de los catalizadores. El espectro de la zeolita H-ZSM-11 presenta dos bandas a 216 y 300 nm,

asignadas a la transferencia de carga Al–O del aluminio tetra coordinado, y la segunda, atribuida a estructuras con simetría octaédrica altamente ordenada [5].



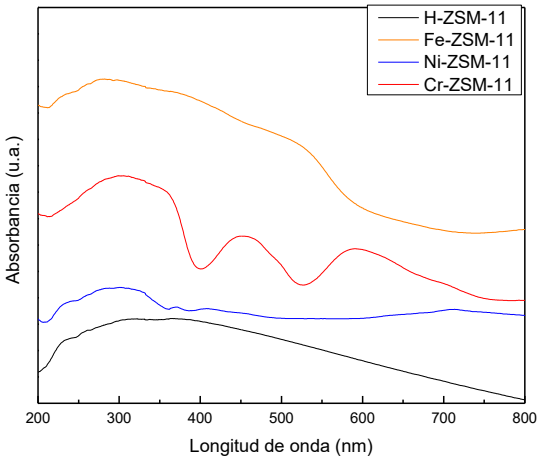


Figura 1. Patrones de DRX de los catalizadores. **Figura 2.** Espectros DRS UV-Vis de los catalizadores.

Para la muestra Fe-ZSM-11 se distinguen tres señales de absorción correspondientes a diferentes especies metálicas. A 250 nm se atribuye a la transferencia de O(2p) a Fe(3d) de iones de hierro Fe^{3+} altamente dispersos. La absorción alrededor de 333 nm corresponde a los iones metálicos con menor coordinación con la estructura, probablemente debido a pequeños nanoclusters de óxido de hierro (FeO)n formados a partir de una oligomerización de las especies aisladas. Finalmente, la absorción a longitudes de onda superiores a 450 nm corresponde a partículas grandes de Fe_2O_3 con baja interacción con el soporte. No obstante, es importante aclarar que estas especies de óxido de hierro de mayor tamaño (nanopartículas) tienen un tamaño inferior al límite de detección de la técnica de DRX [6].

El espectro de la zeolita Ni-ZSM-11 presenta las bandas características de las especies NiO a 270, 381, 420 y 720nm, en coincidencia con lo reportado por M. Tommasi y col. [7].
La banda para la muestra Cr-ZSM-11 ubicada a ~320nm y 570 nm se atribuyen al estiramiento simétrico de especies monocromo aisladas en la superficie (CrO_4^{2-}). La presencia de Cr(III) en simetría octaédrica se confirma a 460nm, probablemente especies de α-Cr_2O_3 [8].

Por el método BET (Tabla 1) se determinó la superficie específica de los materiales catalíticos, observándose que el área de la zeolita H-ZSM-11 se corresponde con valores reportados [9]; siendo éste superior a las muestras impregnadas con metales. Esto se debe a que la incorporación de las especies metálicas sobre la superficie y estructura del catalizador bloquea parcialmente los poros de la zeolita y se genera una aglomeración de cristales de óxidos conduciendo así a la reducción de los valores de las áreas superficiales. En cuanto a las muestras con los metales impregnados, los tres catalizadores presentan valores similares de área dado que el porcentaje incorporado es el mismo en los tres casos.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	Superficie Específica (m^2/g)	Sitios Lewis (µmol/g)	Sitios Brönsted (µmol/g)	Sitios totales (µmol/g)	Brönsted/Lewis
H-ZSM-11	387	15,98	77,11	93,09	4,83
Cr-ZSM-11	346	21,94	59,28	81,22	2,70
Fe-ZSM-11	348	31,11	44,41	75,53	1,43
Ni-ZSM-11	343	78,13	30,94	109,07	0,40

La acidez de los materiales y cuantificación de los sitios ácidos fue realizada por FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbida a 400 °C, permitiendo diferenciar entre sitios de Brönsted y Lewis. Como puede observarse en la Tabla 1, la zeolita con Níquel presenta la mayor cantidad de sitios totales, y es notablemente superior en cuanto a los sitios

de Lewis con respecto a los demás materiales. Además, es el material con menor relación Brönsted/Lewis. La zeolita H-ZSM-11 se encuentra en segundo lugar en cuanto a los sitios ácidos totales, pero es la que menor cantidad de sitios de Lewis posee. Las zeolitas con Hierro y Cromo, poseen menor cantidad de sitios totales que los dos materiales anteriores, y presentan valores intermedios en cuanto a la relación Brönsted/Lewis.

La actividad catalítica de los materiales anteriormente caracterizados se evaluó en la pirólisis de residuos provenientes de la industria del bioetanol, puntualmente granos de destilería, y los resultados de la reacción se presentan en la Figura 3. Se observa que el rendimiento de la fase líquida fue mayoritario y superior al 60% en todas las reacciones catalíticas. La reacción con H-ZSM-11 obtuvo la mayor cantidad de bio-oil resultando en un 64,58%, mientras que aquella con Fe-ZSM-11 fue la que menor cantidad de bio-oil obtuvo entre las reacciones catalíticas, con un 60,81%. La pirólisis térmica, es decir sin catalizador, obtuvo un 57,49% de bio-oil. Los sólidos obtenidos fueron similares para todas las reacciones, obteniéndose valores cercanos al 21% de rendimiento. En cuanto a la fracción gaseosa, aquellas reacciones que obtuvieron un mayor porcentaje de bio-oil resultaron en una menor cantidad de bio-gas [10].

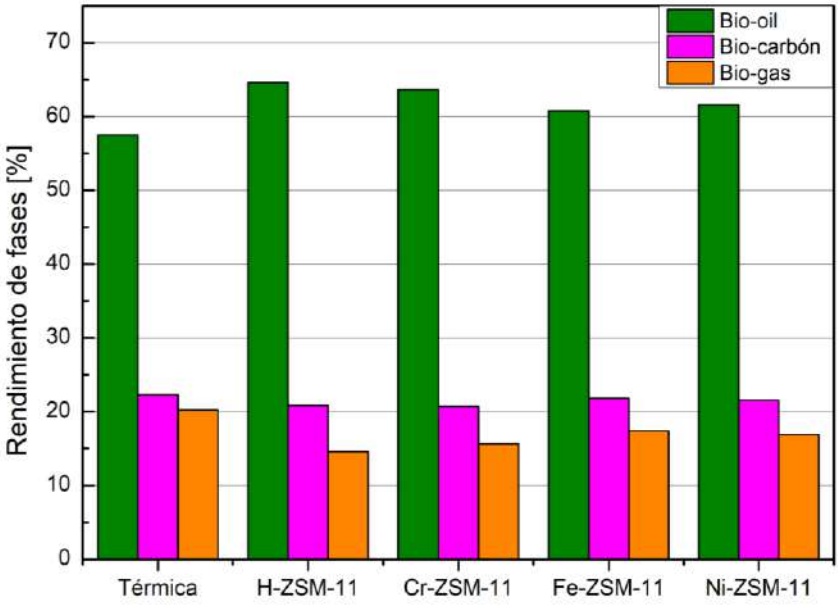


Figura 3. Rendimientos (%) de cada fase en las reacciones de pirólisis.

Analizando la composición de la fase líquida por cromatografía gaseosa, se observan diferencias en cuanto a los compuestos orgánicos oxigenados resultantes en cada una de las reacciones (Tabla 2). Tanto con la zeolita Cr-ZSM-11 como la Ni-ZSM-11 se logró una reducción en los ácidos obtenidos, e incrementaron levemente la relación de fenoles y furanos obtenidos, los cuales también son compuestos de interés.

Tabla 2. Rendimiento (%p/p) de las familias de compuestos orgánicos de la fase líquida.

Catalizador	Ácidos	Alcoholes	Aldehídos	Furanos	Cetonas	Fenoles	Ésteres	Otros
Térmica	51,29	3,3	1,24	1,8	1,52	10,09	0,44	13,8
H-ZSM-11	49,60	1,73	1,04	3,10	2,10	13,19	0,30	10,90
Cr-ZSM-11	41,07	2,88	1,21	3,24	2,21	13,73	0,35	16,00
Fe-ZSM-11	46,21	1,97	1,42	2,88	1,65	11,68	0,29	13,52
Ni-ZSM-11	42,28	3,03	0,98	3,56	1,68	12,03	0,42	15,43

La desoxigenación de los compuestos oxigenados, el cual es el mecanismo que se promueve con la incorporación de un catalizador [11], fue fuertemente favorecida por la presencia de la zeolita Ni-ZSM-11. Esto podría deberse a que es el material que posee la mayor cantidad de sitios ácidos totales y la mayor cantidad de sitios de Lewis. La presencia del catalizador orienta los compuestos orgánicos hacia hidrocarburos [12], y se logró obtener una selectividad de 16,30% hacia hidrocarburos, siendo un 10,5% del total compuestos perteneciente al grupo de benceno, tolueno, etil benceno y xilenos (BTEX). Para este mismo catalizador se obtuvo mayor rendimiento de todos los hidrocarburos analizados. En segundo lugar, la zeolita Fe-ZSM-11 en correspondencia con su mayor acidez del tipo de Lewis, obtuvo una selectividad de 15,4% de hidrocarburos, superando a la zeolita H-ZSM-11 y Cr-ZSM-11.

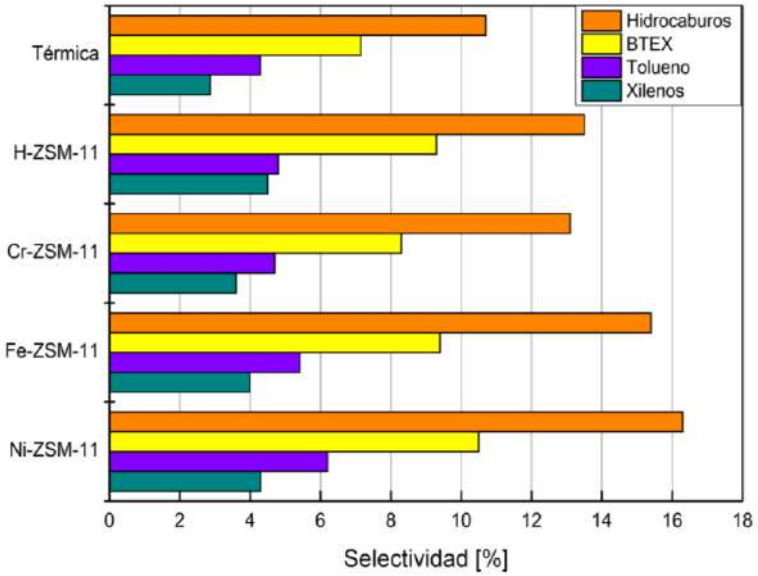


Figura 4. Selectividad hacia hidrocarburos, BTEX, Tolueno y Xilenos del bio-oil obtenido para cada reacción.

Como puede observarse en la Figura 4, la incorporación del metal Cromo no mejora las características del bio-oil obtenido, ni la selectividad hacia alguno de los compuestos BTEX. Esto puede deberse a la menor cantidad de sitios ácidos totales y sitios de Lewis con respecto a los demás materiales. Cabe destacar que en la pirólisis térmica, bajo estas mismas condiciones, el rendimiento de hidrocarburos fue del 10%. De esta manera, la incorporación de Níquel en la zeolita ZSM-11 mejora considerablemente la proporción de hidrocarburos y la calidad del líquido obtenido.

Conclusiones

La incorporación de Níquel en la zeolita ZSM-11 potenció significativamente la desoxigenación del bio-oil obtenido en la reacción de pirólisis catalítica de DDGS. Los sitios ácidos totales y los sitios de Lewis de este material fueron superiores al resto de los materiales, logrando una mayor selectividad hacia hidrocarburos. Se alcanzó una selectividad global de 16,3 % hacia esta familia de compuestos y un 10,5 % hacia BTEX. Estos rendimientos superan los obtenidos por la zeolita H-ZSM-11 y a los materiales impregnados con Hierro y Cromo.

Estos resultados refuerzan el potencial de Níquel como metal de transición en catalizadores de ZSM-11 para la valorización de DDGS en la industria del bioetanol, ofreciendo rutas eficientes de obtención de bio-oil más estable y con menor contenido de oxígeno. Este trabajo propicia futuras investigaciones en el marco de la catálisis sobre procesos de revalorización de biomasa para analizar la estabilidad y el reciclo de los catalizadores.

Referencias

[1] A. V. Bridgwater; Biomass Bioenergy 38 (2012) 68–94.
[2] J. Liang, G. Shan, Y. Sun; Renewable and Sustainable Energy Reviews 139 (2021) 110707.
[3] M. W. Nolte, B. H. Shanks; Energy Technology 5 (2017) 7–18.
[4] C. Saux, L. R. Pizzio, L. B. Pierella; Appl Catal A Gen 452 (2013) 17–23.
[5] S. Gomez, C. Leal Marchena, M. S. Renzini, L. R. Pizzio, L. B. Pierella; Appl Catal B 162 (2015) 167–73.
[6] L. C. Lerici, C. Leal Marchena, C. C. Torres, C. H. Campos, L. B. Pierell; J Photochem Photobiol A Chem 426 (2022) 113733.
[7] M. Tommasi, A. Gramegna, A. Di Michele, E. Falletta, F. Galli, L. Prati, et al; Int J Hydrogen Energy (2025) In Press.
[8] H. Karami, S. Soltanali, M. Amanati, W. Song, J. Liu, K. Sharifi; Journal of Saudi Chemical Society 28 (2024) 101929.
[9] M. V. Rocha, L. B. Pierella, M. S. Renzini; XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur. Salta-AR (2023)
[10] J. Grams, A. Jankowska, J. Goscianska; Microporous and Mesoporous Materials 362 (2023) 112761.
[11] D. J. Mihalcik, C. A. Mullen, A. A. Boateng. J Anal Appl Pyrolysis 92 (2011) 224–32.
[12] X. Y. Ren, J. P. Cao, X. Y. Zhao, Z. Yan, T. L. Liu, X. Fan, et al; Fuel 218 (2018) 33–40.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Impacto de la temperatura de reacción sobre distribuciones de productos y calidad de la gasolina en el craqueo catalítico FCC de gasoils de vacío de crudos de origen no convencional

Dietta, Leandro Emanuel; García, Juan Rafael*; Falco, Marisa; Sedran, Ulises

*INCAPE (CONICET – UNL), Colectora Ruta Nacional Nº 168 Km 0, Paraje El Pozo, (3000), Santa Fe, Argentina. *jgarcia@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: shale oil, craqueo catalítico FCC, VGO, gasolina, azufrados.

Resumen

En el presente trabajo se evaluó la procesabilidad en el craqueo catalítico FCC de dos gasoils de vacío (VGOs) destilados a partir de shale oils nacionales, en comparación con la de un VGO de crudo convencional. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de laboratorio discontinuo, de lecho fluidizado, con recirculación interna de reactivos, el Simulador de Riser CREC, que reproduce las condiciones de una unidad industrial. Para el rango de conversiones de interés comercial, al comparar entre alimentaciones, no se observaron diferencias significativas de reactividades, selectividades a los diferentes productos y distribuciones de hidrocarburos dentro de cada corte. En cuanto a la gasolina producida al craquear los VGOs de origen no convencional, la misma presentó contenidos de azufre notablemente menores a los obtenidos en la nafta de craqueo del VGO convencional. A mayor temperatura de reacción se observaron mayores conversiones y mayores producciones de gases, y con mayor olefinicidad, para las tres alimentaciones. Por otro lado, para un nivel de conversión dado, a la menor temperatura de reacción (550 °C) se obtuvo mayor producción de gasolina, con mayor número de octanos y menor contenido de azufre, en comparación con la reacción llevada a cabo a 600 °C.

Abstract

The processability under fluid catalytic cracking (FCC) conditions of two vacuum gasoils (VGOs) obtained from Argentinean shale oils was evaluated and compared to that of a VGO from a conventional crude oil. The experiments were carried out in a batch fluidized bed laboratory reactor with internal recirculation of reactants, the CREC Riser Simulator, which mimics the conditions of an industrial FCC unit. For the range of conversions of commercial interest, the comparison between feedstocks showed no significant differences of reactivities, product selectivities and distributions of hydrocarbons within each cut. However, gasoline produced by cracking the VGOs from non-conventional source presented significantly lower sulfur content than those gasolines obtained in the cracking of conventional VGO. At the highest reaction temperature, higher conversions and gas yields with higher olefinicity were observed for the three feedstocks. For a given level of conversion, gasoline yield was higher, with a higher octane number and lower sulfur content, at the lowest reaction temperature (550 ° C), as compared to the reaction carried out at 600 ° C.

Introducción

La diferencia en la denominación de crudos convencionales y no convencionales depende de su método de extracción. En lo referente a los primeros, la explotación se realiza mediante perforaciones de pozos verticales, dado que el petróleo se generó en una roca madre con suficiente porosidad y permeabilidad que le permitió ascender y acumularse en reservorios sellados superiormente con roca impermeable [1]. En cambio, en formaciones no convencionales, el crudo queda atrapado en poros insuficientemente conectados de la roca madre en la que se formó, con pocas posibilidades de fluir por sí solo, por lo que para su extracción se requiere una combinación de pozos verticales y horizontales. Esto se asiste mediante estimulación hidráulica (fracking), que utiliza fluidos a alta presión conteniendo agua, arena y aditivos químicos para generar microfracturas y dar permeabilidad artificial a la roca madre [2].

Con 27 mil millones de barriles de shale oils técnicamente recuperables, Argentina ocupa el cuarto puesto en reservas de crudos de extracción no convencional, luego de Rusia, EE.UU. y China, que tienen 75, 58, y 32 mil millones de barriles, respectivamente [3]. Vaca Muerta (en la provincia de Neuquén) es el reservorio no convencional más importante de Argentina, con una reserva estimada de 16.200 millones de barriles [4], y el volumen de extracción de crudo proyectado para 2025 en Vaca Muerta es de 800.000 barriles diarios.

Al presente, los shale oils son procesados en las refinerías nacionales en mezclas con crudos convencionales, en proporciones variables (se estima que superan el 30%), lo que ha comenzado a ocasionar problemas en algunos procesos de refinación. En comparación con los crudos convencionales, los shale oils argentinos suelen diferir en sus curvas de destilación, las distribuciones de hidrocarburos por familias y el contenido de azufre y de metales contaminantes [5]. Así, contar con mayor conocimiento acerca de las propiedades y procesabilidad de esos crudos resulta esencial a fin de poder lograr un mejor aprovechamiento de estos recursos.

El proceso de conversión catalítica central en las refinerías es el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), capaz de convertir corrientes de bajo valor (en general, gasoil de vacío) en productos valiosos, como gasolina, destilados medios y otros combustibles y también materias primas para la industria petroquímica, entre las que se destaca el propileno [6]. La calidad de la nafta de craqueo, como contribuyente al pool de gasolina, está condicionada por su octanaje y también por su contenido de compuestos azufrados, ya que esto condicionará la severidad de los procesos de acabado a los que deba someterse el corte aguas abajo o la proporción en que puede ser agregado en la etapa de blending [7].

El FCC es versátil y muestra flexibilidad a la hora de procesar cargas provenientes de diferentes procesos de refinación (destilación atmosférica, a vacío, o procesos de conversión térmica) o incluso el propio crudo, como así también corrientes provenientes de crudos de diferentes orígenes [6]. Una conveniente combinación de alimentación, catalizador y condiciones operativas (temperatura, tiempo de contacto, relación cat/oil) permitirá~~n~~ optimizar la performance del proceso, en la búsqueda de distribución y calidad adecuada de los productos de reacción.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la procesabilidad mediante craqueo catalítico FCC de gasoils de vacío (VGOs) provenientes de shale oils nacionales, en comparación con la de VGO de un crudo convencional. Se estudian dos temperaturas de reacción, a fin de comparar las reactividades de las alimentaciones, evaluar la distribución de productos y poner especial énfasis en el rendimiento y la composición de la gasolina producida.

Experimental

Se craquearon dos gasoils de vacío (VGO_{NC1} y VGO_{NC2}) destilados a partir de crudos no convencionales provenientes de la región de Vaca Muerta en la provincia de Neuquén y uno obtenido por destilación de un crudo convencional “Escalante” proveniente de la cuenca del

Golfo de San Jorge en la provincia de Chubut (VGO_C) [8]. Las propiedades de las tres alimentaciones se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de las alimentaciones.

	VGO_{NC1}	VGO_{NC2}	VGO_C
Gravedad API (°)	32,6	32,2	28,6
Curva de destilación (°C)			
1 % vol.	273	277	269
10 % vol.	341	343	340
50 % vol.	442	448	447
74 % vol.	517	522	514
Metales (ppm)			
Ni	3,40	2,10	1,90
V	0,05	0,02	0,02
Fe	5,18	20,36	3,10
Cu	0,30	0,42	0,37
Ca	9,50	12,80	14,20
Na	0,28	1,20	0,91
Azufre (ppm)	343,0	230,4	948,3

El craqueo se llevó a cabo en un reactor discontinuo de lecho fluidizado con recirculación interna de reactivos, el Simulador de Riser CREC [9], específicamente diseñado para reproducir las condiciones de una unidad FCC comercial. Se usó un catalizador del tipo de maximización de gasolina, equilibrado en refinería. Las temperaturas de reacción fueron 550 y 600ºC, con tiempos de reacción de hasta 45 s y el cat/oil fue de 5. Los productos se analizaron con cromatografía gaseosa utilizando una columna no polar, con detector de ionización de llama (FID, para hidrocarburos) y de fotometría de llama pulsada (PFPD, para compuestos azufrados). La conversión se calculó como la suma de los rendimientos másicos de gas seco (C_1-C_2), gas licuado de petróleo (GLP, C_3-C_4), gasolina (C_5-216ºC), aceite ligero de ciclo (LCO, 216-343ºC) y coque. El contenido de coque formado sobre el catalizador se determinó mediante oxidación y posterior metanación de los óxidos de carbono, para cuantificar el metano formado mediante un detector FID.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las conversiones obtenidas al craquear los tres VGOs a 550 y 600 ºC, en función del tiempo de reacción. La temperatura de reacción de 600 ºC es mayor que las típicas del FCC; no obstante, fue empleada en búsqueda de explorar condiciones más apropiadas para lograr mayores producciones de olefinas petroquímicas, particularmente propileno, pero sin que esto sea en desmedro en la producción de gasolina. Las conversiones crecientes con el tiempo son típicas de reactores discontinuos [5,9]. Además, mayores temperaturas ocasionan conversiones más altas para un dado tiempo de contacto. Al comparar entre alimentaciones, sólo se observan diferencias de reactividades a bajos valores de conversión, mientras que para los niveles de conversión de interés industrial todas mostraron reactividades similares.

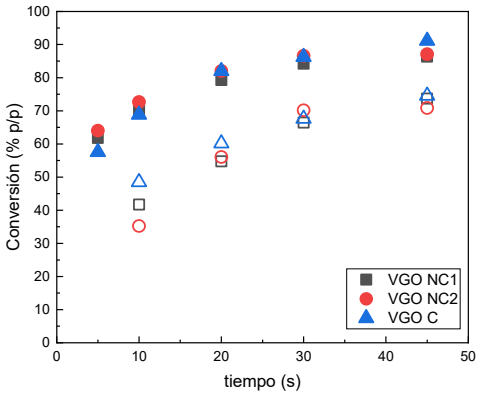


Figura 1. Curvas de conversión para las tres alimentaciones a ambas temperaturas. (símbolos llenos reacciones a 600 °C y símbolos vacíos reacciones a 550 °C).

En la Tabla 2 se comparan las selectividades a diversos cortes e índices de calidad de los mismos para el craqueo de los tres VGOs a 550 y 600 °C, a un valor de conversión aproximado del 70 % p/p. Se puede ver que la selectividad a gas seco a 600ºC duplicó la observada a 550ºC, mientras que la olefinicidad de este corte aumentó ligeramente con la temperatura. Es sabido que el etileno es un producto típico del craqueo térmico, por lo que es de esperar que su producción se favorezca con la temperatura [6]. La selectividad a GLP fue de 20-24 % p/p a 550 °C y de 17-20 % p/p a 600 °C (Tabla 2). Sin embargo, dentro de este corte, la producción de propileno aumentó de 2-4 % p/p, a 550 °C, a

valores de 4-9 % p/p, a 600 °C (resultados no mostrados). Además, la relación C_3/C_4 se incrementó notablemente con la temperatura de reacción, de 0.75 a aproximadamente 1.3, lo que indica una mayor prevalencia de las reacciones de iniciación a través de craqueo protolítico (vía ion carbonio pentacoordinado) por sobre la propagación por craqueo-β convencional (vía ion carbenio tricoordinado) [6]. Éste es un comportamiento esperado, dado que el primero de estos mecanismos se favorece preferencialmente a altas temperaturas [6]. Al comparar entre alimentaciones se observaron valores similares de la relación C_3/C_4 para todas ellas, a ambas temperaturas, lo que sugiere que la importancia relativa de los mecanismos de craqueo depende fuertemente de las condiciones de proceso, pero no del crudo que dio origen a los diferentes VGOs utilizados en este trabajo.

La gasolina fue el corte mayoritario obtenido en el craqueo de las diferentes alimentaciones, a ambas temperaturas de reacción, con selectividades que rondan el 40 % p/p a 550 °C y el 35 % p/p para las reacciones llevadas a cabo a 600 °C (para una conversión del 70 % p/p, Tabla 2). En la Figura 2 se muestran las curvas de producción de la gasolina, como así también las distribuciones de hidrocarburos dentro del corte, el número de octanos y el contenido de azufre, para todo el rango de conversiones evaluado en este trabajo. A un nivel dado de conversión, la producción de gasolina a 600 °C fue menor que la observada a 550 °C, a expensas de una mayor producción de gases. Para las reacciones de craqueo llevadas a cabo a 600 °C, comienza a evidenciarse un inminente sobrecraqueo del corte gasolina cuando la conversión supera el 80 % p/p (Figura 2-A). Al analizar la composición de este corte, para el caso de la alimentación VGO_{NC2} (similares comportamientos de observaron para el resto de las alimentaciones, resultados no mostrados), en la Figura 2-B se observa un predominio de compuestos aromáticos, cuya proporción se incrementa con la conversión. Las olefinas le siguen en orden de abundancia dentro de la gasolina, y su selectividad en función de la conversión sigue una tendencia opuesta a la de los aromáticos. Este comportamiento se vuelve mucho más evidente cuando la reacción se lleva a cabo a 600 °C, dado que al lograrse conversiones notablemente mayores se espera un mayor grado de avance hacia reacciones secundarias, como las de transferencia de hidrógeno [6,10]. Las iso-parafinas representaron el 20-25 % p/p de los hidrocarburos presentes en la gasolina para el craqueo a 550 °C y un 10-15 % p/p a 600 °C, no variando notablemente con el nivel de conversión. Los naftenos y las parafinas normales mostraron en todos los casos selectividades menores al 10 % p/p en la gasolina, la cual no varió apreciablemente con la conversión.

Tabla 2. Selectividades (% p/p) e índices de calidad de los productos de reacción de los diferentes VGOs a ambas temperaturas de reacción (Conversión ~ 70 % p/p)

	550ºC			600ºC		
	VGO_{NC1}	VGO_{NC2}	VGO_C	VGO_{NC1}	VGO_{NC2}	VGO_C
Gas seco	8,50	7,68	7,32	14,94	15,83	14,68
Olefinicidad $_{Gas\ seco}$	0,42	0,43	0,43	0,47	0,48	0,46
GLP	23,90	21,44	19,64	17,19	19,97	16,86
Olefinicidad $_{GLP}$	0,51	0,56	0,53	0,78	0,79	0,79
C_3/C_4	0,75	0,76	0,75	1,29	1,24	1,28
Gasolina	40,61	41,59	40,03	35,12	36,62	35,42
LCO	24,16	25,38	28,88	30,48	24,83	30,44
Coque	2,83	3,91	4,14	2,26	2,74	2,60

El número de octanos (RON) cuantifica la calidad de la gasolina de acuerdo con su capacidad antidetonante y es el resultado de su composición global. En la Figura 2-C se muestra el valor de RON calculado mediante el método Anderson para el corte gasolina obtenido en el craqueo de los tres VGOs a ambas temperaturas. Este índice no mostró diferencias significativas al utilizar las diferentes alimentaciones a cada temperatura y se observa que para ambas temperaturas de reacción el RON se incrementó con el nivel de conversión alcanzado, lo cual es consistente con las variaciones en la composición del corte al aumentar la conversión, como ya se discutió. Además, el incremento del RON con el nivel de conversión fue mayor para el craqueo a 600 °C.

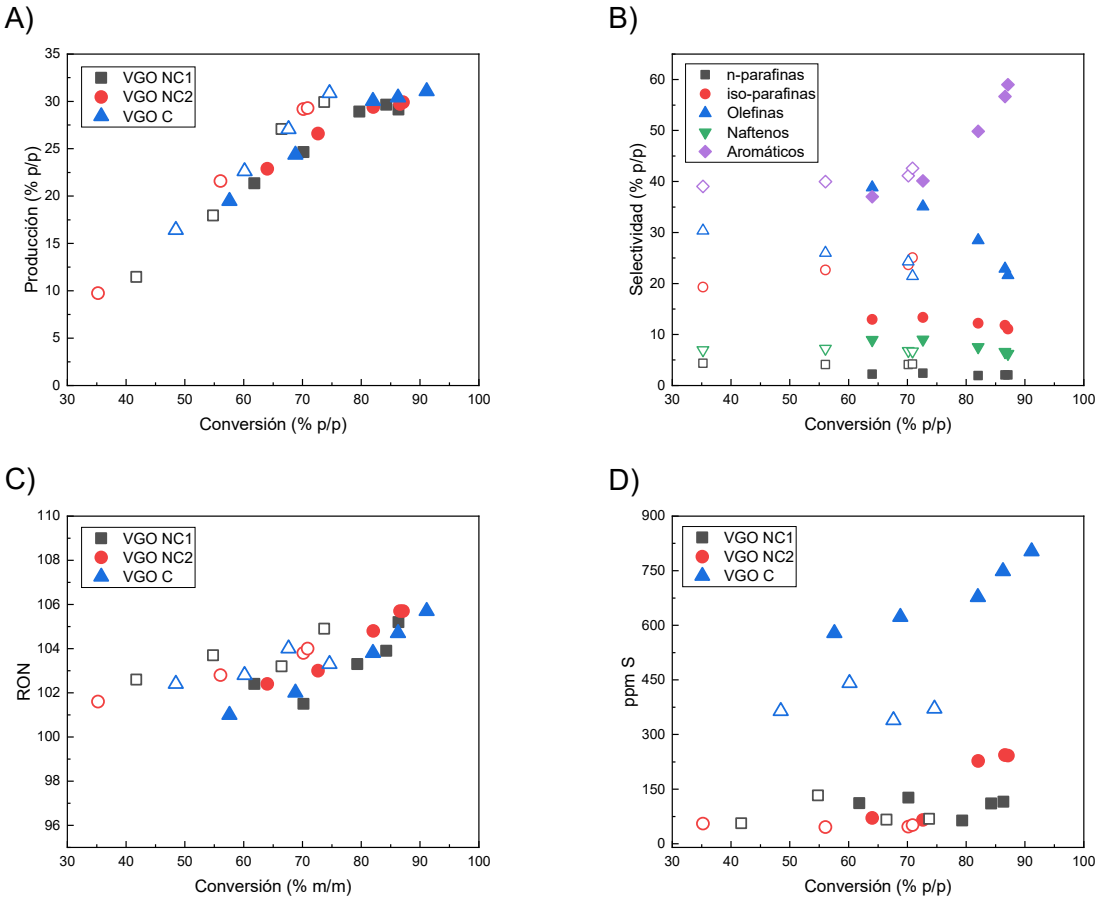


Figura 2. Rendimiento y calidad del corte gasolina (símbolos llenos reacciones a 600 °C y símbolos vacíos reacciones a 550 °C). **A)** Curvas de producción de gasolina, **B)** distribuciones de familias de hidrocarburos en el corte (VGO_{NC2}), **C)** octanaje (RON) y **D)** contenido de azufre en el corte.

Los resultados muestran que, para las condiciones exploradas en este trabajo, las reactividades, selectividades a los diferentes productos y distribuciones de hidrocarburos dentro de los cortes dependen notablemente de las condiciones de operación, aunque no así del origen de los crudos a partir de los cuales se obtuvieron los VGOs. En este sentido, cabe destacar que las tres alimentaciones mostraron curvas de destilación muy similares (ver Tabla 1).

Además de la distribución de hidrocarburos, un factor que afecta en gran medida la calidad del corte gasolina es el contenido de compuestos azufrados, ya que condiciona fuertemente los requerimientos de los procesos de hidrotratamiento aguas abajo o la proporción en la que la nafta de craqueo puede ser agregada en el blend de gasolina, a fin de lograr los niveles especificados. En la Figura 2-D se muestra el contenido de azufre total en el corte gasolina en función de la conversión, para las tres alimentaciones y a las dos temperaturas de reacción. Se observa un contenido de azufre notablemente mayor para la gasolina obtenida en el craqueo del VGO convencional en relación a la de los VGOs no convencionales, triplicando en algunos casos a estos últimos. Cabe mencionar que el contenido de azufre en el VGO_C fue entre tres y cuatro veces superior al de las alimentaciones de origen no convencional (VGO_{NC1} y VGO_{NC2}, Tabla 1). Con todas las alimentaciones se observa un incremento del contenido de azufre en la gasolina conforme aumenta la conversión, lo cual es más evidente para el caso de VGO_C. Además, con los tres VGOs puede verse que, para un dado nivel de conversión, el contenido de azufre en el corte es mayor para los experimentos llevados a cabo a 600 °C en comparación con el craqueo a 550 °C.

Con todas las alimentaciones, la producción de LCO fue de aproximadamente 20 % p/p hasta un valor de conversión aproximado de 65 % p/p, para luego disminuir a conversiones

mayores debido al craqueo de este corte hacia productos más livianos, especialmente gases. Los rendimientos de coque fueron similares, independientemente de la alimentación, y crecieron con el nivel de conversión hasta alcanzar valores de 4 % p/p.

Conclusiones

En este trabajo se evaluó la procesabilidad de VGOs provenientes de shale oils nacionales en el craqueo catalítico FCC, en comparación con la de un VGO de crudo convencional, para dos temperaturas de reacción.

Para el rango de conversiones de interés comercial, al comparar entre alimentaciones, no se observaron diferencias significativas de reactividades, selectividades a los diferentes productos y distribuciones de hidrocarburos dentro de cada corte. No obstante, la gasolina producida al craquear VGOs de origen no convencional presentó contenidos de azufre notablemente menores a los obtenidos en la nafta de craqueo de VGO convencional.

Como era de esperarse, una mayor temperatura de reacción ocasionó mayores conversiones y mayores producciones de gases, y con mayor olefinicidad, para las tres alimentaciones.

El número de octanos (RON) no mostró diferencias significativas al utilizar las diferentes alimentaciones a cada temperatura. Para ambas temperaturas de reacción el RON se incrementó con el nivel de conversión alcanzado, lo cual es consistente con las variaciones en la composición del corte, y el incremento del RON con el nivel de conversión fue mayor para la mayor temperatura de reacción (600 °C).

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET (PIP 2021-3146 y PIBAA 2022-579), Agencia I+D+i (PICT 2020-2074 y PICT 2019-3391), ASaCTeI (PEICID 2023-185) y UNL (CAID 2024-154).

Referencias

[1] K. E. Peters, X. Xia, A. E. Pomerantz, O. C. Mullins en Unconventional Oil and Gas Resources Handbook, Elsevier (2016) 71-126.

[2] C. Zou, Unconventional Petroleum Geology. Elsevier (2017).

[3] US Energy Information Administration, (2013).

[4] US Energy Information Administration, (2015).

[5] J. R. García, J. Fals, L. E. Dietta, and U. Sedran; Fuel 328 (2022) 125327.

[6] R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook. Elsevier (2020).

[7] J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press (2014).

[8] L. E. Dietta, J.R. García, M. Falco, U. Sedran en Libro de Actas del XXIII Congreso Argentino de Catálisis & 11 MERCOCAT. Salta (2023) ID: C-19.

[9] H.I. de Lasa, Riser Simulator, U.S. Patent 5.102.628 (1992).

[10] J.R. García, M. Falco, and U. Sedran; Catal. Today 296 (2017) 247-253.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Revalorización sostenible de salvado de trigo para la obtención de compuesto plataforma

Retamar, L. E.*, Piovano, F., Boix, A. V., Aspromonte, S. G.

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, CONICET), Facultad de Ing. Química, Universidad Nacional del Litoral (FIQ, UNL). Santiago del Estero 2829, CP: 3000, Santa Fe, Argentina. *lretamar@fiq.unl.edu.ar.*

Palabras Claves: Biomasa, circonia, almidón, mesoporoso, deshidratación catalítica.

Resumen

En los últimos años se ha concentrado la búsqueda de sistemas productivos sustentables, específicamente aquellos que admitan la utilización de materias primas renovables y abundantes; es decir, basados en una economía circular con emisiones neutras de CO_2. En este trabajo se propone la obtención de ácido láctico a partir de salvado de trigo, con el objetivo de revalorizar un residuo de la producción agrícola de bajo valor y considerable abundancia en la región. Empleando un fraccionamiento hidrotermal evaluado a diferentes temperaturas y tiempos de extracción se obtuvieron extractos ricos en polisacáridos de azúcares del grupo C5 y C6. Estos extractos fueron evaluados en la reacción de deshidratación catalítica, utilizando un catalizador de ZrO_2 mesoporoso con un diámetro de poro de 2,3 nm, una superficie especifica de 295 m^2/g y un volumen de poro de 0,21 cm^3/g. Usando como materia prima un residuo agrícola se logró obtener un producto de interés como el ácido láctico (AL) con un rendimiento másico del 24,2 %.

Abstract

In recent years the search for sustainable production systems has focused on those that allow the use of renewable and abundant raw materials; i.e., based on a circular economy with neutral CO2 emissions. This work proposes the production of lactic acid (LA) from wheat bran, in order to revaluing a waste product of agricultural production of low value and considerable abundance in the region. Using hydrothermal fractionation evaluated at different temperatures and extraction times extracts rich in C5 and C6 sugar polysaccharides were obtained. These extracts were evaluated in catalytic dehydration reaction, using a mesoporous ZrO_2 catalyst with a pore diameter of 2.3 nm, a specific surface area of 295 m^2/g and a pore volume of 0.21 cm^3/g. Using an agricultural residue as raw material, it was possible to obtain products of interest such as lactic acid (LA) with a mass yield of 24.2 %.

Introducción

En los últimos años, el proceso de transformación de biomasa en diversos productos químicos se ha vuelto cada vez más atractivo. El agotamiento de los recursos fósiles y la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero están obligando a la sociedad a crear una economía renovable basada en el carbono biomásico [1]. Es debido a esto, que en la actualidad, se ha concentrado la búsqueda de sistemas productivos sustentables, específicamente aquellos que admitan la utilización de materias primas renovables y abundantes, es decir, basados en una economía circular con emisiones neutras de CO_2. En este sentido, las biorrefinerías surgen como alternativa a seguir ya que este tipo de instalaciones permiten integrar procesos y equipos para producir combustibles, energía, calor y/o productos químicos de valor agregado a partir de recursos renovables [2]. La biomasa es una materia prima sostenible, renovable y abundante que se considera una alternativa real a los recursos fósiles. Particularmente, la biomasa de segunda generación o de origen lignocelulósico, como los residuos leñosos y agrícolas, reciben especial atención por ser uno de los recursos más abundantes del planeta. Este tipo de recursos se encuentran compuestos mayoritariamente por tres fracciones principales: celulosa, hemicelulosa y lignina. La puesta en valor de estas fracciones para obtener compuestos de interés comercial conlleva diversas etapas complejas y que representan un continuo desafío: (i) caracterización, (ii) fraccionamiento y extracción y (iii) evaluación catalítica en reacción de hidrólisis y deshidratación [3]. Las etapas de caracterización y fraccionamiento representan el “cuello de botella” en la valorización de estas materias primas.

En este trabajo se propone la obtención de ácido láctico (AL), debido a sus múltiples e innovadoras aplicaciones en la industria cosmética, farmacéutica y alimentaria, a partir de salvado de trigo, en búsqueda de revalorizar un residuo de la producción agrícola de bajo valor y considerable abundancia en la región. Para ello, se propone un procedimiento hidrotermal de fraccionamiento y extracción de polisacáridos para la obtención de un extracto rico en azúcares para las reacciones catalíticas de interés. La evaluación catalítica se llevó a cabo en base a un catalizador previamente sintetizado y testeado por el grupo y en donde los extractos (EST) obtenidos a partir del salvado de trigo (ST) fueron evaluados.

Experimental

Materia Prima

Se utilizó salvado de trigo comercial (ST) marca Cañuelas (Molino Cañuelas, Argentina), el cual se mantuvo bajo refrigeración para evitar su degradación y poder someterlo posteriormente a una exhaustiva caracterización fisicoquímica y morfológica.

Caracterización del salvado de trigo (ST)

El salvado de trigo original (ST) fue exhaustivamente caracterizado desde un punto de vista morfológico y fisicoquímico, determinando los contenidos de almidón, proteínas, celulosa, hemicelulosa, lignina, orgánicos, inorgánicos y humedad.

La morfología se registró mediante un microscopio estereoscópico o lupa binocular, Leica (EZ4). La determinación de la humedad se utilizó el método desarrollado por la Asociación de Colaboración Analítica Oficial Internacional (AOAC International) (AOAC, 2002). Las cenizas se determinaron considerando el porcentaje de residuo remanente después de la oxidación seca en atmósfera de aire en una mufla a 575 ºC. Todos los resultados se informan en relación con el peso seco de la muestra en un horno a 105 ºC.

El contenido de almidón total fue determinado por el método polarimétrico de Ewers modificado (IRAM, 1980). El contenido de azúcares monoméricos fue determinado por hidrólisis con ácido sulfúrico acorde al método NREL/TP-510-42618. Las diferentes fracciones obtenidas en el proceso de extracción fueron analizadas por un equipo TGA, marca Mettler Toledo STAR con módulo DSC821e. El contenido de proteínas fue determinado por medio del método AOAC 1998 N° 976.05.

Por último, las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina fueron determinadas a través de la Fibra Detergente Neutro (FDNa), Fibra Detergente Ácido (FDAs) y Lignina Detergente Ácido (LDA); teniendo en cuenta el método ANKOM basado en la norma ISO 16472:2006, también el método ANKOM basado en la norma ISO 13906:2008 y protocolo PROMEFA V2 para equipo ANKOM, respectivamente.

Extracción de polisacáridos

Se propone un proceso hidrotermal de fraccionamiento y extracción sobre el salvado de trigo (ST) para separar un extracto acuoso rico en polisacáridos. Dicho proceso consta de una extracción hidrotermal asistida por microondas con una suspensión de ST (0,033 g/ml) que se mantuvo bajo agitación constante, variando tanto la temperatura (80, 90 y 100 °C) como el tiempo de extracción (5, 10 y 30 min.). Una vez terminada la extracción la fase acuosa (llamada "Extracto de salvado de trigo", EST) fue separada por filtración del sólido remanente (llamado "Salvado de trigo residual", STR). Tanto el EST como el STR fueron almacenados en heladera (4°C) para posteriores análisis.

Además, el efecto de la temperatura y el tiempo se comprobó mediante el uso de un factor de severidad. Este factor se ha utilizado ampliamente como medida de la severidad de los procesos térmicos de los materiales lignocelulósicos [4].

Dicho factor se determinó utilizando la siguiente ecuación:

$$R_0 = t \times \exp\left(\frac{T - 100}{14.75}\right)$$

Donde t y T son el tiempo y la temperatura de extracción, respectivamente. A su vez, 100°C es la temperatura de referencia y 14,75 es una constante arbitraria relacionada con la energía de activación.

Síntesis y caracterización de ZrO_2 mesoporosa

La síntesis se llevó a cabo mediante el método de sol-gel, empleando n-propóxido de circonio como fuente de Zr, pluronic P123 como surfactante e isopropanol (C_3H_8O) como medio de síntesis. El template fue eliminado por extracción con etanol. El catalizador obtenido presenta la siguiente relación molar: 4 OE : Zr : 0.1 H^+ : 5 H_2O: 40 C_3H_8O, siendo OE los moles de óxido de etileno por mol de Pluronic. Las propiedades texturales se determinaron mediante las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a -198 ºC. La superficie específica fue determinada por el método BET, el diámetro medio de poro fue obtenido por adsorción BJH y el volumen de poro se determinó por el método de un solo punto.

Evaluación catalítica

Se realizó un estudio preliminar sobre los extractos líquidos obtenidos en el fraccionamiento en la reacción de deshidratación catalítica. La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo agitado de acero inoxidable, construido en el taller mecánico del laboratorio y con una capacidad de 200 ml (Figura 1).

Figura 1. Imagen del sistema de reacción

En un experimento típico, se carga el reactor con 100 ml de la fracción a evaluar y el catalizador de ZrO_2 mesoporoso. El sistema se cierra y purga 3 veces con N_2 de alta pureza. La reacción se realiza a 180 ºC, 30 bar de N_2, 120 min y 1500 rpm. Se toman muestras cada 30 minutos desde que se comienza con la reacción.

Luego, todas las muestras recolectadas se analizaron por cromatografía HPLC con detector RID y UV-Vis, con una columna Carbomix H-NP10 (Sepax). Como fase móvil se usó una solución 5 mM de ácido sulfúrico, con un caudal de 0,6 ml/min. A bajos tiempos de retención (8-16 min) fueron calibrados e identificados azúcares como glucosa, fructosa,

xilosa, arabinosa y subproductos de reacción como aldehídos (gliceraldehído y piruvaldehído) y cetonas (acetilacetona y dihidroxiacetona). Además, para altos tiempos de retención (16-45 min) se detectaron los productos de interés 5-hidroximetil furfural (5-HMF) y furfural. También, pueden calibrarse e identificarse otros productos de la reacción como son los ácidos orgánicos, entre ellos el ácido glicólico, láctico, fórmico, acético y levulínico, siendo el ácido láctico (AL) un producto de interés comercial.

Los rendimientos másicos (Y_m) se determinaron de la siguiente manera:

$\%Y_m = (\frac{m_i}{m^\circ}) \times 100$

Siendo, m_i la masa final del producto i (g) y m° la masa inicial de reactivos (g).

Resultados y discusión

Morfología del ST

El salvado de trigo (Figura 2) presenta láminas delgadas de color marrón claro ligeramente arrugadas y agrietadas en la superficie externa, y con partículas finas de almidón harinoso de color blanco opaco que cubren parcialmente la superficie interna.

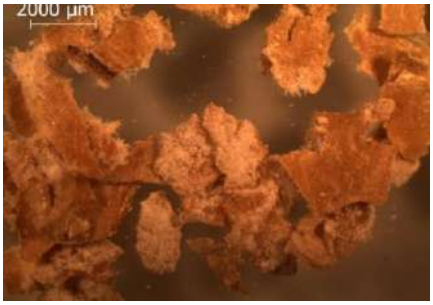


Figura 2. Imagen del ST

Composición química del ST

La Tabla 1 presenta las proporciones de los compuestos constitutivos del ST. Se observa que el contenido de humedad no supera el 10 %. El contenido de cenizas representa una fracción que no es de interés en el proceso de extracción propuesto, ya que no es hidrolizable. Además, al analizar los contenidos de hemicelulosa y celulosa, se observa que el salvado de trigo es rico en hemicelulosa, es decir en polisacáridos del grupo C5. También se presenta un alto contenido de almidón, fuente de azúcares del grupo C6. La fracción de lignina es menor al 4%. El contenido de proteínas observado no es alto desde el punto de vista alimentario. Sin embargo, puede ocasionar problemas de interferencia en los procesos catalíticos a llevar a cabo.

Tabla 1: Composición (% en peso) del ST.

Muestra	% Proteínas	% Almidón	% Cenizas	% Humedad	% H	% C	% L
ST	19	22	6	6	29	11	3

H: hemicelulosa, C: celulosa y L: lignina

Debido a su accesibilidad, tanto la hemicelulosa como el almidón son de gran interés para nuestro trabajo de extracción y posterior conversión a compuestos de alto valor agregado.

En este contexto, se determinaron las concentraciones máximas de azúcares monoméricos que pueden obtenerse hidrolizando el salvado de trigo por medio de un procedimiento de hidrólisis ácida (ver sección **Experimental** – Caracterización del Salvado de trigo). La tabla 2 muestra las concentraciones de glucosa, xilosa, arabinosa y furanos totales (HMF y Furfural) detectados por HPLC.

Tabla 2: Concentración máxima de los azúcares monoméricos extraídos del ST.

Muestra	Glucosa	Xilosa	Arabinosa	Furanos totales
ST	1684	1908	963	74

ppm obtenidas a partir de un gramo de ST

Como se puede observar, las pentosas (azúcares del grupo C5) son mayoritarias (xilosa + arabinosa). Las hexosas (glucosa) se encuentran en una menor proporción y, considerando un contenido de almidón del 22%, se asume que este mismo es la fuente de glucosa. Por otra parte, teniendo en cuenta que la concentración de furanos totales

representa solo el 1,6% del total de azúcares extraídos, se puede asumir que la degradación es prácticamente despreciable.

Extracción de polisacáridos

En este trabajo, se realizó un fraccionamiento hidrotermal asistido por microondas sobre el ST. A su vez, la influencia de dos parámetros claves como la temperatura y el tiempo de extracción fueron evaluados para determinar su efecto sobre la concentración de los compuestos extraídos.

En primer lugar, se analizó el efecto de la temperatura sobre el proceso de extracción a un tiempo constante de 5 minutos. Tres diferentes niveles fueron evaluados (80, 90 y 100°C). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3. La concentración de los azúcares C5 y C6 presentes en los extractos se muestran en función del Log (R), donde R es el factor de severidad (ver sección **Experimental** – Extracción de polisacáridos). Se presentan tres valores de Log (R): 0,1; 0,4 y 0,7. Estos corresponden a temperaturas de extracción de 80, 90 y 100°C, respectivamente.

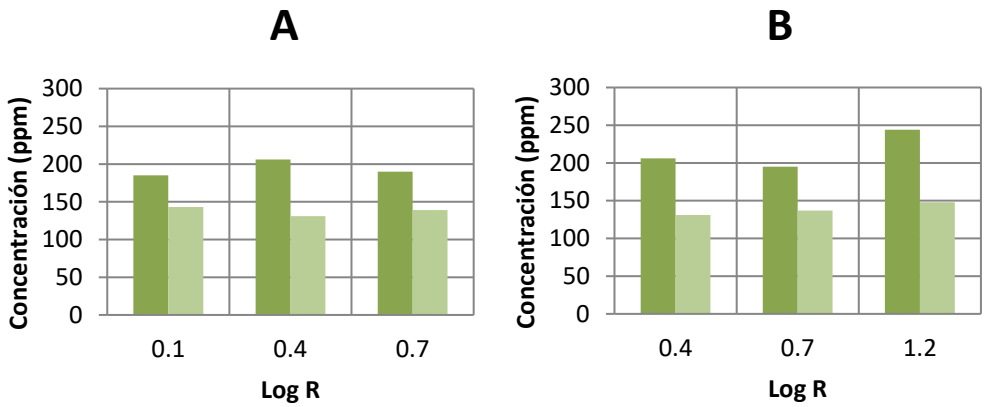


Figura 3. Concentración de azúcares extraídos a partir del ST a 90, 80 y 100°C a un tiempo de extracción de 5 minutos (**A**). Concentración de azúcares extraídos a partir del ST a 90°C en tiempos de extracción de 5, 10 y 30 minutos (**B**). Azúcares C5 (verde claro) y Azúcares C6 (verde oscuro)

En todos los casos, el contenido de azúcares C6 extraídos (185-200 ppm) es mayor en comparación a las del grupo C5 (130-145 ppm). Esto refleja la dificultad de romper los enlaces α y β glicosídicos en busca de obtener los azúcares monoméricos, especialmente en el caso de los azúcares C5. Además, no se observaron productos de degradación, como el 5-HMF o el furfural, en ninguno de los casos.

Teniendo en cuenta todo lo ya mencionado y que 90°C es una temperatura que puede mantenerse eficazmente en los procesos industriales y sin necesidad de altas presiones, facilitando su aplicación. Por lo tanto, se selecciona una temperatura de 90°C para estudiar la influencia del tiempo de extracción.

Para la evaluación del efecto del tiempo de extracción se probaron tres valores diferentes (5, 10 y 30 min). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4. Nuevamente, Las concentraciones de azúcares C5 y C6 presentes en los extractos se presentan en función del Log (R). Se tienen 3 valores de Log (R): 0,4; 0,7 y 1,2.

Como puede observarse, nuevamente el contenido de azúcares C6 extraído (200-245 ppm) es mayor en comparación al del grupo C5 (130-150 ppm). Si bien los valores obtenidos para un tiempo de extracción de 30 minutos son ligeramente mayores, un tiempo de extracción prolongado puede suponer también posibles procesos de degradación. Es por esto que se seleccionó un tiempo de extracción de 5 minutos para proseguir con la evaluación catalítica.

Caracterización del catalizador de ZrO_2 mesoporosa

En la Figura 5 se presenta la isoterma de adsorción y desorción de N_2 a -198 ºC para el catalizador ZrO_2 sintetizado. La misma presenta una forma tipo IV típica de un material mesoporoso, con un ciclo de histéresis característico de poros irregulares. Los datos cuantitativos obtenidos a partir de la isoterma, reportaron valores de diámetro de poro (D_p) de 2,3 nm, con una superficie específica (S_{BET}) igual a 295 m^2/g y un volumen de poro (V_p) de 0,21 cm^3/g.

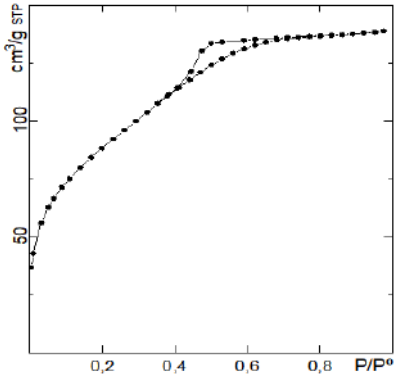


Figura 4. Isoterma de adsorción y desorción de N_2 del catalizador

Evaluación catalítica

La Figura 5 presenta los rendimientos másicos alcanzados a partir de un extracto líquido de ST obtenido a 90°C y 5 minutos de extracción hidrotermal. Fue empleada una carga de 200 mg del catalizador de ZrO_2 mesoporosa, empleando las diferentes fracciones como materia prima. Se obtuvieron rendimientos del 24,2 % para AL y 7,7 % para furanos totales (HMF + furfural). A su vez se muestran los resultados obtenidos con un compuesto modelo, como el almidón comercial, con el cual que se obtuvieron rendimientos menores (17 % para el AL) para la misma carga de catalizador. Cabe destacar que, al someter al extracto al mismo proceso, pero sin catalizador se obtienen rendimientos inferiores al 5 %.

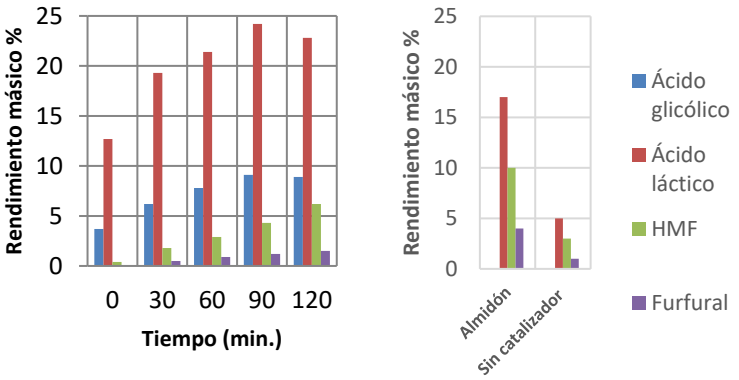


Figura 5. Resultados catalíticos

Conclusiones

En este trabajo fue posible obtener extractos líquidos de polisacáridos ricos en azúcares del grupo C6 partiendo de una fuente biomásica real, lo que representa la valorización de un residuo agrícola. Los rendimientos alcanzados para los productos de interés fueron del 24,2 y 7,7% para el ácido láctico y furanos totales, respectivamente; comparables a los observados con compuestos modelos. Todos estos resultados son alentadores y motivan a continuar profundizando con las pruebas y optimizar el proceso desarrollado, en busca de mejorar tanto los rendimientos obtenidos como la pureza de las fracciones extraídas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de ANPCyT, CONICET, UNL y a la Provincia de Santa Fe.

Referencias

[1] P., Gallezot, Chemical Society Reviews 41 (2012) 1538–1558.
[2] P., Bajpai, Recycling and Deinking of Recovered Paper (2014) 283–295.
[3] B., Yang, C.E., Wyman, Biofuels, Bioprod. Biorefin. 2 (2008) 26-40.
[4] M. V. Pazo-Cepeda et al., Food Bioscience 44 (2021) 101374

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Reformado combinado de metano sobre catalizadores de Ni soportados sobre CeO_2 y CeO_2 modificada con Zr y La

Alfonsina Guerra, Yelisbeth Escalante, Giselle Keim, Fernando Mariño, María Laura Dieuzeide

Laboratorio de Procesos Catalíticos. Depto. Ing. Química. Facultad de Ingeniería. UBA. Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (UBA-CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. E-mail: ldieuzeide@fi.uba.ar

Palabras Claves: reformado, metano, CeO_2, hidrógeno, CO_2

Resumen

Este trabajo tiene como objetivo el desarrollo de un sistema catalítico más eficiente, respecto de los catalizadores comerciales actualmente disponibles para la producción de hidrógeno a partir del reformado combinado de metano. Los catalizadores que se emplean están constituidos por Ni soportado en óxidos reducibles, óxido de cerio puro o promovido con Zr y/o La. Asimismo, se estudia el efecto de las condiciones operativas: temperatura de reacción y composición de alimentación sobre la conversión de metano y el rendimiento a H_2, para los distintos sistemas catalíticos considerados. Se ha encontrado que los catalizadores promovidos con Zr y La presentaron mayor conversión de metano respecto al soportado sobre CeO_2 sin dopar, siendo el más activo el catalizador promovido con Zr. En cuanto al efecto de la composición, se ha encontrado que aumentar la composición del oxidante, independientemente de que sea H_2O o CO_2 promueve una mayor conversión de CH_4; no obstante, al aumentar la composición de CO_2 se favorece la reacción inversa de WGS, dando lugar a menores rendimientos a H_2. Finalmente, todos los catalizadores resultaron ser estables a lo largo de 6 h, en condiciones de operación que promueven la formación de depósitos carbonosos: 600 ºC y H_2O:CO_2:CH_4=1:1:1.

Abstract

The aim of this work is to develop a more efficient catalytic system, compared to commercial catalysts currently available, for hydrogen production by combined methane reforming. The catalysts are based on Ni supported on reducible oxides, mainly pure cerium oxide or promoted with Zr and/or La. Additionally, the effect of operative conditions: reaction temperature and feed composition, on methane conversion and H_2 yield is also considered, for the different catalytic systems under study. Based on the results, it has been found that the catalysts promoted with Zr and La showed higher activity in terms of methane conversion compared to unpromoted CeO_2, being the Zr-promoted catalyst the most active. Considering the effect of feed composition, it has been found that increasing the composition of the oxidant, regardless of whether it is H_2O or CO_2, promotes a greater conversion of CH_4; however, increasing the composition of CO_2 favors the reverse reaction of WGS, resulting in lower H_2 yields. Finally, all catalysts were stable for 6 hours, under operating conditions that promote the formation of carbonaceous deposits: 600 ºC and H_2O:CO_2:CH_4=1:1:1.

Introducción

En el marco de la transición energética, el H_2 ha cobrado relevancia, ya que es no contaminante y tiene alto poder calorífico por unidad de masa, de 142.26 MJ/kg [1], considerablemente más elevado que el del carbón o el del petróleo, sumado a que su uso prácticamente no genera emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y contaminantes [2]. Actualmente su demanda se encuentra en continuo crecimiento y concentrada en refinerías y aplicaciones industriales. Menos del 1% de dicha demanda es consecuencia de nuevas aplicaciones que tienen un rol relevante en la transición energética como: industria pesada, transporte de larga distancia o almacenamiento de energía [3]. La producción de H_2 para cubrir la demanda global se basa principalmente en fuentes fósiles y, en particular, dos terceras partes del H_2 total se producen a partir de gas natural [3]. En este contexto resulta importante remarcar que la producción de gas natural en Argentina ha sido de 5 billones de pies cúbicos por día en promedio a lo largo de los primeros 9 meses de 2024 [4]. En consecuencia, resulta de gran interés para nuestro país desarrollar tecnologías que permitan convertir el gas natural en H_2 de manera sostenible, minimizando las emisiones de GEI.

Por lo general, el reformado con vapor se lleva a cabo con catalizadores en base a Níquel, como fase activa. Si bien estos catalizadores resultan económicos, tienen como desventajas que son susceptibles a desactivarse por formación de carbón, la necesidad de un pre-tratamiento de activación y que el Níquel en estado metálico es pirofórico [5]. Resultados promisorios han sido reportados empleando catalizadores de Ni con soportes de óxidos de cerio u otros óxidos conteniendo cerio, ya que estos mejoran la estabilidad de los catalizadores con relación a la formación de carbón, debido a su reducibilidad y capacidad de almacenamiento de oxígeno [6].

Por su parte, el reformado seco ($CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$), si bien se encuentra todavía en fase de investigación y desarrollo, ha cobrado relevancia ya que tiene como principal ventaja el empleo de CO_2 como oxidante, lo que permitiría reducir los impactos ambientales asociados a este gas de efecto invernadero [7]. Sumado a esto, el gas que emana de los rellenos sanitarios contiene ambos reactivos para el reformado seco: 40-50% de CH_4 y 55-60% de CO_2 [8]. Por lo tanto, el reformado seco de metano ofrece grandes beneficios ambientales tales como la utilización del biogás y la eliminación de dos gases responsables del efecto invernadero. Como producto de la reacción se obtiene un gas de síntesis con relación H_2:CO cercana a 1, la cual resulta muy apropiada para la síntesis de productos químicos oxigenados e hidrocarburos a partir del proceso de Fischer-Tropsch [9].

El reformado combinado de metano, ha surgido como una alternativa promisoria en el cual se utiliza H_2O y CO_2 como agentes oxidantes y permite obtener un gas de síntesis con proporciones H_2/CO flexibles, las cuales pueden ser efectivamente ajustadas modificando la composición de reactivos en la corriente de alimentación (CH_4/H_2O/CO_2) y en particular con relaciones de alimentación: H_2O:CO_2:CH_4:$_2$=2:1:3, el proceso se denomina bi-reformado [10]. Otra de las ventajas que presenta el reformado combinado o bi-reformado es la posibilidad de emplear diferentes fuentes de metano, como: gas natural, biogas, “shale-gas” o metano proveniente de capas de carbón, que puede contener distintas cantidades de CO_2 [11].

Por lo tanto, en este contexto, es objetivo de este trabajo la evaluación catalítica de sólidos de Ni soportados sobre CeO_2 y CeO_2 modificada con Zr y La, para el reformado combinado de metano considerando el efecto de la composición de alimentación y la temperatura de reacción. Asimismo, se correlaciona el desempeño catalítico de los distintos sólidos con sus características texturales y estructurales. Finalmente se realizan ensayos de estabilidad catalítica y se analiza la formación de carbón durante el tiempo de operación.

Experimental

Síntesis de catalizadores

Los soportes en base a CeO_2 fueron sintetizados por el método de coprecipitación por hidrólisis de la urea. A tal fin se preparan soluciones acuosas de nitratos de cerio, circonio y

lantano (Merck, ≥ 99.0%). Luego con estás soluciones acuosas, se prepara una solución madre con una concentración de urea de 1 M y concentración total iónica de 0.05 M. En el caso de los soportes modificados con circonio y lantano, los promotores se incorporan en proporción atómica del 15%. Las soluciones madres se mantuvieron por 24 h en frascos de PP a 90 ºC, en un baño termostatizado para dar lugar a la precipitación del soporte. Transcurridas las 24 h, la reacción de hidrólisis de la urea se detiene sumergiendo los frascos de PP en un baño de agua con hielo, el sólido precipitado es lavado y centrifugado varias veces, para ser luego secado a 70 ºC por 24 h y calcinado a 450 ºC en mufla por 5 h, con una rampa de 10 ºC/min.

Luego, la incorporación de Níquel se realizó mediante el método de impregnación a humedad incipiente, a partir de una solución acuosa de nitrato de níquel (Merck, ≥ 99.0%). La concentración de dicha solución se determinó a fin de lograr una carga de Ni en los catalizadores de 5 %p/p. Luego de la impregnación los soportes fueron secados a 70 ºC por 12 h y luego calcinados a 600 ºC por 5 h, con una rampa de 10 ºC/min.

Ensayos de caracterización

Los soportes como los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de sorptometría de N_2, difracción de rayos X (DRX), y reducción a temperatura programada (TPR). Las muestras de catalizador empleadas en los ensayos de estabilidad fueron sometidas a un ensayo de oxidación a temperatura programada (TPO). Los ensayos de sorptometría se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Los patrones de difracción tanto de soportes como catalizadores se obtuvieron en un equipo Empyrean Panalytical operando a 40 kV y 45 mA con una radiación de Cu Kα (λ=0.1542 nm). Los patrones se registraron en un intervalo 2θ entre 20 y 80 º, con una velocidad de barrido de 1º/min. El análisis de datos se realizó con el programa X'Pert HighScore, desarrollado por Malvern Panalytical. La reducción a temperatura programada de soportes y catalizadores se realizó en un equipo Micromeritics Autochem II, con 50mg de muestra en una corriente de 50 mL/min de H_2 al 5% en Ar, con una rampa de temperatura de 10 ºC/min. Finalmente, se realizaron ensayos de TPO con las muestras usadas en el equipo Micromeritics Autochem II, con muestras de 20 mg y una corriente con 25 % de aire en Ar, con una rampa de temperatura de 10 ºC/min desde 50 ºC hasta 800 ºC. La señal de CO_2 se sigue con un espectrómetro de masas cuadrupolar Pfeiffer Omnistar (GDS-03010)/Thermostar (GDS301T).

Ensayos de Actividad Catalítica

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de ½" de diámetro, con una termocupla tipo K, que se encuentra dentro de un horno con calefacción eléctrica. La alimentación de la corriente de gases se realiza mediante controladores de flujo másico Aalborg AFC, mientras que la corriente de agua se alimenta con una bomba de jeringa Apema PC11C y se emplea una corriente de N_2 para arrastrar el vapor generado en el evaporador. Las líneas son calefaccionadas con cintas calefactoras. La composición en la corriente gaseosa tanto en la entrada como en la salida del reactor se analiza con un cromatógrafo Shimadzu GC-14B que consta de una columna Alltech CTR1, una columna Porapak, de detectores FID y TCD y de un metanador Shimadzu MTN-1. .

Las medidas de actividad catalítica para el reformado combinado de metano, se llevaron a cabo para un tiempo de residencia de 0.6 mg.min/NmL, en un rango de temperaturas entre 475 y 600ºC, y para alimentaciones H_2O:CO_2:CH_4=1:1:1, 2:1:1 y 1:2:1.

Se llevó a cabo también un ensayo de estabilidad para una alimentación H_2O:CO_2:CH_4=1:1:1, a 600 ºC para un tiempo de contacto de 1.2 mg.min/NmL y por un periodo de 6 h.

Previamente a los ensayos de actividad catalítica, los catalizadores fueron reducidos *in-situ* en un corriente de 80 mL/min de 25 % de H_2 en N_2 a 600 ºC durante 1 h, con una rampa de 10 ºC/min.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

Los resultados del área BET, tanto de soportes como de catalizadores, se presentan en la Tabla 1. En el caso de los soportes, al incorporar los promotores se reduce el área BET, en línea con los resultados reportados en bibliografía [12]. En lo que respecta al área BET de los catalizadores, la misma se reduce significativamente luego de la incorporación de Ni y su calcinación a 600 ºC; nuevamente, la mayor área se logra para el catalizador con el soporte de CeO_2.

Tabla 1. Resultados de área superficial BET de soportes y catalizadores

	Área BET (m^2/g)
CeO_2	97.5
$Ce_{0,85}La_{0,15}O_2$	86.1
$Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$	79.6
Ni/CeO_2	60.1
$Ni/Ce_{0,85}La_{0,15}O_2$	47.4
$Ni/Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$	53.1

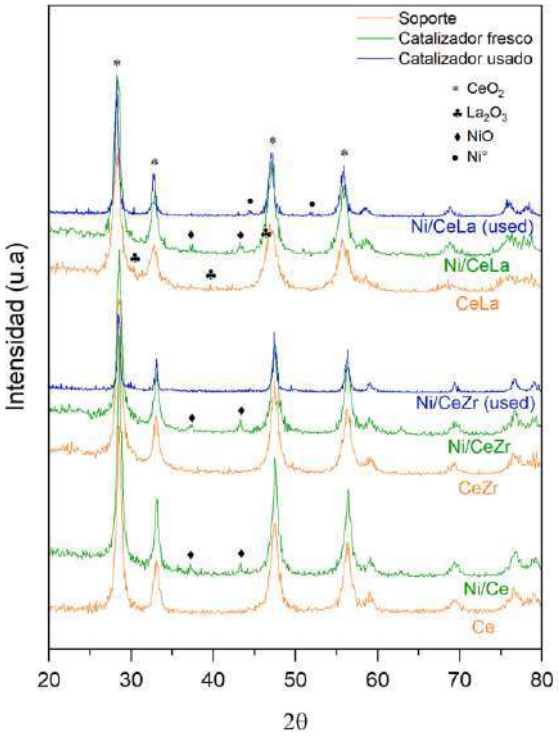


Figura 1. Patrones de difracción de soportes, catalizadores frescos y usados.

Los patrones de difracción de los soportes y catalizadores frescos se presentan en la Figura 1. Para todos los soportes se distinguen las reflexiones correspondientes a la fase CeO_2 (JCPDS 34-0394); en el caso del soporte promovido con Zr se distingue un leve desplazamiento hacia mayores valores de 2θ, mientras que para los soportes promovidos con La se produce un pequeño corrimiento a menores 2θ [13]. Además, para el soporte promovido con La se distinguen reflexiones incipientes asociadas a la fase La_2O_3 (JCPDS 04-0856), mientras que para el soporte promovido con Zr no puede descartarse la formación de una solución sólida CeZr [14].

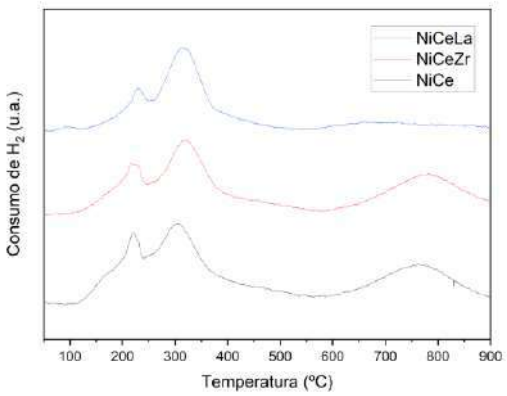


Figura 2. Perfiles de TPR de los catalizadores NiCe, NiCeZr y Ni CeLa

En lo que respecta a los catalizadores, en todos los casos se distinguen las reflexiones asociadas a la fase NiO (JCPDS 47-1049). Además, se observó un aumento en la cristalinidad de los soportes como consecuencia de la calcinación a mayor temperatura, como puede inferirse a partir de que las reflexiones de CeO_2 son más esbeltas en los patrones de difracción de los catalizadores.

Los perfiles de reducción de los catalizadores se presentan en la Figura 2. Se distingue para los 3 sólidos una región de baja temperatura, en la que se produce la reducción simultánea del óxido de Ni y el oxígeno lábil asociado al soporte, una región intermedia en la que la señal no vuelve a la línea de base, reportando consumo de H_2 continuo hasta alcanzar la región de alta temperatura en que se reduce el oxígeno “bulk”, correspondiente al soporte. En los catalizadores, la reducción comienza a temperaturas menores que las observadas para los soportes (no se presentan los TPR correspondientes a los soportes), indicando la mejora en la reducibilidad como consecuencia de la incorporación del Níquel [12].

Resultados de actividad catalítica

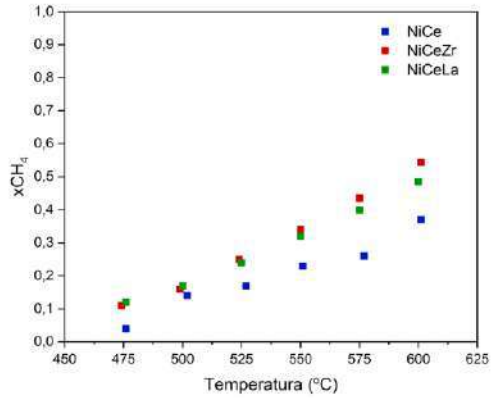


Figura 3. Conversión de CH_4 en función de la temperatura para los distintos catalizadores, para una alimentación $H_2O:CO_2:CH_4$=2:1:1.

A modo de demostrar la contribución de los catalizadores a la conversión de CH_4, se operó en fase homogénea durante 2 h a 600°C con una relación $H_2O:CH_4$=3:1, obteniendo como resultado una conversión de alrededor del 6%.

Los ensayos de actividad catalítica demostraron que los catalizadores promovidos con Zr y La, han sido más activos para la conversión de CH_4 que el catalizador en base a CeO_2 (Figura 3) y lo mismo ocurrió con el rendimiento a H_2 (no mostrado). Si bien sólo se presentan los resultados para una composición $H_2O:CO_2:CH_4$=2:1:1, el orden de actividad fue el mismo para todas las relaciones molares alimentadas.

Asimismo, se ha encontrado que tanto la conversión de CH_4, como los rendimientos a H_2 y CO aumentan con el aumento de la temperatura de reacción, de acuerdo con el carácter endotérmico de las reacciones que tienen lugar: reformado de CH_4 con vapor de agua, reformado seco y la reacción de WGS inversa. Sumado a esto, para todo el rango de condiciones operativas consideradas, el catalizador promovido con Zr resultó ser el más activo.

El efecto de la composición de alimentación sobre la conversión de CH_4 y el rendimiento a H_2, para el catalizador de NiCeZr, se presenta en las Figuras 4 y 5, respectivamente.

Se observa que aumentar la composición de oxidante favorece la conversión de CH_4 (Figura 4). No obstante, se produce un mayor aumento de la conversión cuando crece la composición de vapor de agua como oxidante.

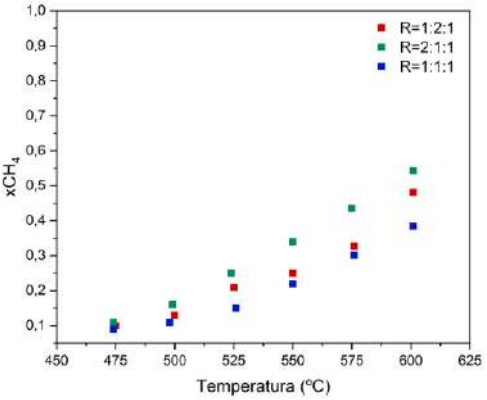


Figura 4. Conversión de metano en función de la temperatura, para las distintas composiciones de alimentación $H_2O:CO_2:CH_4$, para el catalizador de NiCeZr.

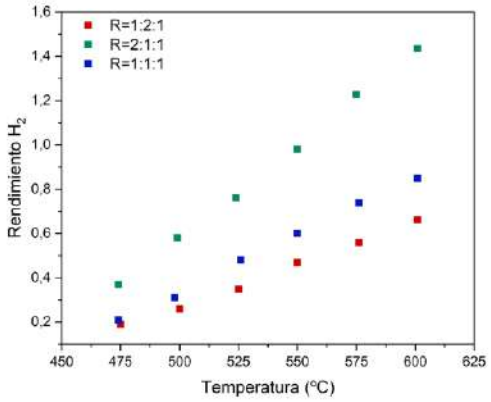


Figura 5. Rendimiento a H_2 en función de la temperatura, para las distintas composiciones de alimentación $H_2O:CO_2:CH_4$, para el catalizador de NiCeZr.

Por su parte, el rendimiento a H_2 (Figura 5) aumenta con el incremento de la composición de agua en la corriente de alimentación. Por el contrario, mayor composición de CO_2 resulta en un descenso del rendimiento a H_2. Esto ocurre ya que al aumentar la composición de CO_2 se favorece en mayor medida la reacción inversa de WGS. Por último, vale remarcar que, para todas las composiciones de alimentación consideradas, fue posible obtener relaciones H_2:CO mayores a 1 a 600ºC, demostrando que es posible ajustar esta relación en el reformado combinado de metano, modificando la composición de la corriente de alimentación.

Finalmente, en la Tabla 2 se presentan los resultados de los ensayos de estabilidad realizados con los distintos catalizadores, en las condiciones de operación más severas entre

las ensayadas: temperatura de operación de 600ºC y corriente de alimentación con H_2O:CO_2:CH_4=1:1:1. Los resultados muestran que los 3 sistemas catalíticos han resultado ser estables durante las 6 h de operación. Estos resultados son consistentes con el DRX de las muestras usadas (Figura 1), donde no se distinguen reflexiones asociadas a fases de carbón, y con la baja formación de CO_2 durante el ensayo de TPO (última columna de la Tabla 2). A pesar de que el sólido promovido con La presentó la mayor formación de coque, no se evidenció un impacto en la estabilidad del catalizador.

Tabla 2. Resultados de estabilidad para los distintos catalizadores, a 600ºC para una alimentación con H_2O:CO_2:CH_4=1:1:1, durante 6 h de operación. Los superíndices "0" y "f" hacen referencia a los valores iniciales y luego de 6 h, respectivamente.

Catalizadores	$x_{CH_4}^0$	$x_{CH_4}^f$	$R_{H_2}^0$	$R_{H_2}^f$	mol_{CO_2}/g_{cat}
NiCe	53%	50%	1.40	1.36	0,07
NiCeZr	54%	50%	1,42	1,30	0,03
NiCeLa	55%	53%	1,50	1,40	0,59

Conclusiones

Se llevó a cabo la reacción de reformado combinado de metano, empleando catalizadores de Ni soportados sobre CeO_2 y CeO_2 modificada con Zr y La. En lo que respecta a la composición de los sólidos, los catalizadores modificados con Zr y La, han resultados ser más activos para la reacción, permitiendo obtener mayores conversiones de metano y mayor rendimiento a H_2. En particular, los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador modificado con Zr. En lo que respecta a la composición de la corriente de alimentación, se encontró que aumentar la cantidad de oxidante promueve mayores conversiones de CH_4; no obstante, aumentar la composición de CO_2 promueve la reacción inversa de WGS y por ende un menor rendimiento a H_2. Finalmente, los tres catalizadores considerados han resultado ser estables en condiciones severas a lo largo de 6 h de operación. Los ensayos de TPO de las muestras usadas mostraron baja formación de coque, siendo el catalizador modificado con La el que mostró la mayor cantidad de coque, sin embargo, esto no comprometió su estabilidad catalítica.

Agradecimientos

Los autores agradecen los financiamientos otorgados por UBA, CONICET y Agencia.

Referencias

[1] N. Burton, R. Padilla, A. Rose, H. Habibullah. Renew. Sustain. Energy Rev. 135 (2021) 110255.
[2] C. Tarhan, M. Çil, J. Energy Storage 40 (2021) 102676.
[3] Global Hydrogen Review 2024. International Energy Agency (IEA) (www.iea.org)
[4] www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=63924
[5] Y. Oh, H. Oh, J. Nam. Int. J. Hyd. Energy 55 (2024) 1547.
[6] T.Y. Kim, S.M. Kim, W.S. Lee, S.I. Woo, Int. J. Hyd. Energy 38 (2013) 6027.
[7] J.M. Lavoie, Front. Chem. 2 (2014) 81.
[8] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, Renew. Sust. Energy Rev. 45 (2015) 710.
[9] T. Wurzel, S. Malcus, L. Mleczko, Chem Eng Sci 55 (2000) 395.
[10] U. S. Mohanty, M. Ali, M. R. Azhar, A. Al-Yaseri, A. Keshavarz, S. Iglauer, Int. J. Hyd. Energy 46 (2021) 32809.
[11] S. M. W. ul Hasnain, A. S. Farooqi, B. V. Ayodele, A.S.Farooqi, K Sanaullah, B. Abdullah, J. Clean. Prod. 434 (2024) 139904.
[12] Iglesias, I., Baronetti, G., Alemany, L., Mariño, F. International Journal of Hydrogen Energy, 44(7), (2019), 3668-3680.
[13] I. Luisetto, S.Tuti, C. Romano, M. Boaro, E. Di Bartolomeo, J. Kopula Kesavan, S. Senthil Kumar, K. Selvakumar Journal of CO_2 Utilization, 30, (2019), 63-78.
[14] Martín-Espejo, J. L., Merkouri, L. P., Gándara-Loe, J., Odriozola, J. A., Reina, T. R., & Pastor-Pérez, L. Journal of Environmental Science, 140, (2024), 12-23.,

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Conversión de biomasa lignocelulósica de rastrojo de *Setaria itálica* (Moha) usando pirólisis y pirólisis catalítica

Yimmy Junior Villalba Rodriguez[1,2], José L. Buitrago[2], Juan J. Musci[3], Marco A. Ocsachoque[2], Leticia J. Mendez[2], Ileana D. Lick[2] y Mónica L. Casella[2]

1.Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Bogotá D.C, Colombia.
2. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) (CCT CONICET La Plata).
3 Centro de Investigaciones y Transferencia del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (CITNOBA) – (UNNOBAUNSAdA-CONICET). Monteagudo 2772 (2700) Pergamino, Buenos Aires, Argentina.

casella@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Moha, pirólisis catalítica, pretratamiento ácido, anhidroazúcares, furánicos.

Resumen

Se realizó la pirólisis catalítica y no catalítica de un sustrato biomásico lignocelulósico de *Setaria itálica* (Moha), con el objetivo de mejorar el rendimiento y la calidad del biolíquido obtenido. Los resultados indicaron que el pretratamiento con H_3PO_4 generó un aumento significativo del rendimiento de la fracción liquida (~ 45%) y redujo la generación de fase gaseosa, además de promover la formación de compuestos oxigenados valiosos como furfural, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), levoglucosenona, levoglucosano y CDDH (3,4-dihidroxi-3-ciclobuteno-1,2-diona). Por otro lado, el uso de la zeolita H-ZSM5 incrementó el contenido relativo de compuestos de menor peso molecular como el ácido acético, reduciendo simultáneamente otro producto como la hidroxiacetona. La combinación de H_3PO_4 + H-ZSM5 mantuvo los efectos positivos del pretratamiento y el ensayo catalítico se destacó por un aumento en anhidroazúcares como levoglucosenona o levoglucosano. En conjunto, los tratamientos aplicados demostraron ser herramientas eficaces para direccionar la pirólisis hacia productos de mayor valor agregado, mejorando tanto el rendimiento como el perfil químico del biolíquido obtenido a partir de residuos lignocelulósicos de Moha.

Abstract

The catalytic and non-catalytic pyrolysis of *Setaria italica* (Moha) biomass was performed to improve the yield and quality of the resulting bio-oil. The results showed that pretreatment with H_3PO_4 significantly increased the yield of the liquid fraction by ~45% and reduced gas phase generation. It also promoted the formation of valuable oxygenated compounds, including furfural, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), levoglucosenone, levoglucosan, and 3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione (CDDH). On the other hand, using H-ZSM5 zeolite increased the relative content of lower-molecular-weight compounds, such as acetic acid, while simultaneously reducing others, such as hydroxyacetone. The combination of H_3PO_4 and H-ZSM5 preserved the beneficial effects of pretreatment. In the catalytic test, there was a notable increase in anhydro sugars, such as levoglucosenone and levoglucosan. On the whole, the applied treatments proved effective in directing pyrolysis toward higher-value products, improving the yield and chemical profile of the bioliquid obtained from Moha lignocellulosic residues.

Introducción

La dependencia actual hacia los combustibles fósiles presenta una amenaza medioambiental al liberar gases de efecto invernadero como CO_2, y NO_x, entre otros. Estos gases contribuyen negativamente al calentamiento global aumentando la frecuencia e intensidad de desastres naturales [1]. El uso de la biomasa lignocelulósica surge como una opción prometedora debido a su abundancia. Adicionalmente, su bajo costo y la posibilidad de reciclarla de otros ciclos productivos como residuos agroindustriales, permite la inclusión de economías circulares respecto al aprovechamiento de residuos y la disminución de la dependencia energética del petróleo [2]. Esta biomasa está formada por tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina, de los cuales la celulosa y la hemicelulosa se componen principalmente de unidades β-D-glucosa. No obstante, la hemicelulosa añade otras unidades de azúcares como xilosa, galactosa y manosa. La lignina presenta una estructura más rígida, siendo un polímero tridimensional de fenilpropano [3].

Los residuos lignocelulósicos, pueden transformarse a través de procesos termoquímicos, entre los que se encuentra la pirólisis. Este proceso implica la descomposición de la biomasa a altas temperaturas (entre 200 y 900 °C) en presencia de un gas inerte, generando gases de pirólisis, biolíquidos y biocarbón. La cantidad de productos obtenidos varía según la composición de la biomasa y las condiciones operativas. Los biolíquidos resultantes contienen más de 100 compuestos orgánicos y pueden ser modificados mediante pirólisis catalítica, que puede realizarse en contacto directo con la biomasa o en contacto con los gases condensables producidos, siendo esta última modalidad conocida como pirólisis catalítica secundaria o *ex situ*.

En este trabajo se utilizó el rastrojo generado tras la cosecha de Moha. Esta gramínea, conocida científicamente como *Setaria itálica*, es un cereal menor que se cultiva con facilidad, debido a su adecuada capacidad de adaptación a condiciones ambientales adversas, como las sequías. Además, presenta una baja dependencia de insumos agrícolas, como fertilizantes sintéticos y plaguicidas [4,5]. El rastrojo en el cultivo de Moha consiste en los restos postcosecha de la semilla y presenta un alto contenido de celulosa (~30-40%) [6], convirtiéndola en una biomasa adecuada para la obtención de compuestos de interés en la industria como furfural e hidroxiacetona, entre otros [7,8]. Los sustratos provenientes de Moha no han sido muy estudiados en pirólisis, lo que pone de manifiesto la necesidad de investigar su potencial en este proceso de valorización termoquímica. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es analizar el efecto de pretratamientos ácidos o la presencia de catalizadores en la eficiencia de la pirólisis de Moha y en la composición de los biolíquidos obtenidos.

Experimental

Preparación y pretratamiento de biomasa

Se pesaron 60 g de biomasa de tallos (paja y rastrojo) de *Setaria itálica* (Moha) y se cortaron en fragmentos de 5 cm de longitud. Posteriormente, se trituraron en un molino eléctrico y se tamizaron en una fracción de 100 mesh. A esta muestra se la denominó biomasa cruda (BMC).

Para el pretratamiento ácido, en un vaso precipitado se colocaron 10 g de biomasa triturada y se agregó 100 mL de una solución de H_3PO_4 al 10 %p/v. Se dejó en agitación magnética durante 2 h. Luego la suspensión se filtró, y el sólido tratado se enjuagó con agua destilada hasta pH neutro. Finalmente se secó en estufa a 60°C hasta peso constante. Esta muestra fue denominada (H_3PO_4).

Preparación y caracterización del catalizador H-ZSM5

Se colocaron en un vaso de precipitado 5 g de una zeolita ZSM5 comercial (Zeolyst CBV 55n, Si/Al=21.2) en su forma sódica y se agregaron 50 mL de una solución de NH_4NO_3 0.5 M. Se agitó a 50°C durante 6 h, luego se dejó reposar por 24 h. Posteriormente se separó el sólido mediante filtrado y el mismo se lavó con agua destilada. El sólido se secó en estufa por 3 h a 60°C y finalmente se calcinó en mufla a 500°C durante 2 h. La zeolita fue caracterizada

en su forma ácida mediante espectroscopía FTIR, medidas de acidez mediante titulaciones potenciométricas ácido-base y difracción por rayos X (DRX)

Ensayos de pirólisis de biomasa

La degradación de la biomasa en función de la temperatura se analizó mediante la técnica de TGA empleando una termobalanza Shimadzu TGA50 en atmósfera inerte a fin de obtener la temperatura adecuada para realizar la pirólisis.

Para todos los ensayos de pirólisis se pesó 0.5 g de BMC o de biomasa tratada con ácido (H_3PO_4), según corresponda el estudio. La metodología usada, consistió en colocar dicha biomasa dentro de un reactor tubular de flujo descendente conectado a una corriente de N_2 con un caudal de 200 mL/min. En la salida del reactor se adaptó un condensador sumergido en baño de agua/hielo/sal. El reactor de pirólisis se colocó en un horno vertical acoplado con un programador-controlador de temperatura (450°C) durante 5 minutos. Finalizado este tiempo, se retiró el reactor del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Tras el experimento se obtuvieron tres productos: el biolíquido (recogido en el condensador), el biocarbón (residual en el reactor) y gases de pirólisis. El rendimiento de las fracciones se calculó de la siguiente manera:

$$\%masa(biolíquido) = \frac{Peso\ del\ biolíquido\ recolectado}{Peso\ de\ biomasa\ cargada} x\ 100$$

$$\%masa(biocarbón) = \frac{Peso\ del\ biocarbón\ recolectado}{Peso\ de\ biomasa\ cargada} x\ 100$$

$$\%masa\ (gases\ de\ pirólisis) = 100 - \%masa(biolíquido) - \%masa(biocarbón)$$

Los biolíquidos generados en los procesos pirolíticos de las muestras se identificaron y analizaron de forma semicuantitativa utilizando un cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP2010SE con detector de espectrometría de masas, siendo esta técnica útil para la cuantificación de mezclas compuestas por numerosos analitos. La cuantificación se basó en la proporcionalidad entre las áreas de los picos y la concentración de los compuestos en la muestra. Por otra parte, en la pirólisis catalítica *ex situ*, la biomasa y el catalizador se ubicaron en dos lechos separados dentro de reactor. En el lecho superior, se empaqueta la biomasa, la cual se descompone generando compuestos volátiles que luego entran en contacto con el catalizador que se encuentra en el lecho inferior y separado del primer lecho. Particularmente, se evaluó la actividad catalítica de la zeolita H-ZSM5.

El ensayo pirolítico realizado con biomasa cruda (BMC) y catalizador se denominó como (HZM5). Mientras que el ensayo con biomasa pretratada con H_3PO_4 se denominó como (H_3PO_4 + H-ZM5). Todos los ensayos de pirólisis fueron realizados por duplicado usando la misma cantidad de muestra de biomasa, para los experimentos con catalizador se usó una relación 25% (0,125 g) en masa a la cantidad de biomasa.

Para calcular el HHV de biolíquidos obtenidos en los ensayos de pirólisis del material crudo, de la biomasa pretratada y de aquellas pirólisis asistidas catalíticamente se utilizó la metodología descrita por Wanignon Ferdinand *et al.* [9].

Resultados y discusión

Antes de realizar los ensayos catalíticos se corroboró que la transformación de la zeolita sódica comercial hacia su forma ácida fue exitosa. La comprobación se realizó mediante las técnicas de FTIR y de medidas potenciométricas ácido-base. El espectro FTIR (no mostrado) exhibió un significativo incremento en la intensidad de las bandas ubicadas en la zona alta del espectro (3500-4000 cm^{-1}) asociadas a la presencia de enlaces O-H. Los resultados obtenidos mediante titulación potenciométrica ácido-base mostraron que, si bien el número total de sitios ácidos se mantuvo, la zeolita en su forma ácida presentó una alta fuerza ácida, definida a partir del potencial inicial de la curva de titulación (E^0= 512 mV). Además, presentó un alto porcentaje (44%) de sitios ácidos muy fuertes y fuertes, mientras que la zeolita sin modificar

contenía solamente un 19% de estos tipos de sitios y una menor fuerza ácida (E^0=365 mV). Según DRX se comprobó que la zeolita mantuvo su estructura.
A partir del análisis de los diagramas termogravimétricos de la biomasa de partida (no mostrados) se eligió la temperatura de 450°C para realizar las pirólisis, dado que a esta temperatura culminaban los procesos de degradación de las cadenas de azúcares y aún no se observaban grandes pérdidas de masa asociada a la degradación de la lignina. La Figura 1a muestra los rendimientos obtenidos para cada fracción en los diversos ensayos pirolíticos realizados.

a) b)

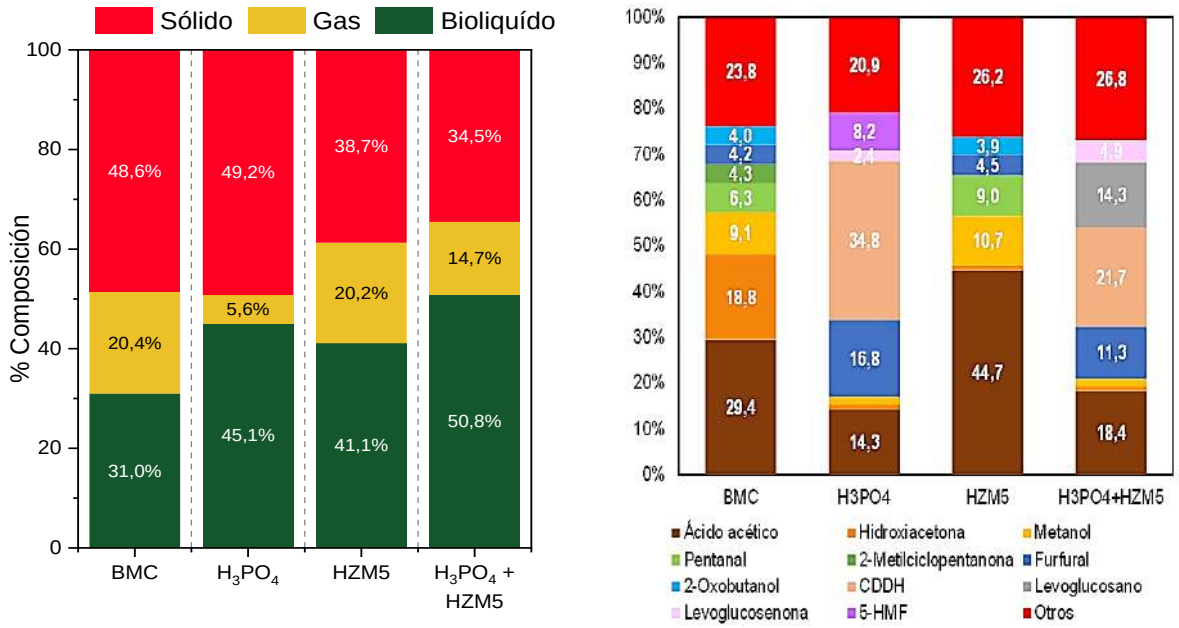


Figura 1. a) Rendimiento de las distintas fracciones obtenidas en los ensayos pirolíticos y b) Composición química de los biolíquidos obtenidos analizados por CG-EM. * cut-off> 2%

En primer lugar, la pirólisis directa de BMC sin ningún tratamiento previo arrojó un rendimiento de fracción líquida del 31,0%, 20,4% a la fase gas y 48,6% de la fase sólida. Con el objetivo de aumentar el rendimiento de biolíquido, se exploraron el efecto de un pretratamiento ácido con H_3PO_4 y/o el uso de un catalizador ácido, la H-ZSM5. Cuando la biomasa fue sometida a un pretratamiento ácido con ácido fosfórico (H_3PO_4), los resultados obtenidos mostraron un incremento significativo en el rendimiento de la fracción líquida, alcanzando un 45%. Al mismo tiempo, la fracción gaseosa disminuyó notablemente, descendiendo hasta un 5,6% respecto del ~20% obtenido con la BMC. Estos resultados sugieren un cambio en la distribución de productos favorecido por el pretratamiento ácido.
Esto podría atribuirse a la eliminación de componentes volátiles livianos de la biomasa y/o de metales inorgánicos, capaces de generar el efecto de metales y metales alcalinotérreos (AAEM en inglés) durante el tratamiento con H_3PO_4 y el posterior lavado con agua destilada. Los metales pueden actuar como catalizadores en la fragmentación del anillo de azúcar durante la pirólisis primaria y en el craqueo secundario de los volátiles, con la consecuente producción de compuestos gaseosos y reducción del rendimiento de la fracción líquida [10].
En la pirólisis asistida con el catalizador H-ZSM5 se observó que el rendimiento de la fracción líquida (41,1%) también fue mayor al hallado con la BMC. En este caso, la fracción gaseosa no presentó variaciones significativas respecto a la muestra sin tratar. La pirólisis asistida con la zeolita, que contiene sitios ácidos fuertes, favoreció la incisión de los enlaces glicosídicos de las cadenas poliméricas de celulosa y hemicelulosa [11] y/o la recombinación catalítica de moléculas volátiles que pudieron estabilizarse y condensar. Finalmente, la combinación del pretratamiento con H_3PO_4 seguido del uso del catalizador H-ZM5 (H_3PO_4 + HZM5) generó un

rendimiento del biolíquido del 50,8%, el cual es superior a los hallados en los ensayos independientes.

El efecto del pretratamiento ácido y/o la presencia del catalizador *ex situ* durante la pirólisis no sólo afectó el rendimiento a las distintas fases (gaseosa, líquida y sólida) sino que también tuvo influencia en la composición de la fase líquida. Los productos mayoritarios presentes en los biolíquidos, así como la concentración relativa de estos se exhiben en la Figura 1b. En la muestra proveniente de la pirólisis de la biomasa cruda (BMC) el ácido acético fue el compuesto mayoritario, representando un 29,4% del total. También se identificaron concentraciones elevadas de hidroxiacetona (18,8%) y metanol (9,1%), además de un bajo contenido de furfural (FUR) (4,2%) y pentanal (6,3%). Estos productos se encuentran usualmente en biolíquidos y provienen de las rutas de rupturas y/o deshidrataciones típicas de las cadenas de azúcares tal como ha sido reportado en trabajos previos [12]. El pretratamiento con ácido fosfórico (H_3PO_4) indujo una disminución significativa en la concentración de compuestos ácidos y volátiles. En particular, el ácido acético se redujo a 14,3%, mientras que el hidroxiacetona y el metanol descendieron a 1% y a niveles no detectables, respectivamente. En contraste, se observó un notable incremento en la formación de FUR, producto de deshidratación de pentosas y/o degradación de anhidroazúcares, que alcanzó un 16,8%. Además, emergieron nuevos productos como la levoglucosenona (2,4%), un anhidroazúcar, y el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), producto de deshidratación de hexosas, con una concentración del 8,2%. Un hallazgo destacable en este biolíquido fue la aparición del compuesto 3,4-dihidroxi-3-ciclobuteno-1,2-diona (CDDH), con una elevada proporción, alcanzando un 34,8% en el biolíquido. Estos resultados indican que el pretratamiento ácido no sólo reduce compuestos no deseados como lo es el ácido acético y/o moléculas de muy bajo peso molecular, sino que también favorece la formación de moléculas de alto valor agregado. La cadenas de celulosa y hemicelulosa en agua acidulada evidentemente experimentaron más reacciones de despolimerización para generar monoazúcares y, la biomasa con menor contenido de metales sufre menos reacciones de apertura y escisión del anillo, aumentando la formación de anhidroazúcares y disminuyendo la formación de los compuestos ligeros como cetonas y aldehídos.

Al utilizar la zeolita H-ZSM5 se favorecieron fuertemente las rutas de craqueo y se obtuvieron productos de degradación directa de azúcares, tales como el ácido acético (44,7%) y metanol (10,7%). Mientras que en menor medida se obtuvieron algunos productos de deshidratación tales como el FUR y el pentanal. En cambio, es notoria la reducción del contenido de hidroxiacetona (1,1%), lo que sugiere una transformación catalítica de compuestos intermedios. Finalmente, la combinación del pretratamiento ácido con H_3PO_4 seguido del uso del catalizador HZM5 (H_3PO_4 + HZM5) mostró efectos complementarios. En este caso, el ácido acético alcanzó un 18,4%, manteniéndose en niveles intermedios entre las condiciones individuales. Asimismo, se observó un aumento en la producción de levoglucosano, lo que indica una posible promoción de rutas de deshidratación selectiva [12,13]. La presencia de CDDH fue también significativa, con una participación del 21,7%, reafirmando su formación preferencial en condiciones de pretratamiento ácido [14].

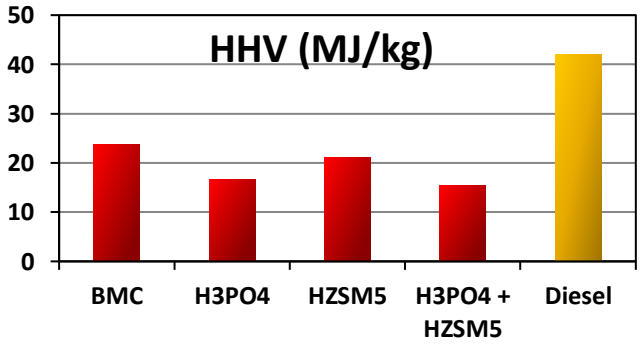


Figura 2. Poder calorífico superior (HHV) para los biolíquidos provenientes de cada ensayo.

A partir de los componentes mayoritarios determinados en los biolíquidos y su porcentaje de peso se determinó el poder calorífico superior HHV (*higher heating value*) teórico de cada biolíquido según el método reportado en [9] y los resultados se muestran en la Figura 2. En todos los casos analizados, los valores de HHV fueron inferiores al de un *diesel* convencional (42 MJ/kg). Las muestras obtenidas por pirólisis de BMC y aquellas asistidas con H-ZSM5

mostraron un HHV más elevado en comparación con las pretratadas con H_3PO_4 y con la combinación con H_3PO_4/H-ZSM5. Esto podría deberse en parte, a un mayor contenido de metanol y a la ausencia de CDDH, compuesto con una alta relación oxigeno/ carbono-hidrógeno. No obstante, los biolíquidos que contienen CDDH en proporciones significativas presentan un gran valor agregado, ya que este compuesto, junto con el levoglucosano y el furfural, se consideran moléculas plataformas en la síntesis de fármacos y bioproductos.

Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian que tanto los pretratamientos ácidos con H_3PO_4 como la aplicación del catalizador H-ZSM5 constituyen estrategias efectivas para optimizar la pirólisis de rastrojo de Moha (*Setaria italica*), mejorando significativamente la cantidad y calidad del biolíquido obtenido. El pretratamiento con H_3PO_4 incrementó el rendimiento de la fracción líquida y promovió una redistribución favorable de los productos, disminuyendo drásticamente la presencia de compuestos ácidos y volátiles, como ácido acético, hidroxiacetona y pentanal. Además, favoreció la formación de compuestos oxigenados de alto valor añadido, como FUR, levoglucosenona, 5-HMF, levoglucosano y CDDH, compuestos relevantes por sus aplicaciones potenciales en las industrias de biocombustibles y materiales. Por su parte, la catálisis con H-ZSM5 también generó un aumento del rendimiento de la fracción líquida y una mejora de la selectividad hacia compuestos oxigenados de bajo peso molecular, especialmente ácido acético y metanol. Esto evidencia una mayor eficiencia en las rutas de conversión secundaria. Es decir que los productos obtenidos por pirólisis primaria como azucares, intermediarios y/o alquitranes (deshidratación), experimentaron reacciones adicionales como descomposición y/o volatilización para dar productos más simples aumentando así la fase liquida. La combinación del pretratamiento ácido con H_3PO_4 seguido del uso del catalizador H-ZSM5 potenció parcialmente los beneficios observados individualmente, manteniendo bajos niveles de compuestos volátiles y promoviendo la formación de productos de interés. En particular, la obtención de levoglucosano, en esta condición refuerza el impacto sinérgico de ambas estrategias sobre la calidad del biolíquido. En conjunto, estos hallazgos confirman que los pretratamientos ácidos y la catálisis ácida heterogénea´ que, si bien no generaron un biolíquido que pueda ser usado directamente como combustible debido a su bajo HHV, permitieron dirigir la pirólisis de biomasa hacia productos de mayor valor, contribuyendo al desarrollo de procesos más eficientes y sostenibles para la valorización de residuos lignocelulósicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. M.L Barbelli y el financiamiento de las siguientes entidades: CONICET, UNLP, CIC-PROINGED y Agencia I+D+i.

Referencias

[1] A. Tagade, S. Kandpal, A.N. Sawarkar, Bioresour Technol 391 (2024) 129930-129943.
[2] A. Tagade, A.N. Sawarkar, Bioresour Technol 384 (2023) 129335-129350.
[3] J.J. Musci, A.I. Casoni, V.S. Gutiérrez, M.A. Ocsachoque, A.B. Merlo, M.A. Volpe,I.D.Lick, M.L. Casella, Chem. Select 7 (2022) e202202233-e202202243
[4] T. Tripathi, J. Curr. Research in Food Sci. 5 (2024) 110-115.
[5] A. Perumal, Ann. Agric. Res. New Series 38 (4) (2018) 1–8.
[6] S. Nanda, A. Mishra, A. Priyadarsini, T. Barpanda, A.K. Baral, S. Jena, P.K. Jena, B. Mallick, M. Dash, N. Swain, N.K. Jena, M.K. Mohanty, Heliyon 10 (2024) e36946-e36962.
[7] A. Guddaraddi, A. Singh, Amrutha G., D.R.K. Saikanth, R. Kurmi, G. Singh, M.Chowdhury, B.V. Singh, International Journal of Environment and Climate Change 13 (2023) 2905–2914.
[8] W. Wang, Y. Gu, C. Zhou, C. Hu, Catal. 12, (2022) 1524-1553.
[9] Wanignon Ferdinand, L. Van de Steene, K. Kameman Blaise, T. Siaka, Fuel 96 (2012)141-145.
[10] G. Yildiz, F. Ronsse, R. Venderbosch, R. van Duren, S.R. A. Kersten, W. Prins, Appl. Catal. B: Environ. (2015) 168–169,203-211.
[11] Y. Wang, B. Li, A. Gao, K. Ding, X. Xing, J. Wei, Y. Huang, J. Chun-Ho Lam, K.A. Subramanian, S. Zhang, Fuel (2023) 340 127496-127503.
[12] J. L. Buitrago, L. J. Méndez, J. J. Musci, J. A. Cecilia, D. Ballesteros-Plata, E. Rodríguez Castellón M. L. Casella, L. R. Pizzio, I. D. Lick. Catalysts 2025, 15, 388-418.
[13] J.B. Huang, C. Liu, G.S. Zeng, Y. Xie, H. Tong, W.M. Li, R. H. Xuebao J. Fuel Chem.Tech. 40 (2012) 807–815.
[14] F.-X. Chen, P. Gong, H-K. Zhang, X-H. Bai, Y-F. Gao, A.-N. Zhou, Biomass Pyrolysis of Helianthus Annuus Stems: Qualitative and Quantitative Study Based on Py-GC/MS (2016).

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Esterificación de ácido cítrico sobre SO_4-Zr/SBA-15: Producción de bioplastificante

Federico Aguzín*[1], María Martínez[2], Andrea Beltramone[2], Cristina Padró[3] y Nora Okulik[1].

[1]Instituto de Investigaciones en Procesos Tecnológicos Avanzados (INIPTA)
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Universidad Nacional del Chaco Austral (CONICET-UNCAUS) Comandante Fernández 755 (3700) - Presidencia Roque Sáenz Peña - Chaco – Argentina. E-mail: federicoaguzin@uncaus.edu.ar

[2]Centro de investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC). Facultad Regional Córdoba - Universidad Tecnológica Nacional (FRC-UTN). Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina (X5016ZAA) - Ciudad Universitaria - Córdoba – Argentina

[3]Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Universidad Nacional del Litorial (CONICET-UNL) Colectora Ruta Nacional N º 168 - Paraje El Pozo- km 0, 3000 - Santa Fe – Argentina

Palabras Claves: Bioplastificante, Mesoporosos ácidos, Esterificación ácido cítrico.

Resumen

Catalizadores de zirconia sulfatada soportada sobre SBA-15 fueron sintetizados con relaciones molares Si/Zr de 30, 20 y 10, y caracterizados mediante fisisorción de N_2, titulación potenciométrica, FTIR con piridina, EDXRF, SAXS y WAXS. Su actividad se evaluó en la esterificación del ácido cítrico (CA) con etanol y *n*-butanol para la obtención de los bioplastificantes citrato de trietilo (TEC) y citrato de tributilo (TBC), respectivamente. Los resultados se compararon con los obtenidos usando la resina comercial Amberlyst 36 (A36), considerando variables como cantidad de catalizador, temperatura, agitación y relación molar de reactivos. Los sólidos preservaron la nanoestructura del SBA-15, aunque con una leve disminución de la porosidad debido a la incorporación de ZrO_2. Todos mostraron buen desempeño catalítico, superando a A36 en conversión y selectividad tras 330 minutos de reacción. En particular, el material SZ-10 (Si/Zr = 10) fue el más activo, logrando conversión completa del CA y selectividades del 48% hacia TEC y 60% hacia TBC.

Abstract

Sulfated zirconia catalysts supported on SBA-15 were synthesized with Si/Zr molar ratios of 30, 20, and 10, and characterized by N_2 physisorption, potentiometric titration, pyridine-FTIR, EDXRF, SAXS, and WAXS. Their catalytic performance was evaluated in the esterification of citric acid (CA) with ethanol and n-butanol to produce the bio-based plasticizers triethyl citrate (TEC) and tributyl citrate (TBC), respectively. Results were compared with those obtained using the commercial resin Amberlyst 36 (A36), considering variables such as catalyst amount, temperature, stirring speed, and reactant molar ratio. The solids maintained the SBA-15 nanostructure, with a slight decrease in porosity due to ZrO_2 incorporation. All catalysts exhibited good catalytic behavior, outperforming A36 in conversion and selectivity after 330 minutes of reaction. In particular, the SZ-10 material (Si/Zr = 10) was the most active, achieving complete CA conversion and selectivity of 48% for TEC and 60% for TBC.

Introducción

La industria del plástico requiere plastificantes para mejorar propiedades mecánicas como flexibilidad, tenacidad y durabilidad. Los ftalatos, tradicionalmente utilizados, son resistentes a la degradación y representan riesgos para la salud humana [1]. Como alternativa, se han propuesto plastificantes libres de ftalatos, no tóxicos, de origen biológico y biodegradables [2-4]. Los ésteres orgánicos derivados de ácidos y alcoholes renovables, como el citrato de trietilo (TEC) y citrato de tributilo (TBC), son particularmente prometedores ya que pueden obtenerse por fermentación de biomasa.

El ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, CA), extraído industrialmente de cítricos, y los alcoholes etanol (C_2H_5OH) y n-butanol (C_4H_9OH), obtenibles por fermentación usando hongos Saccharomyces o bacterias Clostridium respectivamente [5-7], constituyen materias primas renovables ideales. La esterificación del CA con estos alcoholes procede secuencialmente, formando citrato monoalquílico (MAC), dialquílico (DAC) y trialquílico (TAC). Los productos finales TEC y TBC, además de ser bioplastificantes efectivos, tienen aplicaciones en farmacia, cosmética, dispositivos médicos y envases alimentarios [7-10]. El TBC destaca como plastificante hidrofóbico ecológico para polímeros como PVC, PLA, PHA y PHB [11].

Estudios previos han explorado diferentes catalizadores para esta reacción. Nandiwale *et al.* reportaron conversiones del CA del 96% y 99% con selectividades hacia TEC del 64% y 82% usando zeolitas H-ZSM-5 y USY fosfonada, respectivamente [9,12]. Bohórquez *et al*. encontraron que el ácido metanosulfónico superó en actividad (~10 veces) a Amberlyst 70 [13]. Para la síntesis de TBC, se han utilizado carbones sulfatados y $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ soportado en SBA-15, con Nandiwale *et al.* reportando 100% de conversión y 93% de rendimiento usando zeolitas Y funcionalizadas con fósforo [14].

La SBA-15 es un material mesoporoso de interés como soporte catalítico [15]. Al ser basada en SiO_2, requiere funcionalización para actividad catalítica, mediante grupos sulfónicos o incorporación de heteroátomos como circonio. La zirconia sulfatada soportada en SBA-15 ha demostrado actividad destacada en esterificaciones, con rendimientos superiores al 85% en la síntesis de succinato de dietilo, atribuido al efecto sinérgico entre sitios ácidos de Brønsted y Lewis [16].

En este trabajo, se reporta la síntesis selectiva de citrato de trietilo y citrato de tributilo mediante la esterificación de CA con EtOH y BtOH, empleando condiciones de reacción suaves y zirconia sulfatada soportada sobre SBA-15 como catalizador.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

Se prepararon tres muestras de zirconia sulfatada soportada en SBA-15 siguiendo técnicas previamente reportadas [17]. En primer lugar, se sintetizó SBA-15 en medio ácido usando Pluronic 123 como agente estructurante y tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, con una composición molar del gel: $1TEOS:158H_2O:6HCl:1.6\times10^{-2}P123$. Se mezcló una solución acuosa de P123 y HCl (2 M) a 50 °C en un recipiente de polipropileno, añadiéndose luego TEOS por goteo bajo agitación durante 15 minutos. El gel resultante se mantuvo a 50 °C durante 24 h en condiciones estáticas y posteriormente se envejeció a 80 °C durante 72 h. El sólido se filtró, lavó con agua desionizada hasta pH 6 y se trató con etanol durante 24 h para eliminar el agente estructurante. Luego se calcinó en flujo de N_2 a 470 °C y posteriormente en aire a 500 °C durante 5 h.

El circonio se incorporó por impregnación húmeda usando una solución acuosa de oxicloruro de circonio para obtener relaciones molares Si/Zr de 10, 20 y 30. El agua en exceso se eliminó por rotavapor a 80 °C y 80 rpm. Los sólidos se secaron a 100 °C por 24 h y se trataron bajo flujo de N_2 a 470 °C durante 5 h (rampa de 4 °C min^{-1}), y finalmente se calcinó en aire a 500 °C. Las muestras obtenidas (ZrO_2/SBA-15 con Si/Zr = 30, 20 y 10) fueron sulfatadas por suspensión (10% v/v) en solución acuosa de H_2SO_4 bajo agitación durante 12 h. Luego se filtraron, secaron a 100 °C durante 3 h y se calcinaron en aire a 500 °C por 5 h

(rampa de 5 °C min^{-1}). Las muestras se designaron como SZ-X, donde X representa la razón molar Si/Zr (30, 20, 10). También se utilizó como referencia la resina comercial Amberlyst 36 (A36, Sigma-Aldrich), previamente secada a 90 °C durante 12 h.

Caracterización de los catalizadores

Se empleó espectroscopía de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF, Shimadzu EDX-720). La estructura cristalina se estudió mediante dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) y amplio ángulo (WAXS) usando un equipo XENOCS XEUSS 1.0 con detector Pilatus 100K y fuente Cu $K\alpha_1$.2 (λ = 1.54178 Å). Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K se obtuvieron en un sorptómetro Micromeritics ASAP 2020. Los grupos funcionales característicos se analizaron por espectroscopía FTIR (Thermo Fisher Scientific Nicolet iS5) en modo transmisión (resolución de 4 cm^{-1}, 16 barridos, rango 4000–400 cm^{-1}). El número total de sitios ácidos (TNSA) se determinó por titulación potenciométrica inversa a 25 °C, usando un titulador TitroLine 7000 con electrodo de membrana SI Analytics, empleando soluciones de NaOH y HCl 0.01 M. La densidad, tipo y fuerza de los sitios ácidos superficiales se evaluaron por FTIR con piridina como molécula sonda (Shimadzu Prestige-21) en el rango 1700–1400 cm^{-1}.

Ensayos catalíticos

Las reacciones catalíticas se realizaron en un reactor batch de acero inoxidable (Parr 4561). Se usaron ácido cítrico y los alcoholes EtOH y BtOH como reactivos. El volumen total fue de 52 mL. Se agregó el catalizador junto con los reactivos, se purgó con N_2 y luego se calentó hasta la temperatura deseada. Las muestras se analizaron por HPLC (Thermo Scientific UltiMate 3000) con detector de arreglo de diodos y columna C18 (Gemini 4 × 250 mm). La detección se realizó a 210 nm.

Se evaluaron los efectos de la carga catalítica, temperatura, velocidad de agitación y relación molar sobre la conversión de CA y el rendimiento de TBC, utilizando como referencia la resina A36.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica y textural

El contenido de Zr y S en los catalizadores SZ-X se estudió mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF). Los catalizadores SZ-30 y SZ-20 muestran relaciones molares Si/Zr de 43,4 y 30,4 respectivamente, mientras que SZ-10 muestra valores de 10. En cuanto al contenido de azufre, se observa que la relación molar S/Zr es cercana a 1 para SZ-20 y SZ-10, mientras que para SZ-30 esta relación fue de 1.63. La estructura de los catalizadores SZ-30, SZ-20 y SZ-10 se estudió mediante difracción de rayos X. A bajo ángulo Figura 1 a), se distinguen tres picos bien definidos a valores de 2θ de 0.9°, 1.5° y 1.8°, asociados a los planos 100, 110 y 200, respectivamente, característicos de la estructura hexagonal mesoporosa p6mm del SBA-15 [15]. Estos resultados corroboran la conservación de la estructura original tras la incorporación de circonio y la posterior sulfatación. La intensidad de los picos disminuye ligeramente al aumentar la carga de circonio en el soporte, lo que denota una leve pérdida del orden estructural [18]. En la región 2θ = 10–40° (Figura 1b) se observan reflexiones correspondientes a ZrO_2 en sus fases monoclínica y tetragonal. Las líneas más intensas se localizan en 28.2° y 31.5° (monoclínica) y en 30.2° (tetragonal). Se amplió la zona 28–31° en la figura para facilitar su identificación.

En la región de alto ángulo (2θ = 10–40°) mostrada en la Figura 1-b), se detectan reflexiones características del ZrO_2 correspondientes a las fases monoclínica (m-ZrO_2) y tetragonal (t-ZrO_2), de acuerdo con las fichas cristalográficas JCPDS 37-1484 y 50-1089, respectivamente. Las reflexiones más intensas, ubicadas en el rango 2θ = 28–31° (región ampliada en la figura), corresponden en orden decreciente de intensidad a: t-ZrO_2 (101) a 30.2°, m-ZrO_2 (111) a 31.0°, y m-ZrO_2 (-111) a 28.5°. Adicionalmente, se identifican reflexiones de menor intensidad asignadas a los planos m-ZrO_2 (002) a 25.9°, t-ZrO_2 (110)/m-

ZrO_2 (002) a 36.0°, y m-ZrO_2 (220) a 38.9°. Las reflexiones observadas a 13.7°, 18.2° y 20.6° requieren de un análisis más detallado para su asignación definitiva. La intensidad de las señales de difracción de SZ-30 y SZ-20 son similares sin embargo para SZ-10 es notablemente mayor, lo cual es consistente con el incremento del contenido de zirconio en este catalizador indicando la exitosa incorporación del material activo en la matriz mesoporosa.

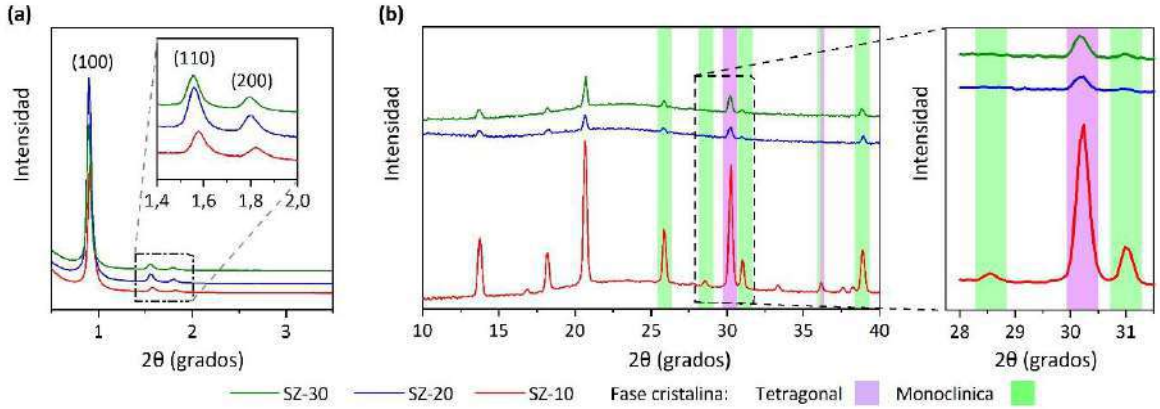


Figura 1. Patrones XRD de los catalizadores SZ-30, SZ-20 y SZ-10 (a) bajo ángulo y (b) alto ángulo.

La morfología porosa de los catalizadores se observa en las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (no se muestran). Estos sólidos exhiben isotermas tipo IV con una histéresis H1, características de materiales mesoporosos con estructura hexagonal 2D ordenada y canales uniformes. De los resultados de isotermas se obtuvieron datos de áreas superficiales. La incorporación de ZrO_2 y los tratamientos posteriores provocaron una marcada disminución del área superficial del soporte SBA-15 desde 710 $m^2 \cdot g^{-1}$ a aproximadamente 350 $m^2 \cdot g^{-1}$ para las distintas relaciones molares Si/Zr de 30 y 20. Una mayor cantidad de Zr (Si/Zr = 10) produce una reducción adicional hasta 256 $m^2 \cdot g^{-1}$.

El volumen de microporos, estimado por el método t-plot (Tabla 2), muestra claramente que la adición de ZrO_2 provoca una disminución de 0.02 a 0.006 $cm^3 \cdot g^{-1}$, como también fue observado por Katryniok *et al.* [19]. De igual forma, se observa una disminución en el volumen de mesoporos de 0.980 a 0.486 $cm^3 \cdot g^{-1}$, reduciéndose el volumen total de poro de 1.0 a 0.497 $cm^3 \cdot g^{-1}$. Tanto el soporte SBA-15 como las tres muestras SZ-X presentan diámetros de poro entre 4.5 y 5.5 nm. La disminución en el volumen total de poro y el leve incremento en el tamaño de poro pueden atribuirse a un bloqueo parcial de los poros o a un colapso parcial de la estructura mesoporosa, como sugieren autores como Tsai *et al*. [20]. Estas características texturales se muestran en la Tabla 1.

Los valores de TNSA (Tabla 1) muestran una acidez elevada en todos los catalizadores, pero no sigue la tendencia esperada con el aumento de Zr: SZ-10 exhibe la mayor acidez (2,96 mmol H^+ g^{-1}), mientras que SZ-30 y SZ-20 presentan valores menores (2,38 y 2,30 mmol H^+ g^{-1}). Esto indica que la acidez no depende solo del contenido de Zr, sino también de la dispersión y la interacción con los grupos sulfato, posiblemente influenciada por diferencias en el área superficial y la porosidad.

Tabla 1. Características texturales y de acidez de los catalizadores

Catalizador	Área Superficial [m^2g^{-1}]		Volumen Poro [cm^3g^{-1}]			Dp [nm]	TNSA [mmol H^+ g^{-1}]
	S_{BET}	Microporo	Total	Mesoporo	Microporo		
A36[a]	33	-	0.200	-	0.200	24.00	3.30
SBA-15	774	23	1.000	0.980	0.020	4.81	-
SZ-30	350	19	0.717	0.723	0.006	5.03	2.38
SZ-20	358	36	0.678	0.685	0.008	5.02	2.30
SZ-10	265	30	0.497	0.486	0.010	5.04	2.96

Actividad Catalítica

Con base en los resultados (no mostrados) obtenidos en estos experimentos previos, se seleccionaron las siguientes condiciones de reacción para comparar el comportamiento catalítico de todas las muestras estudiadas: velocidad de agitación de 800 rpm, concentración de catalizador al 1% p/p, temperatura de 110 °C y relación molar CA/alcohol de 1:20. Se evaluó la esterificación del ácido cítrico (CA) con etanol (EtOH) y n-butanol (BtOH) utilizando ácido sulfúrico como catalizador, bajo las condiciones determinadas anteriormente. Estas pruebas permitieron establecer los valores de equilibrio termodinámico para la conversión del CA y la selectividad hacia los ésteres de interés (TEC y TBC).

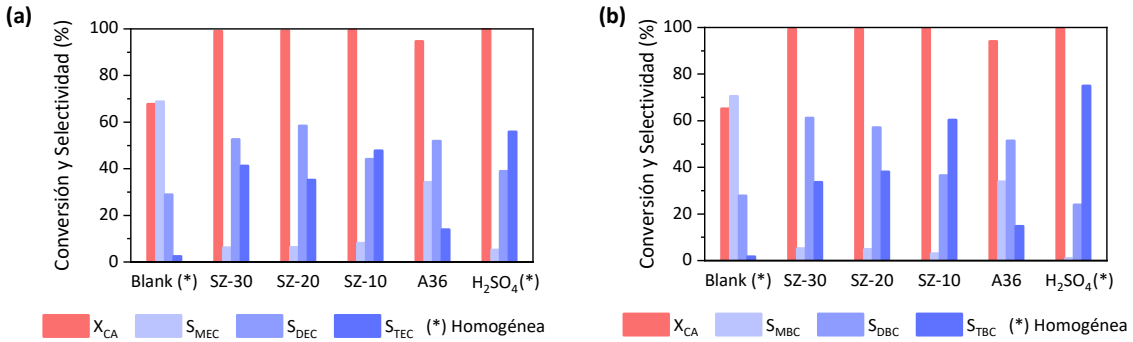


Figura 1. Resultados de actividad catalítica.

El comportamiento catalítico de los catalizadores sólidos en la esterificación de CA con EtOH se muestra en la Figura 2a, como conversión del CA y selectividad a los ésteres a los 330 minutos de reacción. También se incluyen los resultados sin catalizador (blanco), que mostraron una conversión de CA superior al 60%, aunque con una selectividad muy baja hacia el TEC. Para todos los catalizadores SZ, la conversión fue mayor al 99%, mientras que la selectividad al TEC fue superior al 35%. En particular, el catalizador SZ-10 alcanzó la mayor selectividad (48%), próxima a la obtenida con ácido sulfúrico en el mismo tiempo (56%). La resina comercial A36 fue el sólido con menor selectividad a triésteres. Un comportamiento similar se obtuvo al comparar los catalizadores en la esterificación de CA con BtOH (Figura 7b). En esta reacción también se logró conversión completa del CA con los catalizadores SZ, y valores elevados de selectividad hacia el TBC. De todos los catalizadores sólidos evaluados, SZ-10 alcanzó la mayor selectividad (60%) hacia TBC, mientras que con A36 la selectividad fue la más baja (15%). Los resultados catalíticos con los sólidos SZ indican que su actividad mejora con el contenido de ZrO_2. Este comportamiento de los catalizadores SZ fue atribuido en trabajos previos a un efecto sinérgico entre los sitios ácidos de Brønsted y Lewis [21], así como a su alta área superficial específica y elevada densidad de sitios ácidos (TNAS).

En la esterificación de ácido cítrico con etanol, la formación de agua durante la reacción puede desplazar el equilibrio hacia los reactivos. No obstante, el empleo de un exceso de alcohol reduce este efecto, ya que la alta proporción de etanol diluye el agua formada y favorece la formación de ésteres. Aun así, en catalizadores con elevada acidez, la fuerte adsorción de agua sobre los sitios Brønsted puede inhibir parcialmente la actividad, bloqueando centros activos. Esta interacción, combinada con la distinta distribución de sitios ácidos, podría explicar por qué SZ-20, a pesar de su acidez similar a SZ-30, muestra menor selectividad hacia el triéster (TEC), mientras que SZ-10, con la acidez más alta, mantiene buena conversión: en este caso, la mayor densidad local de sitios ácidos podría compensar el efecto inhibitorio del agua.

Conclusiones

La obtención de bioplastificantes mediante catálisis heterogénea, utilizando reactivos derivados de residuos de biomasa, representa una alternativa altamente prometedora. Este trabajo demuestra que la utilización de zirconia sulfatada soportada en SBA-15 es altamente

eficiente como catalizador en la esterificación del ácido cítrico (CA) con etanol (EtOH) y n-butanol (BtOH), empleando proporciones molares Si/Zr de 30, 20 y 10. Se ha comprobado que el incremento de la concentración de Zr en estos sólidos aumenta la acidez en disolución. Notablemente, las conversiones de CA y las selectividades hacia el citrato de trietilo (TEC) y el citrato de tributilo (TBC) superaron las obtenidas con la resina comercial A36 en un tiempo de reacción de 330 minutos. La alta actividad de estos catalizadores puede atribuirse a un efecto ácido sinérgico entre los sitios de Brønsted y Lewis. En particular, el catalizador SZ-10 (Si/Zr = 10) mostró la mayor actividad, logrando conversión completa del CA y selectividades de 48% hacia TEC y 60% hacia TBC. Esto subraya el potencial de estos sistemas catalíticos para la producción de bioplásticos (TEC y TBC) y el aprovechamiento de compuestos renovables (CA, EtOH y BtOH) en procesos industriales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), la Universidad Nacional del Chaco Austral (UNCAUS), la Universidad Tecnológica Nacional (UTN), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT, PICT 2016-3237), Argentina por el apoyo económico.

Referencias

[1] Y. Wang, H. Qian, Healthcare, 9 (5), (2021) 603.
[2] C. Rehberg, T. Dietz, P. E. Meiss, M. B. Dixon. Ind. Eng. Chem., 44 (9) (1952) 2191-2195.
[3] H. Erythropel, P. Dodd, R. L. Leask, M. Maric, D. Cooper, Chemosphere, 91 (3) (2013) 358-365.
[4] H. Erythropel, S. Shipley, A. Börmann, J. Nicell, M. Maric, R. Leask, Polymer., (2016) 89, 18-27.
[5] W. Lotfy, K. M. Ghanem, E. R. El-Helow. Bioresource Technology, 98 (18) (2007) 3470-3477.
[6] A. Küüt, K. Ritslaid, K. Küüt, R. Ilves, J. Olt in Ethanol, (Eds.: A. Basile, A. Iulianelli, F. Dalena, T. N. Veziroğlu), (2019) pp. 61-101.
[7] Y. S. Jang, A. Malaviya, C. Cho, J. Lee, S. Y. Lee. Bioresour. Technol., 123 (2012) 653-663.
[8] A. Kolah, N. Asthana, D. Vu, C. T. Lira, D. J. Miller. Ind. Eng. Chem. Res., 47 (2008) 1017-1025.
[9] K. Y. Nandiwale, S. P. Borikar, V. V. Bokade. Clean Soil Air Water, 43 (2014) 927-931.
[10] S. Monfort, P. Mañas, S. Condón, J. Raso, I. Álvarez. Food Res. Int., 48(2) (2012) 484–90.
[11] W. Wang, E. Diao, H. Zhang, Y. Dai, H. Hou, H. Dong. J. Appl. Polym. Sci.,132 (40) (2015)
[12]K. Y. Nandiwale, V. V. Bokade. BCREC, 11(3) (2016) 292-298.
[13] W. F. Bohorquez, O. M. Osorio-Pascuas, M. A. Santaella, A. Orjuela. Ind. Eng. Chem. Res., 59 (43) (2000) 19203-19211.
[14] K. Y. Nandiwale, P. Gogoi, V. V. Bokade. Chem. Eng. Res. Des., 98 (2015) 212-219.
[15] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Science, 279 (1998) 548-552.
[16] A. S. Khder, E. A. El-Sharkawy, S. El-Hakam, A. I. Ahmed. Catal. Commun. 9 (5) (2008) 769-777.
[17] F. Aguzín, M. Martínez, A. Beltramone, C. Padró, N. Okulik, Chem. Eng. Technol.,44 (7) (2021) 1185-1194.
[18] S. Garg, K. Soni, G. M. Kumaran, R. Bal, K. Gora-Marek, J. K. Gupta, L. D. Sharma, G. M. Dhar. Catal. Today, 141 (1-2) (2019) 125-129.
[19] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, S. Royer, C. Lancelot, L. Jalowiecki-Duhamel, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, J. Mater. Chem., 21 (22) (2011) 8159-8168.
[20] J. Tsai, T. Lee, H. Chiang, Nanomaterials, 13 (6) (2013).

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Evolución del crecimiento de películas de nano-óxidos obtenidas a temperatura ambiente sobre sustratos de aleación Cu-Zn-Ni

Mayra Alejandra Franco Murcia[1*], María Alicia Ulla[1], Juan Manuel Zamaro[1]

[1]Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL, FIQ, Santiago del Estero, 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. [*]E-mail: mafrancomurcia@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: película, óxidos, alpaca, crecimiento in-situ, oxidación

Resumen

Se obtuvieron películas constituidas por mezclas de nano-óxidos mediante crecimiento in-situ en sustratos de aleación Cu-Zn-Ni (también conocida como alpaca, german silver, nickel silver alloy) empleando un tratamiento con vapores oxidantes, una técnica simple, amigable con el medio ambiente y rápida (1-60 min). Tras un contacto breve de la aleación con vapores de amoníaco y peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente, se originó el crecimiento de una mezcla de óxidos nanométricos en la superficie del sustrato. La delgada película evolucionó con la formación de hidróxidos de cobre y un crecimiento preferencial de óxidos de zinc tras 5 min de tratamiento. Luego de 45 min, también se evidenciaron óxidos de níquel. Luego de un tratamiento térmico en He corroboró por XRD y DRIFT la descomposición de los hidróxidos de cobre en óxido cúprico nanocristalino sin cambios sustanciales de morfología. La composición, configuración y forma de obtención de las películas las convierte en una plataforma de interés para el desarrollo de microrreactores catalíticos aplicados en la oxidación de CO.

Abstract

Films consisting of mixtures of nano-oxides were obtained by in-situ growth on Cu-Zn-Ni alloy substrates (also known as alpaca, German silver, and nickel silver alloy) using a simple, environmentally friendly, and rapid oxidizing vapor treatment, (1-60 min). After a brief contact of the alloy with ammonia and hydrogen peroxide vapors at room temperature, a mixture of nanometric oxides grew at the substrate surface. The thin film evolved with the formation of copper hydroxides and a preferential growth of zinc oxides after 5 min of treatment. After 45 min, nickel oxides were also evident. After a thermal treatment in He, the decomposition of copper hydroxides into nanocrystalline cupric oxide was corroborated by XRD and DRIFT. The composition, configuration and method of obtaining the films make them an interesting platform for the development of catalytic microreactors applied for the CO oxidation reaction.

Introducción

En los últimos años se ha incrementado el interés en el desarrollo de catalizadores aplicados en diversas reacciones relacionadas con procesos de descontaminación ambiental que estén basados en óxidos de metales no nobles [1], debido a su mayor abundancia natural, menor costo y resistencia a la desactivación. Una reacción de gran importancia es la remoción de monóxido de carbono de la atmósfera, debido a su carácter tóxico para la vida humana y animal [2]. Además, este compuesto es un contaminante habitual en corrientes ricas en hidrógeno, causando un envenenamiento de los catalizadores a base de platino que suelen utilizar las celdas de combustible tipo PEMFC [3]. Por esta razón, la reacción de oxidación catalítica de CO es una vía efectiva para lograr la eliminación del ambiente de este gas tóxico y para purificación de corrientes de H_2. En particular, catalizadores en polvo basados en óxidos mono y multimetálicos de Cu, Zn, Ni, Fe han demostrado una actividad aceptable en esta reacción [4–6]. No obstante, para obtener catalizadores sustentables no sólo se debe considerar el elemento activo, sino también el material del soporte, el método de preparación y su configuración. En relación a esto último, los micro-reactores presentan una alta relación superficie-volumen, lo cual redunda en mayores velocidades de transferencia de masa y calor. Recientemente, se han obtenido crecimientos de películas nanoestructuradas de óxidos sobre sustratos metálicos como cobre y latón que fueron aplicadas en microrreactores, demostrando una notable eficiencia en la oxidación de CO [7–9].

En particular, la aleación trimetálica conocida como alpaca (60-64 % Cu, 17-23 % Zn, 17-19 % Ni) surge como una alternativa, debido a su bajo costo y alta resistencia al desgaste y corrosión [10]. Se han obtenido películas de nano-óxidos sobre alpaca, compuestas por óxidos/hidróxidos de cobre altamente dispersos sobre una base de óxidos de zinc y níquel, mediante tratamientos en fase gas. Este sistema, mostró un desempeño catalítico excepcional y estabilidad en el tiempo, gracias a la sinergia de las fases de CuO_x y ZnO en íntimo contacto [11]. Por esta razón, surge el interés de continuar estudiando estas películas obtenidas por crecimiento in-situ empleando un método de síntesis sencillo y sin gasto energético. El objetivo del presente trabajo es analizar la evolución del proceso de crecimiento de películas de óxidos en las primeras etapas de su formación (1-60 min). Los resultados observados permiten analizar el desarrollo inicial de la película, aspecto clave para comprender la sinergia entre los óxidos y su desempeño catalítico.

Experimental

Limpieza y acondicionamiento del sustrato: Se utilizaron láminas de alpaca comercial (100 µm de espesor) que se limpiaron con jabón neutro y agua desionizada en baño ultrasónico (15 min). Tras un secado en estufa (80 °C, 10 min), se les realizó un tratamiento con solución de HCl (5 %) por 15 min y luego se enjuagaron con agua desionizada en ultrasonido (10 min).

Síntesis de películas de óxido: Se realizó empleando un método de oxidación en fase gas. Los sustratos se colocaron en autoclave, sobre una mezcla equivolumétrica (10 mL) de H_2O_2 y (10 mL) NH_4OH. El tratamiento se realizó a temperatura ambiente (25 °C) y distintos tiempos (1-60 min). Luego, los sustratos se lavaron con agua desionizada, se secaron (80 °C, 10 min) y se registró su peso. Las muestras se denotaron como CuZnNi(x), donde x indica el tiempo de síntesis (min).

Caracterizaciones: Se analizó la formación de óxidos mediante difracción de rayos X (XRD) con un instrumento Empyrean PANalytical Diffractometer (0.05 °min^{-1}, CuKα, λ = 1.540598 Å, 40 kV, 45 mA). La morfología y cubrimiento se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un instrumento FE-SEM Zeiss Σigma (20 o 30 kV y detector de electrones retrodispersados). Se realizaron análisis elementales puntuales y mapeos por espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS). Para los análisis DRIFT, se utilizó un equipo FTIR Shimadzu IR Prestige-21 equipado con una celda de alta temperatura y presión (accesorio de

reflectancia difusa DiffusIR™). Los espectros se obtuvieron con una resolución espectral de 4 cm^{-1} y un flujo de 10 cc min^{-1} de aire. Se tomaron espectros cada 25 °C entre 25-400 °C.

Resultados y discusión

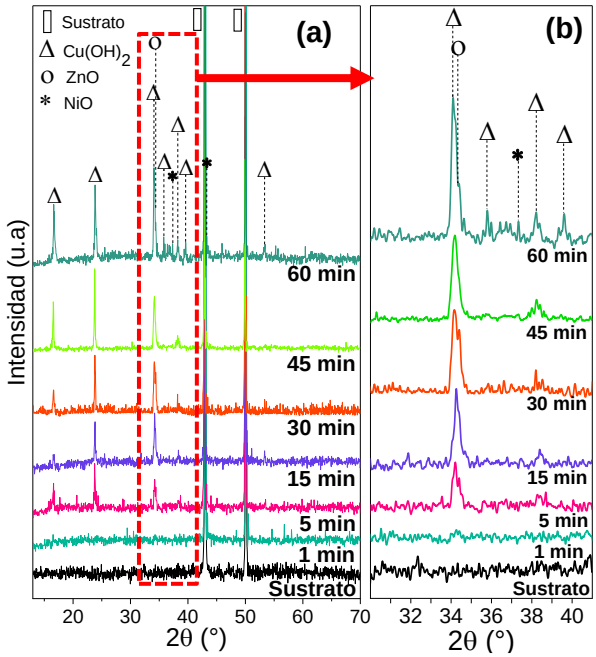


Figura 1. Patrones XRD películas tras la síntesis (1-60 min): **a)** General **b)** Región 2θ=30-41°.

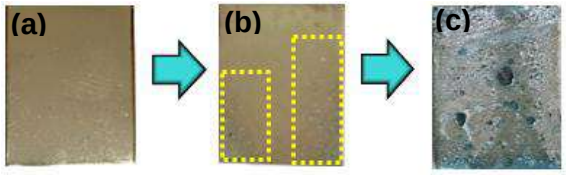


Figura 2. Evolución del sustrato con el tratamiento: **a)** Sustrato virgen; **b)** Con 1 min de tratamiento **c)** Con 60 min de tratamiento.

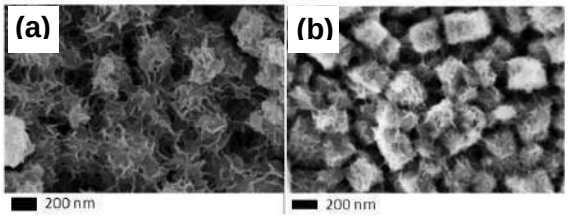


Figura 3. Imágenes SEM de CuZnNi(60): **a)** región rica en Zn **b)** región rica en Cu.

En todas las películas se observó una intensa señal XRD del sustrato, en concordancia con la formación de una capa delgada de óxido (Figura 1a.). En la muestra CuZnNi(1) no evidenció formación de óxido a nivel bulk (Figura 1a). Sin embargo, se observaron crecimientos aislados sobre el sustrato (Figura 2b). La presencia de $Cu(OH)_2$ se confirmó por XRD tras 5 min de tratamiento (Figura 1b). Aún a tiempos de síntesis tan bajos, se evidenciaron señales de los tres planos principales del $Cu(OH)_2$: (020), (021) y (002). Tras 15 min se comenzaron a definir los planos de menor intensidad, como el (041). En tanto, las señales de los planos (111), (130) y (150) apenas fueron perceptibles tras 60 min. Además, no se observó formación de CuO hasta tiempos de 60 min, como se ha reportado para tiempos de síntesis más prolongados [11]. Lo anterior, indica que con este método en fase gas sobre alpaca, se produce un crecimiento directo y estable de $Cu(OH)_2$. A diferencia de crecimientos en otros sustratos como cobre y latón [9,12], donde dicha fase es una fase intermedia e inestable hacia la transformación a CuO.

No se evidenció $Zn(OH)_2$ en ninguna de las películas y resulta interesante el desarrollo preferencial del plano (002) del ZnO, indicando una orientación cristalográfica preferencial del mismo, de forma similar a lo observado para películas de ZnO en otros casos [9,11,13]. Otro hallazgo interesante fue la presencia de NiO a bajos tiempos. Particularmente, la aleación trimetálica (Cu-Zn-Ni) induce al crecimiento in-situ de cristales de $Cu(OH)_2$ con señales claramente definidas y una orientación preferencial del plano (002) del ZnO. Cabe destacar que, bajo condiciones de síntesis similares, las estructuras superficiales nanométricas de $Cu(OH)_2$ fueron estables.

Las imágenes SEM y análisis EDS de la película CuZnNi(60) mostraron una superficie heterogénea con regiones ricas en zinc y otras en cobre. En la primera, se desarrollaron cristales de ZnO con morfología de nano-dendritas (Figura 3a), mientras que en la segunda se generaron estructuras cúbicas con tamaños entre 300-900 nm, asociadas a los cristales de $Cu(OH)_2$. (Figura 3b). Luego de un tratamiento en He a 225 °C, desaparecieron las señales de $Cu(OH)_2$ y emergieron las asociadas a los planos (11-1) y (111) de CuO. Estos picos fueron anchos, sugiriendo la transformación en CuO nanocristalino (Figura 4a). Tras la evaluación

catalítica no se observaron cambios significativos en su cristalinidad, lo que sugiere que a nivel bulk los óxidos no se vieron afectados (Figura 4a). Al comparar la morfología de la muestra CuZnNi(60) tras síntesis (Figura 4b) y luego de la transformación a CuO (Figura 4c), no se advirtieron cambios significativos, conservándose estructuras en forma de nano-cubos. Sin embargo, esta morfología se perdió parcialmente tras el ensayo catalítico (Figura 4d).

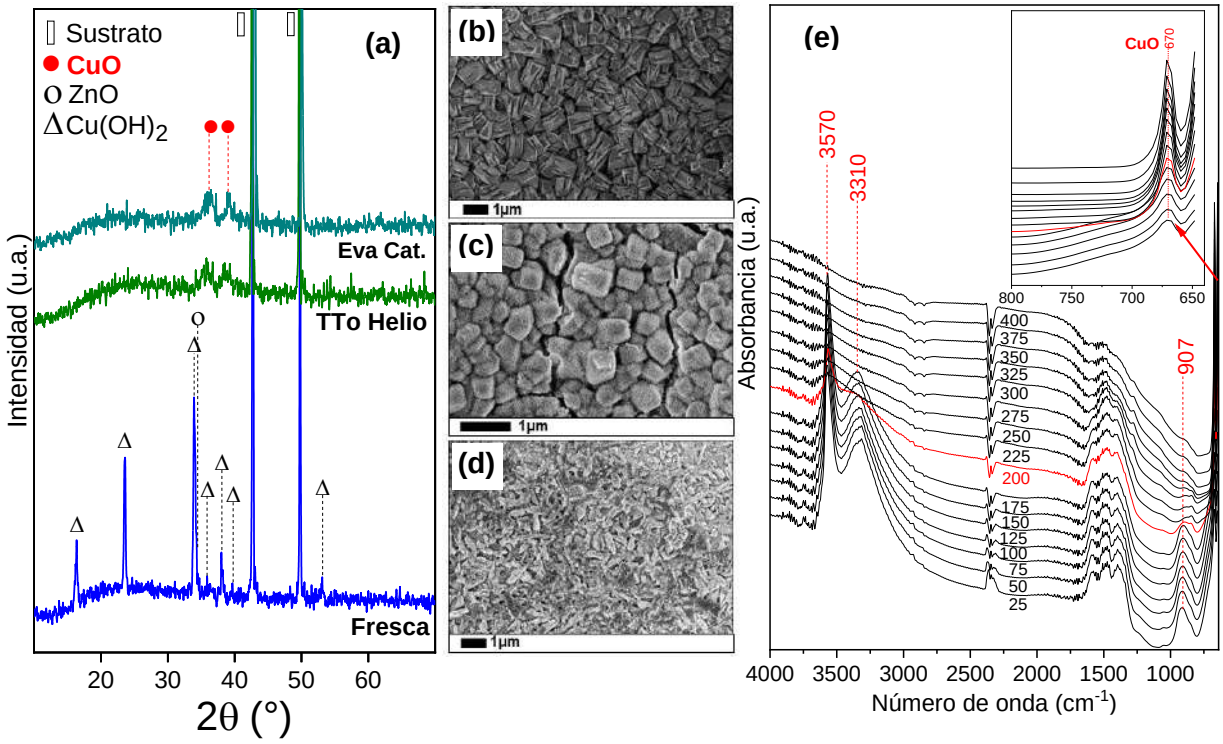


Figura 4. Película CuZnNi(60): **a)** Patrones XRD tras la síntesis, tratamiento en He y ensayo catalítico; Imágenes SEM de región rica en Cu: **b)** tras la síntesis, **c)** luego de tratamiento en He a 225 °C, **d)** tras ensayo catalítico, **e)** Espectros T-DRIFT en aire de película CuZnNi(60).

Luego de descartar la presencia de $Zn(OH)_2$ y $Ni(OH)_2$ por XRD, se corroboró la evolución de $Cu(OH)_2$ a CuO a través de T-DRIFT (Figura 4e). La presencia de una fuerte y aguda señal en 3570 cm^{-1} se asocia al modo vibracional stretching de los grupos hidroxilos aislados y un pico más ancho en 3310 cm^{-1} puede atribuirse a la vibración de enlaces de OH unidos por puente de hidrógeno en la estructura del $Cu(OH)_2$ [14,15]. La banda débil en 907 cm^{-1} se asocia a vibraciones bending de Cu-OH [16]. Estas señales desaparecieron completamente luego de los 200 °C y se relaciona con la descomposición a CuO a medida en que avanzó el tratamiento térmico. En paralelo a dicho proceso, se evidenció una señal a 670 cm^{-1} que se fue intensificando conforme aumentó la temperatura. Ésta, se puede atribuir a vibraciones del enlace Cu-O en la estructura del óxido cúprico [17,18]. Lo anterior, ratifica la formación de CuO luego del tratamiento térmico en He, como se pudo observar por XRD.

Debe destacarse que la muestra CuZnNi(60) exhibió un destacado desempeño catalítico en la oxidación de CO (T_{50} 138°C) y buena estabilidad, manteniendo conversiones cercanas al 70% en el tiempo [11]. Por esta razón, estos estudios aportan información para comprender las primeras fases de evolución de estos óxidos y de esta manera obtener más racionalidad en el control de este sistema como plataforma para desarrollo de microrreactores.

Conclusiones

Empleando un método de oxidación en fase gas con vapores de H_2O_2/NH_4OH a temperatura ambiente, sobre sustratos de alpaca se obtuvieron crecimientos in-situ de

cristales de $Cu(OH)_2$ y ZnO con un crecimiento preferencial del plano (002) a tiempos tan breves como 5 min. Estas fases coexistieron y se magnificaron conforme se fue incrementando el tiempo de síntesis. Además, se confirmó la evolución de NiO tras 45 min de tratamiento. En particular, la muestra CuZnNi(60) presentó una superficie heterogénea con regiones ricas en cinc (ZnO) y otras en cobre. Esta última, se debió a cristales de $Cu(OH)_2$ que luego se pueden transformar en CuO tras un tratamiento térmico en He a 225 °C. Durante dicha transformación no se observó una alteración significativa de la morfología de dichos cristales. Estos sistemas de películas continúan actualmente bajo estudio, siendo prometedores para la fabricación de microrreactores activos y estable en la oxidación de CO.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Proyecto PICT 1880) y la Universidad Nacional del Litoral (Proyecto CAI+D 00168LI). También se agradece al CONICET por el financiamiento de la beca doctoral de M. Franco y el apoyo institucional de INCAPE.

Referencias

[1] N. Bion, F. Can, X. Courtois, D. Duprez en Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis, J.C. Védrine (Ed.). Elsevier (2018) Vol. 1: 287–353.
[2] J.A. Chenoweth, T.E. Albertson, M.R. Greer; Crit Care Clin 37 (2021) 657–672.
[3] V. Valdés-López, T. Mason, P.R. Shearing, D.J.L. Brett; Prog Energy Combust Sci 79 (2020) 100842.
[4] S.H. Taylor, G.J. Hutchings, A.A. Mirzaei; Catal Today 84 (2003) 113–119.
[5] H. Zhang, Y. Zhang, H. Song, Y. Cui, Y. Xue, C.E. Wu, C. Pan, J. Xu, J. Qiu, L. Xu, M. Chen; Catalysts 13 (2023) 588.
[6] S. Lu, H. Song, Y. Xiao, K. Qadir, Y. Li, Y. Li, G. He; Colloids and Interface Science Communications 52 (2023) 100698.
[7] R. Papurello, A. Cabello, M. Ulla, C. Neyertz, J. Zamaro; Surf Coat Technol 328 (2017) 231–239.
[8] A.P. Cabello, M.A. Ulla, J.M. Zamaro; Top Catal 62 (2019) 931–940.
[9] A.P. Cabello, M.A. Ulla, J.M. Zamaro; J Mater Sci 57 (2022) 12797–12809.
[10] O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, I.B. Murashova en Production of Copper and Copper Alloy Powders, Elsevier (2018) Vol. 2: 571-614.
[11] A.P. Cabello, M.A. Franco Murcia, M.A. Ulla, J.M. Zamaro; Catalysts 13 (2023) 932.
[12] T. Soejima, H. Yagyu, N. Kimizuka, S. Ito; RSC Adv 1 (2011) 187–190.
[13] M. Babikier, D.Wang, J.Wang, Q.Li, J.Sun, Y.Yan, Q.Yu, S.Jiao; Nanoscale Res Lett 9 (2014) 1-9.
[14] H.R.O. U.W. Schönenberger, J.R. Günter; J Solid State Chem 3 (1971) 190–193.
[15] A.G.M. Da Silva, T.S. Rodrigues, A.L.A. Parussulo, E.G. Candido, R.S. Geonmonond, H.F. Brito, H.E. Toma, P.H.C. Camargo; J Chem Educ 94 (2017) 743–750.
[16] P. Ramamurthy, E.A. Secco; Can J Chem 48 (1970) 3510–3519.
[17] R. Mohammadi-Aloucheh, A. Habibi-Yangjeh, A. Bayrami, S. Latifi-Navid, A. Asadi; Artif Cells Nanomed Biotechnol 46 (2018) 1200–1209.
[18] P.S. Kanavi, S. Meti, R.H. Fattepur, V.B. Patil; J Electron Mater 51 (2022) 5723–5734.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

MOF-808 modificado con $La(CH_3COO)_3$: aplicación de una estrategia de ingeniería de defectos y evaluación de su efecto sobre la capacidad de captura de CO_2

Gabriela Andreines Ortega Moreno[1], Leonela Díaz Amado[2], Julieth Tatiana García-Sánchez[2], Luis Alejandro Lozano[1], Víctor Gabriel Baldovino-Medrano[2], Juan Manuel Zamaro[1]*

[1] Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Universidad Nacional del Litoral (UNL), Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, CP. 3000, Santa Fé, Argentina.

[2] Laboratorio de Ciencia de Superficies (SurfLab), Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Parque Tecnológico de Guatiguará, Km 2 vía El Refugio, Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta (Santander), 681011, Colombia.

E-mail: zamaro@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: redes metal-orgánicas, defectos, modificación, captura, dióxido de carbono.

Resumen

Las redes metal-orgánicas, conocidas como MOFs, construidas a partir del ensamble de centros metálicos y ligandos orgánicos, pueden presentar desajustes de coordinación que alteran el orden ideal de sus estructuras cristalinas; éstos se denominan defectos estructurales. Tales imperfecciones, conllevan a la formación de sitios ácidos de Brønsted o Lewis, que modifican significativamente sus propiedades adsortivas y catalíticas. La ingeniería de defectos en MOFs busca introducir defectos estructurales de forma racional, para modificar sus propiedades y posibles aplicaciones. La introducción controlada de dichos defectos y la comprensión de su efecto sobre las propiedades de los MOFs es un desafío. Por este motivo, en la presente investigación se incorporaron cantidades crecientes de $La(CH_3COO)_3$ durante la síntesis del MOF-808, como una estrategia para inducir defectos estructurales y analizar su efecto sobre la capacidad de captura de CO_2. Esta estrategia resultó exitosa en la generación de defectos por falta de ligando, como también en la modificación de tamaño de partícula y superficie específica. Algunos de los sólidos modificados exhibieron mejoras en la capacidad de captura de CO_2, lo cual se vincula con la generación de defectos en la red del MOF.

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) are constructed from the assembly of metal centers and organic linkers, but can exhibit coordination mismatches that alter the ideal order of their crystalline structures; these are called structural defects. Such imperfections lead to the formation, for example, of Brønsted or Lewis acid sites which significantly modify their adsorptive and catalytic properties. Defect engineering of MOFs seeks to rationally introduce structural defects to modify their properties and potential applications. The controlled introduction of such defects and understanding their effect on MOF properties is challenging. In the present work, increasing amounts of $La(CH_3COO)_3$ were incorporated during the synthesis of MOF-808 as a strategy to induce structural defects and analyze their effect on the CO_2 capture capacity. This strategy was successful in generating missing linkers-type defects as well as in modifying particle size and specific surface area. Some of the modified materials exhibited improvements in CO_2 adsorption capacity which is directly related to the defects generated in the MOF lattice.

Introducción

Las redes metal-orgánicas, conocidas como MOFs, son sólidos 2D o 3D cristalinos y porosos formados por unidades químicas repetitivas e interconectadas que se construyen a partir del ensamble de iones o clústeres metálicos con ligandos orgánicos multifuncionales [1,2]. En un MOF teórico los centros metálicos y ligandos están perfectamente coordinados, formando una red con una estructura cristalina ideal [3]. Sin embargo, en la realidad los centros metálicos y ligandos no están perfectamente coordinados lo que genera imperfecciones en la estructura cristalina, conocidas como defectos estructurales [3]. Estos últimos, se definen como una desviación a la estructura idealmente ordenada [4]. Tales desajustes de coordinación pueden conducir a la formación, por ejemplo, de sitios ácidos de Brønsted o Lewis que modifican significativamente las propiedades adsortivas y catalíticas de los MOFs [4,5]. A su vez, estos defectos se pueden dividir en dos categorías: (i) defectos locales, referidos a defectos puntuales o aislados y (ii) defectos a gran escala o extendidos [4]. Los defectos locales son originados por la ausencia o sustitución de centros metálicos o ligandos, mientras que los defectos a gran escala pueden ser unidimensionales o bidimensionales y se asocian a la estructura cristalina [4]. Los defectos locales más importantes en MOFs son [5]: defectos por falta de ligandos ("missing linkers") y defectos por falta de nodos metálicos ("missing metal"). Estos defectos pueden ocurrir intrínsecamente, debido a apilamientos o dislocaciones de los cristales producidos durante su crecimiento, o bien pueden ser introducidos intencionalmente mediante lo que se denomina ingeniería de defectos [4,5]. Esta última, pretende introducir defectos de forma racional en la estructura de los MOFs para modificar su orden y naturaleza química, preservando la integridad global. Esto puede afectar de forma única sus propiedades y posibles aplicaciones [4,6,7]. La ingeniería de defectos puede abordarse mediante dos estrategias: (a) modificaciones durante la síntesis y (b) modificaciones post-sintéticas [4,5,8]. En el primer caso, puede mencionarse el uso de ligandos mixtos, la adición de moduladores o la modificación de las condiciones de síntesis [4,8]. Mientras que en el segundo caso, se pueden inducir alteraciones en MOFs preformados aplicando tratamientos térmicos, acido/base, intercambio de solvente o irradiación UV, entre otros [4,9]. A pesar del significativo progreso en las estrategias de ingeniería de defectos, sigue siendo un desafío su introducción controlada y la compresión de los efectos en las propiedades de los MOFs. En la presente investigación se planteó la incorporación de acetato de lantano durante la síntesis del MOF-808, como una estrategia para inducir defectos y/o modificaciones químicas que puedan repercutir en la capacidad de captura de CO_2. Los materiales sintetizados se caracterizaron por diversas técnicas instrumentales como PXRD, FTIR, SEM-EDS, TGA y BET con el fin de determinar la relación estructura-capacidad de captura de CO_2.

Experimental

Materiales

Ácido bencenotricarboxílico (H_3BTC, Aldrich 95%), cloruro de circonio(IV) ($ZrCl_4$, Merck, 98%), ácido acético (CH_3COOH, Cicarelli 99.5%), acetato de lantano ($La(CH_3COO)_3$, REacton 99,9%) y etanol (CH_3CH_2OH, Cicarelli 99%).

Síntesis del MOF-808

El MOF-808 se preparó mediante síntesis solvotérmica, siguiendo protocolos sintéticos libre de DMF reportados previamente en la literatura [10,11] y aplicando ligeras variaciones en las condiciones. En un vaso de precipitado se pesaron 1 mmol de $ZrCl_4$ y 0,33 mmoles de H_3BTC, se agregaron 10 mL de agua destilada y 5 mL de CH_3COOH. Esta mezcla se sometió a agitación magnética tras lo cual se transfirió a una autoclave y se llevó a 95 °C por 24 h. El sólido resultante se recuperó por centrifugación (4000 rpm, 15 min). Seguidamente, se lavó dos veces con agua destilada y una vez con etanol, aplicando ciclos de centrifugación entre lavados. Finalmente, se secó a 95 °C por 12 h y designó con el nombre MOF-808-B.

Modificación del MOF-808 con $La(CH_3COO)_3$

Se repitió el protocolo sintético anteriormente descrito, pero incorporando cantidades crecientes de $La(CH_3COO)_3$ que fueron de 0,16, 0,32, 0,48, 0,64, 0,80, 0,96, 1,12 y 1,28

mmoles. Con esto, se obtuvieron ocho nuevos materiales de MOF-808 modificados que se denominaron MOF-808-1, MOF-808-2, MOF-808-3, MOF-808-4, MOF-808-5, MOF-808-6, MOF-808-7 y MOF-808-8, respectivamente.

Caracterización estructural

Los sólidos sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X de polvo (DRXP) con un difractómetro Empyrean Panalytical (Cu-Kα, λ = 1,5418 Å, 2θ 5°- 40°, 2°·min^{-1}). Se adquirieron espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) con un espectrómetro Shimadzu Prestige-21 equipado con un detector DTGS (400-4000 cm^{-1}, 40 barridos, 4 cm^{-1}) utilizando la técnica de KBr. Los estudios morfológicos se efectuaron con un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo de alta resolución (FE-SEM Carl Zeiss Sigma). Las muestras se metalizaron con una capa fina de oro mediante sputtering. Se realizó análisis termogravimétrico de los sólidos con un equipo Shimadzu DTG-60 acoplado a un espectrómetro Shimadzu IR Tracer-100 entre 30 a 850 °C (10 °C/min, N_2, 30 mL/min). Las propiedades texturales se investigaron mediante sortometría de nitrógeno a 77 K con un equipo 3FLEX™ de Micromeritics en un intervalo de presión relativa (P/P_0) entre 0,0025 y 0,9999, previa desgasificación de las muestras en un equipo Vac Prep 061 de Micromeritics.

Ensayos de adsorción de CO_2

Estos ensayos constaron de dos etapas: primero, se pretrató la muestra mediante una desgasificación a 120 °C por 12 h bajo vacío dinámico con un equipo Vac Prep 061 de Micromeritics. Luego, se adquirieron isotermas de adsorción de CO_2 a 2 °C hasta una presión de 101 kPa utilizando un analizador de sorción 3FLEX™ de Micromeritics.

Resultados y discusión

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por DRXP (Figura 1a), observándose una buena correlación entre los patrones de difracción experimentales y el perfil simulado (CCDC 1002672) [12]), desde el sólido MOF-808-B hasta el MOF-808-7. Este resultado confirma la obtención de la fase $Zr_6O_4(OH)_4(BTC)_2(HCOO)_6$, conocida como MOF-808. Los patrones de DRXP no mostraron desplazamientos en la posición de las reflexiones ni la aparición de nuevos picos, confirmando la tolerancia de la síntesis al agregado de $La(CH_3COO)_3$ hasta los 1,12 mmoles. Los sólidos MOF-808-7 y MOF-808-8 evidenciaron una pérdida de cristalinidad, que fue más notoria en el MOF-808-8. Es decir que cantidades mayores del aditivo interfieren en el proceso de formación del MOF. Los espectros FTIR de los sólidos exhibieron los modos vibracionales típicos del MOF-808 [11] (Figura 1b). Sin embargo, se observó un ensanchamiento de dichas bandas para los sólidos MOF-808-7 y MOF-808-8, que se corresponde con los resultados de DRXP.

Mediante observaciones SEM se analizó la morfología y tamaño de las partículas. La muestra MOF-808-B mostró partículas con una morfología octaédrica y una distribución de tamaño en el rango de 1300-2300 nm (Figuras 2a.1 y 2b.1). Al incorporar cantidades crecientes de $La(CH_3COO)_3$ en la síntesis, las partículas preservaron su morfología desde el MOF-808-1 hasta el MOF-808-6 (Figuras 2a.2 y 2a.3), mientras que en los MOF-808-7 y MOF-808-8 las partículas se fusionaron y adquirieron morfologías irregulares (Figuras 2c y 2d). Los análisis por EDS indicaron que sólo la muestra MOF-808-8 presentó lantano (Figura 2d). Además, se comprobó una paulatina disminución del tamaño de partícula con el incremento de la cantidad del aditivo (Figura 3a). Por ejemplo, en los sólidos MOF-808-3 y MOF-808-6, las distribuciones de tamaño estuvieron entre 900-1600 nm y 150-650 nm, respectivamente (Figuras 2b.2 y 2b.3). Se deduce que tal disminución en los tamaños de partícula no se debe a la incorporación de lantano en el MOF, sino a una influencia de éste o de los grupos acetato ocasionada durante la síntesis.

Los sólidos se analizaron por TGA y las pérdidas de masa determinadas en el rango de 400 a 800 °C se compararon con el valor teórico, que corresponde a la estructura ideal del MOF-808: $Zr_6O_4(OH)_4(BTC)_2(HCOO)_6$. Las diferencias en las pérdidas de masa con respecto a dicho valor teórico se asocian a la falta de ligandos BTC y se corresponden con defectos de tipo “missing linkers”.

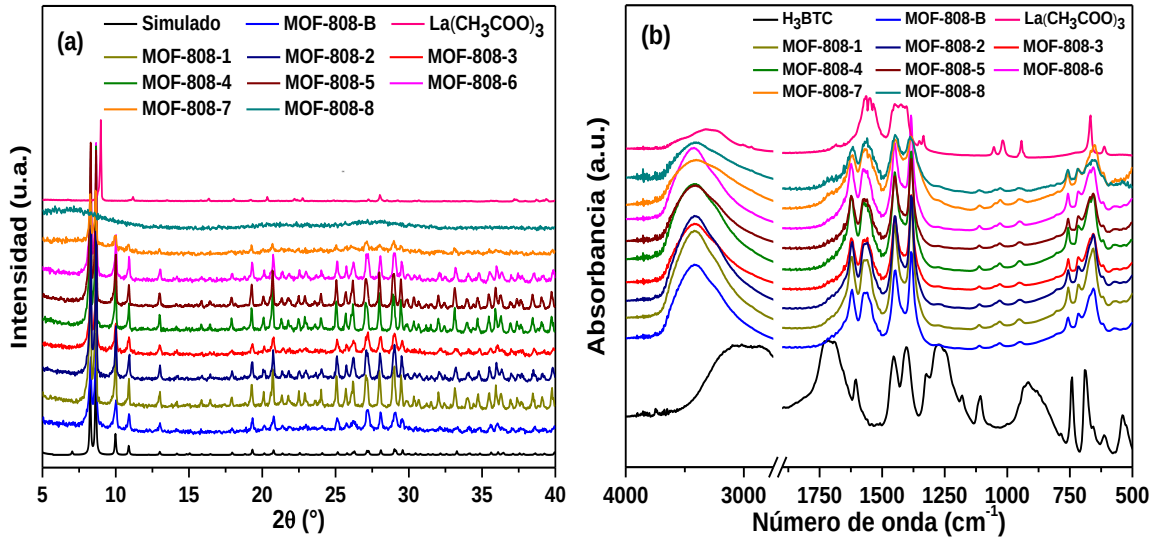


Figura 1. (a) DRXP y (b) FTIR del MOF-808-B y sus análogos obtenidos empleando $La(CH_3COO)_3$.

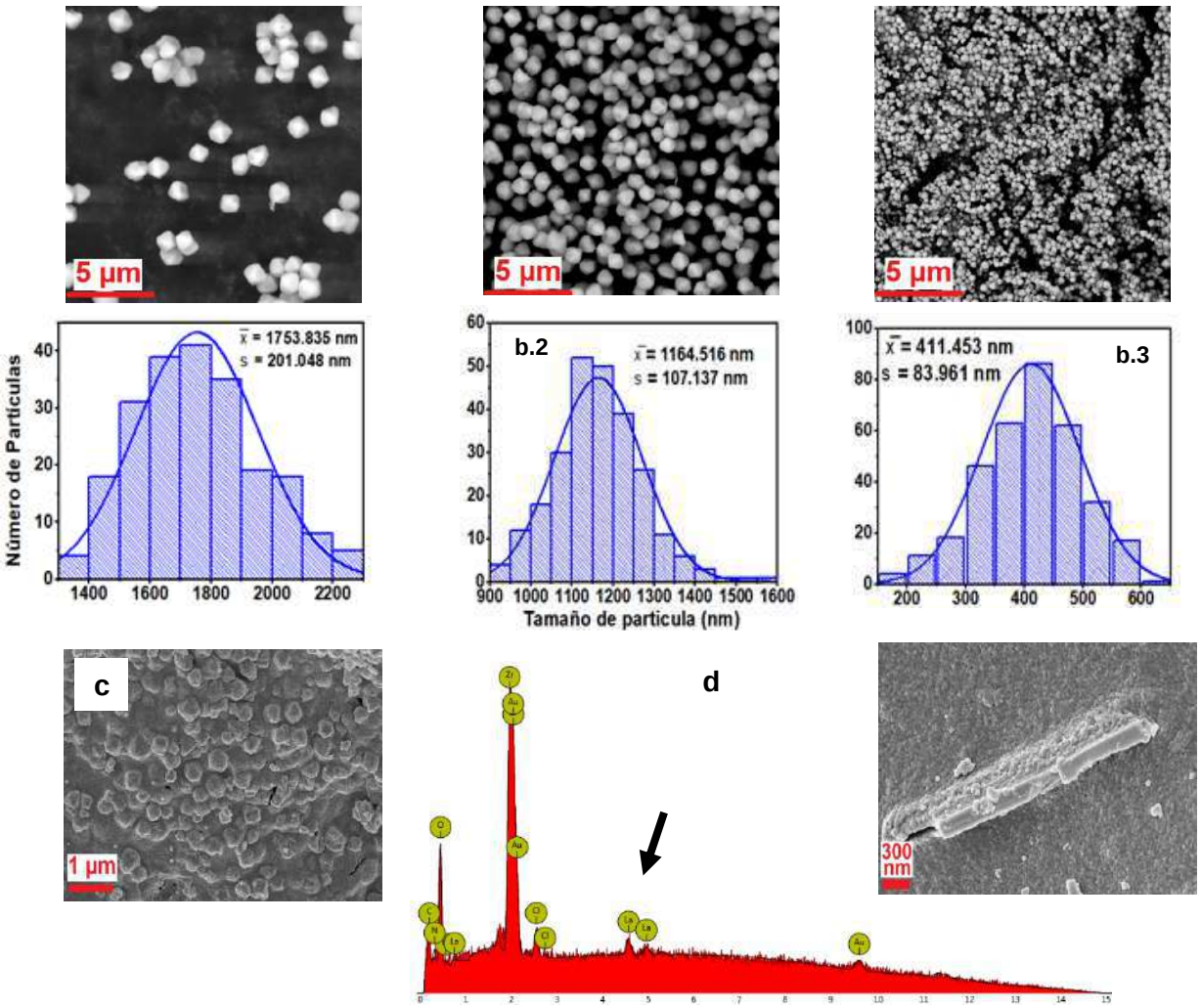


Figura 2. (a) Imágenes SEM y (b) tamaños de partículas de: (1) MOF-808-B, (2) MOF-808-3, (3) MOF-808-6; (c) Imagen SEM del MOF-808-7 y (d) Imagen SEM-EDS del sólido MOF-808-8.

En los sólidos MOF-808-1 hasta MOF-808-6 se observaron pérdidas de masa que indican la presencia de “missing linkers” en este conjunto de materiales, con un aumento en el porcentaje de estos defectos a medida que se incrementó la proporción de $La(CH_3COO)_3$ hasta el sólido MOF-808-4, que exhibió la mayor concentración (Figura 3b). Este incremento de defectos se debe probablemente a que el acetato, al ser un monocarboxilato con una funcionalidad química similar al BTC, tiende a coordinarse con los centros metálicos y compite con este último durante la etapa de crecimiento de los cristales. Al emplear mayores concentraciones de acetato, la coordinación del BTC en el MOF se recuperó ligeramente probablemente por un aumento de la velocidad de nucleación y formación de los cristales, como lo demuestra la disminución del tamaño de partícula obtenido (Figuras 2a.3 y 2b.3).

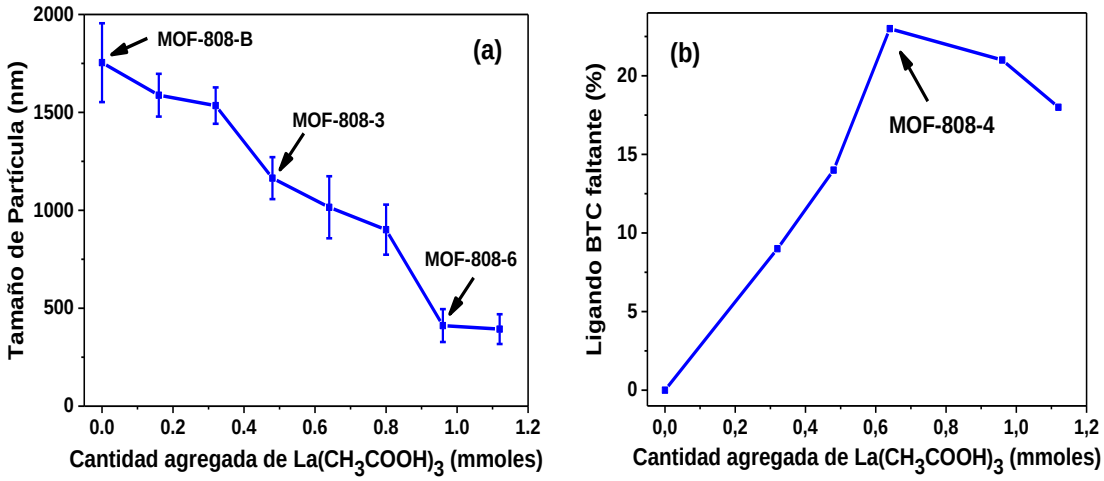


Figura 3. (a) Tamaños de partícula y (b) Porcentaje de BTC faltante vs cantidad de $La(CH_3COO)_3$.

Los sólidos MOF-808-B, MOF-808-2 y MOF-808-4 mostraron isotermas de adsorción-desorción de N_2 tipo I, características de materiales microporosos. En tanto, el MOF-808-6 presentó una isoterma combinada de tipo I y tipo IV(a), que se categoriza como tipo IV(c) [13]. Los materiales MOF-808-7 y MOF-808-8 exhibieron isotermas de tipo IV(c) con bucles de histéresis H4 [13], indicando la coexistencia de micro y mesoporos (Figura 4a). Por otra parte, las isotermas de adsorción de CO_2 de los sólidos MOF-808-2 y MOF-808-4 mostraron un incremento en la capacidad máxima de captura de CO_2 a 101 kPa y 2 °C. El MOF-808-4 exhibió la mayor capacidad de captura de CO_2 que fue de 2,35 mmoles/g (Figura 4b). Asimismo, la tendencia de los perfiles de adsorción de MOF-808-2 y MOF-808-4 sugiere que, a presiones mayores de 101 kPa la capacidad de captura seguiría aumentando con respecto al MOF-808-B. Los sólidos obtenidos con mayores agregados de aditivo (MOF-808-6, MOF-808-7, MOF-808-8), exhibieron isotermas con perfiles más parabólicos y un decaimiento en las capacidades máximas de captura de CO_2 a 101 kPa (Figura 4b). Estas tendencias pueden asociarse al porcentaje de defectos, conjuntamente con las diferentes propiedades texturales observadas en las isotermas de N_2 (Figuras 3b y 4a). Una observación llamativa es que los sólidos MOF-808-7 y MOF-808-8 mostraron un comportamiento diferente a bajas presiones (< 30 Kpa), con una mayor capacidad de adsorción de CO_2 que luego disminuyó a mayores presiones. Estos resultados se compararon con los obtenidos con otras estrategias de modificación sintética de MOFs reportadas en la literatura bajo similares condiciones operativas. El MOF MIL-101(Cr) modificado mediante la introducción de átomos de Al^{3+} para generar sitios activos de mayor acidez, alcanzó una capacidad máxima de CO_2 adsorbido de 2,16 mmoles/g a 273 K y 1 bar [14]. En tanto, la funcionalización del MOF DUT-4 con ácido sulfónico, resultó en un decaimiento de la capacidad máxima de adsorción de CO_2 del MOF original DUT-4 (3,28 mmoles/g) hasta 1,54 mmoles/g a 273 K y 1 bar [15]. Estos reportes, sugieren que la modificación del MOF-808 efectuada en este trabajo es una estrategia eficaz para su modificación y el mejoramiento de la capacidad de captura de CO_2.

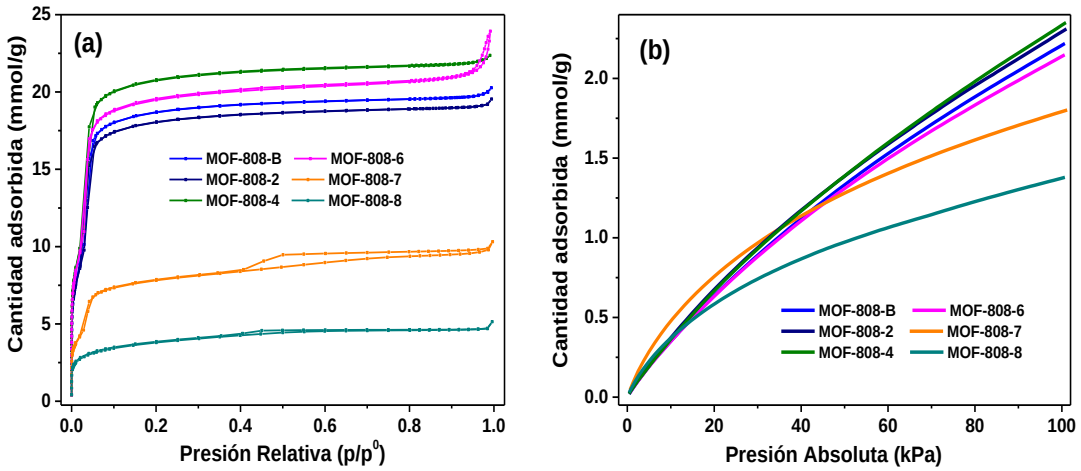


Figura 4. Isotermas de: (a) Adsorción-desorción de N_2 a 77 K y (b) Adsorción de CO_2 a 2 °C del MOF-808-B y sus fases modificadas.

Conclusiones

La incorporación de acetato de lantano durante la síntesis del MOF-808 resultó ser una estrategia exitosa que genera defectos del tipo “missing linkers”, modificando además el tamaño de partícula del MOF y sus propiedades texturales. Las fases del MOF-808 obtenidas con el modulador acetato evidenciaron una tendencia en la capacidad de captura de CO_2, directamente relacionada con la cantidad de defectos, aunque también con las variaciones en los tamaños de partícula y propiedades texturales.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por la ANPCyT a través del Proyecto PICT 1880 y la Universidad Nacional del Litoral (UNL CAI+D 0168). Los autores también agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo financiero otorgado dentro del marco del Programa de Apoyo a Grupos de Investigación. G.A.O.M agradece al CONICET por la beca postdoctoral otorgada.

Referencias

[1] H. Nawaz, M. Ibrahim, A. Mahmood, G.P. Kotchey, D.V.P. Sanchez; Heliyon. 9 (2023) e21572.
[2] A. Rapeyko, F.X. Llabrés i Xamena; Appl. Sci. 15 (2025) 2609.
[3] X.-J. Kong, J.-R. Li; Engineering. 7 (2021) 1115–1139.
[4] J. Li, H. Wang, X. Yuan, J. Zhang, J.W. Chew; Coord. Chem. Rev. 404 (2020) 213116.
[5] G.M. Choi, M. Mandal, H.J. Jung, J. Panda, Y.J. Kwon, K. Zhang, E. Vivek, M. Shon, K. Ravi, K.-Y. Baek, H.T. Kwon, J.-G. Yeo, K.Y. Cho; J. Mater. Sci. Technol. 201 (2024) 95–118.
[6] A.K. Cheetham, T.D. Bennett, F.-X. Coudert, A.L. Goodwin; Dalt. Trans. 45 (2016) 4113–4126.
[7] J. Ren, M. Ledwaba, N.M. Musyoka, H.W. Langmi, M. Mathe, S. Liao, W. Pang; Coord. Chem. Rev. 349 (2017) 169–197.
[8] X. Hou, J. Wang, B. Mousavi, N. Klomkliang, S. Chaemchuen; Dalt. Trans. 51 (2022) 8133–8159.
[9] L. Lozano, L. Salazar Hoyos, B. Faroldi, J. Zamaro; Mater. Today Commun. 31 (2022) 103540.
[10] H. Reinsch, S. Waitschat, S. Chavan, K. Lillerud, N. Stock; Eur. J. Inorg. Chem. (2016) 4490–4498.
[11] M. Yahia, L.A. Lozano, J.M. Zamaro, C. Téllez, J. Coronas; Sep. Purif. Technol. 330 (2024) 125558.
[12] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W.L. Queen, M.R. Hudson, O.M. Yaghi; J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 4369–4381.
[13] C.A. Bravo-Sanabria, L.C. Solano-Delgado, D. Rosas-Ardila, C. Ardila-Suárez, V.G. Baldovino-Medrano, G.E. Ramírez-Caballero; Microporous Mesoporous Mater. 388 (2025) 113539.
[14] M. Yuan, C. Ge, W. Yang, J. Wang, C. Yin; Therm. Sci. Eng. Prog. 64 (2025) 103794.
[15] G.-B. Wang, K. Leus, K. Hendrickx, J. Wieme, H. Depauw, Y.-Y. Liu, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort; Dalt. Trans. 46 (2017) 14356–14364.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Compositos Carbono@CuBDC obtenidos mediante síntesis asistida por microondas con potencial aplicación en capacitores electroquímicos

Sara L. Rodríguez[1], José L. Fernández[2], Juan M. Zamaro[1]*

1 INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.
2 IQAL (UNL-CONICET) y PRELINE (FIQ, UNL), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.
**E-mail: zamaro@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: Composito, MOF, capacitor, microondas, Vulcan®

Resumen

Los capacitores electroquímicos (CEs) son dispositivos de almacenamiento de energía que han despertado el interés científico en los últimos años y su rendimiento depende del diseño y composición del electrodo. En este trabajo se investigaron compositos basados en MOFs (CuBDC) y materiales carbonosos (rGO y Vulcan®) como materiales de electrodo. Los análisis morfológicos y electroquímicos demostraron que la dispersión del carbono influye directamente en la conectividad electrónica y el aprovechamiento de los sitios redox. Además, la síntesis in situ del MOF asistida por microondas y en presencia del carbono generó una alta sinergia entre ambos materiales, aumentando notablemente su capacidad de almacenamiento de carga eléctrica. En particular, el composito Vulcan125@CuBDC, mostró un destacado comportamiento pseudocapacitivo, alcanzando una capacitancia de 106.1 F/g, una densidad de energía de 13.0 Wh/kg y una densidad de potencia de 824.6 W/kg. Estos valores son comparables con los de otros compositos MOF-carbono reportados, confirmando la sinergia efectiva entre el MOF y el carbón y su potencial para aplicaciones en almacenamiento de energía de alta eficiencia.

Abstract

Electrochemical capacitors (ECs) are energy storage devices that have attracted scientific interest in recent years, whose performance depends on the design and composition of the electrode. In this work, composites based on MOFs (CuBDC) and carbonaceous materials (rGO and Vulcan) were investigated as electrode materials. Morphological and electrochemical analyses demonstrated that the dispersion of carbon directly influences the electronic connectivity and utilization of redox sites. Additionally, the *in situ* microwave-assisted synthesis of the MOF in the presence of carbon generated a strong synergy between both materials and significantly increased their electric charge storage capacity. In particular, the Vulcan125@CuBDC composite exhibited remarkable pseudocapacitive behavior, reaching a capacitance of 106.1 F/g, an energy density of 13.0 Wh/kg, and a power density of 824.6 W/kg. These values are comparable to those reported for other MOF–carbon composites, confirming the effective synergy between the MOF and carbon, and their potential for applications in high-efficiency energy storage.

Introducción

Los capacitores electroquímicos (CEs) constituyen una de las tecnologías más viables y prometedoras para el almacenamiento de energía eléctrica [1]. Un CE está compuesto por un electrodo de alta superficie específica, un electrolito y un separador. El electrodo es un componente fundamental para controlar el rendimiento del capacitor, ya que éste debe incorporar materiales capaces de proveer altas densidades de carga, que involucren procesos capacitivos de carga/descarga de la doble capa electroquímica y/o pseudocapacitivos por reacciones farádicas superficiales. Su performance está directamente ligada a la microestructura superficial del material (porosidad) y a la adecuada conectividad de los centros redox involucrados en los procesos de transferencia de carga. De ahí que la fabricación de un material de electrodo para un capacitor de alto rendimiento implica ciertas propiedades cruciales, como alta superficie específica, distribución de poros de tamaño optimizado, estabilidad térmica, fácil procesamiento, alta conductividad eléctrica y buena resistencia a la corrosión [2]. Por lo tanto, la selección de materiales adecuados y el diseño óptimo de la configuración de los electrodos son estrategias claves para que los CEs lleguen a ser dispositivos de almacenamiento de energía más potentes que las baterías [3].

En este contexto los compositos de MOFs y materiales carbonosos se destacan como candidatos prometedores para capacitores electroquímicos, gracias a la sinergia entre la alta superficie específica y capacidad redox de los MOFs sumado a la conductividad del carbono [4]. Al incorporar rGO, carbón activado o Vulcan® han observado mejoras en su rendimiento electroquímico [5][6]. En este marco, en este trabajo se estudia un MOF cuya propiedad intrínseca relativa a estos fenómenos sean favorables como es un CuBDC recientemente desarrollado [7], sintetizado en la presencia de materiales carbonosos como rGO y Vulcan®.

Experimental

Síntesis asistida por microondas de CuBDC

Para la síntesis del MOF se utilizó una proporción molar 1:1 de ácido 1,4-bencenodicarboxílico (BDC) y $Cu(NO_3)_2.3H_2O$. Estos se pesaron juntos y mezclaron con una solución de acetona/metanol (relación volumétrica 50:50). La solución resultante se llevó a una autoclave y se calentó en un horno de microondas (Milestone, modelo flexiWAVE) a 120 ºC por 180 min. Después de enfriar el vial a temperatura ambiente, el material recuperado se lavó, se agitó en metanol por 24 h y finalmente se suspendió en metanol para su uso.

Síntesis de los compositos Carbono@CuBDC

Para la síntesis in situ de los compositos se utilizaron dos tipos de carbón: rGO y carbón Vulcan XC72R®. Para ello, se agregaron 12,5 mg del carbón a la mezcla de síntesis obteniendo compositos que se denominaron rGO12.5@CuBDC y Vulcan12.5@CuBDC, como también uno obtenido con ambos carbones, denominado rGO-Vulcan@CuBDC. Para la muestra Vulcan125@CuBDC, se empleó el mismo protocolo de síntesis, usando 125 mg de Vulcan XC72R®.

Caracterizaciones fisicoquímicas

Los sólidos sintetizados se analizaron por difracción de rayos X (XRD) con un equipo Empyrean PANalytical (Malvern Panalytical, Malvern, Reino Unido, CuKα = 1,542 Å, 2θ 5-60º, 2 ºmin^{-1}). Las imágenes SEM se adquirieron con un instrumento de banco Phenom World ProX (Países Bajos) con cañón de electrones de voltaje variable (5 y 15 kV) y detector de electrones retrodispersados. Las imágenes TEM se obtuvieron con un equipo marca JEOL, modelo JEM-2100 Plus equipado con un EDS marca Oxford modelo X-MAX 65 T. Las observaciones se realizaron en modo HRTEM y HAADF, obteniéndose también imágenes y espectros de rayos X (200 kV). Para el análisis XPS se utilizó un Equipo Multitécnica Specs con fuente de rayos X dual Mg/Al y analizador hemiesférico PHOIBOS 150, en modo trasmisión analizador fijo (FAT). Para los espectros se usó una energía de paso de 30 eV, ánodo de Mg y Al (200 W, presión < 2.10^{-9} mbar). La muestra se prensó y soportó sobre el

portamuestras del equipo, evacuando en vacío (10^{-3} mbar, 15 min, 120 °C) en la cámara de carga y luego 2 h en ultra alto vacío antes de la medición.

Ensayos electroquímicos

Se analizó la respuesta electroquímica de los materiales soportándolos en un electrodo disco de carbón vítreo (GC). Para ello, se prepararon tintas del MOF y compositos en soluciones de Nafion®(Aldrich) y Dimetilsulfóxido (DMSO, Cicarelli) que se depositaron por "drop casting" formando una película sobre el disco. Los electrodos se evaluaron en una celda electroquímica típica de tres electrodos empleando como contraelectrodo un alambre de Au y como electrodo de referencia Ag/AgCl en KCl 1M. Los experimentos se realizaron en solución buffer (pH = 7) de KH_2PO_4 0,2 M saturada N_2. Se obtuvieron voltagramas cíclicos (CVs) y ciclos de carga y descarga (empleando distintas corrientes 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 mA). Para el análisis se empleó un potenciostato marca CH Instruments modelo CHI1140B de alta sensibilidad y potencia, con resolución de 10 pA y corriente/potencial máximos de ±2 A / ±10 V, controlado mediante PC a través de su software específico CHI Versión 11.16.

Resultados y discusión

En la **Figura 1** se muestran imágenes SEM de los materiales obtenidos. Los cristales de CuBDC (**Figura 1a**) se observaron dispersos y con una morfología laminar con tamaños entre 0,3-0,7 µm y espesores de 40-50 nm, exhibiendo además defectos superficiales. En el composito rGO12.5@CuBDC (**Figura 1b**) el rGO se encontró aglomerado, impidiendo un contacto íntimo con las láminas de CuBDC. En contraste, Vulcan12.5@CuBDC (**Figura 1a**) exhibió una mejor dispersión del carbón, logrando una interacción cercana y cubriendo las caras y bordes de las láminas del MOF.

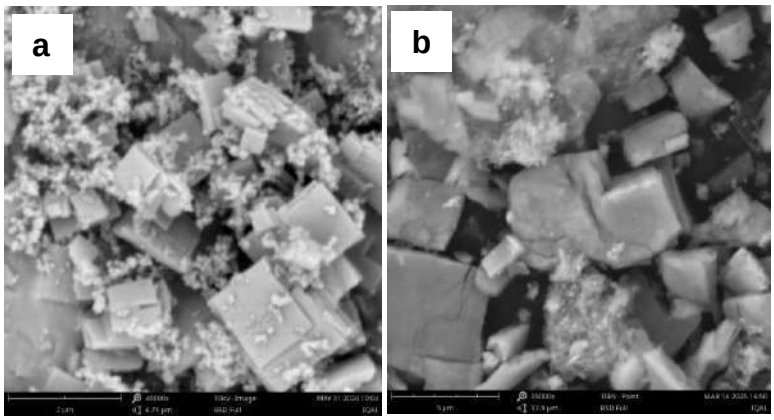


Figura 1. Imágenes SEM de: a) Vulcan12.5@CuBDC (40000X); b) rGO12.5@CuBDC (15000X).

Se registraron los CVs de los materiales en medio neutro (**Figura 2**). Los mismos fueron estables y permitieron detectar los procesos redox y de transferencia de electrones que ocurren en los centros de cobre, así como las propiedades de transporte de carga dentro de los compositos, denotando la capacidad redox del cobre y la buena conexión de éstos. El composito con carbón Vulcan® mostró un mejor desempeño que el que contenía rGO, bajo igualdad de condiciones, lo que se atribuye a la mejor dispersión del carbón y mejor contacto con el MOF (confirmado por SEM). Esto motivó la síntesis del material Vulcan125@CuBDC con una mayor proporción de carbono, lo cual incrementó notoriamente las corrientes involucradas en los procesos de transferencia de cargas observadas en el CV (**Figura 2**).

Por otro lado, el análisis de los voltagramas permitió determinar la corriente del pico de reducción (I_{pc}), la carga involucrada (Q_p) y el número de moles de centros de cobre participantes en el proceso, calculados a partir de la Ley de Faraday ($nCu = Q_p/F$). Los resultados se detallan en la **Tabla 1**. Se evidencia una sinergia entre los materiales (MOF y

carbono) en el composito, resaltando las propiedades de cada componente. Los sólidos elaborados con Vulcan® demostraron la respuesta electroquímica más notable, en particular Vulcan125@CuBDC.

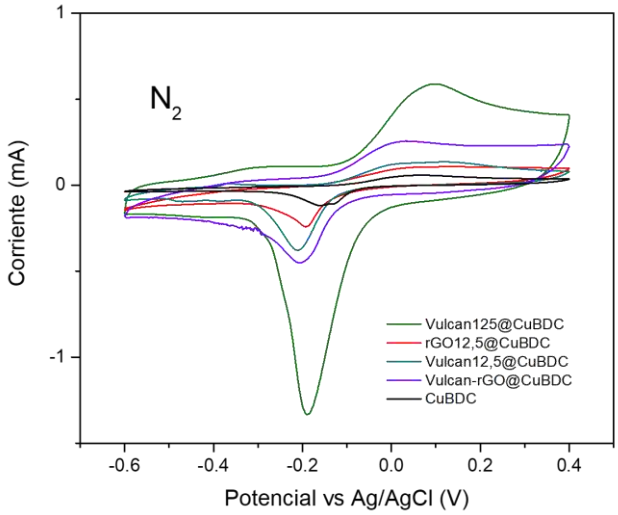


Figura 2. CVs comparativos de los sólidos sintetizados, soportados en disco de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N_2. Velocidad de barrido: 0,1 V s^{-1}.

Tabla 1. Parámetros voltamétricos calculados a partir de los CVs mostrados en la Figura 2.

Material	I_{pc} (µA)	Q_p (µ)	nCu
CuBDC	101	80	$8{,}3e^{-10}$
rGO12.5@CuBDC	191	252	$2{,}6e^{-9}$
Vulcan12.5@CuBDC	314	479	$4{,}9e^{-9}$
Vulcan-rGO@CuBDC	354	550	$5{,}7e^{-9}$
Vulcan125@CuBDC	1260	1336	$1{,}4e^{-8}$

Se evaluó la carga y descarga del composito Vulcan125@CuBDC a varias intensidades de corriente (0,05-0,2 mA), exhibiendo un comportamiento pseudocapacitivo con mesetas en la línea de descarga tras una caída de voltaje por resistencia interna (**Figura 3**). A 0,1 mA, con un tiempo de descarga de 56,8 s y una caída de potencial de 0,94 V, se calcularon parámetros electroquímicos normalizados por la masa activa colocada en el electrodo y se obtuvo una capacitancia específica de 106,1 F/g, una densidad de energía de 13,0 Wh/kg y una densidad de potencia de 824,6 W/kg. Comparado con otros híbridos MOF-carbono [8], el composito presentó una densidad de energía específica superior al promedio de sistemas MOF/carbón activado y Cu-BTC/carbono, siendo cercana a sistemas de alto rendimiento como Ni-MOF/grafeno [5][8]. Su densidad de potencia también fue favorable [6]. Esto demuestra el potencial del material híbrido para dispositivos de almacenamiento de energía rápidos y eficientes, evidenciando que la adición de carbón Vulcan® al MOF CuBDC mejoró la conectividad electrónica y la utilización de los sitios activos.

Se efectuaron observaciones por TEM de la muestra Vulcan125@CuBDC. Las imágenes (**Figura 4**) muestran una fuerte interacción entre el CuMOF y las partículas de carbón. Esto evidencia un crecimiento del MOF sobre el carbono, como así también su intercalación entre las láminas del CuBDC.

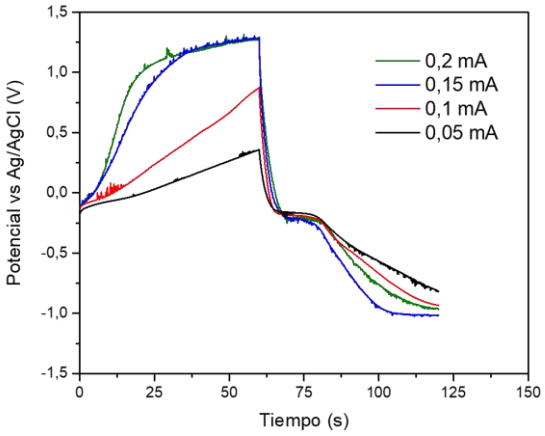


Figura 3. Curvas de carga y descarga galvanostática del composito Vulcan125@Cu-BDC a distintas intensidades de corriente (0,05; 0,1; 0,15; 0,2 mA).

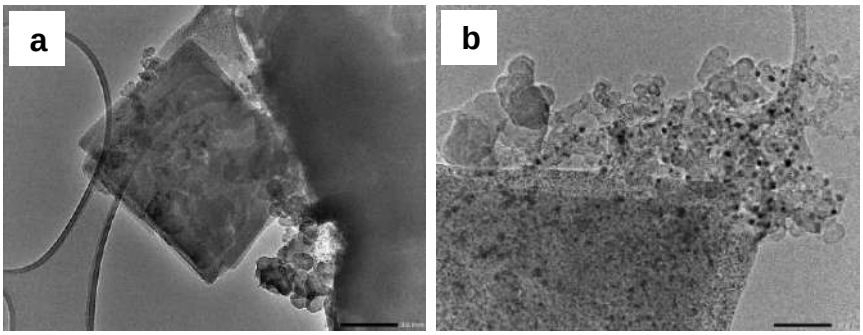


Figura 4. Imágenes TEM del composito Vulcan125@Cu-BDC.

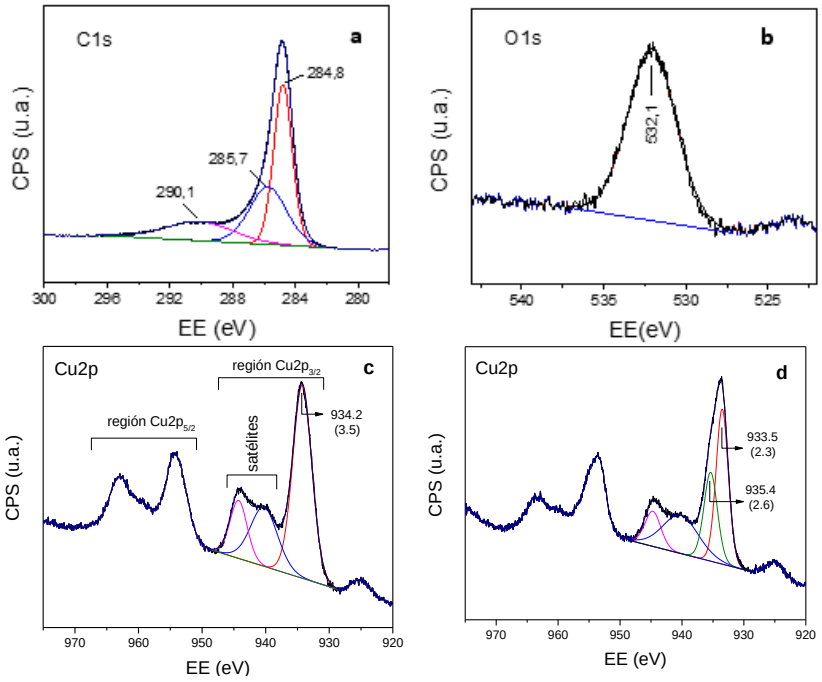


Figura 5. Espectros XPS de carbón Vulcan®: a) región C1s; b) región O1s. XPS en región Cu2p de: c) Cu-BDC; d) Vulcan125@Cu-BDC.

La superficie de carbón Vulcan® presentó una composición heterogénea, con una especiación del carbono tal como puede observarse en el espectro de la región C1s (**Figura 5a**). Además, en la superficie se observaron grupos oxigenados (**Figura 5b**), probablemente oxígenos incorporados en la red del carbón. Éstos, pueden ser los responsables de la interacción con los precursores del CuBDC durante la síntesis del composito. El análisis del espectro del Cu-MOF en la región $Cu2p_{3/2}$ (**Figura 5c**) mostró claramente la presencia de cobre en estado de oxidación +2, con una única señal $Cu2p_{3/2}$ en 934,2 eV. Sin embargo, esta misma región en el composito no pudo ajustarse con una sola componente y presentó dos contribuciones (**Figura 5d**), localizadas en 933,5 eV y 935,4 eV. Ello se sumó a un cambio de forma e intensidad relativa del pico satélite $Cu2p_{3/2}$ adyacente. La deconvolución de dichas regiones y su cuantificación a partir del área integrada afectada por el factor de sensibilidad relativa (RSF) del $Cu2p_{3/2}$, evidenció las siguientes relaciones: CuBDC sat/$Cu2p_{3/2}$ = 0,70; Vulcan125@Cu-BDC sat/$Cu2p_{3/2}$ = 0,62. Tales diferencias en la posición, intensidad y características de las señales XPS del $Cu2p_{3/2}$ entre ambos materiales, sólo puede explicarse por un efecto de alteración electrónica de las especies Cu^{2+} del MOF cuando éste se encuentra dentro del composito. Se deduce que los centros de cobre del Cu-MOF en el composito Vulcan125@Cu-BDC han sido alterados electrónicamente como resultado de una interacción con el carbón, que ocurre durante el proceso de síntesis.

Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian que el agregado de carbón Vulcan® durante la síntesis solvotérmica asistida por microondas del MOF CuBDC, mejora significativamente la conectividad electrónica y accesibilidad a los sitios redox del cobre. Las caracterizaciones morfológicas (SEM y TEM) muestran una dispersión efectiva del carbón sobre y dentro del MOF, favoreciendo una integración estructural durante la síntesis. Los estudios XPS confirmaron la presencia de grupos funcionales oxigenados en el carbón Vulcan® que promueven interacciones químicas con los precursores del MOF. El composito Vulcan125@CuBDC mostró un comportamiento pseudocapacitivo destacado, con una capacitancia específica de 106,1 F/g, una densidad de energía de 13,0 Wh/kg y una densidad de potencia de 824,6 W/kg. Estos resultados denotan el potencial de este material en la fabricación de electrodos eficientes para capacitores electroquímicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por la ANPCyT (PICT 2019 Nº 1880) y la Universidad Nacional del Litoral (CAI+D 2020 Nº 0168). S. Rodríguez también agradece al CONICET por la beca postdoctoral otorgada.

Referencias

[1] A. Shahid, Z. Muhammad, A. Nayyab, A. Rashid, A. Meshal; Energy Storage 46 (2022) 103861.
[2] I. Oladele, S. Adelani, A. Taiwo, I. Akinbamiyorin, O. Olanrewaju, A. Orisawayi; RSC Advances 15 (2025) 7509-7534.
[3] P. Junfeng, L. Chenghao, P. Yiting, W. Lulu, L. Botao, Z. Guoxu, S. Mingxin. Int. J. Electrochem. Sci. 18 (2023) 100233.
[4] C. Liyu, X. Qiang, Matter. 1 (2019) 57-89.
[5] P. Yi, X. Jia, X. Jinming, M. Jiao, B. Yang, C. Shuai, Z. Songtao, P. Huan; Adv. Colloid Interface Sci. 307 (2022) 102732.
[6] W. De-Gao, L. Zibin, G. Song, Q. Chong, Z. Ruqiang; Coord. Chem. Rev. 404 (2020) 213093.
[7] S. Rodríguez, G. Ortega-Moreno, M. Sánchez-Sánchez, J. Fernández, J. Zamaro; Coatings 13 (2023) 2065.
[8] S. Edmund, J. Bhavana, P. Chanwoo, A. Ali, R. Mostafizur, S. Sam; Electrochim. Acta, 362 (2020) 137154.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Producción de H_2 mediante reformado de etanol con vapor acoplado a la captura de CO_2 (SE-ESR)

Jaramillo-Baquero, Marcela[1*], Dieuzeide, María Laura[2], Múnera, John[1], Cornaglia, Laura[1]

[1]Instituto de investigaciones en Catálisis y Petroquímica (CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero, 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.

[2]Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles ITHES (UBA-CONICET) Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, 1428, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. jaramillob.marcela@gmail.com.

Palabras Claves: Catalizador, Adsorbente, Hidrógeno, Captura CO_2, Reformado.

Resumen

El proceso de reformado de etanol con vapor acoplado a la captura de CO_2 (SE-ESR) se ha propuesto como una alternativa viable para la obtención de corrientes ricas en H_2. En este trabajo se emplearon catalizadores basados en Co y Ni, soportados en una matriz binaria de CeO_2-SiO_2(EG), siendo la sílice modificada con etilenglicol (EG). Estos sólidos presentaron una elevada actividad y estabilidad en el reformado de etanol con vapor.

Como adsorbente se utilizó $CaO{:}Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ en una mezcla homogénea catalizador/adsorbente en relación 1/3. La reacción fue llevada a cabo a 500 °C, con un W/F= 1.6 $x10^{-2}$ g h L^{-1}, relación molar de reactivos agua/etanol de 5:1 y la regeneración del sorbente se realizó a 850 °C por 30 min en flujo de N_2. Todos los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas como DRX, TEM, XPS, de igual forma los adsorbentes fueron analizados por técnicas como DRX y SEM.

Los resultados de las evaluaciones durante la reacción de SE-ESR, permiten concluir que es posible incrementar la pureza del H_2 obtenido, mediante el empleo de un sistema acoplado, obteniendo corrientes con bajas concentraciones de CO_2. Se destaca, que empleando el catalizador basado en Ni se logra obtener una mayor pureza de H_2, en comparación con el catalizador de Co.

Abstract

The ethanol steam reforming process coupled to CO_2 capture (SE-ESR) has been proposed as a viable alternative for obtaining H_2-rich streams. In this work, Co and Ni based catalysts supported on a binary matrix of CeO_2-SiO_2(EG) were employed, denoted by EG to the silica modified with ethylene glycol. These solids presented a high activity and stability for the ethanol steam reforming reaction.

$CaO{:}Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ was used as a sorbent in a homogeneous catalyst/adsorbent mixture in a 1/3 ratio. The reaction was carried out at 500 °C, with a W/F= 1.6 $x10^{-2}$ g h L^{-1}, water/ethanol reagent molar ratio of 5, and the sorbent regeneration was performed at 850°C for 30 min under N_2 flow. All the catalysts were characterized by different techniques, such as XRD, TEM, XPS, and the adsorbents were also analyzed by XRD and SEM techniques.

The evaluation results during the SE-ESR reaction allow us to conclude that it is possible to increase the H_2 purity obtained by using a coupled system, obtaining streams with low CO_2 concentrations. It is highlighted that using the Ni-based catalyst it is possible to obtain a higher H_2 purity, compared to the Co catalyst.

Introducción

El consumo desmedido de combustibles fósiles representa en la actualidad una de las principales fuentes de contaminación ambiental y un factor determinante en el cambio climático, debido a la emisión de gases de efecto invernadero. Ante esta situación, resulta fundamental desarrollar tecnologías y procesos innovadores basados en fuentes de energía renovables, que permitan mitigar los impactos derivados del uso de combustibles provenientes del refinado del petróleo [1]. En este contexto, el hidrógeno emerge como una de las alternativas más prometedoras, consolidándose como un vector energético clave, especialmente en aplicaciones como las celdas de combustible. Su producción puede llevarse a cabo mediante diversos métodos que posibilitan la obtención de corrientes de H_2 de bajo carbón, tales como procesos fotocatalíticos, electrólisis del agua o reformado con vapor de compuestos orgánicos como glicerol, metanol, etanol, ácido acético y metano [2,3].

En las últimas décadas, ha cobrado interés el proceso de reformado con vapor de etanol mejorado por sorción (SE-ESR), una alternativa que integra el reformado del etanol con la captura simultánea del CO_2 generado durante el reformado, lo cual permite obtener una corriente de productos enriquecida en H_2. Basado en el principio de Le Chatelier, este enfoque busca desplazar el equilibrio hacia una mayor producción de H_2 mediante el uso combinado de un catalizador y un sorbente. Entre los materiales más utilizados como sorbentes, se destacan los compuestos derivados de CaO y las hidrotalcitas, gracias a su elevada capacidad para adsorber dióxido de carbono [4].

Este proceso suele dividirse en tres etapas. En la fase inicial, el reformado y la captura de CO_2 se desarrollan con máxima eficiencia, generando productos prácticamente libres de CO_2. Durante la etapa siguiente, la concentración de CO_2 en los productos comienza a aumentar, indicando el inicio de la saturación del sorbente. En la fase final, el sorbente alcanza su máxima capacidad de saturación, y la composición de los productos se asemeja a la del reformado convencional, lo que hace necesaria la regeneración del sorbente [4,5].

En este estudio se emplearon catalizadores basados en Ni y Co soportados sobre un sistema binario CeO_2-SiO_2 modificado con etilenglicol, que permitió obtener nanopartículas metálicas altamente dispersas y estables [6,7]. Además, se presentan los resultados preliminares sobre la viabilidad de aplicar estos materiales en la reacción de SE-ESR utilizando un sorbente derivado del CaO ($CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), con el objetivo de aumentar la pureza del hidrógeno obtenido en comparación con el reformado convencional.

Experimental

Síntesis de catalizadores y adsorbentes

La preparación de los soportes y catalizadores se realizó mediante impregnación a humedad incipiente. Se utilizó SiO_2 (Aerosil 200 m^2g^{-1}) y la composición de CeO_2, Co y Ni empleada fue del 10 %p/p, 5 %p/p y 15 %p/p respectivamente. Los precursores utilizados fueron acetato de níquel ($Ni(CH_3CO_2)_2{\cdot}4H_2O$), acetato de cobalto ($Co(CH_3CO_2)_2{\cdot}4H_2O$), nitrato de cerio ($Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) y etilenglicol ($C_2H_6O_2$).

Inicialmente, la sílice se calcinó por 4h a 900 °C. Posteriormente se impregnó con etilenglicol (EG) mediante impregnación a humedad incipiente, seguido de un secado a 120 °C por 12h. Luego, se impregnó con ceria, seguida de la adición de la solución del precursor de níquel o cobalto. Tras cada impregnación, las muestras se dejaron reposar durante una hora a temperatura ambiente, luego se secaron en aire a 80 °C por 12h y finalmente se calcinaron a 550 °C durante 6h.

Durante la reacción de reformado acoplada con captura de CO_2 (SE-ESR) se utilizó un sorbente basado en CaO. Para la síntesis, se emplearon como precursores CaO (Standard) y $Al(NO_3)_3$ $9H_2O$ (Biopack) y se añadieron a una solución de 1 mol de 2-propanol y 5,8 mol de agua destilada. Las proporciones en peso obtenidas de CaO y $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ son 85/15 p/p (%). La calcinación del sólido se realizó a 900 °C durante 1,5 h. Todos los detalles de la preparación están publicados en trabajos anteriores de Avendaño et al [5].

Evaluación catalítica

Para la reacción SE-ESR se utilizó un reactor de lecho fijo, empleando una masa de 0,160 g de catalizador de Ni/CeO_2-SiO_2(EG) o Co/CeO_2-SiO_2(EG), en una mezcla homogénea con 0,483 g de sorbente a base de CaO (CaO/$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 0,85/0,15). La reacción se llevó a cabo a 500 °C y la regeneración del sorbente a 850 °C durante 30 min bajo flujo de N_2. La mezcla de reacción (agua/etanol 0,5 mL·min^{-1}), con una relación molar 5, fue alimentada al reactor de reformado mediante una bomba jeringa empleando N_2 como gas diluyente. Teniendo en cuenta los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores de Ni y Co en el reformado convencional, la masa seleccionada permitió obtener una conversión de etanol del 100%. La alimentación y la salida se analizaron mediante cromatografía de gases con detectores TCD y FID.

Caracterización

La estructura cristalina de los sólidos calcinados y usados fue estudiada mediante un equipo PANalytican Empyrean con radiación Cu Kα para ángulos de 2θ entre 10° y 80°.

Los catalizadores reducidos fueron analizados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se empleó en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X monocromática de Al y se registraron las regiones espectrales correspondientes a los niveles internos C 1s, O 1s, Si 2s, Si 2p, Ce 3d, Co 2p, Ni 2p y Ni 3p.

Para los análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores reducidos y usados se utilizó un microscopio modelo JEM-2100 Plus equipado con un EDS marca Oxford modelo X-MAX 65T.

El área superficial específica se midió utilizando isotermas de fisisorción y desorción de N_2 a 77K, y se aplicó el método BJH para determinar la distribución del tamaño de poros. Finalmente, la microestructura de los sorbentes se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), modelo Zeiss NTS-SUPRA 40, 50 KX.

Resultados y discusión

Inicialmente, se evaluaron las características fisicoquímicas y morfológicas de los catalizadores de Ni/CeO_2-SiO_2(EG) y Co/CeO_2-SiO_2(EG) (Tabla 1). Se determinó que la modificación de la sílice con etilenglicol contribuyó al incremento de grupos silanoles y por tanto a cambios en la estructura del cerio. Estos cambios favorecieron la dispersión de los metales debido a un contacto más íntimo con el soporte, obteniendo nanopartículas de hasta 2 nm e incrementando la reducibilidad del Co y Ni en la superficie. El mayor porcentaje de especies de Ni y Co metálicas determinado mediante XPS, podría jugar un rol importante en la reacción de reformado, favoreciendo la producción de H_2 [6].

Tabla 1. Propiedades texturales y tamaño de cristalita de los catalizadores calcinados.

Muestra	[a]Tamaño de cristalita (XRD)			SSA_{BET} (m^2/g)	%Ni^0 y/o %Co^0 (XPS)	Dp_{TEM}[d] (nm)	Dispersión (%) (TEM)
	$dCeO_2$ (nm)	dNiO (nm)	dCo_3O_4 (nm)				
Aerosil 200	N/A[b]	N/A	N/A	200	N/A	N/A	N/A
Co/CeO_2-SiO_2	8,3	N/A	8,1	109	10	9	≈19
Co/CeO_2-SiO_2(EG)	N.D[c]	N/A	4,1	108	31	2	≈48
Ni/CeO_2-SiO_2	3,0	N.D	N/A	144	49	6	≈17
Ni/CeO_2-SiO_2(EG)	3,4	N.D	N/A	158	59	2,5	≈40
CaO/$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	N/A	N/A	N/A	42,5	N/A	N/A	N/A

[a]Calculado por la ecuación de Scherrer, [b]N/A: No aplica, [c]N.D: No es posible determinar (< 3 nm).
[d]Tamaño de partícula de Ni^0 o Co^0 estimado mediante TEM, considerando al menos 200 partículas.

La Figura 1A muestra los resultados obtenidos durante la evaluación catalítica de estos materiales para la producción de H_2 mediante la reacción de reformado de etanol con vapor convencional. Se observa que, para los dos catalizadores estudiados, la corriente de productos obtenida contiene alrededor de un 70% de H_2. Además, se destaca que en ninguna

de las evaluaciones realizadas se formaron subproductos tales como acetaldehído o etileno, principales precursores de especies carbonosas. Sin embargo, se evidencian diferencias en la selectividad de los catalizadores hacia la formación de metano, obteniendo menores porcentajes cuando se utiliza el catalizador basado en Co.

Por otro lado, en todos los casos se observó que la conversión de etanol fue del 100%, mientras que el rendimiento a H_2 resultó relativamente similar en los dos materiales, siendo alrededor de 3 mol H_2/mol C_2H_5OH (resultados no mostrados). Adicionalmente, en trabajos previos, se reportó que estos materiales fueron estables y selectivos a hidrógeno, manteniendo una conversión completa sin formación de acetaldehído y/o etileno durante 16 h en reacción [6].

Teniendo en cuenta las propiedades catalíticas obtenidas en la reacción de reformado convencional, los catalizadores fueron estudiados en la reacción de reformado acoplada con el proceso de captura de CO_2, con el objetivo de lograr obtener corrientes ricas en hidrógeno de bajo carbón.

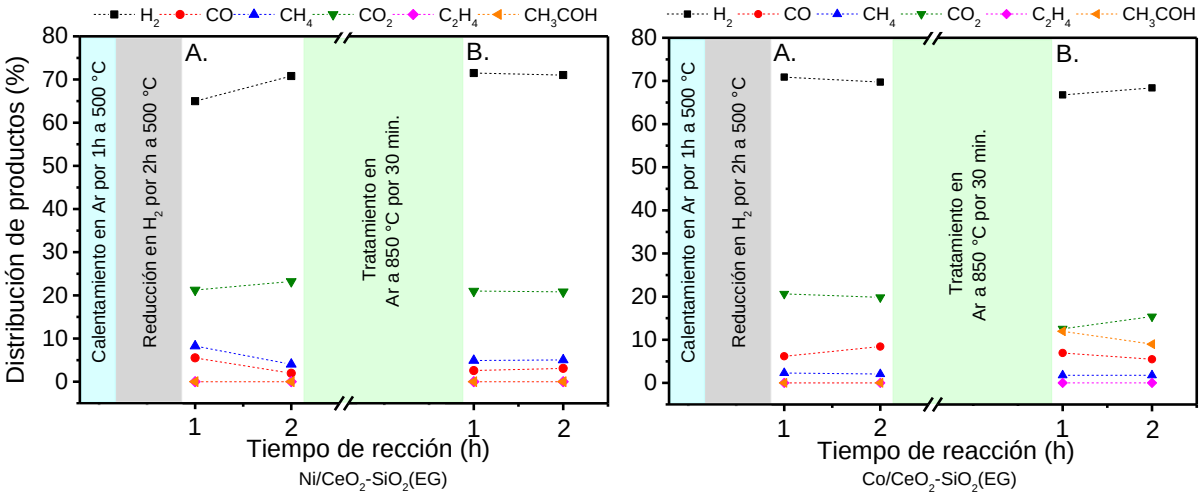


Figura 1. Actividad catalítica en la reacción de ESR para el catalizador de Co/CeO_2-SiO_2(EG) y Ni/CeO_2-SiO_2(EG). Relación molar agua/etanol=5, T_R=500 °C, W/F= 1,6 x10^{-2} g h L^{-1}. (A) luego del tratamiento de reducción, (B) luego del tratamiento a 850 °C en Ar.

La Figura 2 muestra la distribución de productos no condensables obtenida empleando una mezcla homogénea catalizador/adsorbente de relación igual a 1/3. Donde, para cada material se evaluaron dos ciclos de reacción-regeneración. Los resultados muestran que durante los primeros 12 minutos de cada ciclo, en ambos sistemas catalizador/adsorbente, la concentración de CO_2 fue muy baja, consistente con lo esperado durante el periodo inicial, sugiriendo así una buena eficiencia del proceso de SE-ESR.

De la mano con esto, la disminución en la concentración de CO_2, permitió obtener mayor porcentaje de H_2 durante este periodo. Sin embargo, se destaca que en la mezcla que contenía el catalizador de Ni, se logró una mayor concentración de hidrógeno en esta etapa, alcanzando valores cercanos al 98%, en comparación con el sistema evaluado con cobalto, con el cual se obtuvo un valor alrededor del 80%. No obstante, ambos valores se encuentran significativamente por encima del 70% de H_2 obtenido mediante el reformado convencional. Este resultado condujo a la disminución de la concentración de CH_4 y CO en la corriente de productos, especialmente en el sistema con níquel. Alcanzados los 20 minutos de reacción, se puede observar como la concentración de CO_2 incrementa levemente, acompañada de una disminución en el porcentaje de H_2 para ambos casos. Esto sugiere que el adsorbente alcanza su máxima capacidad de captura.

En el segundo ciclo de reacción, tras el tratamiento de regeneración del sorbente a 850 °C, se observa una desactivación del catalizador, que conduce a la reducción del rendimiento a H_2 respecto del primer ciclo de operación, especialmente en el sistema que emplea el catalizador basado en Co. Sin embargo, de acuerdo a la concentración de H_2 obtenida, se

evidencia la captura de CO_2 durante los primeros minutos. Por otro lado, en los dos sistemas, se observa una mayor concentración de CO y CH_4 durante los primeros 15 minutos del segundo ciclo, sugiriendo que la reacción de WGS inversa, así como la reacción de metanación o la reacción inversa de Boudouard (CO_2 + C ↔ 2CO) podrían estar siendo promovidas. Finalmente, luego de 25 minutos de reacción, se comienzan a alcanzar de nuevo las condiciones del reformado convencional.

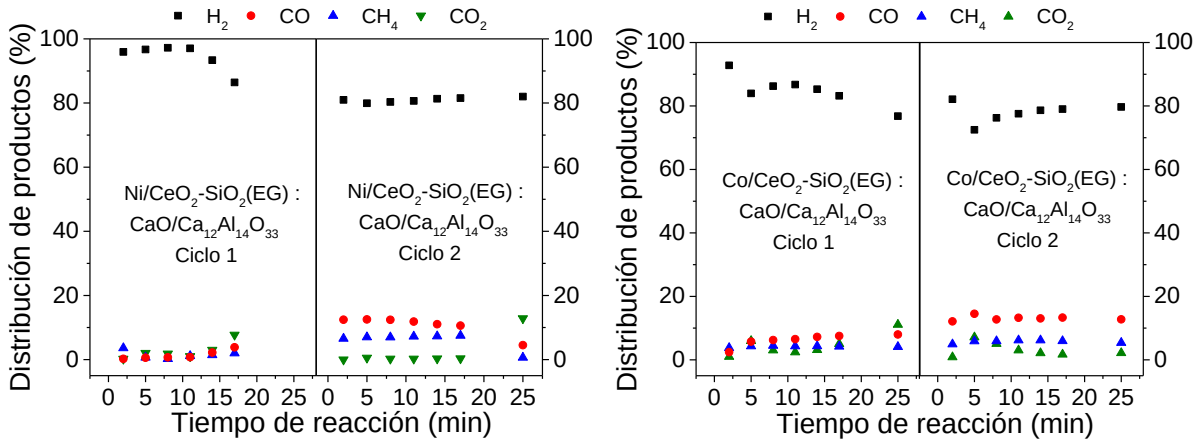


Figura 2. Composición de productos obtenidos mediante la reacción de reformado de etanol con vapor acoplado con captura de CO_2 (SE-ESR). CaO-$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (0,85:0,15) como adsorbente. Relación molar Agua/Etanol = 5, T_R=500°C, relación másica catalizador/adsorbente = 1/3, $T_{regeneración}$= 850°C.

En el caso del experimento acoplado (Figura 2), cuando se empleó el sistema que contenía Co/CeO_2-SiO_2(EG) como catalizador, se observó durante el segundo ciclo una ligera disminución en la conversión de etanol (resultado no mostrado), consistente con la caída en el rendimiento a H_2. Este comportamiento podría deberse a la posible formación de especies condensables como acetaldehído, o cambios en la estructura del material luego del proceso de regeneración.

En busca de explicar los resultados observados durante la reacción SE-ESR, se evaluó la actividad de los dos catalizadores durante el reformado convencional, luego de ser sometidos a un tratamiento en Ar a 850°C por 30min (Figura 1B). Los análisis mostraron diferencias significativas entre los materiales basados en Ni y Co. El catalizador de Ni/CeO_2-SiO_2 (EG) mantuvo 100% de conversión, sin embargo, en el material de Co/CeO_2-SiO_2(EG), se observó una desactivación significativa, llegando hasta 69% de conversión. En la Figura 1B se observa la formación de un importante porcentaje de acetaldehído (≈ 12%) en la corriente de productos cuando se emplea el catalizador de Co, siendo consistente con la disminución significativa en su conversión. Esto podría repercutir en una mayor deposición de carbón en este material y su consecuente desactivación. Sin embargo, se destaca que en ninguno de los dos materiales se observa la formación de etileno como subproducto.

Por otro lado, el catalizador de Co mostró una menor formación de CH_4, asociado a la menor actividad del cobalto en el proceso de metanación, conllevando a un incremento en la concentración de CO en los productos. Estos resultados corroboran que el menor rendimiento a H_2 obtenido con el catalizador de Co en el proceso de reformado acoplado con captura de CO_2, estaría relacionado principalmente con la desactivación del catalizador debido a la sinterización de las partículas metálicas luego del proceso de regeneración a 850 °C.

Conclusiones

Los resultados preliminares obtenidos en este estudio demostraron que los catalizadores basados en Ni y Co, funcionalizados con etilenglicol constituyen un punto de partida prometedor en el desarrollo de materiales para la producción de corrientes ricas en H_2,

mediante la reacción de reformado de etanol con vapor acoplada con captura de CO_2. Para esta reacción, la mezcla homogénea propuesta de Ni/CeO_2-SiO_2(EG): $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, mostró los mejores resultados, obteniendo un aumento significativo de la concentración del H_2 en comparación con la ESR tradicional. Esto constituye una base prometedora para el desarrollo de procesos eficientes para la producción de hidrógeno de bajo carbón, y su posterior empleo en otras aplicaciones como las celdas de combustible.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido de la UNL, el CONICET y la Agencia I+D+i. También se agradece a la ANPCyT por financiar la compra del instrumento de análisis multitécnica SPECS (PME8-2003), a Fernanda Mori por las mediciones XPS y a Yohana Martínez por las mediciones TEM.

Referencias

[1] S. Anil, S. Indraja, R. Singh, S. Appari, B. Roy, Int. J. Hydrogen Energy 47 (2022) 8177–8213.
[2] T.K. Phung, T.L.M. Pham, A.N.T. Nguyen, K.B. Vu, H.N. Giang, T.A. Nguyen, T.C. Huynh, H.D. Pham, Chem. Eng. Technol. 43 (2020) 672–688.
[3] A.C. Olivares, M.F. Gomez, M.N. Barroso, M.C. Abello, Int. J. Ind. Chem. 9 (2018) 61–73.
[4] R.B. Menendez, C. Graschinsky, N.E. Amadeo, Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 11547–11553.
[5] R. Avendaño, M.L. Dieuzeide, P. Bonelli, N. Amadeo, Lat. Am. Appl. Res. 50 (2020) 121–126.
[6] M. Jaramillo-Baquero, J. Múnera, L. Cornaglia, Fuel 367 (2024) 131473.
[7] M. Jaramillo-Baquero, J. Munera, L. Cornaglia, XXIX Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT24), Bilbao, 2024.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Seguimiento en tiempo real de la carbonatación de Li_3BO_3 mediante difracción de rayos X

María José Orozco[1,2,*], María Laura Grasso[3], Pedro Alonso Sánchez[4], Federico Cova[5], María Laura Rodriguez[1,2], María Valeria Blanco[6], Fabiana C. Gennari[2,3]

[1] Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-UNSL/CONICET), Almirante Brown 1450, 5700 San Luis, Argentina.

[2] Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro), Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina. fabiana.gennari@ib.edu.ar

[3] Dpto. Fisicoquímica de Materiales, Gerencia de Investigación Aplicada, Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

[4] Departamento de Física de Materia Condensada, Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (CSIC-Universidad de Zaragoza), C/ Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza, España.

[5] Sincrotrón ALBA, Carrer de la Llum 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallés 08290, España.

[6] Instituto Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC , 08193 Bellaterra, Catalunya, España.

** maria.orozco@ib.edu.ar*

Palabras Claves: boratos de litio, carbonatación, captura de CO_2, in situ XRD, Rietveld.

Resumen

El Li_3BO_3 es un absorbente de CO_2 de nueva generación para la captura de los gases emitidos por las centrales térmicas. Para clarificar los procesos involucrados en la absorción de CO_2, se realizaron estudios estructurales *in situ* de difracción de rayos X durante la carbonatación dinámica de Li_3BO_3 hasta 600 °C. Estas mediciones, junto con el análisis Rietveld, mostraron que el mecanismo de la carbonatación de Li_3BO_3 se modifica con la presión de CO_2 en el rango de temperatura estudiado. Con 10% de CO_2 se forma inicialmente $Li_6B_4O_9$ y Li_2CO_3. Se reveló la formación de una solución sólida (s.s.) entre Li_3BO_3 y Li_2CO_3, indicada como $Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3$, entre 530 °C y 580 °C. En el caso de CO_2 puro, la carbonatación lleva a la formación de dos diferentes boratos: $Li_6B_4O_9$ y $LiBO_2$. En estas condiciones, la s.s. fue detectada en un rango de temperatura más estrecho. Los resultados experimentales permiten proponer el mecanismo de reacción para el proceso de carbonatación de Li_3BO_3 a diferentes presiones.

Abstract

Li_3BO_3 is a new generation CO_2 sorbent for treating flue gases from thermal power plants. To clarify the processes involved in the CO_2 absorption, structural studies were carried out by *in situ* time-resolved synchrotron X -ray diffraction during dynamic Li_3BO_3 carbonation until 600 °C. These measurements, together with the Rietveld analysis, showed that Li_3BO_3 carbonation mechanism changes with the CO_2 pressure in the temperature range studied. At 10% CO_2, $Li_6B_4O_9$ and Li_2CO_3 are initially formed. A solid solution (s.s.), expressed as $Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3$, was also formed from Li_3BO_3 and Li_2CO_3 between 530 °C and 580 °C. In the case of pure CO_2, the carbonation leads to the formation of two different borates: $Li_6B_4O_9$ and $LiBO_2$. Under these conditions, the temperature range where the s.s. was detected is narrower in comparison with 10% CO_2. Experimental results allow to propose the reaction mechanism for the Li_3BO_3 carbonation process at different pressures.

Introducción

La principal fuente de emisiones antropogénicas de CO_2 en Argentina y en el mundo, son las plantas de generación de energía por quema de combustibles fósiles. Para mitigar estas emisiones, la tecnología de captura de CO_2 disponible a escala industrial requiere el uso de solventes a base de aminas en solución acuosa. Esta tecnología presenta varias desventajas, como el alto costo de energía para regenerar el absorbente, la degradación térmica de las aminas, las pérdidas por evaporación, la corrosión del equipamiento, entre otras. Por esta razón, esta tecnología es una firme candidata a ser remplazada por opciones de menor consumo energético, de menor impacto medio ambiental y de mayor facilidad de operación [1]. Los sólidos absorbentes reactivos, surgen como una nueva alternativa a las aminas con varias ventajas, como bajo costo de operación al trabajar a la temperatura de salida de los gases, fácil adaptación del sistema dentro de infraestructuras ya montadas y posibilidad de ser reutilizados minimizando los residuos durante el ciclo de uso [2].

Hasta la fecha, se han desarrollado dos grupos de materiales para la captura de CO_2 a alta temperatura, el CaO y los cerámicos alcalinos basados en litio y/o sodio [2]. Entre los cerámicos alcalinos más estudiados están Li_2ZrO_3, Na_2ZrO_3 y Li_4SiO_4, debido a su capacidad de sorción relativamente alta (hasta ~ 36% p/p), su rápida velocidad de sorción, buena estabilidad cíclica y el costo moderado del material. En 2017, se propuso un nuevo material adsorbente de CO_2, el triborato de litio (Li_3BO_3). Este cerámico alcalino presenta la más alta capacidad de captura entre los basados en litio explorados (entre 40 y 60 % p/p, dependiendo de las fases boratos formadas), a una temperatura intermedia [3]. Nuestro grupo recientemente desarrolló un nuevo método de síntesis de Li_3BO_3, que emplea materias primas accesibles comercialmente y que involucra dos etapas (molienda mecánica y tratamiento térmico) factibles de realizarse a escala industrial en condiciones experimentales moderadas (cortos tiempos de procesamiento/tratamiento térmico a 600 °C) [4]. El Li_3BO_3 sintetizado mostró un deterioro en las propiedades de captura de CO_2 luego de algunos ciclos, observándose diferentes boratos de litio en función de la temperatura y la presión de CO_2. Se estudiaron diferentes estrategias para mejorar la velocidad de captura de CO_2 y la reversibilidad, entre ellas el agregado de aditivos que generan defectos en el Li_3BO_3 y/o fases líquidas que promueven los fenómenos difusionales [4,5].

Dado que el Li_3BO_3 es un material poco estudiado, quedan pendientes por comprender diferentes aspectos asociados con la interacción del CO_2 y los boratos de litio, que aporten entendimiento para mejorar las propiedades del material absorbente. Entre ellos, clarificar las fases de borato de litio formadas durante la reacción de Li_3BO_3 con CO_2 a alta temperatura y establecer el mecanismo de reacción. Para avanzar con este propósito, se realizaron mediciones de difracción de rayos X en sincrotrón en función del tiempo durante la carbonatación de Li_3BO_3 desde temperatura ambiente hasta 600 °C. Las transformaciones que ocurren durante la carbonatación de Li_3BO_3 se identificaron y cuantificaron utilizando el método Rietveld. Con los resultados obtenidos fue posible proponer un mecanismo de reacción.

Experimental

Los materiales de partida empleados fueron Li_2CO_3 (99%, Cicarelli) y H_3BO_3 (99%, Biopack) en una relación molar 3:2. El método de síntesis para Li_3BO_3 desarrollado involucra dos etapas: la molienda mecánica en aire de la mezcla de polvos $3Li_2CO_3$:$2H_3BO_3$ por 30 minutos seguido del tratamiento térmico del polvo resultante a 600 ºC durante 1 h.

El comportamiento dinámico y térmico de Li_3BO_3 fue estudiado mediante mediciones de TG-DSC simultáneo (TG-DSC Linseis PT1600) en flujo de CO_2 (puro y con 10% en volumen/balance Ar). Para este estudio, se colocó el Li_3BO_3 en un crisol de alúmina (25 mg) y se realizaron mediciones dinámicas de carbonatación empleando un caudal total de 70 mL/min y una de rampa 5 ºC/min. La morfología y el tamaño de partícula de Li_3BO_3 fue

examinado antes y después de la carbonatación mediante microscopía de barrido (SEM, SEM-FIB, Zeiss, Crossbeam 340).

Para seguir la evolución de las fases formadas en la carbonatación, se realizaron mediciones de difracción de rayos X (XRD) *in situ* en sincrotrón en el BM01 de la línea de luz suizo-noruega (SNBL) del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Para ello polvos de Li_3BO_3 se colocaron en un capilar de cuarzo de diámetro interno de 0,6 mm (externo 1,0 mm). Los capilares se montan en forma horizontal sobre un goniómetro. Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 650 °C con una rampa de 5 ºC/min en un horno horizontal ubicado en la instalación. Los datos de difracción se recopilaron utilizando un detector de área de conteo de fotones Dectris Pilatus 2M. La calibración se realizó utilizando el estándar de polvo LaB_6. Los datos de XRD recopilados se integraron utilizando el software Dioptas, y se realizaron refinamientos secuenciales de Rietveld utilizando el software basado en Fullprof FullProfApp [6].

Resultados y discusión

Mediante TG-DSC se estudió la carbonatación/descarbonatación dinámica del Li_3BO_3 a diferentes presiones de CO_2 (Figura 1a). Durante el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 450 °C, se observa una progresiva y ligera ganancia de masa debida a la sorción superficial de CO_2 por parte del Li_3BO_3. Desde 450 °C hasta la mayor temperatura, predomina una marcada ganancia de masa debida a la absorción de CO_2 en el volumen. En esta etapa se alcanza una capacidad máxima de captura de 10% a 546 °C y 40% a 587 °C, para 10 % y 100% de CO_2, respectivamente. La mayor velocidad de carbonatación y capacidad de captura se logran con CO_2 puro. Tras alcanzar la temperatura máxima de captura de CO_2, se inició la desorción de CO_2, siendo esta más rápida a menor presión de CO_2.

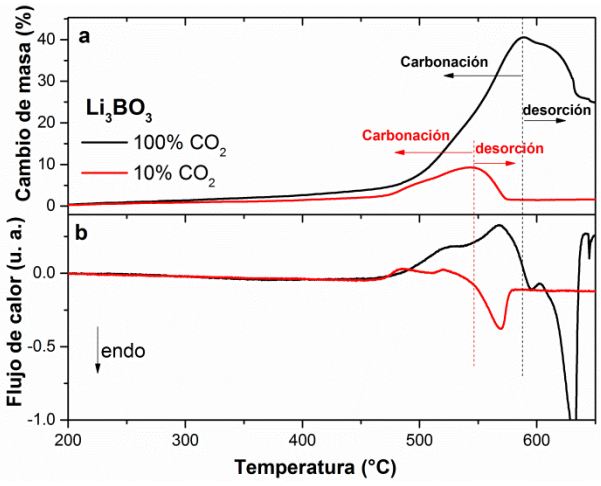


Figura 1. Curvas de TG-DSC durante la carbonatación de Li_3BO_3.

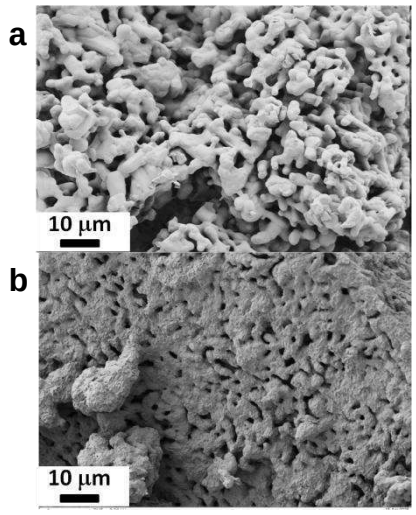


Figura 2. Morfología de Li_3BO_3 antes (a) y después (b) de la carbonatación con CO_2 puro a 580 °C.

La observación de la morfología de Li_3BO_3 antes (Fig. 2a) y después de la carbonatación a 580 °C (Fig. 2b), muestra la formación de una red porosa ligeramente entrelazada (Fig. 2a). Esta estructura interconectada está compuesta de granos pequeños y redondeados de ~1 µm, con una superficie lisa y un tamaño de poro de micrones, que se espera que facilite la sorción de CO_2. Después de la carbonatación a 580 °C con CO_2 puro, la estructura

interconectada parece unida por una fase líquida. Una observación detallada de la superficie muestra cristales facetados, con bordes y tamaños rectos de 100 nm a 1 µm (no mostrado).

Los fenómenos térmicos medidos en las curvas de DSC (Figura 1b) guardan correlación con los procesos observados en el TG, si bien se identifica alguna diferencia. Durante la carbonatación se nota un evento exotérmico, con picos a 485 y 520 °C (525 y 567 °C) con 10 % de CO_2 (CO_2 puro). A mayor temperatura, se identifica un pico endotérmico a ~569 (630 °C) para 10% de CO_2 (CO_2 puro), que está asociado a la desorción de CO_2. Si bien las curvas TG muestran que la carbonatación es una reacción progresiva y continua, en el comportamiento térmico se observa más de un pico exotérmico. Este comportamiento puede ser asociado con la ocurrencia de un evento endotérmico cuyo pico característico se superpone con el exotérmico de la carbonatación. La evidencia morfológica (Figura 2b) sugiere que dicho evento endotérmico se debe a la formación de una fase fundida en la superficie. En un estudio previo sobre la carbonatación de Li_4SiO_4 sin dopar se encontró un comportamiento térmico similar y relacionado con la presencia de una fase fundida [7].

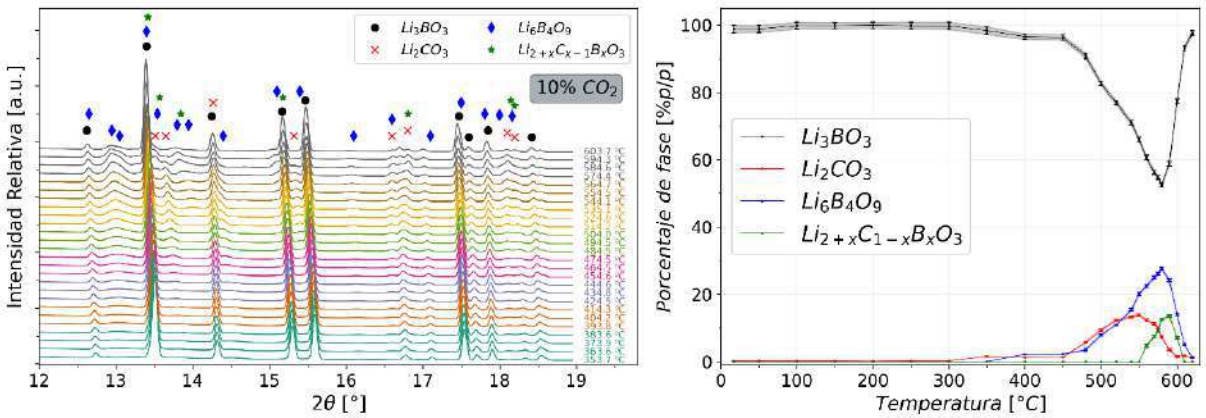


Figura 3. a) Patrones de sincrotrón de XRD *in situ* recolectados durante la carbonatación de Li_3BO_3 con 10% de CO_2 (rampa 5 °C/min). b) Evolución de los porcentajes de fase cristalina en función de la temperatura, derivado del refinamiento secuencial de Rietveld para 10% de CO_2.

La Figura 3a muestra la evolución de los patrones de difracción obtenidos a alta temperatura *in situ* durante la carbonatación de Li_3BO_3 con 10 % de CO_2. Al inicio del experimento, el patrón está dominado por las reflexiones de la fase inicial de Li_3BO_3. Al aumentar la temperatura, se observan los primeros indicios de carbonatación a ~350 °C, donde comienzan a aparecer reflexiones débiles correspondientes a Li_2CO_3. La cantidad de Li_2CO_3 es baja hasta 450 °C, con una fracción de fase inferior al 5 %. Esto sugiere que la carbonatación avanza lentamente en esta etapa con 10% de CO_2, y correlaciona con la carbonatación superficial identificada en las mediciones de TG (Figura 1a). Para temperaturas mayores a 450 °C, la intensidad de las reflexiones de Li_2CO_3 aumenta, alcanzando un 15 % de la fracción de fase a 550 °C (Figura 3b). En este mismo rango de temperatura, se observan nuevas reflexiones atribuidas a $Li_6B_4O_9$, lo que indica la formación de un borato de litio como subproducto de la reacción. Además, a medida que progresa la carbonatación, emerge una tercera fase cristalina a >520 °C, que corresponde a una solución sólida entre Li_3BO_3 y Li_2CO_3, cuya fórmula general es $Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3$. Esta fase crece y se vuelve cada vez más marcada por encima de 550 °C, mientras que Li_2CO_3 alcanzó un máximo a 550 °C y decrece. Esto indica la incorporación parcial de boro a la matriz de carbonato o la formación de un carbonato estructuralmente desordenado que contiene boro.

La evolución de fases con la temperatura (Figura 3b) revela un consumo continuo de Li_3BO_3 que comienza justo por encima de 400 °C y crece hasta 580 °C, donde comienza la descarbonatación. Esto se acompaña del crecimiento simultáneo de la fase $Li_6B_4O_9$, mientras que el Li_2CO_3 crece hasta 550 °C, donde alcanza la fracción máxima. La evolución de

$Li_6B_4O_9$ y $Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3$ sugiere que el proceso de carbonatación con 10% de CO_2 no sigue una única vía de reacción, sino que procede a través de una secuencia compleja que implica en un cierto rango de temperatura la formación competitiva y posiblemente secuencial de múltiples productos cristalinos:

$$4\ Li_3BO_3\ (s) + 3\ CO_2\ (g) \rightarrow 3\ Li_2CO_3\ (s) + Li_6B_4O_9\ (s) \qquad (400\text{-}580\ °C) \qquad (1)$$

$$x\ Li_3BO_3\ (s) + (1\text{-}x)\ Li_2CO_3\ (s) \rightarrow Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3\ (s) \qquad (530\text{-}580\ °C) \qquad (2)$$

Con un 10% de CO_2 la carbonatación de Li_3BO_3 en condiciones dinámicas es incompleta, y los productos identificados indican la coexistencia de múltiples caminos de reacción, probablemente regidos por limitaciones cinéticas dentro del rango de temperatura estudiado. A medida que la temperatura aumenta por encima de 570 °C con un 10% de CO_2, la desorción de CO_2 se ve favorecida desde Li_2CO_3 y $Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3$ con la formación simultánea de Li_3BO_3 a través de la reacción reversa (1) y (2).

Un estudio similar *in situ* se realizó durante la carbonatación de Li_3BO_3 con CO_2 puro (Fig. 4). A diferencia del comportamiento observado con 10 % de CO_2, la reacción avanza más rápidamente y comienza a una temperatura menor. Las reflexiones correspondientes a Li_2CO_3 aparecen a ~300 °C. Entre 300 °C y 400 °C, la fracción de fase de Li_2CO_3 aumenta gradualmente hasta un 10 %, lo que indica que una alta presión de CO_2 favorece la etapa de carbonatación superficial. Por encima de 400 °C, el crecimiento de Li_2CO_3 es pronunciado, alcanzando ~30 % de la fracción de fase a 600 °C. Simultáneamente, surgen reflexiones más débiles correspondientes a productos secundarios como $Li_6B_4O_9$ (a partir de 250 °C, reacción (1)) y $LiBO_2$ (desde 490 °C, reacción (3)):

$$Li_3BO_3\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow Li_2CO_3\ (s) + LiBO_2\ (s) \qquad (490°C\ \text{-}600\ °C) \qquad (3)$$

No se puede descartar un camino alternativo para la formación de $LiBO_2$ a partir de la carbonatación de $Li_6B_4O_9$, mediante la secuencia $Li_3BO_3 \rightarrow Li_6B_4O_9 \rightarrow LiBO_2$. La mayor intensidad relativa de estos subproductos, en comparación con el caso del 10% de CO_2, sugiere un mayor grado de selectividad hacia la carbonatación completa en condiciones de CO_2 puro. Esto coincide con la disminución progresiva de Li_3BO_3 desde 300 °C, que se consume casi por completo a 600 °C. Se observa la estabilización de Li_2CO_3 como producto cristalino predominante, antes de la aparición de un halo de fase amorfa a >600 °C en el gráfico de contorno de la evolución de picos de difracción (no mostrado). También se observa la formación de $Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3$ por encima de 550 °C (reacción (2)), aunque es menos pronunciada que con 10% de CO_2.

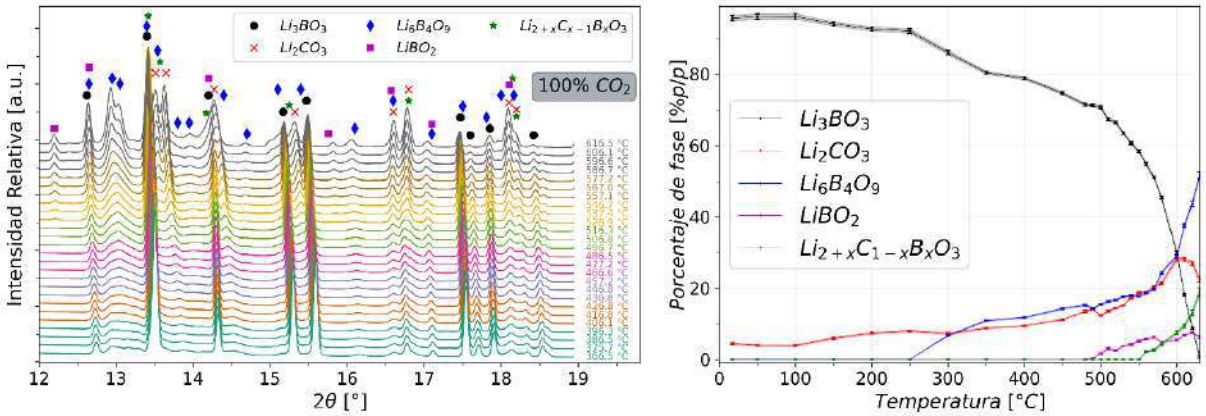


Figura 4. a) Patrones de sincrotrón de XRD *in situ* recolectados durante la carbonatación de Li_3BO_3 con CO_2 puro (rampa 5 °C/min). b) Evolución de los porcentajes de fase cristalina en función de la temperatura, derivado del refinamiento secuencial de Rietveld para CO_2 puro.

El estudio de la evolución de fases (Fig. 4b) confirma que la carbonatación en condiciones de CO_2 puro se produce de forma más eficiente, con una temperatura de inicio más baja, una cinética más rápida y una mayor conversión final en comparación con la reacción con 10% de CO_2. Estos resultados concuerdan con la información obtenida por DSC-TG. El estudio realizado permite establecer que la carbonatación de Li_3BO_3 conlleva a una evolución de fases compleja, tanto boratos de litio como especies de carbonato sustituidas por boro. Un resultado novedoso, es la identificación de la fase $Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3$ durante la carbonatación, cuyo *x* cambia con la temperatura. Estas soluciones sólidas entre Li_3BO_3 y Li_2CO_3, presentan un aumento progresivo del volumen con el aumento de *x* al introducir Li^+ y B^{3+} más grande en el sitio de C^{4+}. Son materiales reconocidos como conductores iónicos, y se han informado mejoras en la conductividad del ión litio desde 10^{-7} a 10^{-3} s cm^{-1} a 200 °C a medida que *x* cambia de 0 a 0,25 [8]. La mejora de la movilidad de litio puede favorecer los procesos difusionales durante la carbonatación. Estas observaciones marcan el papel crucial de la presión parcial de CO_2 y su relación con la temperatura en determinar las rutas predominantes de la carbonatación de Li_3BO_3. Además, proporcionan estrategias para mejorar el material y para establecer las mejores condiciones de operación del absorbente.

Conclusiones

Se investigaron los cambios estructurales durante la carbonatación dinámica de Li_3BO_3 desde la temperatura ambiente hasta 600 °C, con 10% y 100% de CO_2, a través de la difracción de rayos X *in situ* en sincrotrón combinado con análisis Rietveld. Los resultados experimentales muestran que con 10% de CO_2, Li_3BO_3 reacciona con CO_2 produciendo $Li_6B_4O_9$ y Li_2CO_3. A temperaturas entre 530 °C y 580 °C, Li_3BO_3 sin carbonatar y Li_2CO_3 llevan a la formación de una solución sólida (s.s.), indicada como $Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3$. Cuando se emplea CO_2 puro, se identifica la formación de $Li_6B_4O_9$ y $LiBO_2$, mientras que el rango de temperatura de existencia de la s.s. es más estrecho. La solución sólida $Li_{(2+x)}C_{(1-x)}B_xO_3$ es reconocida como un conductor iónico con alta movilidad de iones litio, por lo que su presencia puede favorecer la cinética de carbonatación.

Este estudio muestra que las técnicas *in situ* son una herramienta poderosa para clarificar los caminos de reacción que tienen lugar durante la carbonatación, proporcionando herramientas para mejorar el diseño del material absorbente y seleccionar las condiciones de operación más ventajosas.

Agradecimientos

M. J. O. agradece al CONICET por la beca doctoral. Los autores agradecen el siguiente financiamiento: Proyecto N° PCI2022-132993 financiado por MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033, Proyecto "NextGenerationEU"/PRTR de la Unión Europea, Proyecto 315947 del Consejo de Investigaciones Científicas de Noruega, ANPCyT - PICT 2021-1270 y Proyecto Redes Federales de Alto impacto ($CapCO_2$) por la financiación brindada.

Referencias

[1] J. Buckingham, T. Ramirez Reina, M. S. Duyar; Carbon Capture Sci. Technol. 2 (2022) 100031.
[2] M. Dunstan, F. Donat, A. Bork, C. Grey, C. Müller; Chem. Rev. 121 (2021) 12681-12745.
[3] T. Harada, T. A. Hatton; J. Mater. Chem. A5 (2017) 22224–22233.
[4] C. Villa-Pérez, P. Arneodo Larochette, D. B. Soria, F. C. Gennari; Chem. Eng. J. 450 (2022) 138118-138130.
[5] M. Morales, P. Arneodo Larochette, N. San Martín, F. Gennari; Chem. Eng. J. 497 (2024) 154702.
[6] O. Arcelus, J. Rodríguez-Carvajal, N. A. Katcho, M. Reynaud, A. P. Black, et al; J. Appl. Crystallogr. 57 (2024) 1676–1690.
[7] K. Wang, F. Gu, P. T. Clough, Y. Zhao, P. Zha, E. Anthony; Chem. Eng. J.408 (2021) 127353.
[8] R.D. Shannon, B.E. Taylor, A.D. English, T. Berzins; Electrochim. Acta 22 (1977) 783-796.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Evaluación de catalizadores de Ni altamente dispersos para la producción de H_2: Estudio de la reacción del reformado de etanol mediante DRIFT in-situ

Marcela Jaramillo-Baquero[1*], John Múnera[1], Laura Cornaglia[1]

Instituto de investigaciones en Catálisis y Petroquímica (CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero, 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. jaramillob.marcela@gmail.com.

Palabras Claves: Reformado de etanol, Dispersión, Hidrógeno, DRIFT in-situ, Níquel.

Resumen

Con el objetivo de desarrollar materiales eficientes en la producción de hidrógeno mediante el reformado de etanol con vapor (ESR), se propone la síntesis de catalizadores basados en Ni altamente dispersos. Todos los materiales fueron sintetizados mediante impregnación a humedad incipiente empleando un soporte binario de CeO_2-SiO_2(EG). La sílice fue modificada con etilenglicol (EG) mediante el mismo método, como estrategia novedosa para lograr incrementar la dispersión en los catalizadores. La composición de Ni y CeO_2 fue de 5 %p/p y 10 %p/p respectivamente y la actividad catalítica se evalúo a 500 °C. La naturaleza de los sitios Si-OH generados por la modificación con EG, su efecto en la estructura y morfología de los catalizadores, fue analizada mediante diferentes técnicas, como FTIR, XPS, XRD y TEM. Los materiales modificados presentaron una mayor dispersión, obteniendo nanopartículas metálicas estables de hasta 2 nm. Estas características permitieron obtener catalizadores más activos, estables y selectivos a H_2. Las distintas rutas de reacción se estudiaron mediante DRIFT in-situ, observando que la reacción ocurre a través de la deshidrogenación del etanol, seguida por la oxidación del acetaldehído a especies intermediarias de acetato y su posterior descomposición a CH_4, CO_2 e H_2.

Abstract

In order to develop efficient materials for hydrogen production by ethanol steam reforming (ESR), the synthesis of highly dispersed Ni-based catalysts is proposed. All materials were synthesized by incipient wetness impregnation and a binary support of CeO_2-SiO_2(EG) was used. The silica was modified with ethylene-glycol (EG) by the same method, as a novel strategy to increase the dispersion in the catalysts. The composition of Ni and CeO_2 was 5 wt.% and 10 wt.% respectively and the catalytic activity was evaluated at 500 °C. The nature of the Si-OH sites generated by the modification with EG, and their effect on the structure and morphology of the catalysts, were analyzed by different techniques, such as FTIR, XPS, XRD, and TEM. The modified materials presented a higher dispersion, obtaining stable metallic nanoparticles of up to 2 nm. These characteristics allowed for obtaining more active, stable, and H_2-selective catalysts. The different reaction routes were studied by in-situ DRIFT, showing that the reaction occurs through the dehydrogenation of ethanol, followed by the oxidation of acetaldehyde to acetate intermediate species and its subsequent decomposition to CH_4, CO_2, and H_2.

Introducción

El uso de combustibles fósiles es una de las principales causas de la contaminación ambiental y el cambio climático. Como alternativa, el hidrógeno se perfila como un vector energético clave, especialmente cuando se produce mediante procesos que generan bajas emisiones de CO_2, como el reformado de etanol con vapor de agua (ESR).

El ESR es un proceso prometedor por su menor requerimiento energético, posibilidad de usar etanol renovable (a partir de biomasa o residuos industriales), fácil transporte y baja toxicidad. Aunque esta reacción permite la obtención de H_2 a temperaturas relativamente bajas, involucra mecanismos complejos que involucran la formación de subproductos no deseados como CO, CH_3CHO, etileno y especies carbonosas. Por lo tanto, el uso de catalizadores adecuados es esencial para maximizar la producción de H_2 y minimizar la formación de coque [1,2].

Catalizadores con soportes básicos como CeO_2 promueven la deshidrogenación del etanol hacia acetaldehído, favoreciendo rutas de reacción que generan H_2. Por el contrario, soportes ácidos como γ-Al_2O_3 favorecen reacciones indeseadas como la deshidratación a etileno. Dentro de los metales empleados para este proceso, se ha estudiado el uso de metales de transición como Ni y Co, siendo el níquel más viable por su menor costo, mayor disponibilidad y buen rendimiento [3,4].

Por otra parte, mediante estudios de DRIFT in-situ, que permitan identificar especies intermediarias y adsorbidas sobre la superficie del catalizador en condiciones de reacción, es posible investigar las distintas rutas de reacción que tienen lugar en la reacción de reformado.

En este trabajo, se desarrollaron catalizadores de Ni sobre soportes de CeO_2-SiO_2 modificados con etilenglicol, con el objetivo de aumentar la proporción de sitios silanoles, en búsqueda de favorecer la formación de nanopartículas metálicas altamente dispersas [5,6]. Las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de estos materiales fueron estudiadas mediante diferentes técnicas como XRD, XPS, TEM, H_2-TPR. Además, se estudió la actividad, estabilidad y la selectividad a H_2 de estos catalizadores en la reacción de reformado de etanol con vapor, así como las posibles rutas de reacción empleando DRIFT in-situ.

Experimental

Síntesis de soportes y catalizadores

La preparación de los soportes y catalizadores se realizó mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. Para la síntesis se utilizó SiO_2 (Aerosil 200 m^2g^{-1}) y la composición de CeO_2 y níquel empleada fue del 10 %p/p y 5 %p/p respectivamente. Los precursores utilizados fueron acetato de níquel ($Ni(CH_3CO_2)_2{\cdot}4H_2O$), nitrato de cerio ($Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) y etilenglicol ($C_2H_6O_2$).

Inicialmente, la sílice se calcinó por 4h a 900 °C. Luego, se impregnó con la solución acuosa de ceria, seguida de la adición de la solución acuosa del precursor de níquel. Tras cada impregnación, las muestras se dejaron reposar durante una hora a temperatura ambiente, luego se secaron en aire a 80 °C por 12h y finalmente se calcinó a 550 °C durante 6h. La modificación de los catalizadores se llevó a cabo mediante impregnación a humedad incipiente con etilenglicol (EG) puro añadido gota a gota a la sílice calcinada, seguido de un secado a 120 °C por 12h. Posteriormente, se impregnó con ceria y níquel, y finalmente las muestras fueron secadas y calcinadas bajo las mismas condiciones que los catalizadores no modificados.

Evaluación catalítica

La evaluación catalítica de los materiales en la reacción de reformado de etanol con vapor fue llevada a cabo en un reactor tubular de cuarzo. Se utilizaron 20 mg o 60 mg de catalizador en todos los ensayos, lo que resultó en tiempos de contacto de $W/F = 4{,}9 \times 10^{-3}$ g h L^{-1} y $1{,}6 \times 10^{-2}$ g h L^{-1}, respectivamente. El lecho catalítico se calentó en flujo de Ar hasta alcanzar los 500 °C, y luego se redujo en flujo de H_2 sin diluyente a la misma temperatura durante 2 h. A continuación, se alimentó el reactor con una mezcla de agua y etanol (relación molar = 5)

diluida en Ar. Todas las líneas se mantuvieron a una temperatura de 180 °C y los productos y reactivos fueron analizados mediante cromatografía gaseosa.

Caracterización

La estructura cristalina de los sólidos calcinados y usados fue estudiada mediante un equipo PANalytican Empyrean con radiación Cu Kα. La velocidad de barrido fue de 2 ° min^{-1} para ángulos de 2θ entre 10° y 80°.

Los catalizadores reducidos fueron analizados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las medidas se realizaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X monocromática de Al. Las regiones espectrales correspondientes a los niveles internos C 1s, O 1s, Si 2s, Si 2p, Ce 3d, Ni 2p y Ni 3p se registraron para cada muestra.

Se empleó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para el análisis de los catalizadores reducidos y usados mediante un microscopio marca JEOL, modelo JEM-2100 Plus equipado con un EDS marca Oxford modelo X-MAX 65T. Las observaciones se realizaron en modo HRTEM y HAADF.

Las experiencias mediante Reducción a Temperatura Programada (H_2-TPR) se llevaron a cabo en una mezcla reductora de H_2 (5% v/v) / N_2 y un flujo de 50 mL min^{-1} en un reactor de flujo de cuarzo. Las muestras fueron calentadas a 10 °C min^{-1} desde 25 °C a 900 °C.

Los análisis DRIFT in-situ se realizaron con una celda de reflectancia difusa a alta temperatura y presión atmosférica. Se usó una ventana de ZnSe (32 x 3 mm) y se colocaron 10 mg de muestra en una cápsula cerámica porosa. Luego de reducir la muestra por 1 h en H_2 (5 %) / Ar a 500 °C y ser enfriada en N_2 a 300 °C, se midió un espectro de referencia. Los reactivos se alimentaron mediante flujo de N_2 (≈20 mL/min) a través de saturadores, logrando una relación molar agua/etanol de 5. Se registraron espectros entre 300 – 500 °C, manteniendo cada temperatura por 10 minutos.

Resultados y discusión

Empleando diferentes técnicas de caracterización se analizaron las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de los materiales. En los difractogramas de los soportes y catalizadores calcinados se pudo observar la señal ancha alrededor de 2θ = 21,5° característica de la sílice amorfa. Por otro lado, en el material modificado con EG no se observaron los picos de difracción asociados con la fase de NiO. Sin embargo, en el catalizador de Ni/CeO_2-SiO_2 fue posible distinguir la señal principal de la fase de NiO en 2θ = 43,3°, aunque con muy baja intensidad. Estos resultados sugieren que el Ni en el catalizador modificado podría encontrarse presente formando pequeñas partículas metálicas de óxido dispersas (< 3nm). Adicionalmente, en todos los casos (soportes y catalizadores) se detectaron los picos asignados a la fase de CeO_2.

En la Tabla 1 se reporta el tamaño de cristalita estimado mediante la ecuación de Scherrer para soportes y catalizadores, donde es posible apreciar una reducción significativa del tamaño de cristalita de la fase de CeO_2 cuando se realizó el tratamiento con etilenglicol.

Tabla 1. Propiedades texturales y tamaño de cristalita de los catalizadores calcinados.

Muestra	[a]Tamaño de cristalita (XRD)		Reducibilidad (%) (H_2-TPR)
	dCeO₂ (nm)	dNiO (nm)	
Aerosil 200	N/A[b]	N/A	N/A
CeO_2-SiO_2	3,7	N/A	≈99[d]
CeO_2-SiO_2(EG)	N.D[c]	N/A	≈75[d]
Ni/CeO_2-SiO_2	3,0	N.D	≈99[e]
Ni/CeO_2-SiO_2(EG)	3,4	N.D	≈99[e]

[a]Calculado por la ecuación de Scherrer, [b]N/A: No aplica, [c]N.D: No es posible determinar.

[d]Calculado a partir de $2CeO_2 + H_2 \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O$

[e]Calculado a partir de $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$. El consumo de H_2 se obtuvo mediante integración del perfil de TPR entre 300 °C - 700 °C.

El porcentaje de reducibilidad del CeO_2 en los soportes y de Ni en los catalizadores pudo ser calculado (Tabla 1) mediante un análisis de reducción a temperatura programada (H_2-TPR). Aunque en el soporte no modificado se observa que el cerio se reduce alrededor del 99 %, en el soporte SiO_2-CeO_2(EG), sólo se alcanza una reducción cercana al 75 %. Estos resultados corroboran la fuerte interacción de la ceria con la sílice, la cual estaría directamente relacionada con el menor tamaño de cristalita obtenido para este soporte modificado. En cuanto a los catalizadores, se determinó que el Ni se reduce prácticamente en su totalidad después de 650 °C.

Las propiedades químicas y electrónicas de la superficie de los materiales reducidos fueron analizadas mediante XPS. Para la región del Ce 3d se detectaron 10 picos en los dos catalizadores, indicando que la superficie de los materiales presenta una mezcla de los diferentes estados de oxidación del Ce (Ce^{4+} y Ce^{3+}). Notar que el tratamiento de reducción llevado a cabo previo al análisis de XPS se realiza a 500 °C, es consistente obtener una mezcla de especies Ce^{4+} y Ce^{3+} en la superficie.

Tal como se muestra en la Tabla 2, el porcentaje de especies superficiales de Ce^{3+} es un 14 % mayor en el catalizador modificado con etilenglicol. En concordancia, se observó que la relación superficial de Ce/Si para el catalizador de Ni/CeO_2-SiO_2(EG) duplica el valor nominal. Estos resultados sugieren que luego del tratamiento con EG, las partículas de cerio podrían encontrarse más dispersas sobre la superficie, lo que resulta acorde con lo analizado mediante DRX. Esto conllevaría a una mayor interacción con las partículas metálicas de Ni, favoreciendo la reducibilidad de las especies de Ni.

Tabla 2. Propiedades superficiales, tamaño de partícula de Ni^0 y dispersión de los catalizadores reducidos determinada por XPS y TEM.

Catalizador	Ce/Si[a]	Ni/Si[a]	$\%Ni^0$ $\frac{Ni^0}{(Ni^0 + Ni^{2+})}$	$\%Ce^{+3}$ $\frac{Ce^{3+}}{(Ce^{3+} + Ce^{4+})}$	dp_{TEM}[b] (nm)	dp_{XPS}[c] (nm)	[d]D (%) (TEM)
Ni/CeO_2-SiO_2	0,034	0,066	49	37	6,0	4,3	≈17%
Ni/CeO_2-SiO_2(EG)	0,083	0,058	59	43	2,5	1,6	≈40%

[a]Ce/Si nominal = 0,039, Ni/Si nominal = 0,059. [b]Tamaño de partícula de Ni^0 estimado por TEM, considerando aproximadamente 200 partículas.
[c]Tamaño de partícula de Ni^0 estimado mediante XPS empleando el modelo de Davis [7].
[d]Dispersión calculada a partir de TEM, donde D=101/d(Ni), con d(Ni): tamaño de partícula de Ni [5].

Por otro lado, en la región del Ni 2p se observaron los picos asignados a las especies de Ni^0 y Ni^{2+} en 852 eV y 854.3 eV, así como el respectivo satélite del NiO alrededor de 858 eV. A partir de esto, fue posible determinar que el catalizador modificado exhibe una mayor concentración de especies de Ni^0 en su superficie (59 %) (Tabla 2). Estas características podrían jugar un rol clave durante la reacción de reformado, influenciando la actividad catalítica de estos materiales.

Aplicando el modelo de Davis para el Ni en la región 2p y 3p, se estimó el tamaño de las partículas de Ni^0 (Tabla 2), los cuales fueron de 4.3 nm y 1.6 nm para el catalizador de Ni/CeO_2-SiO_2 y Ni/CeO_2-SiO_2(EG) respectivamente. Estos valores guardan concordancia con los tamaños de partículas determinados por TEM (Tabla 2).

Los resultados obtenidos con ambas técnicas (XPS y TEM) sugieren que la modificación del soporte con etilenglicol, aumentando la proporción de sitios silanoles, favorece la formación de pequeñas partículas de CeO_2 que influyen en la formación de nanopartículas metálicas de Ni altamente dispersas.

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C, empleando dos condiciones distintas de W/F (Figura 1). En una primera evaluación, con W/F = 4.9 x 10^{-3} g h L^{-1} durante 7h, se observó que el material modificado mostró mayor actividad, con una conversión de etanol del 100 % durante las primeras 4 h, descendiendo ligeramente hasta llegar al 90 %. En contraste, el catalizador sin modificar mostró una rápida desactivación, alcanzando el 50 % de conversión luego de 7 h. En cuanto a la selectividad a

H_2, el material modificado duplicó el rendimiento del catalizador sin modificar, alcanzando aproximadamente 3.5 mol H_2/mol C_2H_5OH.

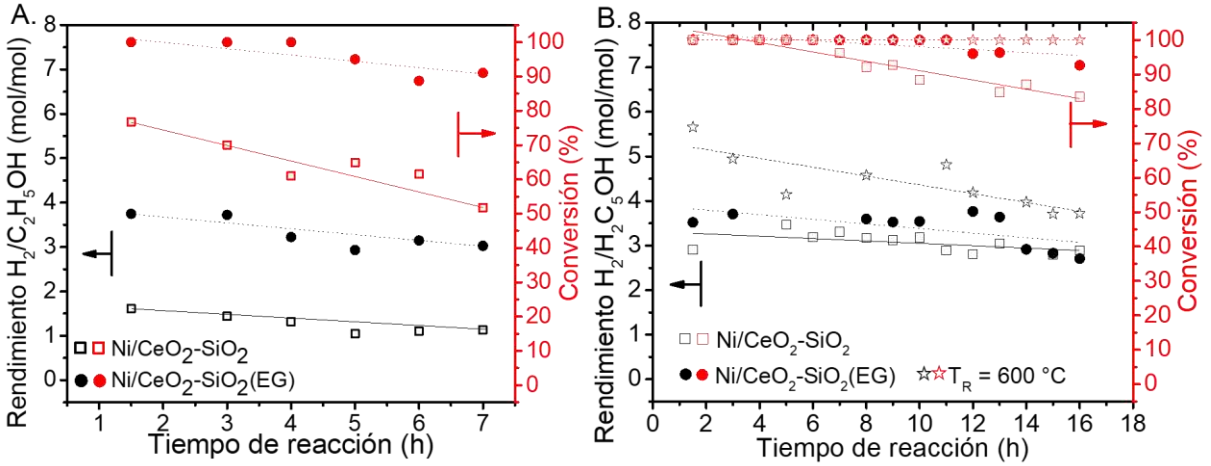


Figura 1. Actividad catalítica y rendimiento a H_2 de los catalizadores durante el reformado de etanol con vapor. Relación molar Agua/Etanol = 5, Treacción = 500 °C, W/F = 4.9 x 10^{-3} g h L^{-1} (A), W/F = 1.6 x 10^{-2} g h L^{-1} (B).

Esta mejora se relaciona directamente con la distribución de productos (Tabla 3), donde, el catalizador de Ni/CeO_2-SiO_2, produce alrededor de un 10 % de acetaldehído. Esto sugiere que además se produce la deshidrogenación de etanol, favoreciendo la formación de especies carbonosas. Por el contrario, en el catalizador modificado inicialmente no se forma acetaldehído, solamente se produce menos del 4 % después de las 4h de reacción. Esto indica una transformación más eficiente de este intermediario hacia CH_4, CO y H_2. Además, en ningún caso se detectó etileno, lo que sugiere que la reacción de deshidratación no se favorece probablemente por el carácter básico del soporte [3].

Tabla 3. Distribución de productos de los catalizadores evaluados en el reformado de etanol con vapor a 500 °C y W/F = 4.9x10^{-3} g h L^{-1}.

Catalizador	t (h)	H_2 (%)	CO (%)	CH_4 (%)	CO_2 (%)	C_2H_4 (%)	CH_3COH (%)
Ni/CeO_2-SiO_2	0,5	60	11	9	11	0	9
	7	66	5	6	14	0	8
Ni/CeO_2-SiO_2(EG)	0.5	64	7	9	21	0	0
	7	63	10	9	17	0	2

Además, los catalizadores se evaluaron durante 16 h y un W/F = 1.6 x 10^{-2} g h L^{-1} (Figura 1B). Bajo estas condiciones, el catalizador modificado mantuvo conversión del 100 % durante 13h, descendiendo ligeramente al 95 % tras finalizar la evaluación. Por su parte, el material sin modificar conservó la conversión completa durante 7 h, disminuyendo a un 80 % al final del ensayo. El rendimiento a H_2 fue similar para ambos (~3 mol de H_2 por mol de etanol), sin embargo, en el catalizador modificado se forma acetaldehído después de 13h en cantidades menores al 3 %, mientras que para Ni/CeO_2-SiO_2 se forma luego de 7 h (resultados no mostrados), coincidiendo con el inicio de su desactivación.

Dado el carácter endotérmico del reformado de etanol, se evaluó también el desempeño del mejor catalizador (Ni/CeO_2-SiO_2(EG)) a una temperatura mayor igual a 600 °C. Se logró una conversión completa durante 16 h y se incrementó el rendimiento de H_2 hasta 4.2 mol H_2/mol C_2H_5OH. Además, se observó la disminución significativa de la formación de metano, al favorecerse la reacción de $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$.

Para estudiar las posibles rutas de reacción se empleó DRIFT in-situ siguiendo la evolución de las especies formadas a distintas temperaturas. Los espectros obtenidos en las regiones correspondientes a especies OH, CH_x, C-O y O-C-O se muestran en la Figura 2. En todos los casos se observa una disminución de las señales asociadas al estiramiento de los grupos CH_3

y CH_2 localizadas entre 2899 y 2978 cm^{-1}, indicando que el etanol es deshidrogenado a especies etoxi a partir de 350 °C. La formación de estas especies etoxi en todos los catalizadores viene acompañada de la aparición de la banda característica del estiramiento HCO en el acetaldehído (●) luego de los 400 °C. Además, la presencia de especies acetato (◆) indicaría que, el camino de reacción involucra la oxidación del acetaldehído. Por otro lado, en la región de los grupos hidroxilos (3000 - 3800 cm^{-1}) se registran bandas negativas intensas, constituidas por los modos de vibración de los grupos OH libres de la ceria, así como los grupos silanoles. La reducción gradual de la intensidad de estos picos con la temperatura sugiere la reactividad de los sitios al entrar en contacto con la mezcla agua/etanol para dar lugar a la formación de especies intermediarias como etoxi, acetato, y posteriormente H_2, CH_4, y CO, como productos principales. Esto demostraría el papel clave de los grupos OH en la reacción.

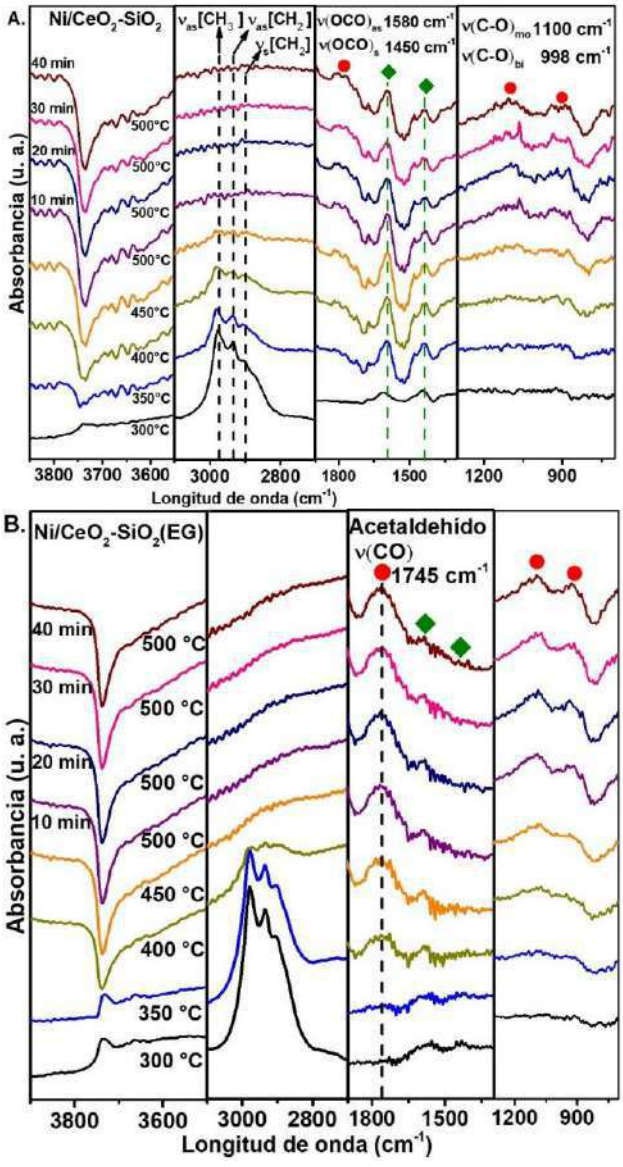


Figura 2. Espectros DRIFT obtenidos para los catalizadores de Ni/CeO_2-SiO_2 (A), y Ni/CeO_2-SiO_2(EG) (B) a diferentes temperaturas y bajo mezcla de reacción. Relación molar Agua/Etanol = 5, W/F = 4.2 x 10^{-3} g h L^{-1}, especies acetaldehído (●) y acetato (◆).

Conclusiones

La funcionalización con EG modificó la naturaleza de los grupos Si-OH, influyendo directamente en la interacción entre el metal y el soporte. Esto permitió una notable disminución en el tamaño de las partículas y mejoró la reducibilidad del níquel en la superficie.

Las mejoras observadas en actividad, selectividad y estabilidad del catalizador modificado se atribuyen a la alta dispersión de las partículas metálicas, comprobada por técnicas como XRD, TEM y XPS. Los resultados del estudio mediante DRIFT in-situ sugieren que la vía de reacción se produce principalmente a través de la deshidrogenación del etanol a acetaldehído y su posterior oxidación a especies de acetato, que finalmente se descomponen a especies de CH_x, CO_2 y H_2.

Referencias

[1] M. Greluk, M. Rotko, S. Turczyniak-Surdacka, Appl. Catal. A Gen. 590 (2020) 117334.

[2] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 3238–3247.

[3] P. Osorio-Vargas, N.A. Flores-González, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, C.H. Campos, P. Reyes, Catal. Today 259 (2016) 27–38.

[4] E.L. Rodrigues, J.M.C. Bueno, Appl. Catal. A Gen. 232 (2002) 147–158.

[5] B. Wang, Jian-Feng, C. Zhang, Y. Zhang, RSC Adv. 3 (2015) 10715–10722.

[6] M. Jaramillo-Baquero, J. Múnera, L. Cornaglia, Fuel 367 (2024) 131473.

[7] S.M. Davis, J. Catal. 117 (1989) 432–446.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Valorización de residuos de *Cannabis sativa L.* via procesos termoquímicos: caracterización de tar derivado de pirólisis

Paula Saires*, Melisa Bertero, Ulises Sedran

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" INCAPE (UNL-CONICET). Colectora Ruta Nacional Nº 168 Km 0, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina. *psaires@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: Tar, *Cannabis sativa L.*, ^{1}H RMN, FTIR.

Resumen

La producción de derivados terapéuticos de *Cannabis sativa L.* genera residuos en las diferentes etapas de cultivo y procesamiento de la planta (hojas, ramas, tallos e inflorescencias agotadas), los cuales contienen cannabinoides (entre 0,6 y 3,6 %p) que no pueden ser dispuestos libremente, de acuerdo a la normativa vigente en Argentina. Estos residuos se procesaron mediante pirólisis para generar productos valiosos. Se obtuvieron rendimientos a tar entre 4,5 y 10,3 %p, los cuales se caracterizaron en cuanto su composición elemental y contenido de cannabinoides y también por FTIR y ^{1}H RMN. Se encontró que podrían utilizarse en diversas aplicaciones, debido a su mayor poder calorífico respecto de su biomasa de origen y a la presencia de estructuras aromáticas de variada complejidad, con gran cantidad de estructuras alifáticas de cadena larga. Se evidenció la formación de cannabinol (CBN) durante la pirólisis, un cannabinoide que no se forma naturalmente en la planta y que es apropiado para el tratamiento de ciertas patologías de la salud humana, sin el efecto psicoactivo propio del THC, del cual deriva. Los resultados muestran que estos tars de pirólisis tienen el potencial de emplearse como materia prima para separar este cannabinoide de altísimo valor.

Abstract

The production of therapeutic derivatives from *Cannabis sativa L.* generates wastes at the different stages of plant cultivation and processing (leaves, branches, stems and spent flowers). These residues contain cannabinoids (between 0.6 and 3.6 %wt.) that cannot be freely disposed of, according to current Argentine regulations. The cannabis wastes were valorized by pyrolysis processes, obtaining tar yields ranging from 4.5 to 10.3 %wt. Tar was characterized by elemental composition, cannabinoid content, FTIR and ^{1}H NMR. It was found that they could be used in several applications due to their higher calorific value as compared to their original biomass. In addition, tar exhibits aromatic structures with a large number and types of long-chain aliphatic substituents. The formation of cannabinol (CBN) during pyrolysis was demonstrated. CBN is a highly valuable compound owing to its suitability for treating certain human health conditions and lacks the psychoactive effect of THC, from which it is derived. However, it is not naturally present in the plant. The results suggest that it is possible to obtain CBN using pyrolysis tar as the raw material.

Introducción

El empleo de recursos biomásicos para generar energía y obtener productos químicos está siendo impulsado por las limitaciones, tanto desde el punto de vista prospectivo como ambiental, del actual sistema energético global basado en recursos fósiles. El procesamiento termoquímico de la biomasa permite obtener combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, los cuales son precursores de una gran variedad de productos finales. La pirólisis, que es la degradación térmica de la biomasa en ausencia o con cantidades limitadas de oxígeno, genera tres corrientes de productos útiles: líquidos, denominados bio-oils, compuestos por dos fases (acuosa y alquitranosa), gaseosos (mayoritariamente CO, CO_2, H_2, CH_4 y N_2) y sólidos (char, compuesto básicamente por carbón y cenizas). Los bio-oils y sus fracciones encuentran numerosos usos y posibilidades de valorización. La fracción alquitranosa de los bio-oils (denominada tar) resulta más apropiada para su aprovechamiento que la acuosa, ya que contiene mucha menos agua y es menos ácida. Algunos usos posibles para los tars de pirólisis, que pueden separarse fácilmente de las fracciones acuosas por decantación, son la adición a ligantes asfálticos reemplazando parcialmente recursos fósiles y desempeñando el papel de antioxidantes que preservan los asfaltos [1], o la sustitución de polímeros en la obtención de esferas que soportan agroquímicos y biocidas de liberación lenta, aprovechando su biodegradabilidad [2]. Otra ruta de valorización es su co-procesamiento con derivados de petróleo en el proceso de craqueo catalítico (FCC) en refinerías, utilizando catalizadores, procesos y tecnologías de refinación existentes [3]. No obstante, los tars son una mezcla compleja de difícil caracterización, por lo cual, para desarrollar procesos de valorización eficientes, es necesario analizar lo más exhaustivamente posible su composición.

Un caso particular de biomasa residual son los residuos de cultivo, cosecha y acondicionamiento de la planta de *Cannabis sativa L.* y los de la producción de productos terapéuticos derivados de esta planta. Los mismos se originan en industrias en desarrollo en nuestro país que han sido impulsadas por el creciente interés científico e industrial a partir de la sanción de las Leyes Nº 27.350 (2017) y 27.669 (2022).

En este trabajo se presentan los avances obtenidos en la valorización de residuos de cannabis mediante pirólisis, y, en particular, la caracterización de la fracción alquitranosa (tar) del producto líquido. El objetivo de este estudio es aportar alternativas tecnológicas para el aprovechamiento de dicha biomasa residual con posibilidad de desarrollo local, cumpliendo, además, con los requisitos legales vigentes acerca de la disposición final de los mismos (INASE, Resolución 59/2019) [4]; dicha reglamentación especifica que se deben contar con métodos adecuados para el tratamiento y disposición final de los materiales vegetales y residuos que aún contienen restos de fitocannabinoides (particularmente de THC, tetrahidrocannabinol, el componente de la planta con mayor poder psicoactivo), a fin de evitar cualquier utilización ajena a las finalidades de dicha ley.

Experimental

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron los desechos que se generan en los procesos de obtención de productos terapéuticos derivados de *Cannabis sativa L.*, esto es, los residuos del cultivo, cosecha y acondicionamiento de la planta y los de la extracción de los principios activos. Los mismos están compuestos por hojas, ramas y tallos, e inflorescencias agotadas, los cuales fueron provistos por asociaciones civiles cannábicas santafesinas.

Las materias primas fueron hojas (HC), tallos (TC), inflorescencias agotadas (IAC) y una mezcla de los mismos (RC) compuesta por 18 %p de hojas y tallos y 82 %p de inflorescencias agotadas. Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor batch de lecho fijo escala laboratorio, a 500 ºC, con flujo de nitrógeno de 90 mL min^{-1} (gas carrier y generador del ambiente inerte), con cargas de biomasa entre 70 y 130 g (dependiendo de su densidad) y una duración de 30 min. Los líquidos se colectaron en un condensador que consiste en un serpentín enfriado con agua a alrededor de 20 ºC, fueron separados por decantación y centrifugación en sus fases acuosa y alquitranosa y se cuantificaron por pesada; los gases

fueron muestreados utilizando una bolsa Tedlar y los sólidos (chars), que quedaron contenidos dentro del reactor al finalizar el experimento, se extrajeron y se cuantificaron por pesada. Los rendimientos de las fracciones líquidas y de los sólidos se determinaron como la relación de su peso respecto del de la biomasa alimentada, mientras que el rendimiento de gases se determinó por diferencia, considerando un balance de masas de 100 %.

Los tars se caracterizaron según su composición elemental en un equipo CHN628 (LECO), poder calorífico superior (PCS) utilizando la fórmula de Dulong [5] y contenido de agua mediante titulación Karl-Fischer (IRAM 21320). Para dilucidar su composición química, los tars se analizaron por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro Shimadzu FTIR Prestige-21 equipado con un detector de alta sensibilidad (400-4000 cm^{-1}, 80 scans); las muestras se diluyeron en KBr en una relación másica de 1:100, se mezclaron en mortero y se formaron pastillas. Los tars también se sometieron a ensayos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), para lo que se utilizó un espectrómetro Multinuclear Bruker Avance de 300 MHz, donde se midió ^{1}H RMN a 25 ºC en $CDCl_3$.

Se determinó la conversión de los cannabinoides luego de la pirólisis, ya que los mismos quedaban en el tar luego del procesamiento termoquímico. Para ello se midió el contenido de cannabinoides en las biomasas (previa extracción con metanol:cloroformo 5:1) y en los tars (diluidos en metanol absoluto) mediante cromatografía de gases (GC) en un cromatógrafo Agilent 6890-N, con columna capilar HP-5 y detector de ionización de llama (FID). La identificación y cuantificación de cannabinoides se realizó mediante la inyección de estándares certificados. La conversión se calculó mediante la ecuación (1):

$$\%p\ conversión = \frac{CANN_{biomasa} - CANN_{tar}}{CANN_{biomasa}} \cdot 100 \quad (1)$$

donde, $CANN_{biomasa}$ es el contenido del cannabinoide presente en la biomasa cada 100 g de biomasa alimentada, $CANN_{tar}$ es el contenido del cannabinoide presente en el tar cada 100 g de biomasa alimentada.

Resultados y discusión

En los ensayos de pirolisis se obtuvieron rendimientos de líquidos que variaron entre 23 y 35 %p, de sólidos (char) entre 33 y 39 %p y de gases entre 32 y 41 %p. Los líquidos se separaron en dos fases, siendo los rendimientos a tar de 4,5, 9,2, 9,4 y 10,3 %p para TC, HC, IAC y RC, respectivamente. El rendimiento a tar de HC, IAC y RC fue notablemente mayor que lo que se obtiene con maderas [6] y subproductos agroindustriales [7].

Tabla 1. Composición y propiedades de biomasas y tars

	TC	HC	IAC	RC
Tar				
Contenido de agua (%p)	15,9	11,7	9,2	11,8
Análisis elemental (%p, base seca)				
C	60,5	77,1	60,4	75,0
H	6,9	8,6	8,3	8,6
O[a]	25,2	4,7	21,5	8,9
N	7,4	9,6	9,8	7,5
PCS (MJ kg^{-1})	26,1	37,9	28,8	36,3
Biomasa				
Análisis elemental (%p, base seca)				
C	46,4	41,3	41,6	41,9
H	6,1	4,5	5,2	5,7
O[a]	38,5	31,3	33,7	35,0
N	1,7	3,2	4,8	4,7
PCS (MJ kg^{-1})	17,6	14,9	15,5	16,2

[a]Calculado por diferencia

En la composición elemental de los tars (Tabla 1) se observó que poseen contenidos de carbono más altos y contenidos de oxígeno más bajos que su biomasa de origen, lo que indica una concentración de la energía que se traduce en un mayor poder calorífico de los tars respecto de la biomasa que le dio origen, lo que los hace potencialmente más útiles para su uso como combustible. Inclusive los PCS obtenidos para tars de HC y RC fueron cercanos al del fuel oil, habitualmente utilizado como combustible en calderas y hornos industriales, que es de 40 MJ kg^{-1}.

Los análisis FTIR de los tars permitieron observar los principales grupos funcionales existentes en los

compuestos químicos presentes. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 1.

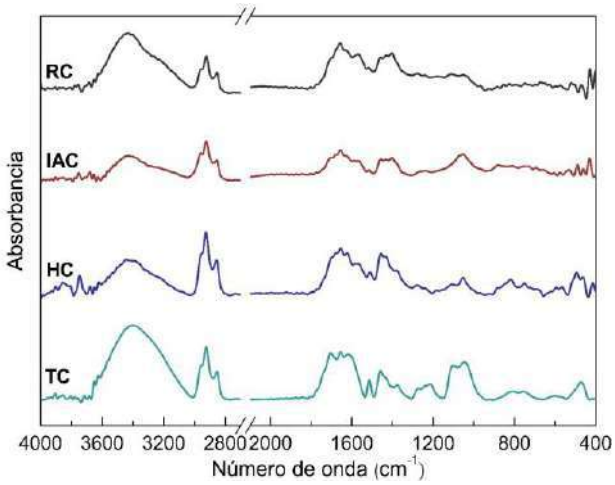


Figura 1. Espectros FTIR de los tars

Como los tars son una mezcla compleja de compuestos, las frecuencias vibratorias medidas no corresponden a vibraciones puras sino a mezclas de diferentes vibraciones, no obstante, se pudo observar la presencia de numerosos grupos de compuestos químicos como alcanos, alquenos, aromáticos y otros compuestos que contienen oxígeno, como fenoles, cetonas, ácidos carboxílicos o aldehídos.

Se observó una notable señal alrededor de 3750 y 3250 cm^{-1}, la cual está relacionada con el estiramiento del enlace O−H, y que indica la presencia de alcoholes alifáticos y fenoles, así como también grupos OH de ácidos carboxílicos. Esta señal fue más pronunciada en TC. También se observó la presencia de alcanos, indicada por el pico de absorbancia de las vibraciones de C−H entre 3000 y 2800 cm^{-1} (la cual es bien marcada en los cuatro tars analizados) y por las bandas de 1470 y 1350 cm^{-1}. La presencia de cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos estuvo indicada por las señales de estiramiento del grupo carbonilo C=O alrededor de 1750-1650 cm^{-1} y se distinguieron señales entre 1300 y 900 cm^{-1}, que pueden deberse a vibraciones por estiramiento del enlace C−O y deformación del enlace O−H, lo que indica la presencia de componentes carbonílicos [8] (también más pronunciada en tar de TC).

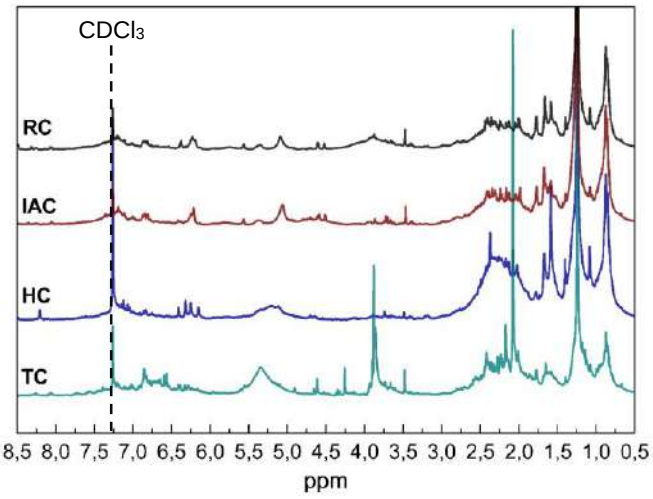


Figura 2. Cromatograma ^{1}H RMN de tars

El análisis ^{1}H RMN de los tars de cannabis mostró información acerca de los grupos funcionales, grados de ramificación o saturación y contenido aromático (entre otros aspectos) de los compuestos presentes en los mismos. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 2. Los valores porcentuales del área bajo la curva correspondientes a la integración de las regiones seleccionadas de los espectros se presentan en la Tabla 2. Los límites de integración para cada tipo de entorno químico del hidrógeno en el espectro se seleccionaron utilizando la clasificación realizada por Mullen y col. [9]. El solvente utilizado (cloroformo deuterado) presenta señal en 7,26 ppm, por lo que al realizar la integración en el rango de 8,5-6,0 ppm no se cuantificó tal señal. Se debe tener en cuenta que se trata de una mezcla compleja de compuestos y que las señales se ven muy influenciadas por las interacciones que existen entre las diferentes estructuras, por lo que en este estudio se indican los tipos potenciales de entornos químicos que pueden estar presentes.

Las señales en la región del espectro de 0,5 a 1,5 ppm indican la presencia de protones que forman parte de grupos funcionales alifáticos (principalmente metilo o metileno) que están unidos a átomos de carbono en posición β o γ a un anillo aromático, insaturación o heteroátomo (O o N). Todos los tars presentaron una alta proporción de átomos de hidrógeno en esta región (más de 30 %), y en el caso de IAC y RC esta región del espectro fue dominante. Esto sugiere que los tars tienen compuestos de cadenas alifáticas aisladas del tipo etilo o mayores, y/o cadenas alifáticas largas unidas a un aromático o a un doble enlace o a un heteroátomo. Mullen y Boateng [10] encontraron que los tars de cáscaras de cebada y

de rastrojo de soja fueron los más ricos en este tipo de átomos de hidrógeno, con el 39,5 % y el 31,7 %, respectivamente.

La otra región del espectro con mayor resonancia de protones fue la de 1,5 a 3,0 ppm, siendo la más importante en el caso de los tars TC y HC. Esto indica la presencia de enlaces C–C (por ejemplo, grupos metilos) en las sustituciones en anillos aromáticos, insaturaciones o heteroátomos (O o N).

Tabla 2. Distribución de protones en tars de pirólisis, según análisis ^{1}H RMN

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación de protones	Tar			
		TC	HC	IAC	RC
8,5 - 6,0	Enlazados directamente a un anillo aromático (bencénico o con heteroátomos O y N)	13,0	7,9	9,3	7,7
6,0 - 4,4	En átomos de carbono de grupos metoxilo y protones en moléculas similares a los carbohidratos	11,6	5,7	6,6	2,7
4,4 - 3,0	En átomos de C junto a un alcohol alifático o éter, o un grupo metileno que une dos anillos aromáticos	9,0	1,9	1,8	8,2
3,0 - 1,5	Alifáticos en carbono α a un anillo aromático o insaturación o heteroátomo	36,5	45,5	37,2	36,3
1,5 - 0,5	Alifáticos en grupos metilo o metileno β o γ a un anillo aromático o insaturación	29,9	39,0	45,1	45,1

La siguiente región integrada, 3,0 a 4,4 ppm, corresponde a átomos de hidrógeno unidos al carbono que está unido al O en un grupo alcohol o éter alifático, o a un grupo metileno que une dos anillos aromáticos. Mullen y col. [9] indican que este último caso puede corresponder a la presencia de oligómeros de lignina remanentes en el tar. Luego, la región de 4,4 a 6,0 ppm corresponde a la resonancia de protones que están unidos a átomos de carbono que están unidos también a un grupo −OH o $-OCH_3$, los cuales pueden ser metoxifenoles derivados de la lignina, tales como guaiacol, siringol y sus derivados [10], o carbohidratos como el levoglucosano [9]. En ambas zonas las señales no fueron tan intensas, pero el tar TC presentó mayor valor que el resto, lo que podría corresponderse con el mayor contenido de lignina en la biomasa de origen (8,1 %p) respecto de las otras biomasas estudiadas (~4 %p).

La última región integrada, de 6,0 a 8,5 ppm, indica la presencia de protones directamente enlazados a anillos aromáticos, que pueden ser bencénicos o heteroaromáticos. Las señales encontradas en esta zona fueron menores a las observadas en tars de virutas de maderas y de cáscara de arroz [6]; sin embargo, esto no indica que los tars de cannabis posean menor cantidad de aromáticos, sino que puede deberse a que los anillos aromáticos están altamente sustituidos, por lo que no hay protones dentro del anillo [10].

Los tars provenientes de la pirólisis de biomasas cannábicas fueron sometidos a una etapa adicional de caracterización por GC-FID en busca de cannabinoides residuales luego del procesamiento termoquímico. Lo mismo se realizó con las fases acuosas y con extractos de los chars de pirólisis de dichas biomasas, pero sólo se observó la presencia de cannabinoides en los tars. En los mismos, los contenidos fueron menores a 2 %p, con excepción de los cannabidioles (CBD), los cuales fueron mayores al 4 %p en tar HC, IAC y RC, y los Δ-9-tetrahidrocannabinoles (Δ-9-THC), que para tar HC y tar RC fueron mayores al 2 %p.

Dado que uno de los propósitos del procesamiento de este tipo de residuos por vías termoquímicas es cumplir con la Resolución 59/2019 (INASE), “Reglamento para la producción, difusión, manejo y acondicionamiento con Cannabis sp. en invernáculos y/o predios de seguridad” [4], se requiere la eliminación de los cannabinoides con efectos psicoactivos (siendo el principal el Δ-9-THC). En la Tabla 3 se presentan los valores de conversión de los cannabinoides lograda en la pirólisis, calculada con la ecuación (1), donde se observa que fueron mayores al 95 %p en la mayoría de los casos y que la conversión de los principales cannabinoides, Δ-9-THC y CBD, fue mayor al 99 %p.

Las menores conversiones de cannabigerol (CBG) respecto de los otros cannabinoides no generan un problema, ya que la biomasa contenía sólo 0,01 %p de CBG y, además, este cannabinoide no está regulado por la reglamentación de disposición de residuos. Por otro

lado, respecto de las menores conversiones de cannabinol (CBN) (principalmente el 79 %p en IAC), es posible afirmar que éstas son aparentes, dado que este cannabinoide es producto de la pirólisis de otros cannabinoides, principalmente del CBD [11].

Tabla 3. Conversión de cannabinoides (%)

	TC	HC	IAC	RC
Δ-9-Tetrahidrocannabinol	100,0	99,9	99,6	99,6
Δ-8-Tetrahidrocannabinol	99,5	99,3	98,5	98,7
Cannabidiol	99,2	99,6	99,8	99,8
Cannabinol	99,6	99,0	79,0	97,7
Cannabicromeno	-	100,0	-	100,0
Cannabigerol	99,7	95,1	95,6	92,0

En las biomasas utilizadas, el contenido de CBN era menor a 0,1 %p, pero se evidenció su formación durante la pirolisis. Este es un hallazgo interesante, ya que el CBN no se forma naturalmente en la planta de cannabis (a menos que sea expuesta a condiciones de secado muy severas [12], con lo que deja de ser útil para la producción de productos terapéuticos basados en cannabidiol y/o tetrahidrocannabinol), no tiene efectos psicoactivos y es foco de investigaciones muy recientes en el campo de la medicina, debido a sus efectos terapéuticos para el tratamiento de diversas enfermedades.

Conclusiones

Se estudió la pirólisis como opción para el tratamiento y valorización de residuos generados en la producción de derivados terapéuticos de *Cannabis sativa L.*, encontrando que es una opción factible de ser utilizada para la disposición de estos residuos ya que permite cumplimentar con la reglamentación vigente. Además, con estas biomasas se producen mayores rendimientos a tar (la fase alquitranosa de los productos líquidos) que con maderas y residuos agroindustriales. De manera confirmar su valorización, se analizó la composición de dichas fracciones, encontrando que tienen mayor poder calorífico que la biomasa de origen, resultando potencialmente útiles de ser utilizados como combustibles. Los análisis FTIR y ^{1}H RMN permitieron dilucidar la presencia de gran cantidad de estructuras aromáticas de variada complejidad con gran cantidad de estructuras alifáticas de cadena larga. Además, se encontró que estos tars son materia prima potencial para separar el cannabinol (CBN) (cannabinoide de altísimo valor).

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET (PIP 2021-3146), Agencia I+D+i (PICT 2020-2074 y PICT 2019-3391), ASaCTeI (PEICID 2023-185) y UNL (CAID 2024-154).

Referencias

[1] H. Wang, Z. Ma, X. Chen, M. R. M. Hasan; J. Traffic Transp. Eng. (Engl. Ed.) 7.2 (2020) 137-151.
[2] M. Taverna, C. Busatto, P. Saires, M. Bertero, U. Sedran, D. Estenoz; Waste Biomass Valorization 13.6 (2022) 3061-3070.
[3] M. Bertero, J. R. García, M. Falco, U. Sedran; Waste Biomass Valorization 11.6 (2020) 2925-2933.
[4] Resolución 59/2019; INASE; www.argentina.gob.ar (2019).
[5] S. A. Channiwala, P. P. Parikh; Fuel 81.8 (2002) 1051-1063.
[6] P. Saires, C. Ariza Barraza, M. Bertero, R. Pujro, M. Falco, U. Sedran; Processes 12.4 (2024) 817.
[7] P. Saires, M. Bertero, U. Sedran; AVERMA 27 (2024) 374-385.
[8] A. K. Varma, P. Mondal; Ind. Crop. Prod. 95 (2017) 704-717.
[9] C. A. Mullen, G. D. Strahan, A. A. Boateng; Energy Fuels 23.5 (2009) 2707-2718.
[10] C. A. Mullen, A. A. Boateng; J. Anal. Appl. Pyrolysis 90.2 (2011) 197-203.
[11] Z. Czégény, G. Nagy, B. Babinszki, Á. Bajtel, Z. Sebestyén, T. Kiss, B. Csupor-Löffler, B. Tóth, D. Csupor; Scientific Reports 11.1 (2021) 8951.
[12] O. Aizpurua-Olaizola, U. Soydaner, E. Öztürk, D. Schibano, Y. Simsir, P. Navarro, N. Etxebarria, A. Usobiaga; J. Nat. Prod. 79.2 (2016) 324-331.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Obtención de 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) mediante pirólisis de residuos de manzana

Orlando N. Guiñazu[1], Julián Bustamante[1], Carlos E. Poncio[1], Laura E. Moyano[2], H. Falcón[1]*

[1]Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.
[2]INFIQC, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.
**E-mail: hfalcon@frc.utn.edu.ar*

Palabras Claves: Biomasa, Residuos agroindustriales, Pirólisis, 5HMF.

Resumen

El uso de residuos agroindustriales para la producción de Energía y productos de alto valor agregado es una alternativa importante al uso de combustibles fósiles. Aquí informamos la obtención de 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) mediante pirólisis rápida de residuos de manzana provenientes del procesamiento de la elaboración de jugos y mermeladas. La composición de la biomasa original se caracterizó mediante un Procedimiento Analítico; la presencia de material soluble (extractivos) con agua según TAPPI 207 y con etanol según TAPPI 264, la lignina con el método Klason (norma TAPPI 222), la celulosa con el método Kursch-Hoffer y por último la hemicelulosa se obtuvo por diferencia entre las anteriores. Los experimentos de pirolisis se llevaron a cabo a temperaturas entre 300-450ºC durante 15 minutos, en atmósfera de N_2 y en condiciones de vacío. El análisis del principal producto de reacción obtenido, el biolíquido, se realizó en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS). El componente principal presente en el bioaceite fue 5-HMF (71 %), junto con otros compuestos oxigenados (p. ej., Furfural, 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona, Levoglucosano, etc.).

Abstract

The use of agroindustrial waste for energy production and high-value-added products is an important alternative to fossil fuels. Here we report the production of 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) by fast pyrolysis of apple waste from the processing of juice and jam production. The composition of the original biomass was characterized using an analytical procedure; the presence of soluble material (extractives) with water according to TAPPI 207 and with ethanol according to TAPPI 264, lignin with the Klason method (TAPPI 222 standard), cellulose with the Kursch-Hoffer method, and finally, hemicellulose was obtained by the difference between the former. Pyrolysis experiments were carried out at temperatures between 300 and 450°C for 15 minutes, under N_2 atmosphere and vacuum conditions. The analysis of the main reaction product obtained, the bioliquid, was performed on a gas chromatograph coupled with mass spectrometry (GC-MS). The main component present in the bio-oil was 5-HMF (71.5%), along with other oxygenated compounds (e.g., Furfural, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-Pyran-4-one, Levoglucosan, etc.).

Introducción

La búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles ha suscitado gran interés como medida para abordar la crisis energética derivada de la creciente demanda de combustibles para el transporte, que está acelerando la disminución de las reservas de petróleo [1]. Además, la emisión de gases de efecto invernadero producidos por los motores de combustión ha generado un creciente interés en la protección del medio ambiente ante la amenaza del calentamiento global, lo que hace imperativo encontrar fuentes renovables [2,3]. Entre las distintas opciones de fuentes de energía compatibles con el desarrollo sustentable se encuentra la biomasa, la cual consiste en una alternativa muy promisoria, al ser una fuente de carbono ampliamente disponible [4]. El término *biomasa* se usa para describir de manera colectiva toda la materia orgánica biodegradable de origen vegetal, incluyendo los residuos de la agroindustria. Un adecuado aprovechamiento de los residuos como fuente de energía, por medio de su conversión a otros productos de valor agregado, a través del empleo de tecnologías no contaminantes, ofrece una triple ventaja: tiene funciones en la producción de energía o productos de química fina, contrarresta el deterioro del medioambiente y favorece la gestión de residuos [5,6]. Una alternativa para la obtención de productos químicos de origen biológico son los procesos termoquímicos, que incluyen la pirólisis [7]. La pirólisis ofrece enfoques innovadores y prometedores para transformar residuos en materiales y productos químicos valiosos [8]. Se pueden obtener diversos productos químicos, entre los que se encuentran los compuestos furánicos (por ejemplo, 5-hidroximetilfurfural (HMF), 5-etoximetilfurfural (EMF), furfural, alcohol furfurílico, dimetilfurano (DMF), etc.), representando un grupo muy importante para la economía de una biorrefinería. El HMF es considerado como una plataforma química, precursora de múltiples productos de valor agregado: polímeros, productos de química fina y farmacéutica, agroquímicos, aditivos alimentarios, fragancias, adhesivos, derivados para la industria química [9]. El HMF ha sido postulado como una plataforma química versátil para producir, entre otros, 2,5-dimetilfurano, compuesto orgánico que ha sido señalado como el biocombustible del futuro [9]. El HMF es útil no solo como intermedio para la producción del biocombustible dimetilfurano, sino también de otras moléculas importantes, como el ácido levulínico, el ácido 2,5-furandi-carboxílico, el 2,5-diformitilfurano, dihidroximetilfurano y ácido 5-hidroxi-4-ceto-2-pen-tenoico. En este trabajo, se investigó experimentalmente la pirólisis rápida de residuos de manzana, para la producción de bio-compuestos de alto valor añadido (i.e. 5-HMF).

Experimental

Acondicionamiento de residuos de manzana

La biomasa utilizada en este estudio fueron residuos de manzana, provenientes de la fabricación de dulces, proporcionados por la empresa DULCOR S.A. de la Provincia de Córdoba. Previo a los experimentos, las muestras sólidas se molieron y se colocaron en un horno a 60ºC durante 24 h para eliminar el exceso de agua y tener un contenido constante de humedad.

Caracterización de residuos de manzana

La biomasa fue sometida a extracciones, según las normas TAPPI 207 y 264. El contenido de celulosa se determinó por el método de Kurschner-Hoffer, el contenido de lignina por el método de Klason (según la norma TAPPI 222).

Composición química de los residuos de manzana

La composición química de la biomasa lignocelulósica se determinó mediante el método de extracción química. Los extraíbles son compuestos químicos que pueden interferir con el proceso, por ello, se separan de la biomasa antes de realizar cualquier otro análisis. Estos componentes se separan en dos fases de extracción. La primera fase se realiza con agua y la segunda fase con etanol [10]. La muestra libre de extraíbles se introduce en un cartucho de extracción en el extractor Soxhlet. El contenido de celulosa se determinó mediante el método de Kurschner-Hoffer y el de lignina mediante el método de Klason [10]. Finalmente, la hemicelulosa se determinó por diferencia entre los valores anteriores. Los resultados de los análisis se presentan en la siguiente tabla 1.

Tabla 1. Composición Química de residuos de manzana.

	Humedad	Extraíbles	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
Residuos de manzana	5.7	70.2	11.5	5.2	7.4

Actividad catalítica en reactor de pirolisis rápida

Los experimentos de pirólisis rápida de los residuos de manzana se llevaron a cabo en un reactor horizontal de cuarzo y de lecho fijo, ubicado dentro de un horno (Figura 1). En una prueba típica, la muestra de biomasa se colocó dentro del reactor, a través de un reactor auxiliar.

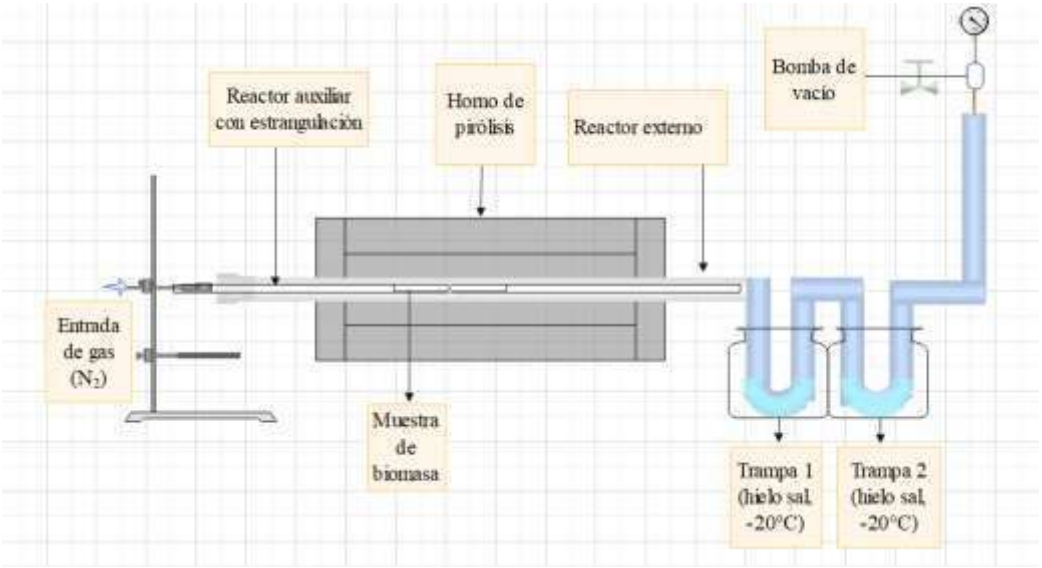


Figura 1. Imagen del equipo de pirólisis rápida

Un extremo del reactor, opuesto a la entrada de la muestra, está conectado a una bomba de vacío, lo que permite tiempos de residencia muy cortos de los productos formados (<1 s). Una vez que los productos primarios emergen de la zona de pirólisis, quedan atrapados a temperaturas frigoríficas (-20°C) evitando reacciones secundarias. El flujo de gas de arrastre, nitrógeno ultra seco, ayuda a la transferencia de los productos formados a la zona de condensación. Los experimentos se realizaron con 3 g de biomasa seca, a diferentes temperaturas: 300, 350, 400 y 450°C, a una presión de 360 mmHg y un flujo de N2 de 30 mL·min-1. En estas condiciones, se introduce el reactor auxiliar en la zona de calentamiento del reactor, fijándose en 15 min. el tiempo de pirólsis. La composición química del biolíquido se determinó mediante cromatografía de gases en un equipo Shimadzu QP2020 acoplado a un espectrómetro de masas con columna capilar HP-5 de 30 m × 0, 250 mm. La identificación

de los productos se realizó por comparación con la librería NIST considerando una coincidencia superior al 80%. Para cada reacción se establecieron los rendimientos de la fracción líquida y sólida por peso directo y la fracción gaseosa se calculó por diferencia.

Resultados y discusión

Composición del bio-líquido

Se llevaron a cabo los experimentos a cuatro temperaturas diferentes (300, 350, 400 y 450°C) para evaluar el efecto de la misma en el rendimiento del biolíquido y encontrar la temperatura óptima para la pirólisis de los residuos de manzana (Fig. 2). La figura muestra que al incrementar la temperatura aumenta la cantidad de biolíquido generado. Al llevarse a cabo la reacción se observa que la gran cantidad de gases generados a partir de la biomasa provoca un aumento de la presión del sistema y consecuentemente los tiempos de residencia de estos gases en las trampas aumenta permitiendo una mayor condensación. Como se puede ver en la Fig. 2, a T= 450°C mostró resultados interesantes en el proceso, al generar un mayor rendimiento a biolíquido.

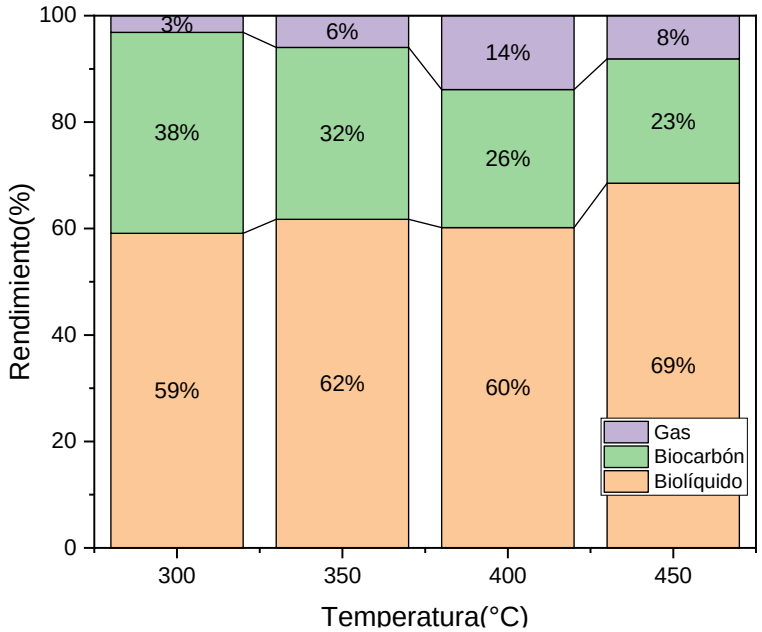


Figura 2. Rendimientos (%) de los productos de pirólisis (3g de residuos de manzana), a diferentes temperaturas.

Los compuestos identificados en el biolíquido se agruparon en cuatro grupos: furanos, oxigenados, terpenos y otros. Los rendimientos (ecuación 3) y selectividades (ecuación 2) de estos grupos en el biolíquido se muestran en las figuras 3a y 3b. En las figuras se observa que el grupo de los furanos es el más importante y exhibe sus mayores valores a la temperatura de 400°C.

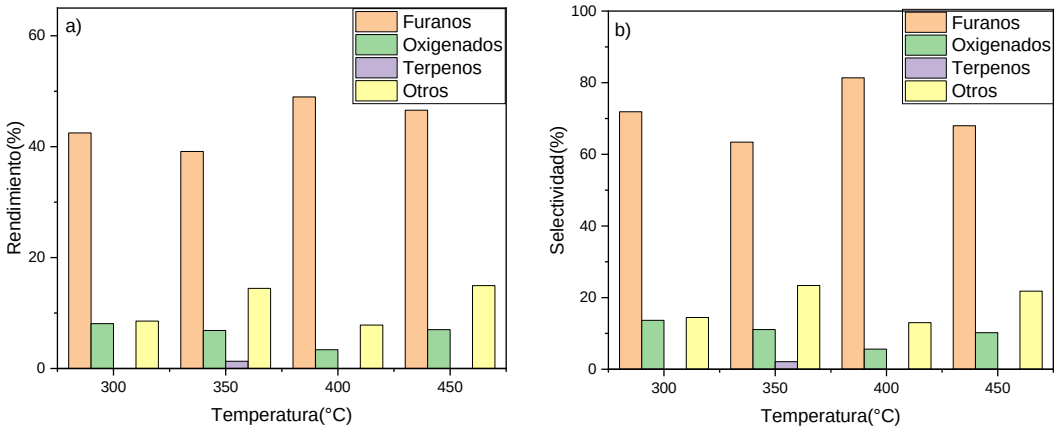


Figura 3. Efecto de la temperatura de pirólisis en (a) los rendimientos (%) y (b) las selectividades de los productos de pirólisis rápida de residuos de manzana.

$$Rendimiento_L = \frac{masa_L}{masa_{inicial}} * 100\% \qquad (1)$$

$$Selectividad_i = \frac{área_i}{área_{total}} * 100\% \qquad (2)$$

$$Rendimiento_i = Selectividad_i * Rendimiento_L \qquad (3)$$

Como se puede observar (Tabla 2 y Tabla 3), los experimentos realizados a diferentes temperaturas generaron una amplia gama de compuestos en el biolíquido (p. ej., 5-hidroximetilfurfural, Furfural, Isosorbida, entre otros) con una marcada selectividad hacia el 5-HMF. Al incrementar la temperatura también lo hace la producción de 5HMF hasta alcanzar valores máximos de rendimiento y selectividad de 43% y 71% respectivamente a la temperatura de 400°C.

Tabla 2: Rendimiento de los productos de pirólisis de residuos de manzana

N	Compuesto	300°C	350°C	400°C	450°C
1	Furfural	6	5	2	4
2	3-Furaldehído	0	0	1	0
3	2-Furanometanol	1	0	1	1
4	4-Hidroxi-3-metil-2-butanona,	0	3	0	0
5	5-Metil-2-Furancarboxaldehído	1	1	1	0
6	D-Limoneno	0	1	0	0
7	2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona	5	3	3	5
8	5-Hidroximetilfurfural	32	30	43	37
9	Isosorbida	2	2	1	2
10	5-Acetoximetil-2-furaldehído	1	0	0	2
11	Levoglucosano	4	1	0	2
12	Otros compuestos	9	14	8	15

Tabla 3: Selectividad de productos de pirólisis de residuos de manzana

N	Compuesto	300°C	350°C	400°C	450°C
1	Furfural	9	9	3	6
2	3-Furaldehído	0	0	2	0
3	2-Furanometanol	2	0	2	2
4	4-Hidroxi-3-metil-2-butanona,	0	5	0	0
5	5-Metil-2-Furancarboxaldehído	2	2	2	0
6	D-Limoneno	0	2	0	0
7	2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona	8	4	6	8
8	5-Hidroximetilfurfural	55	49	71	54
9	Isosorbida	3	3	2	3
10	5-Acetoximetil-2-furaldehído	2	0	0	3
11	Levoglucosano	6	2	0	2
12	Otros compuestos	14	23	13	22

Conclusiones

En este estudio, se realizó la pirólisis rápida de residuos de manzana para obtener un bio-oil en un rango de temperatura de 300 a 450 °C. Si bien se consiguió la mayor producción de biolíquido a 450°C (69%), la condición óptima para la obtención de 5-HMF, con un rendimiento del 43% y una selectividad del 71 % fue a la temperatura de 400°C. Estos resultados indican que la pirólisis de manzana es un proceso prometedor para la producción selectiva de compuestos químicos de alto valor añadido a partir de materias primas renovables.

Referencias

[1] B. Gajdzik, R. Wolniak, R. Nagaj, B. Žuromskaite-Nagaj, W. Wes Grebski; Energies 17, 947 (2024) 1-49.
[2] A. K. Arshad, N. Hussain, M. H. Ashraf, M. Z.r Saleem; Science of The Total Environment 928 (2024) 172370.
[3] R. Murphy; Energy Research & Social Science 108 (2024) 103390.
[4] LR Amjith, B Bavanish; Chemosphere 293 (2022) 133579.
[5] T. Kalak; Energies 16 (2023) 1783.
[6] M.A. Alao, O.M. Popoola, T.R. Ayodele; Cleaner Energy Systems 3 (2022) 100034.
[7] H. Durak; Processes 11 (2023) 2092.
[8] A. C. M. Vilas-Boas, L. A. C. Tarelho, H. S. M. Oliveira, F. G. C. S. Silva, D. T. Pio, M. A. A. Matos; Sustainable Energy Fuels 8 (2024) 379–396.
[9] S.F. Mayer, H. Falcon, R. Dipaola, P. Ribota, L. Moyano, S. Morales-delaRosa, R. Mariscal, J.M. Campos-Martin, J.A. Alonso, J.L.G. Fierro; Molecular Catalysis 481 (2020) 110276.
[10] O.N. Guiñazú, C. Poncio, L.C. Cabanas, S. Mayer, S. Renzini, L.E. Moyano, J.A. Alonso, H. Falcón en Anales del Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia. Villa María, Córdoba (2022) 440-444.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Efecto de la deposición de CeO_2 por ALD en catalizadores mesoporosos de Ni para el reformado seco de metano

R. Ramirez[1], A.A. García Blanco[2], M.N. Barroso[1*]

[1] *Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-UNSL), Facultad deQuímica, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455, San Luis, 5700, Argentina*

[2] *Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, Sant Adrià delBesòs, Barcelona, 08930, Spain*

E-mail: mnbarro@unsl.edu.ar

Palabras Claves: Atomic layer deposition, níquel, óxido de cerio, SBA-15, reformado seco.

Resumen

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de níquel (5% p/p) soportados en sílice mesoporosa ordenada SBA-15, modificados con ceria mediante deposición por capas atómicas (ALD). Se estudiaron dos configuraciones: incorporación de ceria antes o después de la impregnación del níquel. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante distintas técnicas y se evaluó su desempeño catalítico en el reformado seco de metano (DRM) a 700 °C durante 6 horas, usando una relación CH_4:CO_2 igual a 1. Se observaron variaciones en la interacción entre los componentes del catalizador según el orden de incorporación de la ceria. Todos los sistemas resultaron activos, aunque presentaron diferentes grados de estabilidad y desactivación. Asimismo, se registraron diferencias significativas en la deposición de carbón, lo que evidencia la influencia de la secuencia de incorporación de la ceria sobre el comportamiento catalítico en DRM.

Abstract

In this work, nickel catalysts (5 wt%) supported on ordered mesoporous silica SBA-15 were synthesized and modified with ceria via atomic layer deposition (ALD). Two configurations were studied: pre-incorporation and post-incorporation of ceria relative to nickel. The resulting materials were characterized using various techniques, and their catalytic performance was evaluated in the dry reforming of methane (DRM) at 700 °C for 6 hours, using a CH_4:CO_2 ratio of 1. Changes in the interaction between catalyst components were observed depending on the order of ceria incorporation. All systems exhibited catalytic activity, though with varying degrees of stability and carbon formation. Significant differences in carbon deposition were found depending on the catalyst configuration, highlighting the influence of promoter incorporation order on the catalytic behavior in DRM.

Introducción

Si bien el reformado seco de metano (DMR, por sus siglas en inglés) es una tecnología conocida desde hace más de un siglo y ha sido ampliamente estudiada, su implementación a gran escala aún se encuentra en etapas iniciales. Esto se debe principalmente a desafíos técnicos, como la desactivación significativa de los catalizadores, causada por la acumulación de depósitos de coque y/o sinterización de la fase activa [1]. En este sentido, aún se requiere mejorar los sistemas catalíticos para que sean estables con una alta tolerancia a la deposición de carbono y al sinterizado.

El desempeño y la resistencia a la desactivación están influenciados tanto por el soporte como por el promotor. El soporte debe seleccionarse en función de sus propiedades texturales y químicas, área superficial, estabilidad térmica, propiedades redox, capacidad de almacenamiento de oxígeno y basicidad superficial [2]. Sílices mesoporosas, como la SBA-15, se han empleado ampliamente como soporte de catalizador para DMR debido a su alta estabilidad hidrotermal, gran área superficial y canales mesoporosos ordenados, lo que la convierte en un soporte perfecto para asignar nanopartículas metálicas activas dentro de los canales de poro [3, 4]. En relación con las propiedades químicas que los óxidos pueden aportar para mejorar el comportamiento de catalizadores soportados de Ni en la reacción de DRM, se destaca el CeO_2 debido a la facilidad para desplazarse entre los estados Ce^{4+} y Ce^{3+}, permitiendo la remoción de las especies carbonosas formadas durante la reacción de reformado [5].

Dentro de las nuevas técnicas para la obtención de materiales catalíticos, la deposición de capas atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) permite depositar películas delgadas sobre sustratos, que en el caso de materiales catalíticos pueden ser capas muy finas de óxidos, nitruros o metales. El empleo de este método permite un control preciso del espesor a nivel atómico, la formación de superficies uniformes con elevada adherencia y extraordinaria reproducibilidad [6, 7]. Por lo que resulta de gran interés para obtener materiales con elevadas dispersiones de fase activa y para depositar de manera controlada promotores del sistema catalítico que favorezcan sus propiedades o ayuden a evitar su desactivación (protegiendo la fase activa mediante finas capas de óxidos) [8]. En este trabajo se estudia la influencia de la porosidad del soporte y la incorporación de CeO_2 por ALD en catalizadores de Ni empleados en DMR, a fin de mejorar la performance del catalizador y su resistencia a la desactivación por deposición de carbono y sinterizado.

Experimental

Preparación del soporte

El soporte catalítico SBA-15 se sintetizó mediante el método sol-gel a baja temperatura (35-40 °C) y en medio ácido, modificando el proceso de síntesis de [9]. Se utilizó Pluronic como agente director de la estructura y TEOS como fuente de sílice. El sólido obtenido fue calcinado desde temperatura ambiente hasta 550 °C, manteniéndolo durante 6 h.

Preparación de los catalizadores

Se preparó un catalizador de níquel (5 % p/p) soportado en SBA-15 mediante impregnación a humedad incipiente, luego se calcinó a 280 ºC y se denominó Ni/SBA-15. Una porción de este sólido fue recubierta con CeO_2 mediante deposición de capas atómicas (ALD) en un sistema R200 Picosun, utilizando $Ce(TMHD)_4$ como precursor de ceria. Se realizaron seis ciclos de ALD sobre el sistema Ni/SBA-15, obteniéndose el catalizador denominado Ce/Ni/SBA-15.

De manera alternativa, se realizaron seis ciclos de ALD directamente sobre el soporte SBA-15. Luego se incorporó Ni (5 % p/p) a este sistema modificado (CeO_2/SBA-15) mediante el

método de impregnación a humedad incipiente, seguido también de una calcinación a 280 °C. El catalizador resultante se denominó Ni/Ce/SBA-15.

Caracterización y evaluación catalítica

Las muestras fueron caracterizadas por distintas técnicas: isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, difracción de rayos X (DRX), reducción térmica programada (RTP), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis Termogravimétrico (TG).

El estudio de la actividad catalítica de la reacción DRM se realizó utilizando un reactor de acero inoxidable en un sistema catalítico P&D Microactivity Reference. Antes de la reacción, 90 mg del catalizador se redujeron in situ en H_2 puro a 600 ºC durante 2 h. Una vez completada la etapa de reducción, se realizó el ensayo catalítico manteniendo la temperatura a 700 ºC durante 6 h, con una velocidad de flujo 80 mL/min y con una relación CO_2:CH_4= 1, a presión atmosférica. Los resultados fueron expresados en términos de conversión de metano o dióxido de carbono ($X_{CH4}/_{CO2}$) y relación H_2/CO.

Resultados y discusión

Las imágenes SEM del sistema Ni/SBA-15 (Fig.1A) revelan la morfología característica tipo cuerda ("*rope-like*") de este material mesoporoso. No se observan partículas de NiO aglomeradas en la superficie externa del soporte, esto sugiere que el níquel se incorporó en la estructura porosa de la SBA-15 y que estaría bien disperso. El análisis EDX (Fig. 1A, imagen b´) confirma la presencia de níquel en la estructura porosa. Estos resultados son coincidentes con lo observado en el patrón de DRX del catalizador Ni/SBA-15 (Fig. 1B). En el difractograma, no se aprecian los picos característicos correspondientes a fases cristalinas de NiO (posición señalada con ♦), lo que indica que las partículas de NiO poseen un tamaño de cristalita muy pequeño, inferior al límite de detección de la técnica, y/o se encuentran altamente dispersas sobre la superficie del soporte.

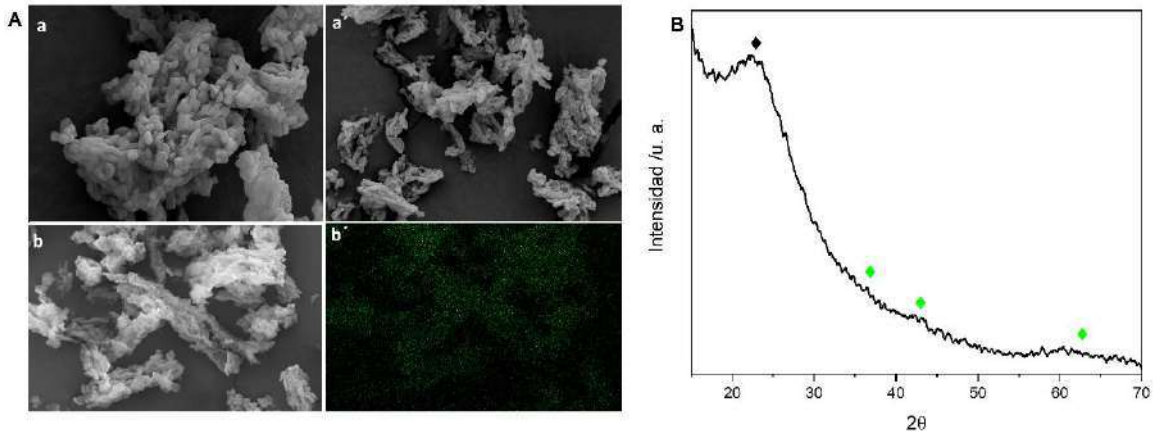


Figura 1. Imágenes SEM (A. (a, a´ y b)), EDX de NiO (A. (b´)) y DRX (B) para la muestra Ni/SBA-15. (♦) SiO_2 y (♦) NiO.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 del soporte SBA-15 y de los catalizadores (Fig. 2.A) corresponden al tipo IV, con un ciclo de histéresis H1, característico de materiales mesoporosos con poros cilíndricos uniformes. La distribución del tamaño de poro (Fig. 2B) se encuentra principalmente en el rango de 5-8 nm. Se observa una ligera contribución de microporos que parece disminuir tras la deposición de CeO_2 por ALD en los catalizadores

Ni/Ce/SBA-15 y Ce/Ni/SBA-15, lo que podría sugerir un recubrimiento o bloqueo parcial de estos poros más pequeños por las capas de ceria. En la Tabla 1 se presenta la evolución de la superficie específica aparente (S_{BET}) de todas las muestras, la cual disminuye tanto con la incorporación de níquel como de ceria. Esta disminución es más marcada en las muestras Ni/Ce/SBA-15 (564 m^2/g) y Ce/Ni/SBA-15 (451 m^2/g), lo que es consistente con el incremento de masa y el recubrimiento parcial de la superficie porosa por las especies de Ni y CeO_2.

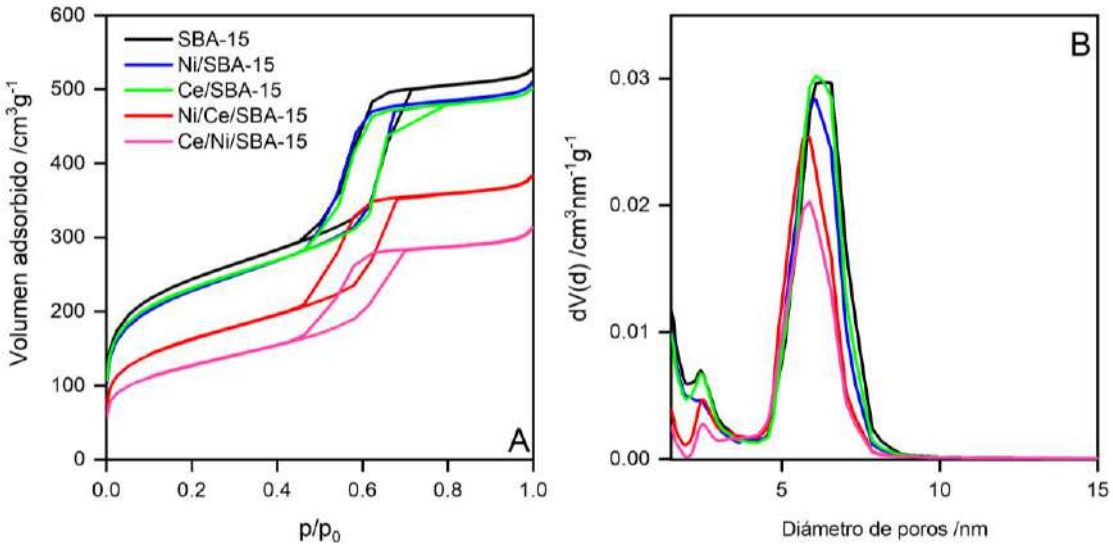


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (A) y distribución del tamaño de poro (B) para todas las muestras.

Tabla 1. Área superficial BET de las muestras.

Muestra	Área superficial (m^2/g)
SBA-15	873
Ni/SBA-15	734
Ce/SBA-15	784
Ni/Ce/SBA-15	564
Ce/Ni/SBA-15	451

En el perfil de RTP del sistema Ni/SBA-15 (Fig. 3), se observa una banda de reducción ancha que puede analizarse en dos regiones, una a temperaturas inferiores a 400 °C atribuida a la reducción de especies de NiO que interactúan débilmente con el soporte y otra a temperaturas superiores a 400 °C, característica de especies de NiO que interactúan más fuertemente con el soporte, posiblemente aquellas confinadas dentro de la estructura mesoporosa de SBA-15. La incorporación de CeO_2 mediante ALD induce modificaciones en los perfiles de RTP. En los catalizadores Ni/Ce/SBA-15 y Ce/Ni/SBA-15, se observa un leve desplazamiento de los máximos de reducción y la desaparición de dos hombros (a 250 y 550°C) sugiriendo un cambio en la naturaleza y/o en la fuerza de la interacción

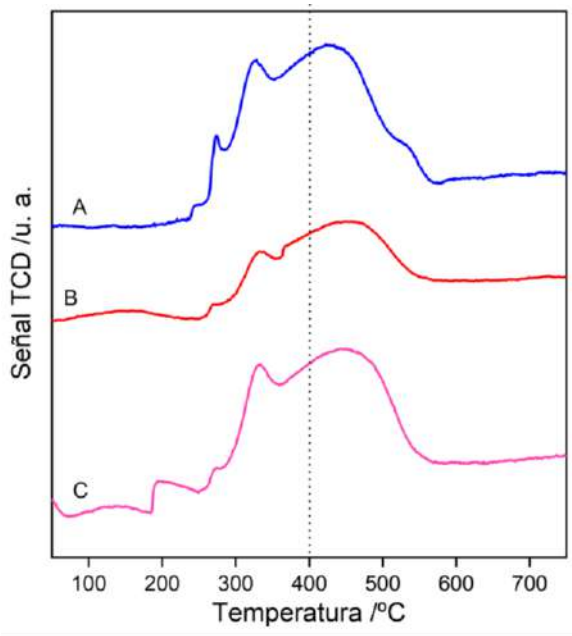


Figura 3. Perfiles de reducción para los catalizadores Ni/SBA-15 (A), Ni/Ce/SBA-15 (B) y Ce/Ni/SBA-15 (C).

entre las especies de níquel y el soporte (modificado o no con ceria), o una interacción directa entre el NiO y el CeO_2. Estas modificaciones pueden influir en la dispersión final de la fase activa y en su estabilidad catalítica.

La actividad de los catalizadores en la DRM fue evaluada a 700°C durante seis horas (Fig. 4). Inicialmente, todos los catalizadores presentan una pérdida de actividad durante las primeras dos horas de reacción, que podría ser atribuida a la sinterización de partículas de Ni^0 con baja interacción con el soporte. Los catalizadores Ni/Ce/SBA-15 y Ce/Ni/SBA-15 presentan una menor desactivación en esta etapa que el sistema Ni/SBA-15, sugiriendo una mejora en la estabilidad al incorporar pequeñas cantidades de CeO_2 por ALD. Con el avance de la reacción, la perdida de actividad continúa, alcanzando niveles de conversión de CO_2 (Fig. 4B) similares en todos los catalizadores. En todos los casos, los niveles de conversión de CH_4 (Fig. 4A) fueron inferiores a los de CO_2 durante toda la etapa de reacción. El sistema Ce/Ni/SBA-15 presenta la mayor desactivación y un valor de relación molar H_2/CO (Fig. 4C) cercana pero inferior a la unidad estequiométrica. Estas dos observaciones sugieren la ocurrencia de la reacción secundaria inversa de Water Gas Shift (RWGS) en la que el CO_2 reacciona con H_2 dando como productos CO y H_2O, generando mayores conversiones de CO_2 respecto al CH_4 y valores de H_2/CO menores a la unidad tal como ha sido reportado por otros autores [10]. En el caso de la muestra Ni/Ce/SBA-15 los valores de la relación H_2/CO fueron ligeramente superiores al resto de los catalizadores, principalmente durante la primera mitad de la reacción. Esto puede estar atribuido a una mayor selectividad hacia la reacción de DMR respecto a la RWGS [11]. El sistema Ni/SBA-15 presentó menores valores de conversión y de relación H_2/CO, evidenciado el efecto promotor general de la CeO_2 en la actividad catalítica [12].

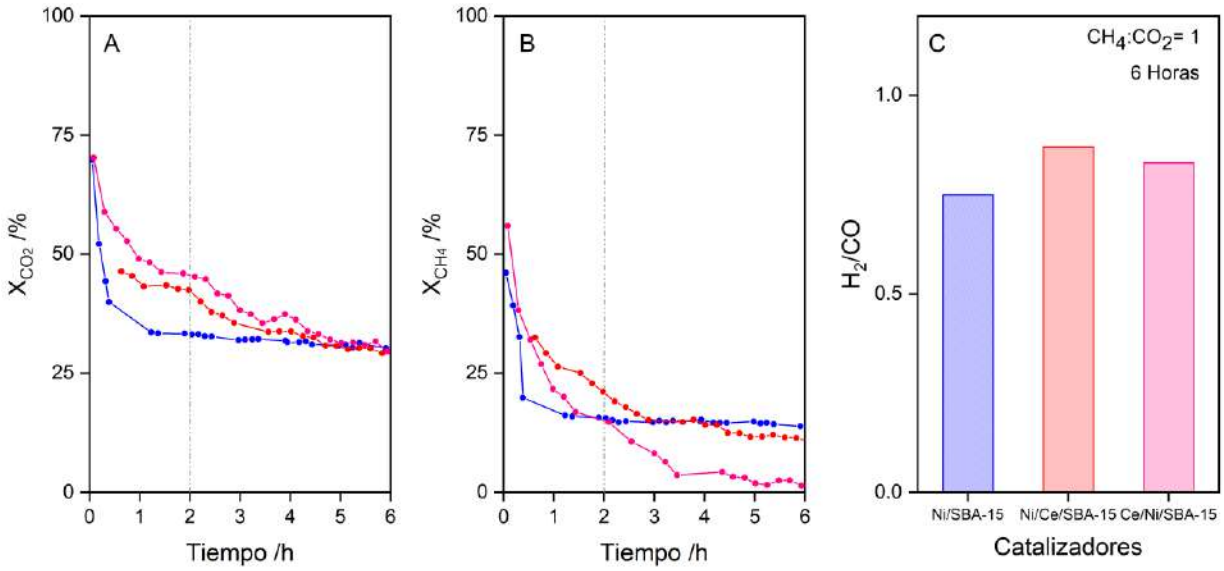


Figura 4: Porcentaje de conversión de CH_4 (A) y CO_2 (B) y relación H_2/CO a las 6h (C) para los catalizadores Ni/SBA-15 (●), Ni/Ce/SBA-15 (●) y Ce/Ni/SBA-15 (●).

La cantidad de carbón depositado en los catalizadores luego de reacción fue cuantificado mediante análisis termogravimétrico (Tabla 2). El catalizador Ni/Ce/SBA-15 mostró una baja deposición de carbono (6 % p/p), atribuida a la acción redox de la ceria (Ce^{4+}/Ce^{3+}), que facilita la gasificación del coque mediante oxígeno activo en la interfaz Ni-CeO_2. En cambio, Ni/SBA-15 y Ce/Ni/SBA-15 presentaron una acumulación significativamente mayor de carbono (59 % y 66 % p/p, respectivamente). La diferencia entre Ni/Ce/SBA-15 y Ce/Ni/SBA-15, a pesar de contener

ceria, revela que el orden de incorporación del promotor es crucial. Depositar primero CeO_2 sobre SBA-15 (Ni/Ce/SBA-15) favorece la interacción con Ni y una mayor eficiencia en la eliminación del coque. En cambio, en Ce/Ni/SBA-15, la ceria podría estar encapsulando las partículas de Ni o generando una interfaz menos efectiva, lo que explicaría su mayor formación de coque y desactivación catalítica

Tabla 2. Cantidad de carbón depositado durante DMR.

Catalizador	% C depositado*
Ni/SBA-15	59
Ni/Ce/SBA-15	6
Ce/Ni/SBA-15	66

* Calculado mediante análisis TG

Conclusiones

Se logró obtener un catalizador de Ni con una buena distribución de fase activa mediante el empleo de un soporte mesoporoso ordenado como la SBA-15. Sin embargo, este catalizador (Ni/SBA-15) se desactiva significativamente durante la reacción DRM debido a la acumulación de grandes cantidades de carbón. La incorporación de CeO_2 mediante ALD sobre el soporte SBA-15, antes de la impregnación de la fase activa (Ni/Ce/SBA-15), no solo mejora la estabilidad catalítica durante las primeras horas de reacción, sino que también reduce significativamente la deposición de carbono. En cambio, la incorporación de CeO_2 sobre el catalizador Ni/SBA-15 (Ce/Ni/SBA-15) resulta perjudicial, llevando a una mayor deposición de carbono y desactivación, indicando que la estrategia de deposición del promotor es crucial para el diseño de catalizadores de DRM eficientes y estables.

Agradecimientos

Los autores agradecen a UNSL, IREC y CONICET por los aportes brindados.

Referencias

[1] K. Wittich, M. Krämer, N. Bottke, S.A. Schunk; Chem Cat Chem 12 (2020) 2130–2147.
[2] M.A.A. Aziz, H.D. Setiabudi, L.P. Teh, N.H.R. Annuar, A.A. Jalil, J Taiwan; Inst Chem Eng 101 (2019) 139-158.
[3] V. Chaudhary, S. Sharma; J Porous Mater 24 (2017) 741-749.
[4] S.N. Bukhari, C.Y. Chin, H.D. Setiabudi, Dai-Viet N. Vo; J Environ Chem Eng 5 (2017) 3122-3128.
[5] A. Tarditi, M. N. Barroso, A. E. Galetti, L. Arrúa, L. Cornaglia, M. C. Abello; Surf Interf Anal 46 (2014) 521.
[6] B. O'Neill, D.H.K. Jackson, J. lee, C. Canlas, P.C Stair, C.L. Marshall, J.W. Elam, T.F. Kuech, L.A. Dumesic, G.W. Huber, ACS Catalysis 5 (2015) 1804.
[7] Q. Zhang, I. Lee, J.B. Joo, F. Zaera, Y. Yin.; Acc. Chem Res. 46 (2013) 1816.
[8] JA Díaz-López, J Guilera, M Biset-Peiró, D Enache, G Kelly, T Andreu.; Catalysts 11 (2021) 732.
[9] J.M. Esparza, M.L. Ojeda, A. Campero, G. Hernández, C. Felipe, M. Asomoza, S.Cordero, I. Kornhauser, F. Rojas, J Mol Catal A: Chem 228 (2005) 97–110.
[10] N. Ainirazali, N. A. N. AbGhazab, H.D. Setiabudi, C. S. Yee; Ind. J. Sci. Technol 10 (2017)
[11] M.N. Kaydouha, N El Hassan, A. Davidson, S. Casale, H. El Zakhem, P. Massiani; C. R. Chimie 18 (2015) 293-301.

[12] H.D. Setiabudi, C.C. Chong, S.M. Abed, L.P. Teh, S.Y. Chin; J Environ Chem Eng 6 (2018) 745-753

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Obtención de ácidos láctico y glicólico a partir de azúcares usando ZnO-BaO sobre circonia hidratada mesoporosa

Federico A. Piovano*, Soledad G. Aspromonte, Alicia V. Boix

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, CONICET), Facultad de Ing. Química, Universidad Nacional del Litoral (FIQ, UNL). Santiago del Estero 2829, CP 3000 Santa Fe, Argentina.

fpiovano@fiq.unl.edu.ar

xilosa, huminas, biomasa, sol-gel

Resumen

Se estudió la conversión de azúcares (glucosa, xilosa y arabinosa) en ácidos láctico y glicólico, una reacción de creciente interés en química verde por su aplicación potencial en la producción de plásticos biodegradables a partir de biomasa. Para ello, inicialmente se empleó un catalizador basado en circonia hidratada mesoporosa de alta área superficial (304 m^2/g), sintetizado por el método sol-gel. A 180 °C, durante 90 min de reacción se logró un rendimiento molar de 48% hacia ácido láctico y 12% hacia ácido glicólico. Sin embargo, se observó la formación de productos indeseables, como furanos (26%) y huminas depositadas irreversiblemente sobre el catalizador. Los catalizadores usados fueron analizados mediante termogravimetría (TGA) y espectroscopia FTIR. Para optimizar el sistema catalítico se evaluaron diferentes óxidos metálicos con carácter básico o anfótero soportados sobre la circonia hidratada. La combinación ZnO-BaO (10% mol/mol) demostró un efecto sinérgico mejorando significativamente los rendimientos de reacción, a pesar de una reducción en el área superficial hasta 212 m^2/g. La conversión de una solución de xilosa pura arrojó rendimientos de 44% hacia ácido láctico, 43% glicólico y 4% furfural, en un tiempo menor de reacción (60 min).

Abstract

The conversion of sugars (glucose, xylose, and arabinose) into lactic and glycolic acids - a reaction of growing interest in green chemistry due to its potential application in the production of biodegradable plastics from biomass - was studied. Initially, a catalyst based on mesoporous hydrated zirconia with high surface area (304 m^2/g), synthesized by the sol-gel method, was used. At 180 °C and 90 minutes of reaction, molar yields of 48% for lactic acid and 12% for glycolic acid were obtained. However, the formation of undesirable by-products was observed, including furans (26%) and humins irreversibly deposited on the catalyst. The spent catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). To optimize the catalytic system, various metal oxides with basic or amphoteric properties supported on hydrated zirconia were evaluated. The ZnO–BaO combination (10 mol/mol%) exhibited a synergistic effect, significantly improving reaction yields despite a decrease in surface area to 212 m^2/g. Using this optimized catalyst, the conversion of a xylose solution resulted in yields of 44% lactic acid, 43% glycolic acid, and 4% furfural in a shorter reaction time (60 minutes).

Introducción

En las últimas décadas, se ha tomado consciencia de que la disponibilidad de recursos como las tierras cultivables, el agua dulce y los combustibles fósiles, es cada vez más limitada. Atender una demanda creciente de alimentos, materiales y energía que acompañe al incremento de la población mundial, requiere un cambio radical en los modelos de desarrollo económico y tecnológico. La bioeconomía se presenta como un nuevo modelo de organización de la producción y el consumo en forma circular. El punto de partida es la recuperación de biomasa para producir energía y una amplia gama de biomateriales amigables con el medioambiente. En particular, la biomasa de origen lignocelulósico es la que resulta más atractiva por ser abundante, económica y no competir con cultivos alimenticios.

La obtención de moléculas plataforma a partir de polisacáridos estructurales como celulosa y hemicelulosa, requiere el acoplamiento de una serie de reacciones orgánicas complejas. Primero, se produce el fraccionamiento y la hidrólisis de los polisacáridos para obtener compuestos solubles de menor peso molecular (oligosacáridos). Esta etapa se ha estudiado con ácidos, bases, agua supercrítica o líquidos iónicos. Posteriormente, se completa la despolimerización para obtener azúcares como xilosa, arabinosa, glucosa, galactosa, etc. Esta etapa se beneficia con la presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos conteniendo sitios ácidos de Lewis o de Brønsted. En medios suficientemente ácidos, se produce la deshidratación directa de los azúcares para obtener furanos: 5-hidroximetilfurfural (HMF) y furfural. Por otra parte, con catalizadores básicos o anfóteros, ocurre isomerización y ruptura C-C para obtener compuestos de 2 y 3 carbonos (glicolaldehído, gliceraldehído y dihidroxiacetona). Las triosas son muy reactivas a temperatura elevada y pueden intervenir en reacciones de oxidación, polimerización o deshidratación, pero con la combinación adecuada de sitios activos se convierten en ácido láctico. De la misma manera, por oxidación del glicolaldehído se obtiene el ácido glicólico. Estos hidroxiácidos son muy apreciados en la industria cosmética, farmacéutica, alimentaria y precursores en la fabricación de bioplásticos (PLA, PLGA) y biosolventes (etil-lactato).

Nuestro grupo reportó previamente la síntesis de catalizadores basados en circonia hidratada de alta área superficial, que resultaron activos en la formación de ácidos láctico y glicólico a partir de azúcares, almidón y salvado de trigo [1,2,3]. Sin embargo, se ha encontrado que la presencia de sitios ácidos demasiado fuertes promueve la formación de furanos como subproductos, su adsorción irreversible y la deposición de compuestos carbonosos sólidos denominados huminas [4]. Las huminas causan la desactivación del catalizador y limitan el rendimiento máximo y la reutilización de los catalizadores. En este trabajo se evaluó la incorporación de diferentes óxidos metálicos con carácter básico o anfótero (ZnO, BaO, CeO_2, MgO, SnO_2, MoO_3), con el objeto de maximizar el rendimiento hacia ácidos lácticos y glicólico, y minimizar la formación de furanos y huminas.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

La síntesis del soporte catalítico basado en circonia hidratada (Z) fue llevada a cabo mediante el método sol-gel asistido con template en medio alcohólico. N-propóxido de circonio (Sigma, 70 % p/p en propanol) se utilizó como precursor metálico, el co-polímero no iónico Pluronic P123 (Sigma, PEG_{20}-PPG_{70}-PEG_{20}) como template, isopropanol como solvente de síntesis y ácido clorhídrico (HCl) como moderador de velocidad de gelificación. Las relaciones molares entre los reactivos son: Isopropanol/Zr = 40, HCl/Zr = 0.1, H_2O/Zr = 5 y Pluronic/Zr = 0.1. El gel obtenido se llevó a envejecimiento durante 72 horas a 60 °C. Posteriormente, se secó a 60 °C por 48 horas y 100°C por 24 horas. Para eliminar el template se utilizó extracción con solvente asistida con microondas a 80 °C por 2 horas (15 ml etanol/g sólido, 3 ciclos). Los sólidos se recuperaron por centrifugación y se secaron a 100 °C. Los óxidos metálicos (MOx) fueron soportados al 10 % molar sobre Z mediante el método de impregnación húmeda convencional, siendo M = Mg, Zn, Ba, Ce, Sn o Mo.

Caracterización fisicoquímica

Las propiedades texturales de los catalizadores se determinaron a partir de isotermas de adsorción-desorción de N_2. Las isotermas se adquirieron a 77 K en un analizador ASAP 2020 de Micromeritics. La superficie específica (S_{BET}) se calculó mediante la teoría BET aplicando los criterios de Roquerol, el volumen total de poros (V_P) se estimó a una presión relativa de 0.98, y la distribución del tamaño de poros (DTP) y el diámetro medio de los poros se determinaron mediante NLDFT utilizando el modelo Slit Geometry-N_2 (MicroActive Versión 4.02). Se realizó espectroscopía Infrarroja (FTIR) con un sistema Shimadzu 8101 M, IR Prestige-21 (4000–400 cm^{-1}, resolución: 4 cm^{-1}). Además, se estudiaron con termogravimetría (TGA) y análisis diferencial térmico (DTA), en un sistema Mettler Toledo TGA/STDA 851, de 25 a 800 °C (10 °C/min) en aire (40 ml/min). Las propiedades ácidas de los catalizadores se determinaron mediante titulación potenciométrica (PT) en un titulador automático ORION 950 ROSS, usando un electrodo ADWA AD1113. Se utilizó una solución 0.025 N KOH y 0.075 N KNO_3 como titulante (0.05 mL cada 40 s) y una solución 0.1 N KNO_3 como medio para mantener la fuerza iónica constante. La fuerza ácida (E_{max}) se determinó como la máxima diferencia de potencial alcanzada y la cantidad total de sitios ácidos (A_S) de estimó con el método de la primera derivada. Se asumen como sitios ácidos fuertes (A_{SF}) los resultantes de la titulación a potenciales mayores a 100 mV.

Evaluación catalítica

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo agitado de acero inoxidable con capacidad de 200 ml. En un experimento típico, se cargó el reactor con 100 ml de una solución acuosa de azúcares (6.23 g/L de xilosa, 3.13 g/L de arabinosa y 1.81 g/L de glucosa) o una suspensión de salvado de trigo molido (6 g/L), y el catalizador (0.5 g catalizador/g reactivos). La solución acuosa de azúcares está basada en la composición de un hidrolizado de salvado de trigo purificado. El sistema fue purgado y presurizado hasta 20 bar con N_2 de alta pureza. Luego se llevó a 180 °C con una rampa de 5 °C/min en agitación mecánica (600 rpm). El tiempo final de reacción varió entre 90 y 150 min, tomando muestras cada 30 min. El catalizador fue recuperado por filtración al vacío. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía HPLC usando un sistema Shimadzu Nexera serie 40, provisto con una columna de intercambio iónico Carbomix H-NP10 (Sepax Technologies), detectores UV-vis e índice de refracción (RI).

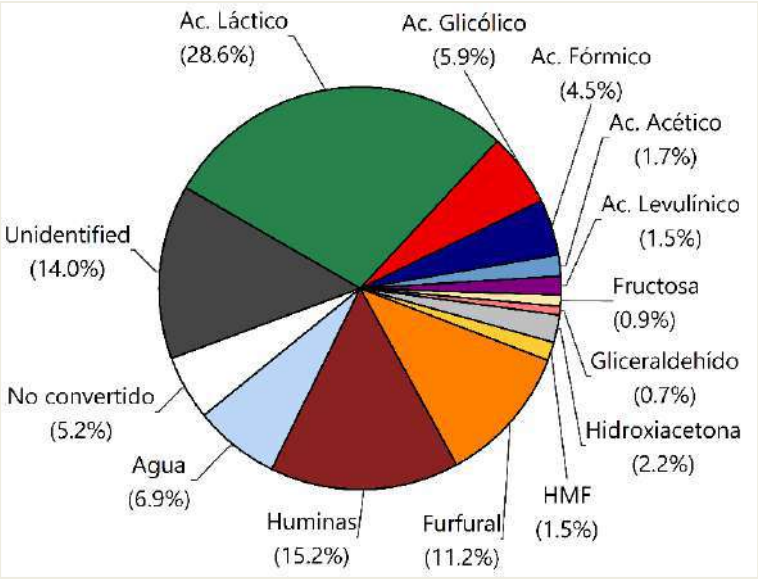


Figura 1. Distribución de productos de reacción usando el catalizador Z a 180 °C, 90 min, 0.5 g catalizador/g reactivos.

Resultados y discusión

Actividad de la circonia hidratada mesoporosa y formación de huminas

En la Figura 1 se observa la distribución másica de productos obtenidos a partir de la conversión hidrotérmica de la mezcla de azúcares (glucosa, xilosa y arabinosa) usando el catalizador Z. El ácido láctico es el producto mayoritario, sin embargo, hay un bajo rendimiento hacia el co-producto de reacción, el ácido glicólico. Además, se observa una significativa formación de HMF, furfural y huminas. En estas condiciones la conversión de los azúcares alcanzó el 94.8% y se

detectaron como productos minoritarios ácido fórmico, acético y levulínico, fructosa, gliceraldehído e hidroxiacetona. El agua producida en la reacción se estimó de forma estequiométrica respecto a la reacción de deshidratación de la xilosa a furfural, y de la glucosa a HMF. Debe notarse que este valor está subestimado, debido que no se conoce la cantidad de furanos consumidos durante la formación de huminas.

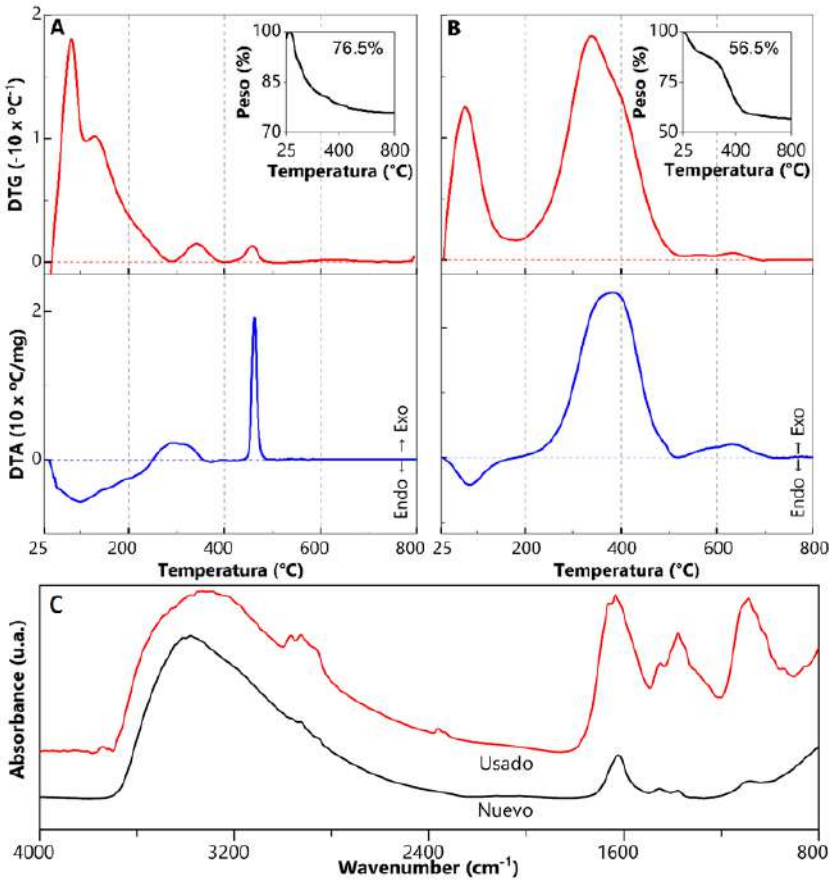


Figura 2. Termograma (inset), derivada del termograma (arriba) y análisis térmico diferencial (abajo) del catalizador Z nuevo (A) y usado en reacción (B). Espectro FTIR de los catalizadores antes y después de reacción (C).

En las Figuras 2.A y 2.B se observan los resultados de termogravimetría y análisis térmico diferencial sobre el catalizador antes y después de la reacción, respectivamente. El catalizador nuevo presenta una pérdida de masa correspondiente a procesos endotérmicos, por eliminación de agua fisisorbida y deshidratación parcial hasta los 300 °C. Luego se observan dos procesos exotérmicos con pérdida de masa que corresponden a la condensación de grupos –OH terminales y eliminación en forma de agua. La última etapa se acompaña de un pico exotérmico muy agudo a 462 °C que se corresponde con el característico "glow phenomenon" de la circonia, en la que colisionan cristalitos tetragonales metaestables muy pequeños liberando una gran cantidad de energía. Para el catalizador usado se observa un proceso exotérmico con pérdida de masa, muy amplio, abarcando entre 250 °C y 500 °C. Esta pérdida de masa, superpuesta con los fenómenos descriptos anteriormente, coincide con la eliminación de las huminas formadas y depositadas sobre el catalizador durante la reacción. A temperaturas mayores a 600 °C, finalmente se observa una pérdida de masa menor correspondiente a la eliminación de coque remanente en los poros del catalizador en forma de CO_2.

La Figura 2.C presenta los espectros FTIR para el catalizador antes y después de reacción. Se observa que las únicas señales presentes en el catalizador sin usar corresponden a vibraciones v(OH) del agua fisisorbida (3000 a 3450 cm^{-1}), y vibraciones δ (OH) del agua fisisorbida (1622 cm^{-1}), agua coordinada (1377 y 1542 cm^{-1}) y grupos oxhidrilo de la circonia (1088 cm^{-1}). Por otro lado, en el espectro correspondiente al catalizador usado, están presentes una gran cantidad de señales típicas de anillos aromáticos, grupos C-O-C, C=O, $-CH_3$ y CH_2, provenientes de la heterogénea composición de la red polimérica de las huminas.

Óxidos metálicos básicos/anfóteros soportados sobre circonia

La presencia de sitios ácidos demasiado fuertes sobre Z permite la adsorción irreversible de furanos que luego intervienen en reacciones de polimerización y aromatización para formar huminas. Éstas permanecen depositadas sobre el catalizador provocando su desactivación y

limitando los rendimientos hacia los productos deseados. Para moderar la fuerza ácida y balancear la relación entre sitios ácidos y básicos del soporte se impregnaron diferentes óxidos metálicos y se investigó su comportamiento catalítico.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de catalizadores seleccionados

Catalyst	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	E_{max} (mV)	A_S (μmol/g)	A_{SF} (μmol/g)
Z	304	0.19	199	1.49	0.54
ZnO/Z	209	0.13	34	1.43	0.00
ZnO-BaO/Z	212	0.14	23	1.21	0.00

S_{BET}: área superficial específica, V_P: volumen total de poro, E_{max}: máxima diferencia de potencial alcanzada, A_S: cantidad total de sitios ácidos, A_{SF}: cantidad de sitios ácidos fuertes (E_i > 100 mV).

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales y de acidez para el soporte catalítico Z y dos catalizadores sintetizados por impregnación húmeda. El soporte catalítico presentó un área superficial y un volumen de poro relativamente elevados. Estos valores disminuyen aproximadamente un 30% para los catalizadores soportados con ZnO y con ZnO-BaO. De acuerdo a las isotermas de adsorción y desorción de N_2 (no mostradas), en los 3 casos se observaron isotermas híbridas de tipo I y IV, es decir, correspondientes a materiales con microporos o mesoporos muy estrechos y mesoporos de mayor tamaño. En la distribución de tamaños de poro (no mostradas) se determinó una distribución bimodal (2.1 y 4.4 nm) para el soporte catalítico, y una disminución en el pico ubicado a 4.4 nm para los catalizadores soportados, indicando que los óxidos metálicos se encuentran bloqueando parcialmente los mesoporos. Respecto a las propiedades ácidas de estos materiales calculadas a partir de titulación potenciométrica, es notable que el soporte catalítico sin modificar exhibió una fuerza ácida elevada y una considerable proporción de sitios ácidos fuertes (36% del total). Por otro lado, el material soportado con ZnO mantuvo la cantidad total de sitios ácidos, pero todos ellos resultaron con una fuerza ácida débil a moderada. En la misma línea, el material soportado con ZnO-BaO presentó la menor fuerza ácida y un número total de sitios ácidos levemente menor.

En la Figura 3 se muestran los resultados de evaluación catalítica de todos los catalizadores sintetizados, así como los óxidos metálicos puros. Se observa que los sólidos con mayor carácter ácido como el SnO_2 y el TiO_2 promueven preferentemente la formación de furanos. Por otro lado, los sólidos con mayor carácter básico como el MgO y el BaO minimizan la formación de furanos y aumentan el rendimiento hacia ácido glicólico, sin embargo, también promueven la formación de otros ácidos como el fórmico y el acético. El óxido metálico puro que alcanzó el mayor rendimiento hacia ácido láctico fue el ZnO, aunque

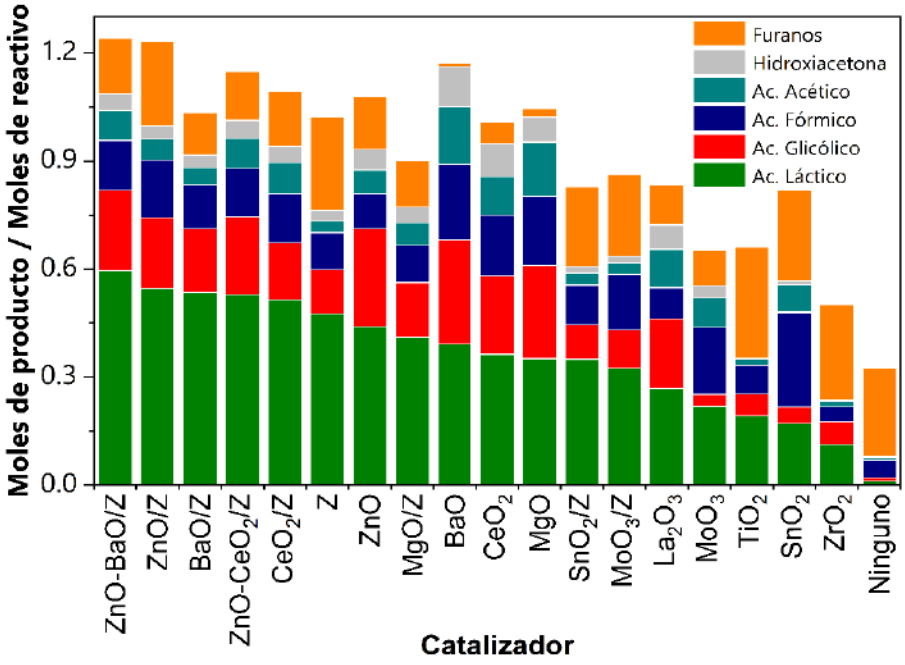


Figura 3. Resultados de la evaluación catalítica de óxidos metálicos puros y soportados sobre circonia hidratada porosa (Z) a 180 °C, 90 min y 0.5 g catalizador/g reactivos.

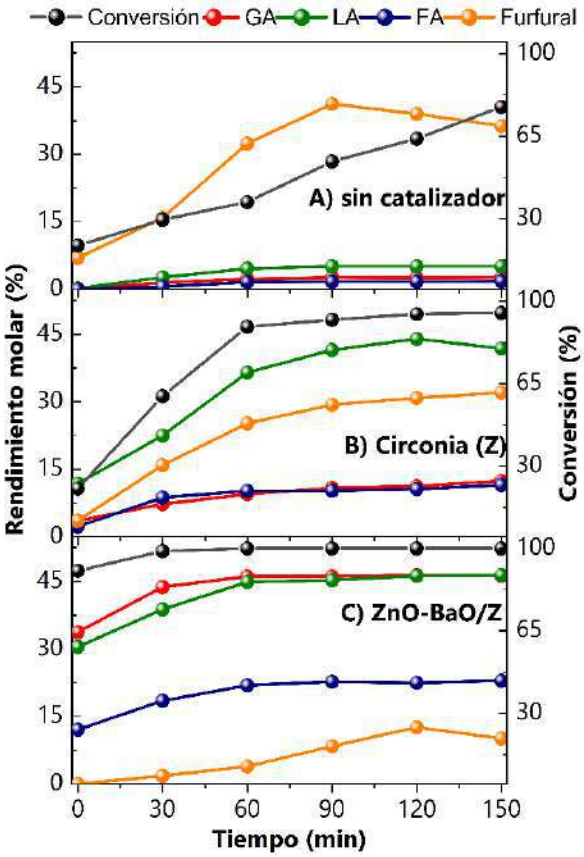


Figura 4. Conversión de xilosa y rendimientos de ácido glicólico (GA), láctico (LA), fórmico (FA) y furfural a diferentes tiempos de reacción a 180 °C.

no supero el rendimiento obtenido con Z. Entre los catalizadores soportados, los óxidos de Ba, Ce, Zn y combinaciones entre ellos, presentaron un efecto sinérgico junto a la circonia. Los mejores valores se consiguieron con el catalizador mixto de BaO y ZnO soportados en circonia que permitieron obtener un 59 % de rendimiento molar hacia ácido láctico, 22 % hacia ácido glicólico, y reducir la formación de furanos por debajo del 15 %.

Adicionalmente, la reacción se estudió a diferentes tiempos y una temperatura constante de 180 °C como se observa en la Figura 4. En este caso el reactivo fue una solución acuosa de xilosa pura con una concentración de 12 g/L. Se observa que sin catalizador la conversión apenas alcanza el 77% en 150 min de reacción y el producto principal es el furfural. Con el catalizador Z se alcanza el máximo rendimiento de ácido láctico (44%) y conversión (95.5%) en 120 min. El rendimiento hacia ácido glicólico se mantiene por debajo de 15% y el de furfural alcanza el 28%. Finalmente, con el mejor catalizador (ZnO-BaO/Z), la reacción evoluciona más rápidamente logrando rendimientos máximos hacia ácido láctico (44%) y glicólico (43%), una conversión completa y un bajo rendimiento hacia furfural (4%) en solo 60 minutos de reacción.

Conclusiones

La obtención de furfural y HMF en medio acuoso durante la conversión de azúcares, debido a la presencia de sitios ácidos fuertes, acarrea la formación de huminas que se depositan sobre el catalizador limitando los rendimientos de reacción. La incorporación de óxidos metálicos con carácter básico o anfótero sobre circonia hidratada mesoporosa permitió mejorar significativamente la eficiencia catalítica en la producción ácidos láctico y glicólico, optimizando el balance entre sitios ácidos débiles y básicos. En particular, la combinación ZnO–BaO (10% mol.) mostró un efecto sinérgico y permitió reducir el tiempo de reacción, maximizar los rendimientos y minimizar la producción de furfural.

Agradecimientos

Se agradece por el soporte financiero recibido a UNL, CONICET, ANPCyT y ASACTEI.

Referencias

[1] F. Piovano, S. Aspromonte, A. Boix, Microporous Mesoporous Mater. 368 (2024) 113029.
[2] F. Piovano, S. Aspromonte, M. Gross, A. Boix, Biomass Convers. Bioref. 14 (2024) 15563–15585.
[3] F. Piovano, S. Aspromonte, C. Bergamini, P. Giménez, A. Boix, Lat. Am. Appl. Res. 53 (2023) 1.
[4] S. Liu, Y. Zhu, Y. Liao, H. Wang, Q. Liu, L. Ma, C. Wang, Appl. Energy Combust. Sci. 10 (2022) 100062

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Influencia del tamaño de partícula Ni en catalizadores soportados en sílice sobre la selectividad en la hidrogenación de furfural

Nicolás Deferrari, Camilo Meyer, Juan Zelin*

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE (UNL- CONICET), Ruta Nacional N° 168 Paraje "El Pozo", (3000), Santa Fe, Argentina. E-mail: jzelin@fiq.unl.edu.ar.

Palabras Claves: furfural, hidrogenación, hidrogenólisis, selectividad, catalizadores de níquel.

Resumen

Se estudió la hidrogenación de furfural (FAL) en fase líquida sobre catalizadores de Ni/SiO_2 preparados por distintos métodos. Los catalizadores fueron preparados por impregnación a humedad incipiente (Ni/SiO_2-I), impregnación humeda (Ni/SiO_2-IH) y precipitación-deposición (Ni/SiO_2-PD). En los catalizadores Ni/SiO_2-I y Ni/SiO_2-IH se detectaron por DRX una fase metálica de Ni, mientras que en Ni/SiO_2-PD solamente se observó el halo amorfo de la sílice. La dispersión metálica, mostró el siguiente patrón: Ni/SiO_2-PD > Ni/SiO_2-IH > Ni/SiO_2-I. El análisis por TEM de Ni/SiO_2-PD mostró que la fase metálica está compuesta por nanopartículas de Ni de 4-6 nm, mientras que Ni/SiO_2-IH y Ni/SiO_2-I registraron tamaños medios de 17,7 nm y 34 nm. Por RTP se determinó que la reducibilidad de los óxidos metálicos, la tendencia fue: Ni/SiO_2-I > Ni/SiO_2-IH > Ni/SiO_2-PD. Ni/SiO_2-PD y Ni/SiO_2-IH fueron los catalizadores más activos de la serie, alcanzando una conversión de FAL del 100%, luego de 4 h de reacción. Respecto a la distribución de productos, Ni/SiO_2-PD fue selectivo al alcohol furfurílico alcanzando un rendimiento del 92%. Los catalizadores preparados por el método de impregnación fueron selectivos al alcohol tetrahidrofurfurílico, registrando un rendimiento de 95% con Ni/SiO_2-I y 83% con Ni/SiO_2-IH. Cabe señalar, que Ni/SiO_2-IH fue el único de los catalizadores con el que se obtuvo productos de hidrogenólisis, como el 2-metilfurano y 2-metiltetrahidrofurano.

Abstract

The liquid phase hydrogenation of furfural (FAL) over Ni/SiO_2 catalysts prepared by different methods was studied. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation (Ni/SiO_2-I), wetness impregnation (Ni/SiO_2-IH) and precipitation-deposition (Ni/SiO_2-PD). A Ni metallic phase was detected by XRD in Ni/SiO_2-I and Ni/SiO_2-IH catalysts, while in Ni/SiO_2-PD only the amorphous halo of silica was detected. The metallic dispersion showed the following pattern: Ni/SiO_2-PD > Ni/SiO_2-IH > Ni/SiO_2-I. TEM analysis of Ni/SiO_2-PD showed that the metallic phase is composed of 4-6 nm Ni nanoparticles, while Ni/SiO_2-IH and Ni/SiO2-I recorded average sizes of 17.7 nm and 34 nm. The reducibility of metal oxides, determined by RTP, showed the following trend: Ni/SiO_2-I > Ni/SiO_2-IH > Ni/SiO_2-PD. Ni/SiO_2-PD and Ni/SiO_2-IH were the most active catalysts of the series, reaching 100% FAL conversion after 4 h of reaction. Regarding product distribution, Ni/SiO_2-PD was selective to furfuryl alcohol, reaching a yield of 92%. The catalysts prepared by the impregnation methods were selective to tetrahydrofurfuryl alcohol, registering a yield of 95% with Ni/SiO_2-I and 83% with Ni/SiO_2-IH. It is worth noting that Ni/SiO_2-IH was the only catalyst that yielded hydrogenolysis products, such as 2-methylfuran and 2-methyltetrahydrofuran.

Introducción

La biomasa es un recurso muy abundante en toda la corteza terrestre con un enorme potencial para la producción de químicos y combustibles sostenibles. Los compuestos furánicos están estrechamente relacionados con la biomasa ya que se forman a partir de la transformación de algunos de sus componentes principales [1]. Por ejemplo, la hidrólisis ácida de hemicelulosa puede generar xilosa, que mediante una deshidratación produce furfural (FAL), una molécula plataforma de gran relevancia en la industria química. La hidrogenación catalítica de FAL puede producir compuestos furánicos monosustituidos como alcohol furfurílico (FOL), alcohol tetrahidrofurfurílico (THFOL), 2-metilfurano (MF) y 2-metiltetrahidrofurano (THMF), los cuales tienen aplicación en la industria farmacéutica, de polímeros, o incluso como solventes o combustibles (Figura 1). La selectividad a estos productos va a depender catalizador utilizado y de las condiciones de reacción empleadas. Hasta la fecha, se han descripto numerosos trabajos en la hidrogenación de FAL empleando catalizadores de metales nobles (Pt, Pd y Ru) y no nobles (Co, Ni y Cu) sobre distintos soportes. Respecto a los catalizadores de metales no nobles, presentan la ventaja de ser menos costosos que los metales nobles. Los catalizadores a base de Cu son selectivos a FOL, mientras que los de Co fueron menos selectivos a la formación de compuestos furánicos monosutituidos detectándose alcoholes lineales debido a la apertura de anillo. Se ha encontrado en bibliografía que los catalizadores de Ni, preparados sobre distintos soportes fueron selectivos a los furánicos monosutituidos, como FOL y THFOL, sin observar productos de apertura de anillo [2-4].

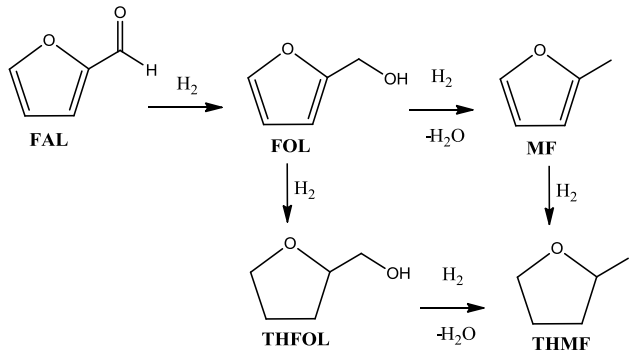


Figura 1: Conversión de furfural (FAL) a productos furánicos monosustituidos.

En base a lo expuesto, el objetivo de este trabajo busca estudiar la actividad y selectividad catalítica de catalizadores de Ni/SiO_2 preparados por distintos métodos en la hidrogenación en fase líquida de FAL. Cabe aclarar que, según nuestro conocimiento y en base a la bibliografía consultada, no hemos encontrado trabajos donde direccionen la obtención a FOL, THFOL, MF o THMF utilizando catalizadores metálicos soportados, constituidos por el mismo metal y soporte, pero presentando distintas propiedades superficiales.

Experimental

Preparación y caracterización de los catalizadores

Se sintetizaron tres catalizadores metálicos, a base de níquel (Ni), soportados sobre sílice (SiO_2), por distintos métodos. Ni/SiO_2-I se preparó por impregnación a humedad incipiente, agregando gota a gota sobre la sílice una solución acuosa de $Ni(NO_3)_2.3H2O$. Luego, se secó a 363 K en estufa y posteriormente se calcinó en flujo de aire a 773 K durante 4 h.

Ni/SiO_2-IH se preparó por impregnación húmeda, utilizando una solución acuosa de $Ni(NO_3)_2.3H2O$, donde se sumergió una determinada masa de soporte. Esta suspensión se agitó durante un tiempo de 2 h y luego se secó a 363 K. Con el precursor hidratado obtenido se repitió el proceso de impregnación, con una solución nueva de $Ni(NO_3)_2.3H2O$, y secado. Posteriormente, el sólido obtenido se calcinó a 773 K durante 4 h.

Ni/SiO_2-PD fue preparado por el método de precipitación-deposición (PD), mediante el agregado simultaneo de las soluciones de $Ni(NO_3)_2.3H2O$ y K_2CO_3 sobre SiO_2 en suspensión acuosa a 65 ºC, manteniendo el pH en 7,2 ± 0,2. Luego se filtró, se lavó y se secó en estufa a 363 K y posteriormente se calcinó en aire a 773 K durante 4 h.

La carga metálica de las muestras calcinadas se determinó mediante plasma acoplado inductivamente (ICP). La superficie específica de los precursores óxidos se determinó por fisisorción de N_2 a -196ºC, utilizando un sortómetro Quantachrome Autosorb I. La identificación de las especies cristalinas obtenidas luego de la etapa de reducción, y posteriormente pasivadas con O_2(2%)/N_2, se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) con un drifractómetro Marvel Panalytical. La reducibilidad de las fases de óxido metálico formadas en cada caso se determinó mediante reducción a temperatura programada (RTP) en flujo de H_2 (5%)/Ar utilizando como detector un espectrómetro de masas (Hiden Analytical QGA). La dispersión metálica de Ni se determinó por quimisorción de H_2. Se estimó el tamaño medio de partícula por conteo de las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando un microscopio JEOL modelo JEM-2100 plus. Previo a las mediciones mediante DRX, Quimisorción de H_2, y TEM, las muestras fueron reducidas a la temperatura del máximo consumo de H_2, obtenido de los perfiles de RTP, y posteriormente pasivadas con O_2(2%)/N_2, en aquellas que fueron expuestas al ambiente.

Actividad catalítica

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en fase líquida en un reactor discontinuo de acero inoxidable de 500 mL, a una temperatura de 180°C, 15 bar de presión de H_2, y empleando 150 ml de tetrahidrofurano (THF) como solvente. El catalizador (1 g) se redujo ex situ en flujo H_2 y se trasvasó al reactor junto al solvente, el reactivo y hexadecano (estándar interno) en atmósfera inerte. Posteriormente, se inició la agitación mecánica y se llevó la mezcla de reacción a 180°C. Finalmente, se presurizó el sistema con H_2 hasta llegar a la presión de operación (15 bar). Las muestras extraídas durante el transcurso de la reacción, fueron analizadas con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica

Los resultados de propiedades estructurales y fisicoquímicas se resumen en la Tabla 1. El contenido de Ni para todas las muestras, determinado por ICP estuvo entre 10-13 % p/p. La superficie específica (Sg) de todos los catalizadores fue superior a los 200 m^2/g, siendo el Ni/SiO_2-PD el del mayor valor. Es evidente que el método de preparación afecta directamente la superficie ya que hubo una diferencia significativa de las muestras con respecto a la SiO_2 (Sg= 290 m^2/g). Estas diferencias pueden atribuirse a las condiciones de preparación propias de cada método. El método PD permitió un control preciso sobre la agitación, temperatura y el pH durante la síntesis, por lo tanto, fue el que menos alteró la Sg del soporte original. En cambio, los métodos de impregnación generaron cambios significativos en la Sg, posiblemente a un menor control en los parámetros (pH, temperatura, agitación, etc.) de preparación.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de las muestras preparadas

Muestra	Ni (%p/p)	S_g (m^2g^{-1})	RTP Tm(K)	D_{Ni} (%)	d_{H2} (nm)	d_{TEM} (nm)
Ni/SiO_2-PD	13,1	268	900	17,0	5,8	4,4
Ni/SiO_2-IH	10,8	218	660-825	4,8	20,4	17,7
Ni/SiO_2-I	11,0	204	650	3,0	33,3	34,0

En la Figura 2 se muestra los difractogramas de rayos X de las muestras reducidas-pasivadas. En el caso de la muestra Ni/SiO_2-PD (difractograma rojo), no se registraron señales de difracción atribuibles a la fase metálica del níquel. Esto sugiere que la muestra no es cristalina o que las partículas de Ni obtenidas por el método de precipitación-deposición presentan un tamaño de cristalito inferior a 5 nm. Por otro lado, los catalizadores Ni/SiO_2-I (difractograma azul) y Ni/SiO_2-IH (difractograma verde) presentaron picos de difracción bien definidos a 44,3 °, 51,6 ° y 76.3, correspondientes fases policristalinas de Ni (PDF-2-04-0850).

La dispersión de la fase metálica (D_{Ni}), Ni/SiO_2-PD fue el catalizador que mayor dispersión metálica presentó (17%), seguido Ni/SiO_2-IH (4,8%) y Ni/SiO_2-I (3,0%). Por lo

tanto, el patrón para la dispersión metálica fue: Ni/SiO_2-PD > Ni/SiO_2-IH > Ni/SiO_2-I. Con los valores de dispersión metálica y asumiendo una morfología de partícula semiesférica, se estimó el tamaño de partícula metálica de Ni (d_{H2}; Tabla 1).

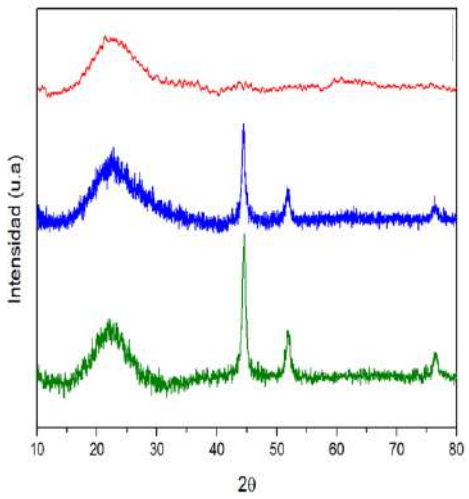


Figura 2: Difractogramas de rayos X (DRX) de las muestras reducidas-pasivadas. $NiSiO_2$-PD, $NiSiO_2$-I, $NiSiO_2$-IH.

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las muestras reducidas-pasivadas. Como se observa en la Figura 3A, Ni/SiO_2-PD presenta partículas metálicas altamente dispersas sobre la superficie del soporte, con tamaños en el rango de 4–6 nm y un diámetro medio de partícula (d_{TEM}) de 4,4 nm (Tabla 1). Este resultado es consistente con la ausencia de señales observada en el difractograma de rayos X (DRX). Para el catalizador Ni/SiO_2-I se observaron partículas de níquel de mayor tamaño a 10 nm, con una media de 34 nm. Además, se evidenció la formación de clusters o agregados de partículas. En el caso del catalizador Ni/SiO_2-IH, Figura 3C, revela la coexistencia de partículas pequeñas y grandes, sin evidencia de formación de clusters, sugiriendo una posible competencia entre mecanismos de nucleación y crecimiento durante la etapa de síntesis. El tamaño medio de partícula fue de 17,7 nm. Los tamaños medios de partícula estimados por TEM están en concordancia con los valores estimados por quimisorción de H_2.

Los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de las muestras calcinadas se presentan en la Figura 4, y los valores de temperatura correspondientes a los máximos de consumo de hidrógeno se resumen en la Tabla 1. El perfil de reducción del catalizador Ni/SiO_2-PD (curva roja) muestra una señal ancha de 650 K hasta 1000 K, alcanzando un máximo a 900 K. La curva se deconvolucionó con tres picos. El hombro de muy baja área, con un máximo a 700 K, podría atribuirse a la reducción de una baja concentración de partículas de NiO con una débil interacción con el soporte. El pico de mayor área, con un máximo a 900 K, puede adjudicarse a la reducción de partículas pequeñas de NiO que presentan una alta interacción con el soporte y, por lo tanto, son más difíciles de reducir. Por último, la señal con un máximo a 960 K, podría explicarse por la presencia de filosilicatos de níquel los cuales interaccionan fuertemente con el soporte y son muy difíciles de reducir. Con Ni/SiO_2-I (curva azul) el perfil exhibe un pico estrecho con un máximo a 650 K, asociado a la reducción de NiO. La deconvolución del perfil experimental se realiza con dos contribuciones, las cuales se asocian tentativamente a partículas con distinto grado de interacción con el soporte o diferente tamaño. Por otro lado, el perfil de TPR de Ni/SiO_2-IH (curva verde) muestra dos máximos de consumo de H_2 a 660 K y 825 K, respectivamente. Este perfil, podría sugerir la presencia de partículas metálicas de diferentes tamaños. La señal observada a 660 K, la cual se deconvoluciona en dos picos, puede atribuirse a la

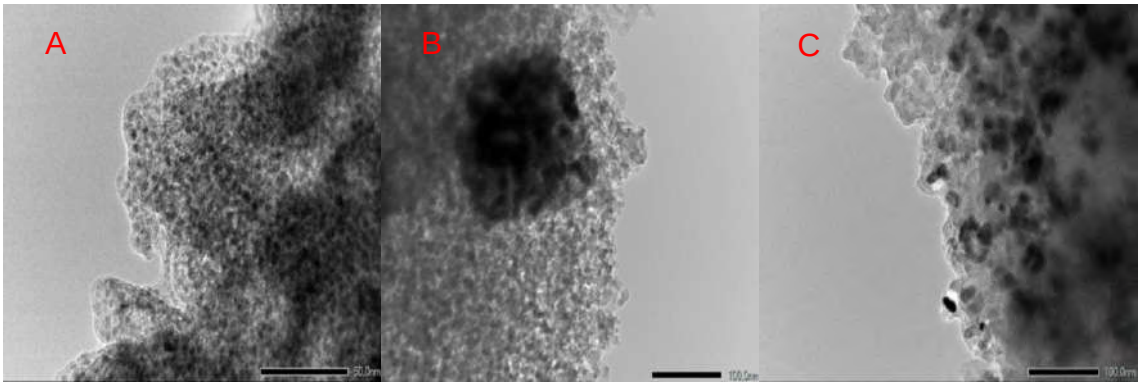


Figura 3: Imágenes obtenidas por TEM para: A) Ni/SiO_2-PD, B) Ni/SiO_2-I C) Ni/SiO_2-IH.

reducción de partículas de mayor tamaño, mientras que la señal centrada en 825 K correspondería a la reducción de partículas de NiO más pequeñas. A diferencia del perfil del catalizador Ni/SiO_2-PD, en este caso no se evidencian señales asociadas a especies que interactúen muy fuertemente con el soporte como los filosilicatos o hidroxisilicatos de Ni. De esta manera, el orden de reducibilidad de las muestras analizadas en este estudio es: Ni/SiO2-I > Ni/SiO2-IH > Ni/SiO2-PD.

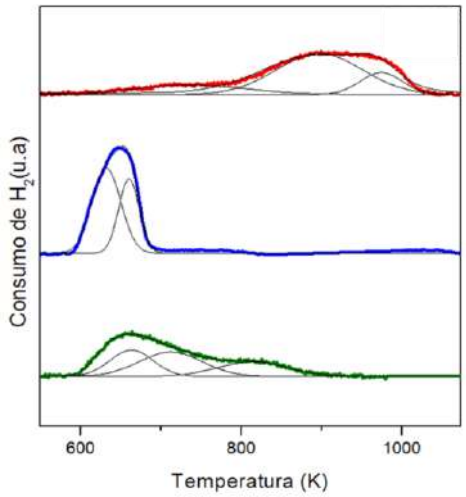


Figura 4: Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) para las muestras calcinadas. $NiSiO_2$-PD, $NiSiO_2$-I. $NiSiO_2$-IH.

Ensayos de actividad catalítica

Todos los catalizadores sintetizados en este trabajo fueron activos en la hidrogenación de Furfural (FAL) en fase líquida. Los perfiles de conversión de FAL (X_{FAL}) en función del parámetro $W_{Ni}.t/n^0_{FAL}$ obtenidos para los diferentes catalizadores son mostrados en el Figura 5A. Las catalizadores más activos fueron Ni/SiO_2-IH y Ni/SiO_2-PD alcanzando valores de r^0_{FAL}= 0,33 mol/g.h. Los perfiles de conversión para ambos catalizadores fueron prácticamente iguales hasta un $W_{Ni}.t/n^0_{FAL}$= 2,5 (X_{FAL} =40%), donde el perfil para Ni/SiO_2-PD comienza a mostrar una disminución de velocidad respecto de la curva del Ni/SiO_2-IH. Mediante experimentos de TPD-H_2 (no mostrados en este trabajo) se pudo determinar que Ni/SiO_2-PD, a diferencia de Ni/SiO2-IH, presentó sitios de quimisorción de H_2 fuerte, pudiendo dar lugar a la adsorción fuerte de reactivo y/o productos. Esto puede ser causante de un envenenamiento parcial de los sitios catalíticos y explicar la desactivación observada. Respecto al catalizador Ni/SiO_2-I, fue el que presentó menor velocidad inicial, registrando un valor tres veces menor (r^0_{FAL} = 0,11 mol/g.h) a los restantes catalizadores. Por lo tanto, el orden de actividad fue el siguiente: de velocidades iniciales ara la hidrogenación fue: Ni/SiO2-IH = Ni/SiO2-PD >> Ni/SiO2-I. Luego de 4 h de reacción ($W_{Ni}.t/n^0_{FAL}$=25), los catalizadores Ni/SiO_2-PD y Ni/SiO2-IH alcanzaron una conversión de FAL del 100 %, mientras que Ni/SiO_2-I logró un valor del 91 %. El balance de carbono fue cercano al 100 % a lo largo de toda la reacción para todas las muestras analizadas.

Respecto a la distribución de productos, en la Figura 5B,5C y 5D se muestra los perfiles de rendimiento para cada uno de los productos obtenidos en la hidrogenación de FAL con los distintos catalizadores. El catalizador Ni/SiO_2−PD fue selectivo hacia la formación de alcohol furfurílico, alcanzando un rendimiento en FOL del 92 % y un 8 % en THFOL. La alta selectividad a FOL puede deberse a una fase metálica de Ni altamente dispersa en la superficie de la sílice, compuesta por nanopartículas entre 4 nm a 6 nm, lo cual sugiere una adsorción del FAL del tipo on-top y por lo tanto una hidrogenación selectiva del grupo carbonilo. Por su parte, el catalizador Ni/SiO_2-I mostró un rendimiento en THFOL del 95 % luego de 7 h de reacción. Es muy posible que el mayor tamaño de partículas presentes en esta muestra permite, además de la adsorción on-top, una adsorción del tipo planar del anillo aromático del FAL, dando lugar a la hidrogenación de los enlaces C=C del anillo y la consecuente formación de THFOL. Ni/SiO_2−IH fue el único de los catalizadores con el que se obtuvieron productos de hidrogenólisis (MF y THMF). Se alcanzó un rendimiento en THFOL del 83 % y un 13 % de THMF al final de la reacción. Esto puede ser

Tabla 2. Resultados de actividad catalítica.

Catalizador	r^0_{FAL} (mol/g_{Ni}.h)	X_{FAL} [a] (%)	η_{FOL} [b] (%)	η_{THFOL} [b] (%)	η_{MF} [b] (%)	η_{THMF} [b] (%)
Ni/SiO_2-PD	0,33	100	92	8	nd	nd
Ni/SiO_2-IH	0,33	100	2	83	1	13
Ni/SiO_2-I	0,11	91	3	95	nd	nd

[a]Conversión de FAL a 4 h de reacción
[b]Rendimiento en los productos a 6 h de reacción

debido a que las partículas chicas y grandes, al no formar clusters, trabajen de forma sinérgica produciendo la hidrogenación y posteriormente la hidrogenólisis.

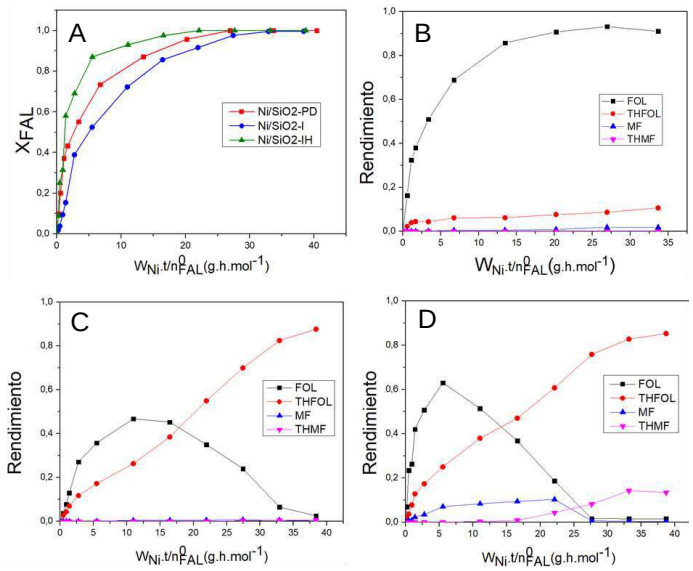


Figura 5: Conversión de FAL en función del $W_{Ni}.t/n^0_{FAL}$ para los catalizadores estudiados (A). Distribución de productos en función del $W_{Ni}.t/n^0_{FAL}$ para Ni/SiO_2−PD (B), Ni/SiO_2−I (C) y Ni/SiO_2−IH (D).

Conclusiones

Se estudió la hidrogenación de furfural en fase líquida sobre catalizadores de Ni/SiO_2 preparados por distintos métodos. El catalizador preparado por el método de precipitación-deposición, Ni/SiO_2-PD, posee una fase metálica de Ni altamente dispersa constituida por nanopartículas entre 4 a 6 nm. En contraste, los catalizadores sintetizados por los métodos de impregnación, Ni/SiO_2-IH y Ni/SiO_2-I, mostraron menor dispersión metálica registrando tamaños medio de partículas de aproximadamente 19 nm y 35 nm, respectivamente. La distribución de partículas para Ni/SiO_2-IH fue muy distinta a Ni/SiO_2-I, ya que este último presentó aglomeramiento de partículas de Ni formando clusters. Las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores tuvieron un impacto directo en la selectividad a los productos de la hidrogenación de FAL. El catalizador Ni/SiO_2-PD fue selectivo al alcohol furfurílico, alcanzando un rendimiento del 92%. La mayor proporción de partículas pequeñas favorece la adsorción on-top del oxígeno del grupo carbonilo del furfural, para luego ser hidrogenado al alcohol correspondiente. En cambio, Ni/SiO_2-I y Ni/SiO2-IH mostraron mayor selectividad hacia alcohol tetrahidrofurfurílico, registrando rendimientos del 95% y 83%, respectivamente. El mayor tamaño de partículas que presentaron estos catalizadores, sugiere que el furfural pueda adsorberse sobre la superficie mediante posición on-top y planar, de este modo posibilita la hidrogenación del carbonilo y del anillo aromático. Además, con Ni/SiO_2-IH también se detectaron productos de hidrogenólisis como 2-metilfurano y 2-metiltetrahidrofurano. La coexistencia de partículas muy chicas (<10nm) y partículas de mayor tamaño (>10nm), sin formar clusters, sobre la superficie de la sílice y su desempeño en forma conjunta en la hidrogenación de furfural, podría ser la explicación de la presencia de procesos hidrogenoliticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNL, a CONICET y ANPCyT por el apoyo económico.

Referencias

[1] J. Zelin, C. Meyer, H. Duarte, A. Marchi; Catalyst 12 (2022) 1476-1496.
[2] M. Villaverde, N. Bertero, T. Garetto, A. Marchi; Catalysis Today 213 (2013) 87– 92.
[3] J. Zelin, T. Chelini, C. Meyer, H. Duarte, A. Marchi, en Anales del XXII Congreso Argentino de Catálisis. La Plata (2022).
[4] Yang, Y.; Ma, J.; Jia, X.; Du, Z.; Duan, Y.; Xu, J. Royal Society of Chemistry 6 (2016) 51221–5122.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Desarrollo de sorbentes de Ca para la captura de CO_2 a alta temperatura a partir de escorias siderúrgicas

Diana Peltzer*, Juan Ignacio Costa, Laura Cornaglia, John Múnera

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. djpeltzer@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: Captura de CO_2, alta temperatura, CaO, escorias, extracción

Resumen

La creciente demanda energética junto con la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero promueven el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción limpia de energía. En este sentido, la captura de CO_2 a alta temperatura es una estrategia con gran potencial de aplicación en el sector eléctrico e industrial, siendo el CaO uno de los materiales más estudiados para tal fin. Este compuesto posee buenas propiedades de captura y puede ser obtenido de sub productos industriales como las escorias siderúrgicas. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue desarrollar sorbentes de CO_2 basados en CaO recuperado de escorias de acería. Se estudiaron dos protocolos de extracción de Ca utilizando soluciones ácidas. El protocolo 1 se basó en extracción-evaporación, y se evaluaron diferentes ácidos orgánicos (ácido cítrico, oxálico, fórmico y acético). El protocolo 2 se basó en extracción-precipitación con ácido cítrico, y se optimizó la relación sólido/líquido y los tiempos de contacto. Los materiales obtenidos con el segundo protocolo presentaron una mayor pureza de CaO y buenas propiedades de sorción. Adicionalmente, su capacidad de captura se estabilizó luego de seis ciclos de captura/regeneración en un valor de 0,38 g CO_2/g mat.

Abstract

The growing energy demand, along with the mitigation of greenhouse gas emissions, is promoting the development of new technologies for clean energy production. High-temperature CO_2 capture is a strategy with great potential for application in the electrical and industrial sectors, with CaO being one of the most studied materials for this purpose. This compound has good capture properties and can be obtained from industrial byproducts such as steelmaking slag. Therefore, the objective of this work was to obtain CO_2 sorbents based on CaO recovered from steelmaking slag. Two Ca extraction protocols using acid solutions were studied. Protocol 1 was based on extraction-evaporation, and different organic acids (citric, oxalic, formic, and acetic) were evaluated. Protocol 2 was based on extraction-precipitation with citric acid, and the solid/liquid ratio and contact times were optimized. The materials obtained using the second protocol showed higher CO_2 purity and good sorption properties. Additionally, their capture capacity stabilized at 0.38 g CO_2/g mat after six capture/regeneration cycles.

Introducción

La creciente demanda energética y la contaminación asociada a su producción son problemáticas de importancia cada vez mayor, que deben ser abordadas con presteza en pos de lograr un acceso justo a la energía y preservar el ambiente. Entre ellas, la captura de CO_2 es una alternativa viable y prometedora, que permitiría no solo capturar el CO_2 sino utilizarlo como materia prima para la generación de productos con valor agregado.

La captura de CO_2 a alta temperatura está basada en la reacción química reversible de carbonatación. Esta reacción es de tipo gas-sólido, donde el CO_2 toma contacto con el sorbente, se adsorbe y luego reacciona para formar la fase carbonato. Dependiendo del tipo de material sorbente, podrían generarse también fases secundarias. La regeneración de los materiales (decarbonatación) es endotérmica y puede favorecerse normalmente incrementando la temperatura del sistema o variando la presión. Para la captura de CO_2 a alta temperatura, es deseable que los sólidos posean una elevada cinética de reacción y capacidad de captura, pero que a su vez sean fácilmente regenerables y posean estabilidad cíclica. Dentro de los sorbentes para captura de CO_2, los materiales basados en Ca presentan excelente capacidad de retención de CO_2 y cinética de reacción [1]. El CaO puede capturar hasta 0,78 g CO_2/g CaO mediante la siguiente reacción:

$$CaO(s) + CO_2(g) \leftrightarrow CaCO_3(s) \quad (1)$$

Además, puede ser obtenido a partir de subproductos industriales, como escorias siderúrgicas [2], contribuyendo a la valorización de recursos y a la economía circular. Las escorias siderúrgicas son subproductos de la industria del hierro y del acero, ricas en distintos minerales entre los que se destaca el Ca. A partir de su valorización, pueden obtenerse diversos productos con valor agregado, como soportes de catalizadores, sorbentes, sales metálicas puras, etc. Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo es investigar dos protocolos de extracción de Ca para el desarrollo de sorbentes de CO_2. Se evaluarán distintas condiciones de extracción y tipos de ácido. Los materiales obtenidos serán caracterizados y evaluados para la reacción de captura de CO_2, con el fin de obtener sólidos con buenas propiedades de reacción.

Experimental

El material de partida consistió de dos muestras de escoria de acería, provistas por las empresas ACINDAR y TERNIUM, respectivamente. Las escorias fueron primeramente acondicionadas mediante molienda y tamizado a un tamaño de partícula menor a 20 mesh. Se investigaron dos protocolos de extracción/recuperación de Ca, ambos basados en la lixiviación ácida, pero utilizando distintas concentraciones y tipos de ácido.

Protocolo 1 (P1)

Se realizó una extracción sólido/líquido, utilizando cuatro tipos de ácido distintos: ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, y ácido oxálico. La concentración de los ácidos fue siempre 1 M y la relación escoria/ácido fue de 100 g/L.

Procedimiento: se pusieron en contacto 3 g de escoria con 30 mL de solución ácida, bajo agitación (500 rpm) a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego se separó la solución de la fracción sólida mediante filtración. La solución obtenida fue evaporada en agitación a 75 ºC hasta el secado casi total. La muestra se terminó de secar en estufa a 80 ºC durante 12 hs. Luego fue calcinada a 800 ºC durante 4 hs (una rampa de 3,2 ºC/min).

Protocolo 2 (P2)

En este caso, se utilizó ácido cítrico 0,1 M, y la relación escoria/ácido fue de 15 g/L.

Procedimiento: se pusieron en contacto 0,75 g de escoria con 50 mL de solución ácida, bajo agitación (500 rpm) a temperatura ambiente durante 10 minutos. Luego se separó la solución de la fracción sólida mediante filtración. La solución obtenida fue llevada a estufa (40 ºC) durante 4 horas para la precipitación de los citratos metálicos. Una vez obtenido el

precipitado, se lo separó por filtración. El sólido resultante fue secado en estufa por 12 horas a 80 ºC y luego calcinado en las mismas condiciones que en el Protocolo 1.
Para ambos protocolos, las muestras obtenidas fueron nombradas de acuerdo a la naturaleza y concentración del ácido utilizado, y a la procedencia de la escoria: AA (ácido acético), AF (ácido fórmico), AC (ácido cítrico), AO (ácido oxálico), 1 (1 M), 0,1 (0,1 M), A (ACINDAR), T (TERNIUM).

Los difractogramas se obtuvieron en un equipo PANalytican Empyrean con radiación Cu Kα, (45 kV - 45 mA). La composición de las muestras fue medida en un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X (FRX) por dispersión de energía, Modelo EDX-720, marca Shimadzu.

La capacidad de captura de los sólidos se evaluó en un reactor de lecho fijo convencional mediante ciclos de captura/regeneración. Previo a la captura, se realizó un pretratamiento a 750 ºC en N_2 para acondicionar las muestras. Durante la etapa de captura, se hizo fluir una corriente con 100% CO_2 durante 60 minutos a 600 ºC. La regeneración fue realizada en N_2 puro de 600 ºC a 750ºC (10 ºC. min^{-1}), manteniéndose a esta temperatura por 10 minutos. Durante esta etapa, los gases de salida ingresaron a un reactor de metanación, cuya corriente de salida fue analizada en un cromatógrafo FID (Shimadzu GC-8ª) conectado en línea. La estabilidad de los materiales fue evaluada durante diez ciclos consecutivos: captura a 600 ºC durante 30 minutos con 15% CO_2-85% N_2, y regeneración en N_2 a 750 ºC.

Resultados y discusión

La composición y las fases cristalinas de las muestras de escoria de acería fueron inicialmente analizadas mediante FRX y DRX, respectivamente. En la Tabla 1 se puede observar la composición de los principales elementos, expresadas como óxidos. En ambos casos, el componente principal es Ca, siendo ligeramente mayor en la muestra procedente de la empresa TERNIUM. Sin embargo, se observaron diferencias en la concentración de los demás metales. En la escoria procedente de la empresa ACINDAR el segundo metal en importancia fue el Si (21,23%), mientras que en el caso de la escoria TERNIUM fue el Fe (31,34%). Cabe destacar además que en esta última no se observó presencia de Mg, que si fue hallado en un 10,8% en la escoria de la empresa ACINDAR. Estas diferencias en la composición estarían asociadas a los minerales utilizados durante el proceso de producción del acero, que son propios de cada empresa.

Tabla 1. Composición elemental de las muestras de acería medidas por FRX

	CaO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	MnO	Al_2O_3	Otros
ACINDAR	45,96	6,73	10,80	21,23	8,80	5,40	1,08
TERNIUM	51,29	31,34	-	6,5	4,75	4,85	1,27

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de las escorias. Para el caso de la escoria ACINDAR, las fases principales incluyen distintos compuestos de Ca como Ca_2SiO_4, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, etc. Además, se observa la presencia de MgO, lo cual se condice con los resultados obtenidos por FRX. En el caso de la escoria TERNIUM, se observan fases asociadas a compuestos de Ca y Fe, dado el mayor contenido de hierro presente en esta muestra. Asimismo, se observa la segregación del Si en forma de cuarzo. Ambos sólidos presentaron un halo ancho desde 15 hasta aproximadamente 30 º, indicando la presencia de fases amorfas. Cabe destacar que se trata de muestras complejas, con la presencia de múltiples compuestos, muchos de ellos conformados por óxidos o silicatos mixtos. La formación de estos compuestos estaría ligada a los minerales adicionados y a las condiciones de operación utilizadas producción de acero en cada planta.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos con los protocolos de extracción 1 y 2. Cabe destacar que el efecto del tipo de ácido (Protocolo 1) fue analizado en la muestra de escoria ACINDAR. Posteriormente, con el ácido que se obtuvo el mejor resultado (ácido acético), se realizó la extracción de la escoria TERNIUM.

A partir del análisis de las muestras recuperadas empleando el Protocolo 1, se observó que al utilizar ácido cítrico se obtuvo la mayor recuperación (0,59 g mat./g escoria). Sin embargo, la pureza de Ca (medida por FRX) resultó solo del 62,5%, detectándose además porcentajes elevados de Mg, Fe, Si, etc. Adicionalmente, se observaron fases mixtas en los patrones de difracción de AC-1-A, (Figura 2a) indicando que la extracción con este ácido no resultó selectiva. A partir de la recuperación con ácido acético y ácido fórmico se obtuvieron recuperaciones de 0,30 y 0,24 g mat./g de escoria, respectivamente, con una pureza de CaO de alrededor de 80%. Para ambas muestras, se observó la presencia de CaO y MgO en los patrones de difracción, indicando que la extracción con estos ácidos sería selectiva a metales alcalino térreos. Finalmente, a partir de la extracción con ácido oxálico se obtuvo MgO prácticamente puro, indicando la selectividad de este ácido con los compuestos de magnesio. Se ha reportado que los iones oxalato tienen una alta afinidad por el Mg y tienden a formar complejos, que pueden ser precipitados selectivamente, permitiendo la separación de otros iones como Ca, Li, etc. [3]. En base a los resultados obtenidos de masa recuperada, pureza de CaO, y porcentaje inicial de Ca en la escoria, se calculó la eficiencia de recuperación de Ca con cada ácido (Protocolo 1), que resultó de 79,4% para ácido cítrico, 54,3% con ácido acético, 41,3% con ácido fórmico, y 0% con ácido oxálico. Estos sólidos fueron evaluados para la captura de CO_2, de acuerdo con la reacción de carbonatación descripta en la ecuación (1). Se observó que el sólido AC-1-A presentó una capacidad de captura de 0,21 g CO_2/g mat. mientras que AA-1-A capturó 0,36 g CO_2/g mat., siendo la más alta del set de sorbentes obtenidos a partir de escoria ACINDAR. Estas diferencias podrían estar relacionadas a las fases presentes en cada sólido. En el caso de AA-1-A, la fase principal fue CaO, mientras que en AC-1-A se observaron distintas fases mixtas de Ca, Mg, Fe y Si, que serían menos reactivas para la reacción de carbonatación.

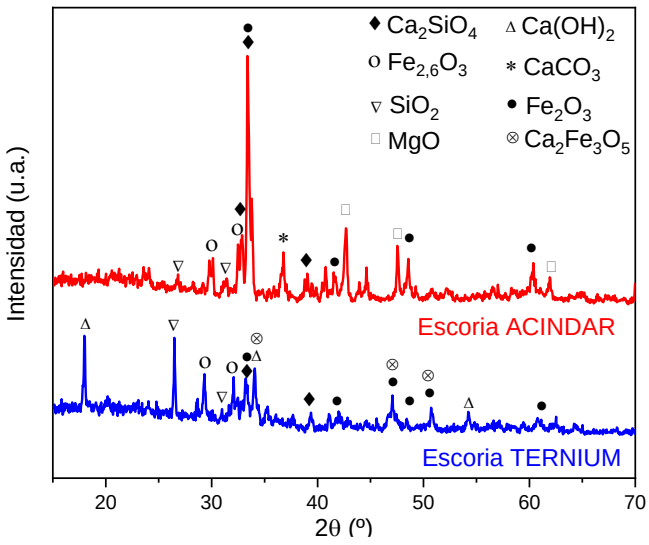


Figura 1: Patrones de difracción de las escorias

Tabla 2. Porcentajes de recuperación y propiedades de captura de los sorbetes sintetizados con el protocolo 1 (P1) y protocolo 2 (P2).

	Muestra	Recuperado (g mat./g escoria)	Pureza de CaO (%)[1]	Ca recuperado (g Ca/g escoria)[2]	Eficiencia de recuperación (%)[3]	Capacidad de captura[4]
P1	AC-1-A	0,59	62,5	0,37	79,4	0,21
	AF-1-A	0,24	79,5	0,19	41,3	0,22
	AO-1-A	0,07	-	-	-	-
	AA-1-A	0,30	85,4	0,25	54,3	0,36
	AA-1-T	0,27	94,0	0,25	48,7	0,47
P2	AC-0,1-A	0,30	97,7	0,29	63,0	0,57
	AC-0,1-T	0,19	98,1	0,19	37,0	0,60

[1] medida por FRX
[2] Ca recuperado= Recuperación x Pureza de Ca
[3] Eficiencia de recuperación= Ca recuperado/Ca en la escoria cruda x 100
4 Condiciones= 60 minutos, 100% de CO_2, 600 ºC

De las muestras extraídas con el Protocolo 1 empleando escorias ACINDAR, se observó que con ácido acético se obtuvo una elevada recuperación (0,30 g mat./g escoria), la mayor pureza de CaO (85%) y la mejor capacidad de captura (0,36 g CO_2/g mat.) del conjunto. Teniendo en cuenta estos resultados, se realizó una extracción utilizando este protocolo con

ácido acético, empleando escorias provistas por la empresa TERNIUM. Para esta muestra, denominada AA-1-T, la pureza de CaO aumentó a 94%, y la única fase visualizada por DRX fue CaO. Debe recordarse que esta escoria no posee Mg en su composición (Tabla 1). En este caso, la eficiencia de recuperación fue de 48,7%, ligeramente menor que la obtenida a partir de escoria ACINDAR (54,3%). Sin embargo, la capacidad de captura de AA-1-T fue de 0,47 g CO_2/g mat., mientras que la de AA-1-A fue de 0,36 g CO_2/g mat. Estas diferencias podrían estar relacionadas a la pureza del calcio obtenido, que fue mayor para la muestra recuperada de escorias TERNIUM.

Dada la buena capacidad de lixiviación del ácido cítrico y su potencial para generar complejos (citratos) metálicos, que pueden precipitar selectivamente de acuerdo a las condiciones del medio [4], se decidió optimizar un protocolo de extracción a partir de este ácido (Protocolo 2). Se probaron distintas relaciones escoria/ácido (10,15, 20 y 30 g/L), y distintos tiempos de extracción (10, 30, 60 minutos), utilizando ácido cítrico 0,1 M. Las condiciones finales seleccionadas fueron: relación escoria/ácido=15 g/L, tiempo de extracción= 10 minutos. Cabe destacar que, respecto al Protocolo 1, se redujo la concentración de ácido empleada, y se cambió la etapa de evaporación por una de precipitación/filtración.

En este caso (Protocolo 2), la pureza del CaO recuperado fue cercana al 94% para ambas escorias, y en los patrones de difracción (Figura 2b) sólo se observaron fases de Ca. La alta concentración de Ca en AC-0,1-A y AC-0,1-T estaría asociada a la precipitación selectiva de los citratos en las condiciones empleadas. Cabe recordar que en el Protocolo 1, la solución multimetálica obtenida luego de la extracción (conteniendo Ca, Mg, Fe, Si, etc.), fue directamente evaporada, reduciéndose el porcentaje de Ca en el material obtenido y promoviendo la formación de especies mixtas.

Por otra parte, se observó que la muestra proveniente de escoria ACINDAR presentó una mayor eficiencia de recuperación respecto a AC-0,1-T. Estas diferencias podrían estar asociadas a la composición inicial de cada escoria, y a la presencia de iones que podrían favorecer o competir con la formación de complejos de citratos de Ca.

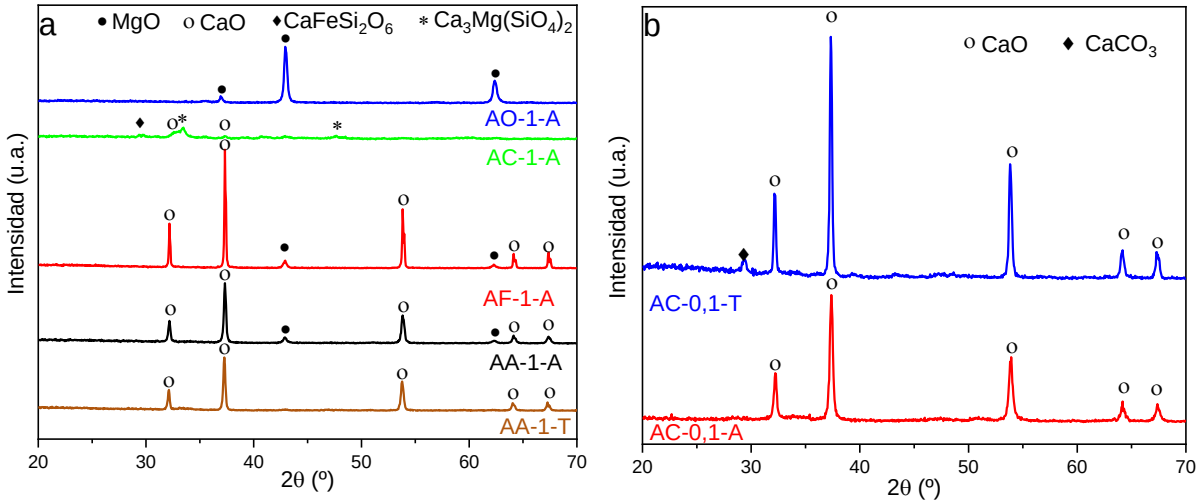


Figura 2. Patrones de difracción de las muestras obtenidas con a) protocolo 1 y b) protocolo 2.

La capacidad de captura de las muestras obtenidas con el protocolo 2 fue de 0,57 y 0,60 g CO_2/g mat. para AC-0,1-A y AC-0,1-T, respectivamente. Estos valores significan una mejora respecto a los obtenidos con el Protocolo 1. Por lo tanto, se realizaron pruebas de estabilidad de los sólidos sintetizados a partir del segundo protocolo. En este caso, los materiales fueron evaluados en condiciones más reales de operación, incluyendo una corriente de alimentación de 15% de CO_2 (similar a la de gases post combustión o la salida de un reformador) y ciclos

de 30 minutos de captura. En estas condiciones, se observó que la capacidad inicial de captura de AC-0,1-A fue de 0,56 g CO_2/g mat., muy cercano al obtenido durante 60 minutos con 100 % de CO_2 (Tabla 2). Esto indicaría una baja dependencia de la presión de CO_2 en la cinética de captura. Sin embargo, la cantidad de CO_2 retenido en cada ciclo disminuyó hasta estabilizarse en un valor cercano 0,38 g CO_2/g mat. en el ciclo 7. Esta disminución fue del 32% respecto a la capacidad de captura inicial. Para esta muestra, la reducción en la cantidad de CO_2 capturado en cada ciclo podría deberse a una disminución de la reactividad de las especies CaO, hasta alcanzar un valor estable.

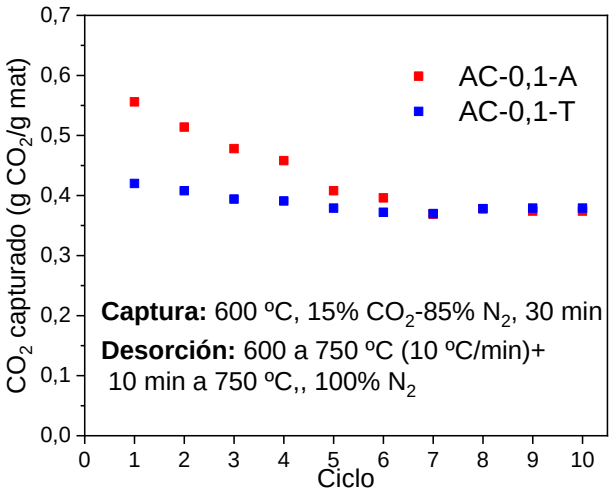


Figura 3: Estabilidad de AC-0,1-A y AC-0,1-T

Por su parte, la capacidad inicial de captura de AC-0,1-T fue de 0,42 g CO_2/g mat. en el primer ciclo, implicando una reducción significativa respecto a la captura con 100% de CO_2. Sin embargo, esta muestra resultó mucho más estable, ya que la capacidad de captura en el ciclo 6 se redujo solo un 10% respecto a la captura inicial, y permaneció estable hasta el décimo ciclo. Cabe destacar que la capacidad de captura de ambas muestras se estabilizó en el mismo valor (,38 g CO_2/g mat.), lo cual se condice con el contenido de CaO y su pureza.

Conclusiones

Se investigaron dos protocolos de extracción de Ca a partir de escorias de acería para el desarrollo de materiales para la captura de CO_2. Para el Protocolo 1, la utilización de ácido acético derivó en los materiales con mayor pureza de Ca y mejores propiedades de captura. A partir de la extracción con el Protocolo 2, se obtuvieron sorbentes con alta pureza y muy buenas propiedades de captura. Éstos últimos fueron evaluados en 10 ciclos consecutivos de captura/regeneración, presentando una buena estabilidad y una capacidad final de captura estable de 0,38 g CO_2/g mat. Estos resultados preliminares alientan a continuar con el diseño de nuevos y mejorados materiales a partir de la valorización de escorias, consideradas un sub producto de la industria siderúrgica. Adicionalmente, el empleo de otras técnicas de caracterización (SEM, TEM, XPS, Raman) permitirá correlacionar las propiedades de captura con la estructura y composición de los sorbentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las empresas TERNIUM y ACINDAR por facilitar muestras de escoria para la realización de este trabajo.

Referencias

[1] A. Antzaras, A. Lemonidou, Renew. Sustain. Energy Rev. 155 (2022) 111917.

[2] S. Seo, C. Kwon, F. Kim, C. Lee, J. CO2 Utiliz., 27 (2018) 188-195.

[3] F. Firdiyono, L. Lalasari, E. Tarmizi, E. Sulistiyono, L. Andriyah, T. Arini, N. Natasha, F. Yunita. Mat. Sci. Eng. 858 (2020). 012044.

[4] M. Vavrusova, L. Skibsted, Int. Diary J. 57 (2016) 20-28.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Influencia de la acidez de Bronsted y Lewis en arcillas modificadas con aluminio y vanadio en la oxidación del alcohol bencílico

Ema Virginia Sabre[1,2*], Vicente Cortés Corberán[3], Sandra Graciela Casuscelli[1,2], Analía Laura Cánepa[1,2]

[1] *Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Córdoba, Argentina.*

[2] *Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Córdoba, Argentina.*

[3] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid, España.*

**esabre@frc.utn.edu.ar*

Palabras Claves: arcillas modificadas, aluminio, vanadio, acidez, alcohol bencílico.

Resumen

Se sintetizaron arcillas pilareadas mediante la inserción de policationes de Al entre las capas de una arcilla del tipo montmorillonita para obtener Al-PILC. Así, se incrementó su d_{001} hasta 18,83 Å, en tanto que el A_{BET} alcanzó 267 m^2/g con un aumento de los volúmenes de micro y mesoporos. Posteriormente, el agregado de diferentes contenidos de V produjo un bloqueo de los poros debido a su dispersión disminuyendo su A_{BET} y volumen de poros. Asimismo, se comprobó la presencia de V^{4+} y V^{5+} con una relación atómica de V^{4+}/V^{5+} = 0,64 en el material con mayor contenido de V. En tanto, se evidenció un mayor número de sitios ácidos de Lewis que de Bronsted tanto en Al-PILC como en los materiales con V.

Todos los catalizadores fueron activos en la oxidación de BzOH asociado a la presencia de sitios ácidos de Lewis que favorecen la formación del complejo peroxo metálico. No obstante, la mejor performance catalítica se obtuvo con los materiales con vanadio alcanzando una conversión del BzOH de 36,98 % mol del máx. con V(0,5%)/Al-PILC. Esto da cuenta de que la presencia de especies V^{4+} y V^{5+} contribuyeron eficientemente a la formación del complejo peroxo metálico.

Abstract

Pillared clays were synthesized by inserting Al polycations between layers of a montmorillonite-type clay to obtain Al-PILC. This increased their d_{001} to 18.83 Å, while the A_{BET} reached 267 m^2/g with increasing micro- and mesopore volumes. Subsequently, the addition of different V contents caused pore blockage due to their dispersion, decreasing their A_{BET} and pore volume. Furthermore, the presence of V^{4+} and V^{5+} was confirmed, with an atomic ratio of V^{4+}/V^{5+} = 0.64 in the material with the highest V content. Meanwhile, a greater number of Lewis acid sites than Bronsted acid sites were evident in both Al-PILC and materials with V.

All catalysts were active in the BzOH oxidation, associated to the presence of Lewis acid sites that contribute the peroxometallic complex formation. However, the best catalytic performance was obtained with vanadium-containing materials, achieving a BzOH conversion of 36.98 % mol of max. with V(0.5%)/Al-PILC. This indicates that the presence of V^{4+} and V^{5+} species contributed efficiently to the peroxometallic complex formation.

Introducción

En los últimos años, las arcillas pilareadas (PILCs) han despertado un creciente interés como catalizadores por su bajo costo y su versatilidad en diversas aplicaciones. En este sentido, la síntesis de las PILCs se basa en el intercambio de los cationes compensadores de cargas por cationes inorgánicos poliméricos más grandes y voluminosos. Estos materiales se calcinan y los policationes se transforman en óxidos metálicos que actúan como pilares al enlazarse a las capas de la arcilla favoreciendo su expansión. Finalmente, los sólidos obtenidos poseen buena estabilidad térmica, alta área específica, porosidad adecuada y selectividad de forma que los convierte en catalizadores potenciales para reacciones orgánicas como el craqueo, la oligomerización, la oxidación, la acetalización, la isomerización, la alquilación de hidrocarburos aromáticos, entre otras [1].

La incorporación de policationes de aluminio en las arcillas para obtener Al-PILC, produce modificaciones significativas en su acidez, debido al aumento de la superficie específica y la formación de nuevos sitios ácidos [2]. La acidez superficial puede desempeñar un papel relevante en la actividad de estos materiales en reacciones de oxidación así como en la selectividad hacia los productos de reacción [2]. Asimismo, la incorporación de un segundo metal en Al-PILC mediante procesos postsíntesis, como la impregnación húmeda, el intercambio iónico o la sustitución isomorfa, puede potenciar su performance catalítica. En este sentido, el vanadio es una especie activa que mejora la actividad de las PILCs en procesos de desulfuración, reducción de NOx y en reacciones de compuestos orgánicos como la oxidación selectiva, la deshidratación, la deshidrogenación y la alquilación [3]. Además, la incorporación de V en diferentes soportes ha mostrado una destacada actividad catalítica en la oxidación en fase líquida de alcohol bencílico (BzOH) para obtener benzaldehído (BzH) [4], un intermedio de gran importancia utilizado como materia prima en las industrias de fragancias, farmacéutica y agroquímica [5]. Sin embargo, el elevado costo de estos catalizadores puede limitar su aplicación a gran escala.

En este contexto, se sintetizaron catalizadores a partir de arcillas naturales de bajo costo, las cuales se modificaron con aluminio y diferentes contenidos de vanadio. Se caracterizaron para determinar sus propiedades fisicoquímicas y se evaluaron en la oxidación en fase líquida del BzOH empleando H_2O_2 como oxidante.

Experimental

Síntesis de catalizadores

Se empleó una arcilla del tipo montmorillonita, la cual se puso en contacto con una solución de NaCl para intercambiar sus cationes por Na^+ y así obtener su forma homoiónica, denominada Na-mont. Luego esta arcilla se sometió a un proceso de pilareado a partir de una solución hidroxi-oligomérica de aluminio. La misma se preparó adicionando una solución de NaOH 0,4 M lentamente en una solución de $AlCl_3$ 0,2 M bajo agitación, hasta obtener una relación de OH^-/Al^{3+} = 2,5. Posteriormente, la solución se agitó durante 2 h a 80 ºC y se dejó envejecer a temperatura ambiente durante 24 h. Luego, se agregó a una suspensión de arcilla al 1 % en peso, hasta obtener una relación Al^{3+}/arcilla de 10 mmol/g. Se agitó durante 2 h a 80 ºC y se dejó reposar a 60 ºC durante 8 h. La fracción sólida se separó por centrifugación, y se lavó con agua destilada hasta quedar libre de iones Cl^-. Se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 450 °C durante 3 h, denominándose Al-PILC. Posteriormente, el vanadio se añadió mediante impregnación húmeda utilizando una solución de sulfato de vanadilo hidratado. El solvente se eliminó utilizando un evaporador rotatorio, y el sólido obtenido se secó y calcinó bajo flujo de aire a 450 ºC durante 3 h, denominándose V(x%)/Al-PILC, donde x % indica el % p/p del metal en el soporte.

Caracterización de catalizadores

Los patrones DRX se realizaron en un difractómetro Panalítico X´pert Pro con una fuente de radiación Cu Kα (λ = 1,5406 Å). El área específica (A_{BET}), volumen de mesoporos (V_{mp}) y

volumen de microporos ($V_{\mu p}$) se determinó de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 usando un sortómetro ASAP 2020 Plus. Los espectros de XPS se realizaron en un espectrómetro de rayos X K-Alpha de ultra alto vacío Thermo-Fisher Scientific, equipado con un analizador de energía hemisférico y una fuente monocromática de rayos X para el estudio de los espectros de fotoemisión. Las mediciones espectrales IR-TF de piridina adsorbida y desorbida a 150, 250 y 350 °C se realizaron con un espectrofotómetro NICOLET iS10 FTIR.

Evaluación catalítica

La reacción de oxidación del BzOH se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo batch, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo sumergido en un baño a 70 °C durante 5 h. En una reacción típica se empleó una concentración de 9 g/L de catalizador, acetonitrilo como solvente en una relación molar solvente/BzOH = 10/1 y H_2O_2 (30 % peso en agua) como oxidante en una relación molar BzOH/H_2O_2= 4/1. El avance de la reacción se siguió tomando muestras a diferentes tiempos, las cuales se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con Columna Capilar HP-1 y detector FID. La conversión del H_2O_2 (X % mol) se determinó por titulación iodométrica. La conversión (X) de BzOH se calculó como el porcentaje de la conversión máxima posible (% mol del máx.), es decir, la cantidad máxima de productos oxigenados que se podría obtener si se consumiera todo el H_2O_2 en la reacción de oxidación de BzOH. La selectividad a BzH (S_{BzH} %) se calculó como (moles de producto BzH/moles totales de productos).

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores

Los patrones de DRX de Na-mont, Al-PILC y V(x%)/Al-PILC se presentan en la Figura 1 A. Para Na-mont la reflexión 001 a 2θ = 7,2° determinó un d_{001} = 12,27 Å. Asimismo, se observaron sus reflexiones características de los planos 020, 100, 110 y 060 a 19,75º, 20,88°, 35,05º y 61,83º respectivamente [2]. El d_{001} se incrementó hasta 18,83 Å en Al-PILC lo que da cuenta de la formación de los pilares entre las capas de la arcilla. Los materiales con V no mostraron la reflexión 001 (Figura 1 B), ya que probablemente el proceso de impregnación húmeda empleado para agregar este metal produjo cierto desorden en Al-PILC. Asimismo, no se observaron las reflexiones correspondientes a la fase cristalina de V_2O_5 lo que sugiere que el V podría estar disperso en Al-PILC [6]. Todos los materiales pilareados retuvieron las reflexiones características de la arcilla.

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se presentan en la Tabla 1. El A_{BET} de Al-PILC fue de 267 m²/g, superior al de Na-mont (31 m²/g) lo que corrobora la exitosa incorporación de los pilares entre las capas de la arcilla, contribuyendo probablemente a la dispersión del V. Sin embargo, el A_{BET} y los volúmenes de micro y mesoporos fueron disminuyendo

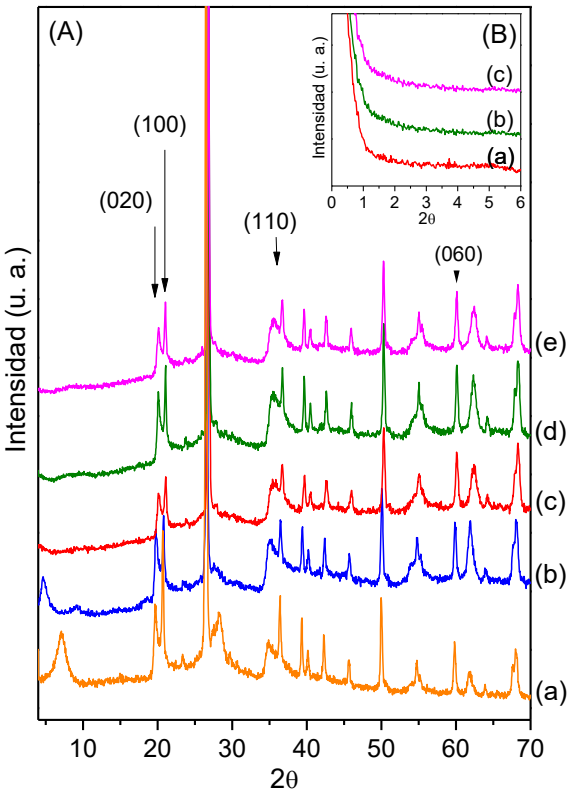


Figura 1. Patrones de DRX: (A): (a) Na-mont, (b) Al-PILC, (c) V(0,5%)/Al-PILC, (d) V(0,75%)/Al-PILC, (e) V(1%)/Al-PILC. (B): (a) V(0,5%)/Al-PILC, (b) V(0,75%)/Al-PILC, (c) V(1%)/Al-PILC.

con el incremento de la carga de V, este hecho podría relacionarse con el progresivo bloqueo de los poros por parte de las especies de este metal [6].

El estado químico de las especies superficiales de V en Al-PILC se determinó con los espectros de XPS (no presentados en este trabajo) obtenidos para los catalizadores modificados con este metal. Los espectros de las muestras con una carga de vanadio < 1 % en peso no mostraron una señal definida de XPS para $V2p_{3/2}$, debido probablemente al bajo contenido de V. En cambio, el espectro de XPS para $V2p_{3/2}$ de V(1%)/Al-PILC se deconvolucionó en dos rangos de energías de enlace: 516,3-517,5 eV y 516,2-517,4 eV. Según la bibliografía, la señal a 516,5 eV se relaciona con la presencia de V^{4+}, mientras que aquella que se observa en el rango entre 517,0 y 517,7 se asigna a V^{5+} [7]. Por lo tanto, se comprobó la presencia de especies V^{4+} y V^{5+} en V(1%)/Al-PILC con una relación atómica de V^{4+}/V^{5+} = 0,64 (Tabla 1), lo que da cuenta que las especies V^{4+} presentes en el precursor no se oxidaron completamente a V^{5+} durante la etapa de calcinación.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales sintetizados y relación atómica superficial (V^{4+}/V^{5+}) determinada por XPS para V(1%)/Al-PILC.

Material	A_{BET} (m^2/g)	$V_{\mu p}$ [a] (cm^3/g)	V_{mp} [b] (cm^3/g)	(V^{4+}/V^{5+})
Na-mont	31	0,004	0,011	-
Al-PILC	267	0,093	0,072	-
V(0,5%)/Al-PILC	175	0,058	0,065	-
V(0,75%)/Al-PILC	159	0,052	0,063	-
V(1%)/Al-PILC	98	0,034	0,051	0,64

[a] Volumen de microporos obtenido mediante el método αS-plot.
[b] Volumen de mesoporos obtenido mediante el método αS-plot.

La naturaleza química de los sitios ácidos en la superficie de los materiales se determinó mediante la adsorción y desorción de piridina a diferentes temperaturas empleando espectroscopia IR-TF, en la región comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1}. Los espectros IR-TF de los materiales después de la adsorción de piridina a 25 ºC, y su desorción a 150 ºC, 250 ºC y 350 ºC se presentan en la Figura 2 (A-D). Los espectros de Na-mont y Al-PILC luego de la adsorción de piridina a 25 ºC (Figura 2 A), presentan bandas a 1640, 1560-1520, 1620-1600, 1445, y 1491 cm^{-1}. Las dos primeras se asocian con sitios ácidos de Bronsted, en tanto que las bandas a 1445 cm^{-1} y 1620-1600 cm^{-1} se generan por la adsorción de piridina en sitios de Lewis. Finalmente, la banda a 1491 cm^{-1} se relaciona con la presencia tanto de sitios ácidos de Lewis como de Bronsted [8]. Como puede observarse en ambos materiales, las bandas asociadas a sitios de Lewis presentan mayor intensidad que las que corresponden a los de Bronsted, dando cuenta que estos sitios predominan en los materiales. En las arcillas naturales, los átomos metálicos insaturados ubicados en los bordes de la capa de siloxano son las principales fuentes de acidez de Lewis, mientras que el agua interlaminar coordinada con cationes compensadores de carga y los silanoles terminales de la arcilla contribuyen a la acidez de Bronsted. La inclusión de los policationes entre las capas de las arcillas para formar pilares también contribuye a la acidez de Lewis (Figura 2 A) [1].

Asimismo, como puede observarse en la Figura 2 A los materiales con V muestran las mismas bandas que Al-PILC, pero con una intensidad significativamente menor. Este hecho puede relacionarse con la dispersión de las especies de V en Al-PILC que no sólo disminuyen los volúmenes de micro y mesoporos afectando la difusión de piridina, sino que también bloquean los sitios ácidos expuestos para la adsorción de esta molécula [9].

En tanto, los espectros IR-TF de desorción de piridina (Figura 2 B-D) para Al-PILC muestran que las bandas asociadas a los sitios ácidos de Lewis y Bronsted se retuvieron con el aumento de la temperatura de desorción, aunque al mismo tiempo su intensidad disminuyó. La preservación de sitios ácidos con la temperatura da cuenta de que son sitios fuertes. Lo mismo ocurrió con los materiales modificados con V hasta la temperatura de desorción 250 ºC, a mayor temperatura, la intensidad de las bandas fue insignificante, debido a la menor cantidad de sitios ácidos de estos materiales en relación con Al-PILC.

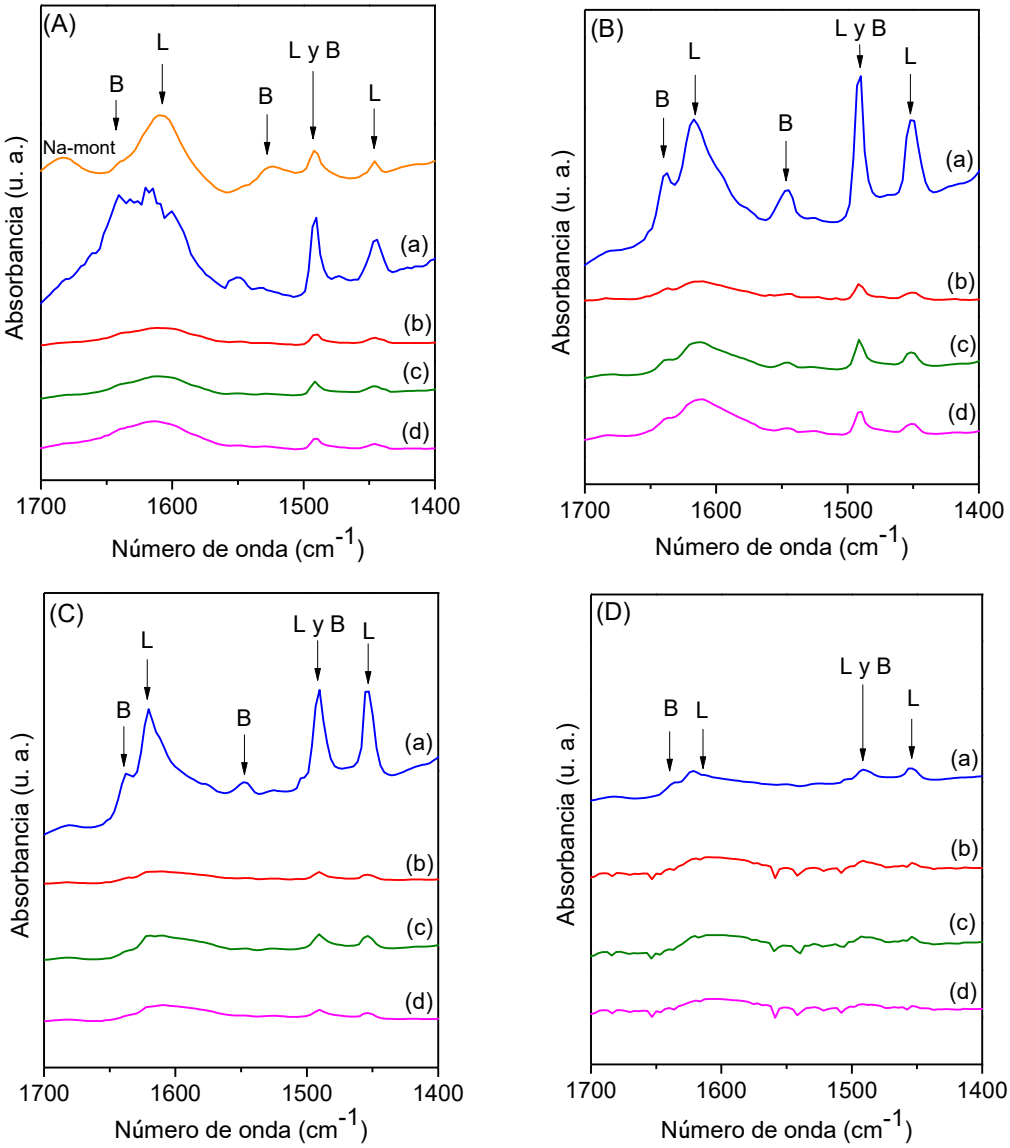


Figura 2. Espectros IR-TF de piridina adsorbida en: (a) Al-PILC, (b) V(0,5%)/Al-PILC, (c) V(0,75%)/Al-PILC, (d) V(1%)/Al-PILC. Adsorción: (A) 25 ºC. Desorción a: (B) 150 ºC, (C) 250 ºC, (D) 350 ºC.

Evaluación catalítica

Los catalizadores sintetizados se evaluaron en la oxidación del BzOH con H_2O_2 y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2. La conversión del BzOH fue menor al 3 % % mol del máx. cuando se empleó Na-mont como catalizador, sin embargo, con Al-PILC la conversión se incrementó hasta 13,34 % mol del máx. a las 5 h de reacción. Este hecho puede relacionarse con el mayor A_{BET} y volumen de poros como consecuencia de la formación de pilares, además de la presencia de mayor cantidad de sitios ácidos corroborados en los espectros de IR-TF de piridina adsorbida. Asimismo, la conversión se incrementó hasta 36,98 % mol del máx. con el agregado de 0,5 % en peso de V en Al-PILC, lo que da cuenta de la actividad que poseen las especies de V en la reacción bajo estudio. No obstante, un incremento mayor de la carga de este metal en Al-PILC no produjo un aumento en la conversión del BzOH, alcanzándose un valor de 24,33 mol del máx. con V(1%)/Al-PILC. Este hecho puede atribuirse a la presencia de cadenas de vanadio polimérico como los puentes V-O-V observados en los espectros de UV-Vis-RD (no mostrados en este trabajo) para los catalizadores con una carga de V mayor al 0,5 % en peso. Estas especies estarían involucradas en el consumo ineficiente de H_2O_2, ya que como se observa en la Tabla 2 la conversión de H_2O_2 fue mayor al 60 % durante la primera hora

de reacción para estos catalizadores. Así, la baja concentración de oxidante remanente en el medio de reacción no contribuyó a que la conversión de BzOH progresara en el tiempo.

Consecuentemente, en concordancia con otros autores [10-12], la actividad de Al-PILC sugiere que la presencia de sitios ácidos de Lewis permite que el H_2O_2 forme el complejo peroxo metálico que reacciona posteriormente con BzOH para formar BzH. Asimismo, la mejor performance catalítica en la oxidación de BzOH obtenida con los catalizadores con V se asociaría no sólo a los sitios ácidos de Lewis, sino a la presencia de especies V^{4+} y V^{5+} que contribuyen con mayor eficiencia a la formación del complejo peroxo metálico [13].

Finalmente, todos los catalizadores evaluados fueron altamente selectivos a BzH, alcanzando valores superiores al 97 %.

Tabla 2. Actividad catalítica de los materiales en la oxidación del BzOH a 5 h de reacción.

Catalizador	X_{BzOH} (% mol del máx.)	S_{BzH} (%)	X_{H2O2} (% mol)
Al-PILC	13,34	97,81	71,87 (44,25)*
V(0,5%)/Al-PILC	36,98	100,00	90,07 (56,32)*
V(0,75%)/Al-PILC	34,70	100,00	95,15 (62,46)*
V(1%)/Al-PILC	24,33	100,00	93,52 (81,06)*

*Conversión (% mol) de H_2O_2 a 1 hora de reacción.

Conclusiones

Se logró incorporar policationes de Al entre las capas de una arcilla del tipo montmorillonita, lo que contribuyó al incremento del d_{001} hasta 18,83 Å, en tanto que el A_{BET} alcanzó 267 m^2/g con un aumento de los volúmenes de micro y mesoporos. El agregado de V en Al-PILC produjo un bloqueo de los poros disminuyendo el valor de A_{BET} hasta 98 m^2/g en V(1%)/Al-PILC. En tanto que se comprobó en este material la presencia de especies V^{4+} y V^{5+} con una relación atómica de V^{4+}/V^{5+} = 0,64, lo que da cuenta que las especies V^{4+} presentes en el precursor no se oxidaron completamente a V^{5+} durante la etapa de calcinación. Todos los materiales pilareados evidenciaron la presencia de sitios ácidos de Lewis y de Bronsted, con un mayor número de los primeros. En Al-PILC la cantidad y fuerza de los sitios ácidos fue mayor que en los materiales con V. Posiblemente las especies de V bloquean los sitios ácidos e impiden el acceso de la piridina a los mismos.

Todos los catalizadores fueron activos en la oxidación de BzOH, mostrando mejor performance catalítica los materiales con vanadio al alcanzar un valor máximo de conversión del BzOH de 36,98 mol del máx. con V(0,5%)/Al-PILC. La presencia de especies V^{4+} y V^{5+} contribuyeron eficientemente a la formación del complejo peroxo metálico. Finalmente, todos los catalizadores evaluados fueron altamente selectivos a BzH, alcanzando valores superiores al 97 %.

Referencias

[1] B. Caglar, O. Cubuk, E. Demir, F. Coldur, M. Catir, C. Topcu, A. Tabak; J. Mol. Struct. 1089 (2015) 59–65.
[2] M. Karaeyvaz, S. Balci; Microporous and Mesoporous Mater. 323 (2021) 111193.
[3] S. Balci, A. Tecimer; Appl. Surf. Sci. 330 (2015) 455–464.
[4] A. Cánepa, V. Vaschetti, E. Sabre, G. Eimer, S. Casuscelli; Appl. Catal., A 545 (2017) 72–78.
[5] D. Trong, D. Long, P. Khanh, V. Tuan, P. Nhat, N. Thao; J. Sci: Adv. Mater. Devices 8 (2023) 100564.
[6] K.V. Bineesh, M. Kim, G. Lee, M. Selvaraj, D. Park; Appl. Clay Sci. 74 (2013) 127–134.
[7] M. Soriano, J. Cecilia, A. Natoli, J. Jiménez, J. López Nieto, E. Rodríguez-Castellón; Catal. Today 254 (2015) 36–42.
[8] J. Baloyi, T. Ntho, J. Moma; J. Porous Mater. 26 (2019) 583–597.
[9] J. Datka, B. Gil, A. Kubacka; Zeolites 17 (1996) 428−433.
[10] L. Laasri, M. El Makhfi; Mater. Today: Proc. 31 (2020) S156–S161.
[11] R. Sharma; Catal. Commun. 29 (2012) 87–91.
[12] A. Jia, L. Lou, C. Zhang, Y. Zhang, S. Liu; J. Mol. Catal. A: Chem. 306 (2009) 123–129.
[13] U. Pillai, E. Sahle; Catal. A: Gen. 276 (2004) 139–144.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Deslignificación de aserrín de eucalipto y producción de ácido levulínico

Pablo D. Campagna[1*], Paola Dagnino[2,3], Silvana Tourn[2*], Marisa Falco[1], Melisa Bertero[1].
[1] Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (UNL-CONICET). Colectora ruta Nac. Nº 168 Km 0, Santa Fe, Argentina, C.P. 3000 e-mail: mbertero@fiq.unl.edu.ar.
[2] Centro de investigaciones en Química Orgánica Biológica,(QUIMOBI), Facultad Regional Resistencia, Universidad Tecnológica Nacional, C. P. 3500-Chaco. e-mail: epdagnino@ca.frre.utn.edu.ar.
[3] CONICET, UTN-FRRe, French 414, Resistencia 3500, Argentina

Palabras Claves: ácido levulínico, biorefinería, eucalipto, biomasa.

Resumen

En el presente trabajo se aplicaron procesos de biorefinería sobre aserrín de eucalipto con el objetivo de obtener por separado sus fracciones biopoliméricas. En este aspecto se lograron obtener tres productos: lignina, precipitada del licor de deslignificación, recuperando un 59,9%p de la presente originalmente en la biomasa; monómeros constitutivos de la hemicelulosa disueltos en forma el licor de tratamiento ácido, rico en xilosa; y un producto sólido de alto contenido en celulosa, que es un buen material de partida para la producción de ácido levulínico.

En una segunda etapa se utilizó el sólido rico en celulosa para producir ácido levulínico, se variaron la temperatura y tiempo de reacción para encontrar los valores que permitan obtener un máximo rendimiento, siendo este del 83,9 %p cuando se trabajó a 190°C durante 480 min.

Abstract

In this work, biorefinery processes were applied to eucalyptus sawdust to obtain its biopolymeric fractions separately. Three products were obtained: lignin, precipitated from the delignification liquor, recovering 59.9% wt. of the original lignin content in the biomass; hemicellulose constituent monomers dissolved in the acidic treatment liquor, rich in xylose; and a solid product with a high cellulose content, which is a good starting material for the production of levulinic acid.

In a second stage, the cellulose-rich solid was used to produce levulinic acid, and the temperature and reaction time were varied to achieve maximum yields, which were 83.9% wt. when operating at 190°C for 480 min.

Introducción

En la actualidad, la refinería de combustibles fósiles no renovables es la principal fuente mundial energética y de productos derivados. Sin embargo, presenta dos grandes problemáticas: por un lado, el agotamiento paulatino de los recursos fósiles hace que cada vez sea más difícil su extracción, forzando la utilización de tecnología de alta complejidad y costo. Por otro lado, para mitigar el cambio climático, es importante impulsar el uso de recursos renovables, intentando sustituir a los procesos tecnológicos que utilicen fuentes fósiles como materia prima, por otros que utilicen recursos renovables. Además, partiendo de fuentes renovables es posible disminuir el costo de producción de ciertos productos derivados, como es el caso del ácido levulínico (AL), que actualmente se produce a partir del anhídrido maleico o del alcohol furfurílico con un costo aproximado de US$ 10/kg [1].

Las biorefinerías industriales han sido identificadas como las rutas más prometedoras para la creación de una bioeconomía sustentable. Estos sistemas pueden mejorar mediante la optimización en la utilización de los residuos, el desarrollo de procesos y el aumento de valor agregado total, y la creación de múltiples productos y combustibles basados en la biomasa [2]. La industria forestal genera biomasa residual que, en la actualidad, es utilizada principalmente como fuente de energía mediante combustión directa. En Argentina, un recurso lignocelulósico muy utilizado es el eucalipto, cuyos residuos representan una fuente atractiva para la biorefinería y la obtención de productos de alto valor agregado, dada su amplia disponibilidad y su bajo costo.

El AL ha sido catalogado como una de las moléculas de plataforma más prometedoras, ya que a partir de él pueden obtenerse una gran variedad de productos derivados [3]. El AL puede producirse a partir recursos forestales ricos en celulosa, como lo es el aserrín de eucalipto.

El proceso de refinería consiste en aplicar etapas de separación de los principales componentes estructurales obteniendo fracciones de cada uno de ellos para posteriores usos y buen rendimiento. La calidad de los productos obtenidos dependerá de las técnicas utilizadas; por ejemplo, la lignina obtenida por el proceso organosolv es de mayor calidad que las obtenidas por otros procesos convencionales como las ligninas Kraft, y puede utilizarse para fabricación de resinas fenólicas y producción de polímeros [4]. La celulosa organosolv también es de alta calidad, libre de sulfuros y puede utilizarse para producir nanocristales como producto de valor agregado [5]. Existen estudios que sugieren que los productos obtenidos mediante una técnica que combine solventes orgánicos e inorgánicos son de mayor calidad que otros [6].

En este trabajo, se estudia la separación y purificación de holocelulosa y lignina a partir de aserrín de eucalipto blanco, mediante un proceso que combina agentes orgánicos (etanol) e inorgánicos (hidróxido de sodio y ácido sulfúrico), con el objeto de obtener fracciones de calidad tal que permitan su uso en la obtención producción de productos de alto valor. Así, la fracción holocelulosa obtenida fue evaluada como materia prima para la producción de AL, y la fracción lignina fue recuperada para caracterizarla y definir para ella potenciales usos.

Experimental

Biomasa materia prima

El aserrín de Eucalipto (AE) fue suministrado por un aserradero de la ciudad de Santa Fe. El material fue tamizado y se utilizó la fracción retenida entre los tamices 40 y 100 mesh (diámetro de partícula entre 150 y 400 µm).

La composición de la biomasa lignocelulósica se determinó siguiendo los estándares del Laboratorio de Procedimientos Analíticos, Reportes Técnicos (NREL/TP), y consistió en la determinación de los contenidos de humedad, sustancias extraíbles en agua y etanol (norma NREL/TP 510-42621), material inorgánico (norma NREL/TP 510-2622), celulosa y hemicelulosa (norma NREL/TP 510-42618), con determinaciones de monómeros hidrolizados por HPLC (Shimadzu) con columna RezexTM RHM-Monosaccharide H+ (8%) (phenomenex) con H_2SO_4 4mM como fase móvil con caudal de 0,6 mL/min a 55 °C y con detector de índice de refracción. La lignina (norma NREL/TP 510-42618) se determinó en sus fracciones

insoluble y soluble en ácido; la primera, se determinó por gravimetría, y la segunda, por espectrofotometría en un equipo DAUERHAFT UV-1600 a 240 nm.

Proceso de biorrefinería

El AE tamizado fue sometido a diferentes etapas de procesamiento para separar sus fracciones de hemicelulosa, celulosa y lignina, como se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 1. Previo a dicho procesamiento, el AE se lavó con agua desionizada hirviendo para separar los extractivos solubles, agitándolo durante dos minutos y filtrándolo con un tamiz de 100 µm. El material lavado se secó a temperatura ambiente por 48 h, y se denominó AEL (Aserrín de Eucalipto Lavado).

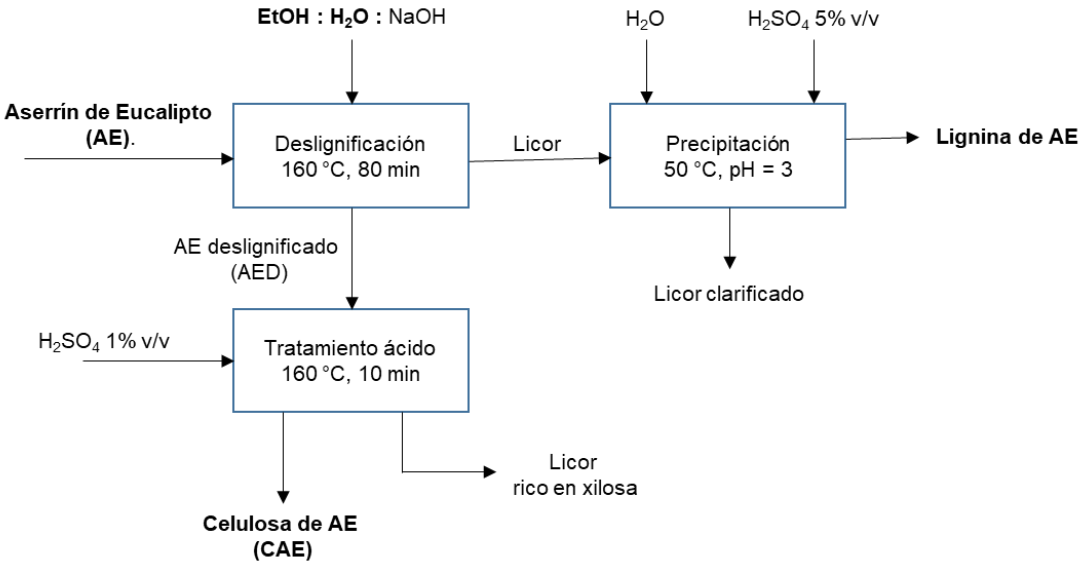


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso aplicado al AE.

El proceso de deslignificación consistió en mezclar el AEL con la solución deslignificante compuesta por EtOH:H_2O:NaOH en una relación másica 45:53:2 a 160ºC durante 80min. La reacción se llevó a cabo en reactor batch de 180 mL de capacidad marca PARR de acero AISI316, provisto de agitación y operando a presión autógena, el cual fue termostatizado con baño de silicona. Se empleó una relación másica sólido/agente deslignificante de 10/90. Estas condiciones óptimas del proceso de deslignificación fueron replicadas de un trabajo anterior [7].

El Aserrín de Eucalipto Deslignificado (AED) fue sometido a un tratamiento ácido para separar la celulosa de la hemicelulosa, usando una solución de H_2SO_4 1% v/v a 150 °C durante 10 min. La reacción se llevó a cabo en el mismo reactor, y fue detenida por enfriamiento, colocando el reactor en un baño a 20 °C. Las fracciones sólida (rica en celulosa, denominada Celulosa de Aserrín de Eucalipto, CAE) y líquida (rica en monómeros de hemicelulosa) se separaron por filtración con malla 150 mesh. El sólido fue lavado repetidas veces con agua desionizada para eliminar la solución remanente.

El licor rico en lignina, proveniente del tratamiento de deslignificación, se diluyó con agua en una proporción volumétrica 1:1. La mezcla se calentó hasta 50°C y se agregó H_2SO_4 5% v/v hasta alcanzar pH 3, agitando de manera constante a 10 rpm. La lignina precipitada se filtró al vacío en un embudo Büchner y se lavó con agua desionizada. Finalmente, se secó a temperatura ambiente en desecador durante 24 hs.

Producción de ácido levulínico

La fracción CAE fue utilizada para producir ácido levulínico (AL). La reacción se llevó a cabo en un reactor batch marca PARR de 300 mL de capacidad, calefaccionado por horno a resistencia eléctrica. Se utilizó H_2SO_4 0,1M como catalizador, y la reacción se condujo a

diferentes temperaturas y tiempos de reacción, para maximizar el rendimiento a AL. Dicho valor, se calculó como se muestra en la Ecuación 1:

$$R_{AL} = \frac{m_{AL}}{0{,}716\, m_{CAE}\, X_{Cel}} \qquad \text{(Ecuación 1)}$$

donde**,** R_{AL} es el rendimiento a AL; m_{AL} es la masa de AL obtenida de la reacción; 0,716 es el factor estequiométrico másico Celulosa:AL; m_{CAE} es la masa de CAE utilizada en la reacción; X_{Cel} es la fracción másica de celulosa presente en la CAE. En la Figura 2 se muestra un esquema representativo de la obtención de AL a partir de celulosa.

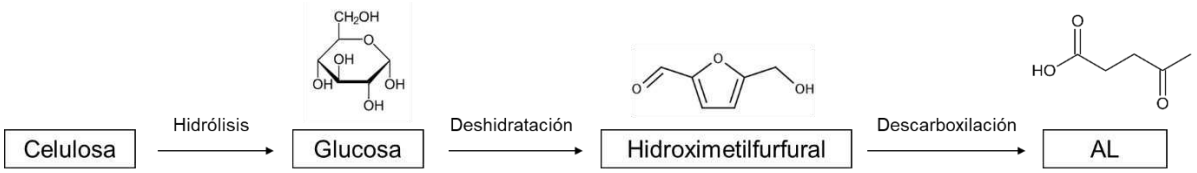


Figura 2. Producción de ácido leuvlínico a partir de celulosa.

Determinación de ácido levulínico de la muestra

El AL fue extraído de la fase acuosa utilizando metilisobutilcetona. La concentración de AL en la fase orgánica fue determinada por cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo Agilent 6890-N, con columna HP-5 (polaridad baja) y detector de ionización de llama (FID). Luego se determinó la concentración de AL en la fase acuosa a partir del coeficiente de reparto obtenido experimentalmente, que arrojó un valor de 3,09 ($[AL_{aq}]/[AL_{org}]$).

Resultados y discusión

Composición del Aserrín de eucalipto

En la Tabla 1 se presenta la composición del aserrín de eucalipto, donde se observa que su componente principal es la celulosa, y que también posee alto contenido de lignina y hemicelulosa. Brito et al. [8] determinaron 23,6 %p de lignina, 13,1 %p de xilosa (principal componente de la hemicelulosa) y 4,8 %p extraíbles, para aserrín del mismo árbol. Por su parte, Alves et al. [9], informaron 46,5 %p de glucanos (polisacáridos formados por glucosa que forman parte de la celulosa y de la hemicelulosa), 13,2 %p xilanos (polisacáridos formados por xilosa que forman parte de la hemicelulosa) y 29,2 %p de lignina. Estas diferencias indican que la composición de la biomasa depende de muchos factores, entre los que se encuentran la especie del árbol, su edad y la zona de donde se ha cortado la madera, entre otros.

Tabla 1. Composición de aserrín de eucalipto (AE) y de la celulosa obtenida a partir de él (CAE)

Componente (%p base seca)	**AE**	**CAE**
Carbohidratos estructurales totales	**71,47**	**84,85**
Glucanos (celulosa)	57,57	72,44
Xilanos (hemicelulosa)	13,90	12,41
Lignina total	**23,50**	**14,50**
Lignina insoluble en ácido	23,00	14,50
Lignina soluble en ácido	0,50	-
Materia orgánica soluble	**4,95**	**-**
Extractivos solubles en agua	2,70	-
Extractivos solubles en etanol	2,25	-
Materia inorgánica	**0,01**	**-**
Otros (no identificados)	**0,07**	**0,65**

Proceso de biorrefinería

En un trabajo anterior se ha encontrado que la biomasa estudiada presenta resistencia a la deslignificación vía tratamientos ácidos [10], por lo que, en este estudio, se plantea una deslignificación en dos etapas: la primera que remueve la lignina, y la segunda, orientada a remover la hemicelulosa y restos de lignina, para obtener así un sólido apto para el proceso de producción de AL.

Como se observa en la Tabla 1, el contenido de celulosa del AE logró aumentarse notablemente tras los tratamientos consecutivos aplicados, al tiempo que se eliminó una gran cantidad de lignina (77,42%p), con lo cual se obtuvo un material sólido (CAE) mucho más apto para la producción de ácido levulínico que el material de partida. También se eliminó el 67,32% %p de hemicelulosa y 53,95 %p de celulosa. Aún, considerando la pérdida de celulosa, con lo que el rendimiento global a ácido levulínico se ve mermado, el proceso global todavía resulta interesante. Esto se debe a que la biomasa de partida es de bajo costo, y producir AL a partir de un sólido con bajo contenido de lignina, facilita su posterior separación y purificación, con lo que se consigue un producto de mucha mayor pureza. Por otro lado, las corrientes líquidas que contienen glucosa y otros derivados de la celulosa podrían recuperarse y tratarse para producir AL y/u otros compuestos valiosos, y la recuperación de lignina como subproducto aumenta la eficiencia global del proceso.

Al respecto, tras eliminar la lignina contenida en el AE y quedando la misma solubilizada en la solución deslignificante, se realizó la precipitación de la misma, recuperando el 59,9 %p de la presente originalmente en el AE. El sólido así obtenido está compuesto en su mayor parte por lignina, pero puede contener también azúcares y compuestos inorgánicos, por lo que debe ser caracterizado en profundidad para determinar su calidad y definir posibles usos.

Producción de ácido levulínico

El proceso de obtención de AL a partir de biomasa deslignificada puede dividirse en 2 etapas: hidrólisis de la celulosa y conversión de sus monómeros a AL. La primera, consiste en partir las cadenas de celulosa en monómeros de glucosa, solubles en agua. La segunda, en convertir la glucosa en AL por isomerización a fructosa y etapas sucesivas de hidratación-deshidratación. Estas dos etapas se llevan a cabo en un mismo reactor, en el que las altas temperaturas aceleran la hidrólisis de la celulosa (etapa que controla la velocidad global de reacción), pero en contrapartida favorecen la formación de compuestos indeseables [10].

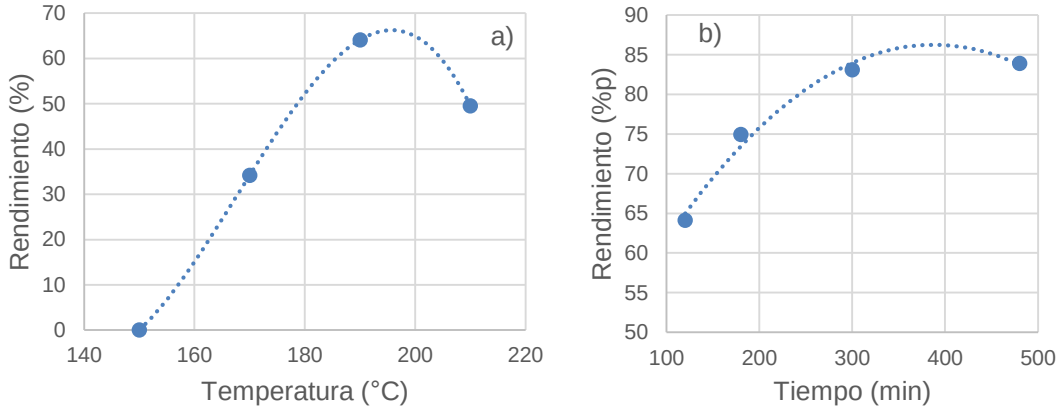


Figura 3. Rendimiento de AL. a) en función de la temperatura de reacción; b) en función del tiempo de reacción.

El sólido denominado CAE fue utilizado para producir AL; los rendimientos obtenidos en función de la temperatura (t = 120 min) se muestran en la Figura 3a, donde se observa que a 150°C no hay producción de AL. Esto puede atribuirse a que, a esa temperatura, no se logra hidrolizar la celulosa, por lo que no se disuelven los monosacáridos que luego se transforman a AL. Se encontró una temperatura para la cual, en las condiciones estudiadas, la producción

es máxima (por intrapolación, 195°C). La disminución en la producción a partir de este punto puede explicarse por la formación de huminas, compuestos que se producen principalmente por la condensación de fenoles (derivados de la lignina) con otros productos intermedios, y que se favorece a altas temperaturas [11].

Para evaluar el efecto del tiempo de reacción sobre el rendimiento de AL, se realizaron experimentos a 190 °C. Como se observa en la Figura 3b, aumentando el tiempo de reacción, el rendimiento de AL se incrementa, pero el crecimiento se estanca para tiempos mayores a 300 minutos. El máximo rendimiento hallado fue de 83,9 %, trabajando a 190°C y durante 480 minutos, valor muy cercano al obtenido con 300 minutos de reacción (83,1 %).

Conclusiones

El procesamiento de Aserrín de Eucalipto mediante procesos de biorefinería permitió separar los biopolímeros constitutivos de la biomasa, logrando obtenerse por un lado lignina precipitada (recuperándose un 59,9%p), por otro lado los monómeros constitutivos de la hemicelulosa (xilosa) disueltos en el licor de la etapa de tratamiento ácido y finalmente un sólido rico en celulosa, idóneo para la producción de ácido levulínico.

La producción de ácido levulínico a partir del sólido obtenido arrojó un rendimiento máximo (83,9%p) cuando se trabajó a 190°C y durante 480 min. Sin embargo, se obtuvieron valores muy similares (83,1%p) trabajando con tiempos considerablemente más bajos (300 min).

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET (PIP 2021-3146), Agencia I+D+i (PICT 2020-2074 y PICT 2019-3391), ASaCTeI (PEICID 2023-185) y UNL (CAID 2024-154).

Referencias

[1] Moens, L. Sugar Processing Research Conference, (New Orleans, USA), 26-41.
[2] Plaza, G.A., Wandzich, W., 2016. Biorefineries-new green strategyfor development of smart and innovative industry. Manage.Syst. Prod. Eng. (2002). 3, 150–155.
[3] Werpy, T., Petersen, G. (Eds) Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. PNNL and NREL (USA) (2014).
[4] Naseem, A., Tabasum, S., Zia, K.M., Zuber, M., Ali, M., Noreen, A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: a review. Int. J. Biol. Macromol (2016).93, 296–313.
[5] Barana, D., Salanti, A., Orlandi, M., Ali, D.S., Zoia, L. Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and Arundo donax. Ind. Crops Prod. (2016). 86, 31–39.
[6] Menon, V., Rao, M. Trends in bioconversion of lignocelluloseBiofuels, platform chemicals & biorefinery concept. Prog.Energy Combust. Sci. (2012). 38, 522–550, Review article.
[7] Dagnino, E. P., Chiappero, L. R., Nicolau, V. V., Chamorro, E. R. Separation process optimisation and characterization of lignin from black carob tree sawdust into a biorefinery. Chemical Engineering Research and Design (2020). 155, 66-79. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.12.027.
[8] Brito, J.O., Silva, F.G., Leão, M.M., Almeida, G. Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. Bioresource Technology, (2008). 99, 8545-8548. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.069.
[9] Ericka F. Alves, Samar K. Bose, Raymond C. Francis, Jorge L. Colodette, Mikhail Iakovlev, Adriaan Van Heiningen. Carbohydrate composition of eucalyptus, bagasse and bamboo by a combination of methods. Carbohydrate Polymers (2010). 82, 1097-1101. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.038.
[10] Dagnino, E.P., Felissia, F.E., Chamorro, E., Area, M.C. Optimization of the soda-ethanol delignification stage for a rice husk biorefinery. Ind. Crop. Prod. (2017). 97, 156–165, http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.016.
[11] Girisuta, B., Jan Heeres, H. In “Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources, Biofuels and Biorefineries 7”, Fang, Z. et al. (Eds.), Springer Nature (Singapure, Japón) (2017) 143-169.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estudio de la C-O hidrogenólisis de Eritritol empleando un reactor trifásico continuo y catalizadores bimetálicos soportados

Emanuel M. Virgilio*, Cristina L. Padró, María E. Sad

GICIC / CCT Santa Fe / INCAPE, UNL, FIQ, RN168 km 0, Paraje "El Pozo" (3000), Santa Fe, Argentina.

evirgilio@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: Biomasa, Reactor continuo, Hidrogenólisis, Polioles, Catalizadores bimetálicos.

Resumen

La valorización de eritritol (ERY), C4-poliol derivado de la biomasa, mediante hidrogenólisis constituye una ruta prometedora para obtener compuestos de alto valor en la industria química, como los butanodioles. Se estudió la transformación de un proceso discontinuo hacia un sistema continuo de reacción trifásico (Gas-Líquido-Sólido), empleando catalizadores bimetálicos IrRe soportados en TiO_2 (IrRe/T) y Al_2O_3 (IrRe/A). Ambos sólidos fueron preparados mediante impregnación a humedad incipiente y se determinaron sus propiedades fisicoquímicas más relevantes mediante ICP, DRX, XPS, TPR, TEM, quimisorción de CO y TPD-NH_3. IrRe/T presentó partículas <2 nm con Ir^0 superficial fácilmente accesible en contacto con ReO_2, que favorecen la ruptura de enlaces C-O en ambos sistemas (continuo y discontinuo). Por otro lado, sobre IrRe/A se observó una mayor formación de productos de deshidratación debido a su mayor acidez. El sistema de reacción continuo empleando IrRe/T permitió obtener una conversión de ERY estable de 75%, elevada selectividad hacia productos de C–O hidrogenólisis y una productividad de 130 $mmol_{CO}/(g_{Ir}\cdot min)$ a 160°C y 15 bar de mejorando el desempeño catalítico del sistema de reacción discontinuo. Esto demuestra la viabilidad de operar en continuo con mayor productividad y estabilidad, constituyendo un avance significativo hacia un eventual escalado industrial.

Abstract

Erythritol (ERY) is a polyol derived from biomass and valorization by hydrogenolysis route is a promising route for obtaining high-value compounds such as butanediols (BDO). The aim of this work is the transition from a batch process to a continuous gas-liquid-solid reaction system using bimetallic IrRe catalysts supported on TiO_2 (IrRe/T) and Al_2O_3 (IrRe/A). Both solids were prepared by incipient wetness impregnation, and their physicochemical properties were determined by ICP, XRD, XPS, TPR, TEM, CO chemisorption, and NH_3-TPD. IrRe/T exhibited <2 nm particles with surface-accessible Ir^0 in contact with ReO_2, which favored C–O bond cleavage in both systems (batch and continuous). On the other hand, IrRe/A showed a higher formation of dehydration products due to its higher acidity. The continuous reaction system using IrRe/T achieved a stable ERY conversion of 75%, high selectivity towards C–O hydrogenolysis products and a productivity of 130 $mmol_{CO}/(g_{Ir}\cdot min)$ at 160°C and 15 bar, improving the catalytic performance compared to the batch system. This demonstrates the feasibility of continuous operation with greater productivity and stability, representing a significant step toward eventual industrial scale-up.

Introducción

La obtención de intermediarios químicos y combustibles, tradicionalmente provenientes de fuentes no renovables de origen fósil, está siendo sustituida por nuevas rutas de síntesis que parten de biomasa. El eritritol (ERY, ($C_4H_{10}O_4$)) es una materia prima muy versátil que puede ser producido a partir de la fermentación de glucosa y xilosa, derivados de la biomasa, y es susceptible de ser transformado en valiosos intermediarios como los butanodioles (BDO) mediante reacciones de C-O hidrogenólisis. Estos butanodioles son ampliamente empleados en la industria del caucho sintético y polímeros.

Aunque la hidrogenólisis de otros polioles más comunes como glicerol fue bastante estudiada, el eritritol permanece como una materia prima mucho menos explorada. En la Figura 1 se muestran las principales rutas de transformación de ERY en presencia de H_2 y los posibles productos obtenidos. Se observa que la reacción deseada (C-O hidrogenólisis) compite con otras rutas tales como la deshidratación, C-C hidrogenólisis e isomerización.

Los primeros estudios de hidrogenólisis de ERY datan de la década pasada [1] y se llevaron a cabo en reactores slurry con catalizadores bimetálicos de Ir(4% P/P) y diferentes promotores (Re, W o Mo (4% P/P)) soportados sobre SiO_2 con rendimientos del 35% a BDO (80 bar y 100°C a 24 h). Posteriormente, han sido estudiados otros catalizadores bimetálicos basados en Re empleando Ir, Rh, Pt y Ru y soportes hidrotérmicamente más estables (TiO_2 o ZrO_2) obteniéndose rendimientos superiores (≈55% hacia BDO con Ir(2%)Re(2%) y Ru(2%)Re(2%) sobre TiO_2 a 25 bar y 200°C) [2,3,4].

En este trabajo se estudia la transformación del proceso discontinuo en un proceso continuo empleando un reactor trifásico (Gas-Líquido-Sólido), con el objetivo de obtener mayores productividades que puedan permitir un futuro escalado industrial. Existen pocos estudios de procesos continuos para reacciones de hidrogenólisis de polioles [5,6]. Se emplearán catalizadores bimetálicos de Ir y Re soportados sobre TiO_2 y Al_2O_3 seleccionando las condiciones operativas más favorables para la obtención selectiva de BDO y se compararán los resultados obtenidos con ambos procesos (continuo y discontinuo).

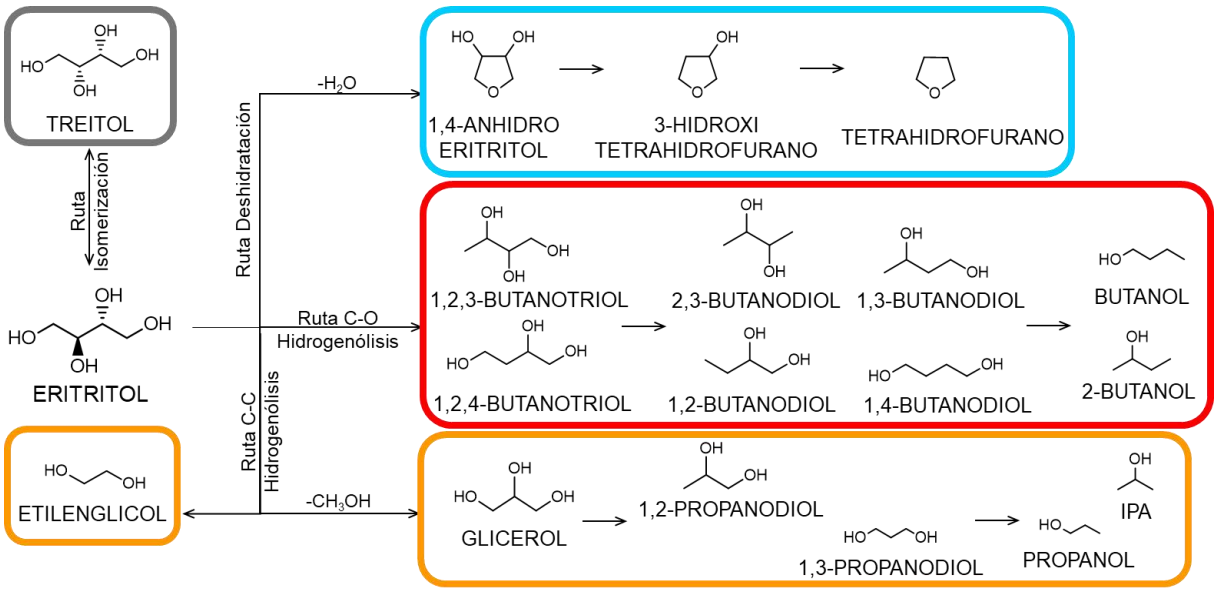


Figura 1. Esquema de reacción de la hidrogenólisis de eritritol.

Experimental

Preparación y Caracterización de Catalizadores

Los catalizadores IrRe/T e IrRe/A se prepararon mediante impregnaciones a humedad incipiente sucesivas de los respectivos soportes TiO_2 (T; Degussa P-25) y Al_2O_3 (A; CK-300), tratados térmicamente hasta 450°C en aire durante 4 h. Se emplearon soluciones acuosas de H_2IrCl_6 (Sigma-Aldrich, 99,9%) y $HReO_4$ (Sigma Aldrich, 99%), adicionando primero el Ir y

luego de un secado intermedio se añadió el Re. Posteriormente, ambos sólidos se trataron en aire (450°C por 4 h). La carga nominal de Ir fue del 2 %P/P y relación molar Re/Ir de 1. El contenido de metales se determinó mediante ICP-AES (Perkin Elmer, Optima 2100 DV). Las propiedades texturales fueron medidas mediante fisisorción de N_2 a -196°C (Sortómetro Micromeritics Model ASAP 2020). La estructura de los soportes y los catalizadores se corroboraron mediante DRX en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1 empleando radiación monocromática de Cu Kα filtrada con Ni. La fase metálica fue caracterizada mediante reduccióna a temperatura progarmada (TPR) y la densidad de sitios ácidos por TPD de NH_3 (Espectrómetro de Masas Hiden Analytical QGA), TEM (JEOL 2100 plus), quimisorción de CO y XPS (Specs Multitechnical con fuente dual Al/Mg).

Evaluación de la Actividad Catalítica

Los catalizadores sólidos preparados se ensayaron en dos sistemas trifásicos de diferente modo de operación: reactor continuo y reactor discontinuo. El sistema continuo se constituye de un reactor de lecho fijo alimentado con dos corrientes simultaneas: gas y líquido. En cada experiencia el reactor se cargó con 100 mg de catalizador (35-80 mesh). El reactor se alimentó con una corriente de H_2 (30 mL/min) a temperatura ambiente y después de alcanzar la presión de trabajo (15 bar), se comenzó a alimentar una solución acuosa del reactivo eritritol de concentración 1 %P/P con una bomba de HPLC (se consideró el tiempo inicial de reacción t_0 al momento en que se comenzó a alimentar H_2 y ERY). Después del tiempo de llenado del sistema (aprox. 60 min), se calentó el reactor hasta 160°C a una velocidad de 2,5°C/min. La salida del reactor se conectó a un sistema de enfriamiento (serpentín en agua fría a 5°C) y un separador Gas-Líquido. La salida superior del separador (fase gas) se conectó a un back-pressure para mantener la presión del sistema y la salida inferior del separador se muestreó periódicamente para ser analizada. El sistema discontinuo empleado fue un reactor Parr 4565, alimentado con 40 mL de solución acuosa de ERY (0,4 M), 500 mg de catalizador, agitación de 660 rpm, a 200°C y 25 bar de H_2. Se tomaron muestras de fase líquida a distintos tiempos. Todas las muestras líquidas se analizaron mediante HPLC (Shimadzu 20A) con DIR y columna Aminex HPX-87H para seguir la evolución temporal de reactivo y productos. La fase gas se analizó por cromatografía gaseosa (GC Agilent 6850).

Resultados y discusión

Caracterización del catalizador

Los principales resultados de caracterización se muestran en la Tabla 1. El contenido de Ir y Re en ambos catalizadores fue cercano al valor deseado, con una relación "bulk" $Re/Ir|_B \approx 1$. El área superficial BET de IrRe/A (219 m^2g^{-1}) fue mayor que la de IrRe/T (44 m^2g^{-1}).

Los perfiles de TPR constan de dos picos (Figura 2), el primero corresponde a la reducción de la mayor fracción de especies de Ir a Ir metálico y el segundo corresponde a la reducción de las especies de Re y el Ir restante. La temperatura de primer pico (210°C para IrRe/A y 145°C para IrRe/T) se seleccionaron para reducir los catalizadores de manera de asegurar que la mayor parte del Ir se encuentre en forma metálica mientras que el Re esté sólo parcialmente reducido [3]. Mediante deconvolución e integración de los perfiles se estimó el consumo de H_2 experimental ($H_2|_{Exp}$) y se comparó con el consumo teórico de H_2 ($H_2|_{Teor}$ - Tabla 1) concluyéndose que las especies oxidadas de Re no se reducen completamente, lo cual fue corroborado posteriormente mediante análisis de XPS.

En la Figura 3 y Tabla 1 se presentan algunos resultados del procesamiento del análisis mediante XPS de las muestras reducidas en flujo de H_2 a 145°C y 210°C para IrRe/T e IrRe/A respectivamente. Se observaron señales correspondientes a: Ir^{+IV}, Ir^{+III} e Ir^0 para Ir, y Re^{+VII},

Tabla 1. Resultados de caracterización.

Catalizador	$Re/Ir\|_B$	D_{Ir} (%)	d_{CO}/d_{TEM} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	n_A (μmol/g)	Ir $_{XPS}$	Re $_{XPS}$	$Re/Ir\|_S$	$H_2\|_{Teor}$ / $H_2\|_{Exp}$ (μmol/g)
IrRe/T	1,0	56	1,9 / 1,6	44	79	60% Ir^0	79% Re^{+IV}	1,2	557 / 431
IrRe/A	1,0	40	2,7 / 3,2	219	351	63% Ir^0	76% Re^{+VI}	1,6	551 / 537

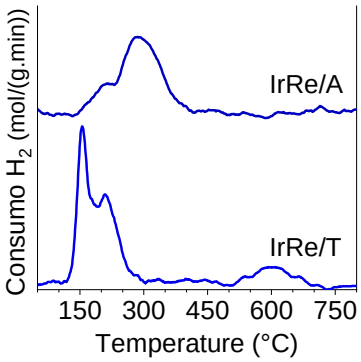


Figura 2. Perfiles TPR de catalizadores IrRe/T e IrRe/A.

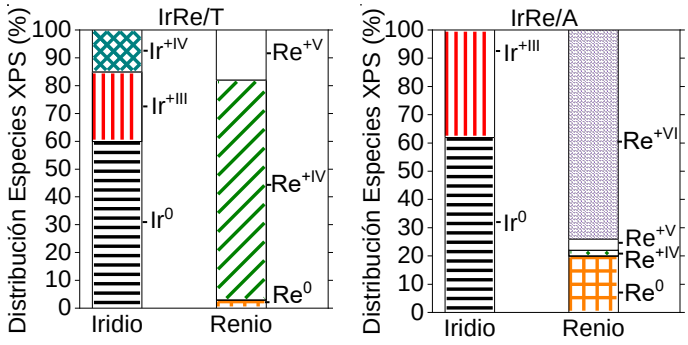


Figura 3. Distribución de especies Ir y Re superficiales mediante XPS de IrRe/T e IrRe/A reducidos.

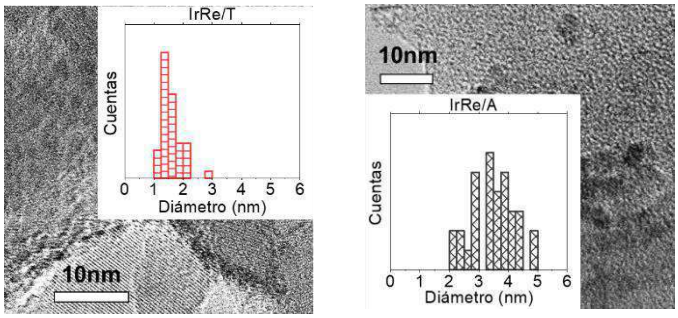


Figura 4. Histograma partículas a partir de imágenes TEM.

Re^{+VI}, Re^{+V}, Re^{+IV} y Re^0 para Re. En ambos casos, el Ir superficial se encontró mayormente como Ir^0 (≈60%) y el Re superficial como Re^{+IV} (79%) en IrRe/T y Re^{+VI} (76%) para IrRe/A. La relación atómica Re/Ir superficial ($Re/Ir|_S$ determinada por XPS) en ambos casos es ligeramente superior a la "bulk" ($Re/Ir|_B$ por ICP), y este enriquecimiento superficial con Re es mayor sobre alúmina (Tabla 1).

La dispersión de Ir determinada por quimisorción de CO (D_{Ir}), fue de 56% con un tamaño de partícula inferior a d_{CO}<2 nm para IrRe/T, mientras que fue 40% y d_{CO}≈3 nm para IrRe/A. Estos resultados muestran una mayor accesibilidad al Ir superficial en el catalizador de TiO_2 con partículas más pequeñas que en el caso de Al_2O_3 donde los átomos de Ir estarían menos expuestos. Al medir el tamaño medio de partícula por TEM se obtuvieron resultados similares siendo d_{TEM}=1,6 nm y 3,2 nm para IrRe/T e IrRe/A respectivamente (Figura 4). Para IrRe/T se observaron especies superficiales Ir^0 más expuestas junto a especies Re^{+IV} formando partículas más pequeñas mientras que Ir^0 se observó ligeramente menos accesible en contacto con Re^{+VI} en forma de partículas más grandes en el caso de IrRe/A.

La acidez (n_A – Tabla 1) fue analizada mediante TPD de NH_3 encontrándose que el catalizador IrRe/A presenta 4,4 veces más sitios ácidos que IrRe/T debido no sólo a la acidez generada por las especies de Re sino también a los sitios ácidos presentes en la alúmina.

Actividad catalítica empleando un Sistema Continuo

En la Figura 5 se muestran los resultados de conversión de ERY y concentración de productos agrupados por ruta: C-O y C-C hidrogenólisis (CO y CC), deshidratación (DH) e isomerización (ISO), en función del tiempo de reacción para ambos catalizadores empleando un reactor continuo trifásico. La conversión y la concentración de productos alcanzaron el estado estacionario luego de 200 min. Se obtuvo conversión completa de ERY (>99%) sobre IrRe/T y del 95% con IrRe/A, siendo los productos mayoritarios aquellos provenientes de las rupturas C-O (CO). Las rutas DH y CC fueron menos favorecidas y la ISO fue muy baja. Dentro de los productos de la C-O hidrogenólisis se encuentran principalmente butanotrioles, BDO y butanoles. La concentración de estos productos fue mayor con IrRe/T (≈ 40mM) que con IrRe/A (≈ 25mM) mientras que se observó la tendencia opuesta con los productos de DH y CC. La actividad catalítica de ambos catalizadores permaneció aproximadamente constante

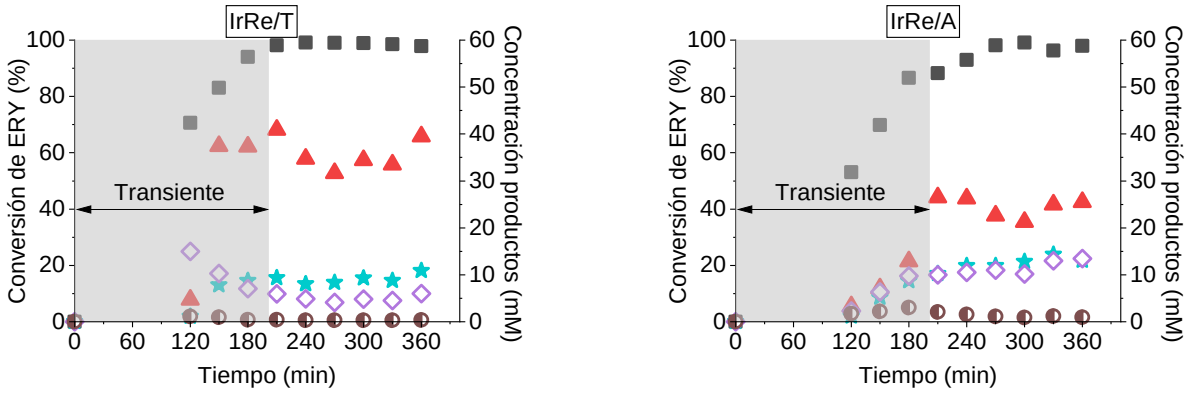


Figura 5. Hidrogenólisis de ERY en reactor continuo con IrRe/T (izq.) e IrRe/A (der.) [160°C, 0,1 mL/min de 1%P/P ERY, LHSV=60 h^{-1}, 100mg catal., 15 bar_{H2}] ■ ERY, ▲ CO, ◇ CC, ★ DH e ◐ ISO.

hasta finalizar la reacción. La mayor acidez de IrRe/A favoreció las rutas DH y CC, como puede verse en la concentración de productos al comparar ambos catalizadores.

Efecto del caudal de alimentación en Sistema Continuo

Se realizaron ensayos adicionales a diferentes valores de LHSV empleando IrRe/T. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos con IrRe/T, variando el caudal de alimentación líquida y manteniendo la masa constante (variación de LHSV). Como es de esperar la conversión de ERY disminuyó al aumentar la velocidad espacial. Al aumentar el caudal de alimentación, la conversión de ERY (X_{ERY}) fue de 75% y 46% para LHSV de 120 y 240 h^{-1} respectivamente, menor al 100% obtenida a 60 h^{-1}. La conversión a productos líquidos ($X_{ERY}|_L$) se mantuvo constante para los menores valores de LHSV (≈60%) y disminuyó a 38% al trabajar al valor de LHSV más alto. Se observa que al disminuir el valor de LHSV, la proporción de productos provenientes de la ruta C-C hidrogenólisis disminuyó, pero la formación de productos en fase gaseosa aumenta, sugiriendo que en esas condiciones se favorecen las reacciones consecutivas de rupturas de enlaces C-C y la formación de compuestos livianos. El mayor rendimiento a productos de la C-O hidrogenólisis se obtuvo al emplear un valor de LHSV de 60 h^{-1}.

Finalmente, en la Tabla 2 también se informan las productividades obtenidas hacia la ruta CO demostrando que el máximo valor alcanzado fue de ≈130 mmol/(g_{Ir}.h).

Comparación entre Sistema Continuo y Discontinuo

Los sólidos también fueron evaluados en un reactor discontinuo a 200°C durante 8 h y 25 bar_{H2}, siendo éstas las mejores condiciones seleccionadas previamente para obtener el mejor rendimiento a BDO [3,4]. El catalizador IrRe/T mostró ser más activo (X_{ERY}=71%) que el de

Tabla 2. Efecto del caudal de líquido en reactor continuo para el catalizador IrRe/T.

Caudal	LHSV	Conversión de ERY (%)			Rendimiento (η) a cada ruta (%)				P_{CO}
(mL/min)	(h^{-1})	$X_{ERY}\|_T$	$X_{ERY}\|_L$	$X_{ERY}\|_G$	CO	CC	DH	ISO	(mmol/(g_{Ir}.min))
0,1	60	100	60	40	45	6	9	0	110
0,2	120	75	63	12	32	30	5	7	130
0,4	240	46	38	8	26	28	6	7	130

Tabla 3. Rendimiento y CO Productividad, Distribución por ruta (D_i) en batch y continuo.

Catal.	Sistema	$X_{ERY}\|_T$	η_{CO} (t=8h)	P_{CO} (mmol/(g_{Ir}.min))	D_{CO}	D_{CC}	D_{DH}	D_{ISO}
IrRe/T	Batch	71%	38%	100 (2h)	66%	4%	11%	18%
	Continuo [a]	100%	45%	110	72%	10%	18%	0%
	Continuo [b]	75%	32%	130	43%	41%	7%	9%
IrRe/A	Batch	56%	13%	24 (5h)	35%	6%	46%	13%
	Continuo [a]	95%	24%	75	35%	24%	25%	1%

[a]LHSV=60h^{-1}, [b]LHSV=120h^{-1}

alúmina (56%), y los rendimientos (t = 8 h) a productos de C-O hidrogenólisis fueron de 38% y 13% respectivamente (Tabla 3). A pesar de que ambos sistemas fueron operados en condiciones diferentes, en los dos sistemas, el catalizador IrRe/A produce una menor cantidad de los compuestos deseados, pero con mayor cantidad de productos DH. Las otras dos rutas (CC e ISO) mostraron rendimientos <5%.

Al comparar ambos sistemas (Tabla 3) se encuentra que el sistema continuo permite obtener una mayor conversión de reactivos y un mayor rendimiento a productos de C-O hidrogenólisis (η_{CO} - Tabla 3), a pesar de una menor temperatura de operación y menor masa de catalizador utilizada que en el sistema discontinuo. Otro aspecto de interés desde el punto de vista industrial es la productividad (P_{CO} - Tabla 3) obtenida hacia los productos de interés ($mmol_{CO}/(g_{Ir}.min)$. Se concluye que el sistema de reacción continuo permite obtener mayores productividades y constante sin desactivación que el sistema de reacción discontinuo (aún calculadas sin considerar los tiempos muertos) al emplear IrRe/T, siendo además más conveniente para una futura propuesta de escalado.

Conclusiones

Se evaluaron dos catalizadores bimetálicos (IrRe) soportados en TiO_2 (T) y Al_2O_3 (A) para la hidrogenólisis de ERY en dos sistemas de reacción diferentes. Ambos resultaron activos a la transformación de ERY a compuestos de mayor valor agregado tanto al emplear un reactor continuo como discontinuo. Las principales diferencias en la actividad catalítica se deben al tamaño de partícula, el estado de oxidación del promotor, la accesibilidad a los sitios Ir^0 y la densidad de sitios ácidos. El catalizador IrRe/T presentó partículas pequeñas (<2 nm) bien dispersas en el soporte y especies Ir^0 en contacto íntimo con sitios ReO_2 que favorecen las rupturas C-O. El catalizador IrRe/A mostró especies Re_2O_3 junto a Ir^0 formando partículas >3nm, que junto con su mayor acidez, promovieron la ruta de deshidratación.

La actividad catalítica durante la reacción de ERY e H_2 se vio influenciada por el modo de operación, cambiando en algunos casos, las selectividades entre rutas y los niveles de productividad a la ruta deseada. El proceso diseñado operando de forma continua fue eficiente en la transformación del reactivo hacia los productos deseados lográndose una productividad máxima hacia los productos de C-O hidrogenólisis de 130 $mmol_{CO}/(g_{Ir}.min)$. Sin embargo, el empleo de caudales bajos de alimentación de reactivo (elevados valores de LHSV) favoreció la sobre-hidrogenólisis hacia productos gaseosos. Se concluye que el proceso continuo permite emplear condiciones menos drásticas de temperatura y presión de H_2 permitiendo además obtener una mayor productividad obtenida hacia los productos de la C-O hidrogenólisis.

Agradecimientos

Los autores agradecen a ANPCyT, CONICET y UNL por el apoyo económico este trabajo. Se agradece a la ANPCyT por la compra del instrumento de análisis multitécnica SPECS (PME8-2003) y a la Lic. M. F. Mori por la medición de los espectros de XPS.

Referencias

[1] Y.Amada, H.Watanabe, Y.Hirai, Y.Kajikawa, Y.Nakagawa, K.Tomishige, *ChemSusChem* (2012), 5, 1991–1999.
[2] A.Said, D.Da Silva Perez, N.Perret, C.Pinel, M.Besson, *ChemCatChem* (2017), 9, 2768–2783.
[3] E.M.Virgilio, C.L.Padró, M.E.Sad, *ChemCatChem* (2021), 13, 3889–3906.
[4] E.M.Virgilio, C.L.Padró, M.E.Sad, *ChemCatCHem* (2023), doi: 10.1002/cctc.202201618.
[5] F. Auneau, M. Berchu, G. Aubert, C. Pinel, M. Besson, D. Todaro, M. Bernardi, T. Ponsetti, R. Di Felice, *Catal. Today* (2014) 234, 100-106.
[6] J. He, S.P. Burt, M.R. Ball, I. Hermans, J.A. Dumesic, G.W. Huber, *Appl. Catal. B-Environ.* (2019) 258, 117945-117954.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Obtención de acetil-ZSM-5 a partir de reacciones de transferencia de grupos acetilos por métodos computacionales

Rodolfo A. Medina Alarcón[1], y Pablo F. Corregidor[2*]

[1] Laboratorio de Estudios Computacionales (LabECom), Facultad de Cs. Exactas, Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Consejo de Investigaciones de la UNSa (CIUNSa), Universidad Nacional de Salta (UNSa), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Bolivia 5150, 4400 Salta, Argentina

*[2] Laboratorio de Estudios Computacionales (LabECom), Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Consejo de Investigaciones de la UNSa (CIUNSa), Universidad Nacional de Salta (UNSa), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Bolivia 5150, 4400 Salta, Argentina. *pablocorregidor@ing.unsa.edu.ar*

Palabras Claves: acetilación, H-ZSM-5, DFT, IRC

Resumen

Se llevaron a cabo estudios teóricos sobre la primera etapa de una reacción de transferencia de grupos acetilos, obteniéndose como producto una zeolita acetilada. Para ello se construyeron, mediante métodos computacionales, tres sistemas conformados por un clúster 72T de zeolita H-ZSM-5 y distintos agentes acetilantes: ácido acético, cloruro de acetilo y anhídrido acético. A continuación, se propuso una geometría del estado de transición para cada reacción, los cuales fueron sometidos a cálculos de optimización y frecuencia empleando métodos DFT ab initio utilizando el funcional híbrido y conjunto de bases ωB97XD/6-31G(d,p):AM1. A partir de esta geometría se efectuaron cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC), obteniéndose las geometrías de los reactivos y productos, los cuales fueron optimizados por la misma metodología de cálculo. Por último, se determinaron los parámetros cinéticos y propiedades termodinámicas para los tres casos, dando como resultado el siguiente orden de reactividad: cloruro de acetilo> anhídrido acético> ácido acético. Dicho resultado justifica la preferencia por el cloruro de acetilo como agente acetilante por parte del sector industrial.

Abstract

Theoretical studies were carried out on the first step of an acetyl group transfer reaction, yielding an acetylated zeolite as a product. To this end, three systems consisting of a 72T cluster of H-ZSM-5 zeolite and different acetylating agents: acetic acid, acetyl chloride, and acetic anhydride were constructed using computational methods. Next, a transition state geometry was proposed for each reaction, which were subjected to optimization and frequency calculations using ab initio DFT methods using the hybrid functional and basis set ωB97XD/6-31G(d,p):AM1. From this geometry, Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) calculations were performed, obtaining the geometries of the reactants and products, which were optimized by the same calculation methodology. Finally, the kinetic parameters and thermodynamic properties were determined for the three cases, resulting in the following order of reactivity: acetyl chloride > acetic anhydride > acetic acid. This result justifies the preference for acetyl chloride as an acetylating agent in the industrial sector.

Introducción

Las reacciones de acilación, es decir aquellas que implican la transferencia de grupos acilos, son consideradas una importante herramienta de síntesis ya que permiten obtener una gran variedad de productos químicos con gran interés a nivel industrial, como ser los compuestos fenólicos y furánicos [1,2]. Entre los agentes acilantes más comunes se encuentran ácidos carboxílicos, anhídridos y cloruros de acilo. Por otro lado, las zeolitas han demostrado tener una activa participación como catalizadores heterogéneos en reacciones de acilación. Hoy en día, el empleo de ácido acético como agente acetilante constituye un campo de estudio prometedor, ya que a pesar que el mismo no posee la elevada reactividad de los anhídridos o los cloruros de acilo, se encuentra presente como fuente natural en varios productos derivados de la biomasa. Por tal motivo, el diseño de catalizadores capaces de intervenir eficientemente en tales procesos es altamente valorado [3].

Actualmente, no se conoce con certeza el mecanismo por el cual las zeolitas participan en las reacciones de transferencia de grupos acilos. Corma y col. [4] han propuesto la generación de un ión acilio a partir de la interacción del cloruro de acetilo con los sitios ácidos de Brønsted de una zeolita Y. Por otra parte, Bosacek y col. [5] investigaron la adsorción de cloruro de acetilo en las formas ácidas de zeolitas Y, X y ZSM-5 empleando RMN de ^{13}C, encontrando evidencias de un ión acilio quimisorbido en la superficie del catalizador. Además, Gorte y col. [6] investigaron la adsorción de ácido acético, cloruro de acetilo y anhídrido acético sobre H-ZSM-5 empleando desorción a temperatura programada (TPD), espectroscopía Infrarrojo (FTIR) y espectroscopía RMN de ^{13}C. Luego de la adsorción de los agentes acilantes, evidenciaron la formación de un intermediario tipo ión acilio que a 127°C permanece enlazado al catalizador.

El presente trabajo tiene como objetivo complementar estos reportes, estudiando la interacción entre un clúster de zeolita H-ZSM-5 formado por 72 tetraedros (72T) y tres acetilantes: ácido acético, cloruro de acetilo y anhídrido acético; empleando para ello métodos computacionales de cálculo, con la finalidad de caracterizar el intermediario zeolita acetilada que se genera sobre la superficie del catalizador en las reacciones de acetilación.

Experimental

Todos los resultados informados en este trabajo se determinaron por métodos computacionales. Para ello, la superficie del catalizador se obtuvo a partir de datos cristalográficos publicados en la base de datos de la Asociación Internacional de las Zeolitas (IZA). Con la celda unidad, se construyó un clúster formado por 72 tetraedros (72T), en donde los átomos de Oxígeno terminales fueron reemplazados por Hidrógeno, con el fin de compensar el excedente de carga negativa. Luego, se generó un sitio ácido de Brønsted en el sitio T12 sustituyendo un átomo de Silicio por Aluminio.

Tanto la estructura del catalizador como la de los reactivos (ácido acético, cloruro de acetilo y anhídrido acético) fueron construidos con el programa Gaussview.

Cálculos de primeros principios mediante DFT

A continuación, se realizaron cálculos de optimización de geometría y frecuencias vibracionales para las distintas estructuras (primero para el estado de transición, luego para los reactivos y productos) haciendo uso de métodos ab initio de cálculo basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), incluidos en el paquete computacional Gaussian 16 y disponibles en la plataforma Seagrid. Para ello, se empleó la metodología ONIOM, la cual consiste en dividir la estructura en diferentes niveles de cálculos (capas), de modo que para un mismo cálculo se apliquen simultáneamente dos metodologías distintas. Teniendo esto en cuenta, se procedió a definir dos capas: i) capa alta, formada por 22 tetraedros (22T) que incluye el sitio ácido de Brønsted (y en algunos casos la estructura del ácido acético),

estudiada a nivel de cálculo ωB97X-D/6-31G (d,p):AM1; y ii) capa baja, formada por el resto del clúster, estudiada a nivel semiempírico AM1.

Cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC)

A partir de la estructura optimizada del estado de transición (TS) se realizaron cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC), los cuales consisten en ir descendiendo desde dicha geometría hacia ambos lados de la hipersuperficie de energía potencial hasta encontrar dos mínimos, correspondientes a las geometrías de los reactivos y productos. En estos cálculos, la geometría del TS se encuentra en un punto de ensilladura de primer orden; lo cual involucra una única frecuencia imaginaria (negativa).

Cálculos de Parámetros Cinéticos y Propiedades Termodinámicas

Una vez optimizadas todas las geometrías, se determinaron los parámetros cinéticos y propiedades termodinámicas asociados al camino de reacción estudiado, además de otros datos como por ejemplo la constante de equilibrio.

Resultados y discusión

En primer lugar, se propuso manualmente una geometría para el TS para cada reacción. Luego, se optimizó la misma mediante DFT, seguido por cálculos IRC. En la Figura 1a se muestran los resultados obtenidos para los cálculos IRC para la reacción con ácido acético, mientras que en la Figura 1b se ilustra la geometría encontrada para el TS en cuestión. En dichas imágenes, las esferas grises, rojas, blancas y rosadas representan los átomos de Silicio, Oxígeno, Hidrógeno y Aluminio, respectivamente. De manera similar se observan en las Figuras 2 y 3 los cálculos IRC y las geometrías de los TS para las respectivas reacciones con cloruro de acetilo y anhídrido acético.

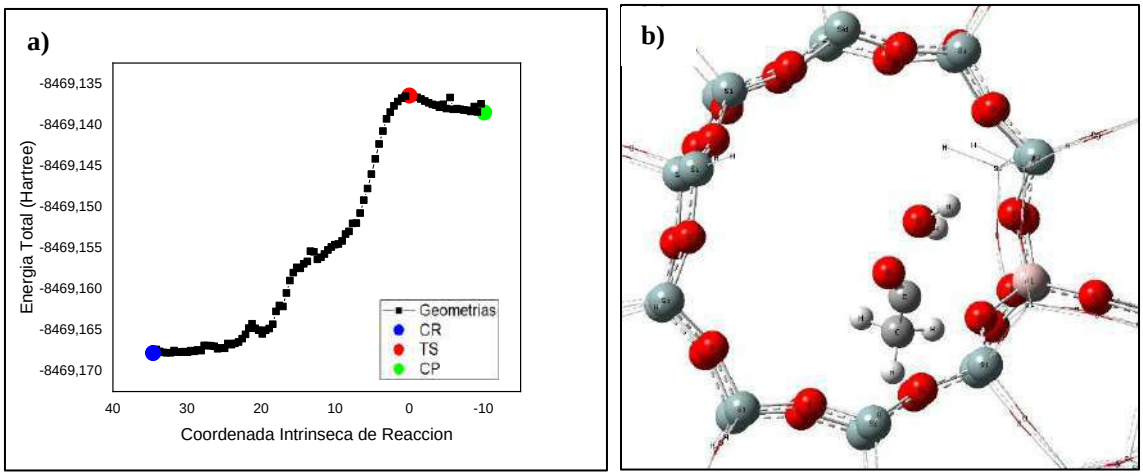


Figura 1. a) IRC para la interacción entre el clúster 72T de zeolita H-ZSM-5 y ácido acético. b) Geometría del TS encontrado.

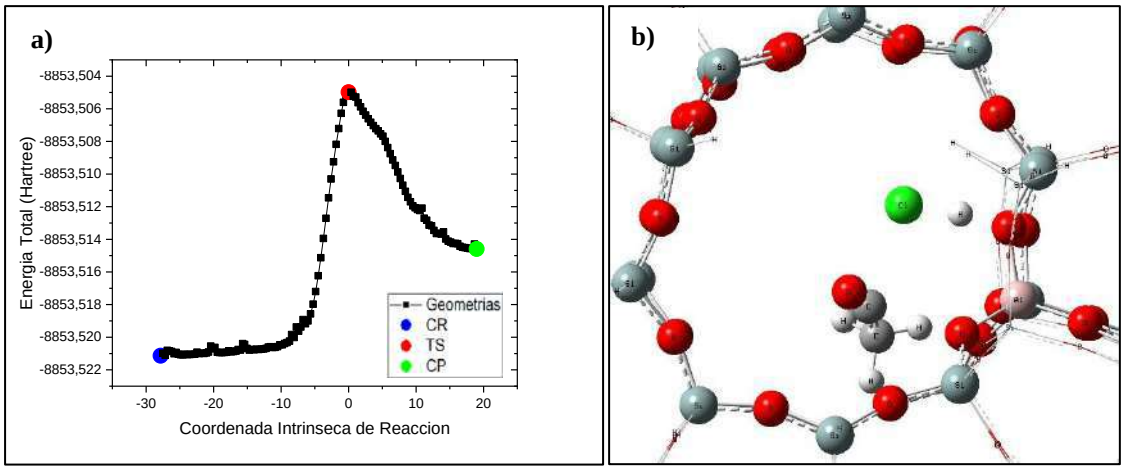


Figura 2. a) IRC para la interacción entre el clúster 72T de zeolita H-ZSM-5 y cloruro de acetilo. b) Geometría del TS encontrado.

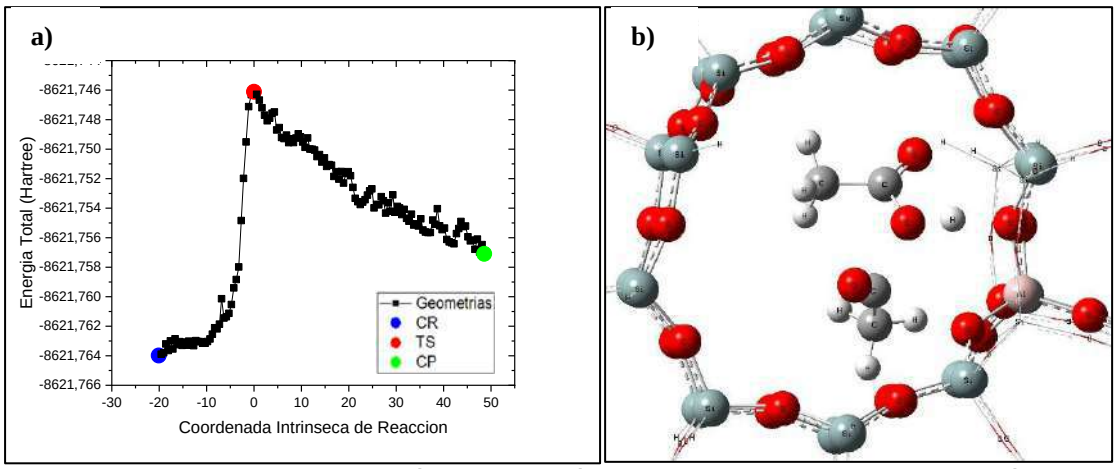


Figura 3. a) IRC para la interacción entre el clúster 72T de zeolita H-ZSM-5 y anhídrido acético. b) Geometría del TS encontrado.

Para los tres casos se observa un mecanismo de reacción que se puede resumir mediante la Figura 4, en donde se visualizan los enlaces que se forman y se rompen para dar lugar al intermediario zeolita acetilada. De este modo, para cada una de las tres reacciones se obtienen mínimos correspondientes a la geometría del Complejo Reactivo CR (conformado por la zeolita + ácido acético/cloruro de acetilo/anhídrido acético) y del Complejo Producto CP (conformado por la zeolita acetilada + agua/HCl/ácido acético). Estos resultados son compatibles con aquellos reportados previamente para estudios similares [7].

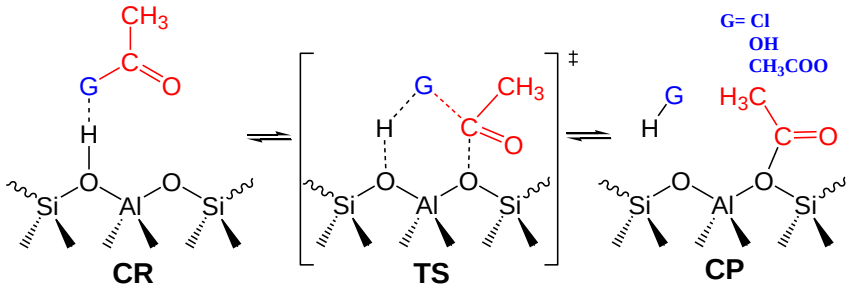


Figura 4. Mecanismo de reacción encontrado mediante IRC para las tres reacciones de acetilación.

A continuación, se realizó la optimización de geometrías de CR y CP a nivel DFT obtenidas mediante los cálculos IRC. Por último, se calcularon los parámetros cinéticos asociados a cada reacción. Para ello se utilizaron los valores de energía electrónica total (ε_0)

junto con la corrección térmica a la energía libre de Gibbs (G_{corr}), siguiendo la metodología previamente reportada [8]. A partir de estos datos se calculó la energía libre de activación ($\Delta^{\ddagger}G°$) aplicando la ecuación (1); y el correspondiente valor de entalpía de activación ($\Delta^{\ddagger}H°$), de acuerdo a la ecuación (2). En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos.

$$\Delta^{\ddagger}\mathrm{G}° = (\varepsilon_0 + G_{corr})_{TS} - (\varepsilon_0 + G_{corr})_{CR} \qquad (1)$$

$$\Delta^{\ddagger}\mathrm{H}° = (\varepsilon_0 + H_{corr})_{TS} - (\varepsilon_0 + H_{corr})_{CR} \qquad (2)$$

Para el cálculo de la constante cinética se utilizó la ecuación de Eyring (ecuación 3), siguiendo la metodología implementada por Vos y col. [9] En esta última, k es la constante cinética en s^{-1}, k_b es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, h la constante de Planck, c° es la concentración en estado estándar (1 mol/L) y R la constante universal de los gases. Todos los cálculos se realizaron a 25° C.

$$k = \frac{\mathrm{k_b T}}{\mathrm{hc^0}} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta^{\ddagger}\mathrm{G}°}{\mathrm{RT}}} \qquad (3)$$

Tabla 1: Parámetros cinéticos para la interacción entre la zeolita y los agentes acetilantes.

	k (s^{-1})	$\Delta^{\ddagger}$G° (Kcal/mol)	$\Delta^{\ddagger}$H° (Kcal/mol)
Ácido Acético	$8{,}38\times10^{-3}$	20,28	21,77
Cloruro de Acetilo	$5{,}65\times10^{6}$	8,24	6,06
Anhídrido Acético	$1{,}48\times10^{4}$	11,76	12,85

Por otra parte, los valores de las propiedades termodinámicas asociadas al paso de reacción se determinaron empleando la ecuación (4), donde ΔE° simboliza la variación de la propiedad termodinámica de la reacción, pudiendo ser esta la energía libre de Gibbs (ΔG°) o la entalpía (ΔH°). La entropía (ΔS°) se obtuvo a partir de estos dos últimos, según la ecuación (5). Por otro lado, también se calculó la constante de equilibrio como lo dicta la ecuación (6). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 2.

$$\Delta E° = \sum_i E_{Productos,i} - \sum_j E_{reactivos,j} \qquad (4)$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad (5)$$

$$K_{eq} = \mathrm{e}^{-\frac{\Delta \mathrm{G}°}{\mathrm{RT}}} \qquad (6)$$

Tabla 2: Propiedades termodinámicas para la interacción entre la zeolita y los agentes acetilantes.

	ΔG° (Kcal/mol)	ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (Kcal/mol)	K_{eq}
Ácido Acético	18,06	20,89	0,009	$5{,}75\times10^{-14}$
Cloruro de Acetilo	3,65	2,43	-0,004	0,002
Anhídrido Acético	5,43	4,72	-0,002	$1{,}05\times10^{-4}$

Se puede apreciar que el cloruro de acetilo presenta una mayor reactividad al tener la constante de velocidad más alta, junto con una energía de activación baja, y mayor constante de equilibrio; seguido por el anhídrido acético, y por último el ácido acético. Esto justifica la preferencia por el cloruro de acetilo para llevar a cabo reacciones de acetilación; sin embargo, la generación de cloruro de hidrógeno como producto secundario compromete su uso a nivel industrial debido a su impacto ambiental. Por otra parte, en los tres casos presentados se observan valores de energía libre positivas, lo cual es coherente considerando la naturaleza endotérmica de la primera etapa de una reacción de acilación, según lo reportado por otros autores [10].

Por otro lado, en todos los procesos de acetilación estudiados implican una energía de activación positiva, aunque no muy elevada, por lo que se espera que la generación del ion acilio se encuentre gobernada por un control químico más que por un control difusivo por parte del reactivo [11].

Conclusiones

Se encontraron las geometrías de los estados de transición asociados al primer paso de las reacciones de acilación catalizadas por zeolita H-ZSM-5, los cuales permitieron construir el camino de reacción, y con ello proponer un mecanismo a nivel molecular que promete explicar la generación de un intermediario del tipo zeolita acetilada, utilizando como prototipo tres agentes acetilantes diferentes: ácido acético, cloruro de acetilo y anhídrido acético; para simular la interacción con un clúster de zeolita H-ZSM-5. Por otro lado, se pudieron calcular los parámetros cinéticos y las propiedades termodinámicas asociadas al paso de reacción en cuestión, los cuales permitieron predecir el siguiente orden de reactividad decreciente: Cloruro de Acetilo>Anhídrido Acético>Ácido Acético. De esta manera, los métodos aplicados en este trabajo permiten apoyar las observaciones experimentales encontradas por otros autores y obtener información valiosa para la interacción entre los agentes acilantes clásicos y la forma ácida de un catalizador ZSM-5.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (CIUNSa) por los recursos necesarios para la realización de este estudio otorgado mediante el Proyecto tipo A Nº 2717/0 y a la plataforma SeaGrid por los recursos computacionales.

Referencias

[1] N.N. Duong, et al., Enhancing the Acylation Activity of Acetic Acid by Formation of an Intermediate Aromatic Ester. ChemSusChem 10 (2017) 2823-2832.
[2] A. Gumidyala, B. Wang, and S. Crossley, Direct carbon-carbon coupling of furanics with acetic acid over Brønsted zeolites. Science Advances 2 (2016) 1601072.
[3] S. Gutiérrez-Rubio, M. Shamzhy y col., Appl. Catal. B: Environ., 285 (2021) 119826.
[4] A. Corma, M.J. Climent, H. Garcia, J. Primo, App Catal. 49 (1989) 109-123.
[5] V. Bosacek, E.A. Gunnewegh, H. vanBekkum, Catal. Lett. 39 (1996) 57-62.
[6] O. Kresnawahjuesa, R.J. Gorte, D. White, J. Mol. Catal. A: Chem. 208 (2004) 175-185.
[7] P. Corregidor y E. Ottavianelli, An Introduction to Aluminosilicates. Blavins (Ed). Nova Science Publishers. (2020) Vol. 1. 443-464.
[8] J. M. Ochtersky. Thermochemistry in Gaussian. 2000.
[9] A. M. Vos y col. J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 2001-2008.
[10] C. Chizallet, Ch. Bouchy, K. Larmier, and G. Pirngruber, Molecular Views on Mechanisms of Brønsted Acid-Catalyzed Reactions in Zeolites. Chemical Reviews 123 (2023) 6107-6196.
[11] N. Demirkıran, Hydrometallurgy 95 (2009) 198-202.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de zeolitas MFI modificadas con Ti para su aplicación en reacciones de valorización de biomasa

Ludmila N. Chorvat[1*], Elen Pereira[2], María E. Sad[1], Leandro Martins[2], Cristina Padró[1].
GICIC-INCAPE, Universidad Nacional del Litoral. RN168 km 0, Paraje "El Pozo" (3000), Santa Fe, Argentina. GPCat, Universidad Estadual Paulista. Av. Alberto Benassi 200, (14804-300), Araraquara - SP, Brasil. lnchorvat@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: Zeolitas, MFI, Titanio, Recristalización, Síntesis, Catalizadores.

Resumen

Zeolitas tipo MFI con relaciones Si/Al de 25 y 40 fueron modificadas mediante tratamientos mecánicos e hidrotermales con el objetivo de aumentar su mesoporosidad y ajustar sus propiedades ácidas. Se incorporó titanio con una relación molar Si/Ti de 10, a fin de minimizar la formación de TiO_2 segregado y favorecer su integración estructural.

Los materiales fueron caracterizados mediante XRF, DRX, RMN, fisisorción de N_2, XPS, SEM, TEM y FT-IR con piridina adsorbida. El tratamiento mecánico generó defectos estructurales e incrementó la cantidad de grupos silanoles, facilitando el anclaje del Ti. La recristalización permitió restaurar la cristalinidad y mejorar la mesoporosidad. La incorporación de titanio modificó las propiedades ácidas, disminuyendo la acidez Brønsted e incrementando los sitios ácidos de tipo Lewis.

Los materiales obtenidos presentan micro y mesoporosidad, además de un perfil ácido mixto, características que los posicionan como soportes catalíticos promisorios para reacciones de conversión de biomasa.

Abstract

MFI-type zeolites with Si/Al ratios of 25 and 40 were modified through mechanical and hydrothermal treatments aimed at increasing mesoporosity and tuning their acidic properties. Titanium was incorporated at a Si/Ti ratio of 10 to minimize the formation of segregated TiO_2 and promote its structural integration.

The materials were characterized by XRF, XRD, NMR, N_2 physisorption, XPS, SEM, TEM and FT-IR with adsorbed pyridine. The mechanical treatment generated structural defects and increased the number of silanol groups, facilitating Ti anchoring. Recrystallization restored crystallinity and enhanced mesoporosity. Titanium incorporation altered the acidic profile, reducing Brønsted acidity and increasing Lewis acid sites.

The resulting materials exhibit both micro- and mesoporosity, along with a mixed acid profile, making them promising catalytic supports for biomass conversion reactions.

Introducción

El aprovechamiento de recursos renovables mediante la valorización de biomasa plantea el desafío de desarrollar catalizadores sólidos capaces de operar en condiciones severas y sobre moléculas oxigenadas de gran tamaño. Las zeolitas tipo MFI son materiales ampliamente estudiados por su elevada estabilidad térmica y su acidez modulable, aunque su microporosidad puede limitar la difusión de reactivos voluminosos.

Se ha informado que mediante molienda del material [1] seguido de una recristalización con agente direccionante [2] es posible generar mesoporosidad. Además, por medio de la incorporación de elementos como el titanio se pueden introducir sitios ácidos de distinta naturaleza.

En este trabajo se estudió la modificación de zeolitas MFI con relaciones Si/Al de 25 y 40 mediante molienda y recristalización, así como la incorporación controlada de Ti. Se analizaron los efectos estructurales, texturales y superficiales derivados de cada etapa del tratamiento, con el objetivo de obtener soportes catalíticos adaptados a procesos de conversión de biomasa.

Experimental

Modificación de zeolitas MFI

Las zeolitas modificadas fueron sintetizadas a partir de muestras de zeolitas tipo MFI comerciales con relaciones Si/Al = 25 y Si/Al = 40. El proceso de modificación consta de tres etapas fundamentales: tratamiento mecánico, recristalización hidrotermal y adición de Ti.

En la primera etapa, las muestras fueron sometidas a molienda mecánica en un molino de bolas a 400 rpm durante 8 horas. Este tratamiento favorece la generación de defectos estructurales, aumentando la cantidad de grupos silanoles (-SiOH) necesarios para la incorporación de Ti. Posteriormente, se realizó el tratamiento hidrotermal de recristalización mezclando bajo agitación continua la zeolita molida con solución acuosa de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) , etóxido de titanio e hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), que actúan como agente generador de mesoporos, fuente de Ti y direccionador estructura, respectivamente. También se realizaron recristalizaciones sin incorporar Ti. Las proporciones molares utilizadas para dicho proceso fueron: $1SiO_2 : 0{,}1Ti : 0{,}2TPAOH : 55H_2O : 0{,}02CTABr$. La mezcla fue sometida a tratamiento en autoclave a 180 °C durante 10 horas. El sólido resultante fue lavado, centrifugado, secado a 70 °C durante toda una noche y finalmente calcinado a 500 °C durante 5 horas. La relación atómica Si/Ti=10 fue seleccionada en base a pruebas preliminares para minimizar la formación de fases segregadas de TiO_2 y favorecer su incorporación en la red cristalina. De esta forma se obtuvieron las muestras RBMFI25, RBMFI40, Ti-RBMFI25 y Ti-RBMFI40.

Caracterización

Las propiedades estructurales, texturales, químicas y superficiales de los materiales sintetizados fueron caracterizadas por diversas técnicas. La composición se determinó por fluorescencia de rayos X (XRF), la cristalinidad se evaluó mediante difracción de rayos X (DRX), mientras que por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si en estado sólido fue posible analizar el entorno químico de los átomos de silicio. Mediante fisisorción de nitrógeno (N_2) se estudiaron las propiedades texturales y se determinó el área superficial específica y el volumen de poros. Para estimar la composición química superficial y los estados de oxidación del titanio y la posible incorporación a la red cristalina de la zeolita, se realizaron ensayos de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron aplicadas para estudiar la morfología, el tamaño de partícula y la estructura interna de los cristales. Además, se realizaron análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplada a SEM para analizar la distribución de los elementos en las distintas regiones de las muestras. La naturaleza de los sitios ácidos fue evaluada mediante ensayos de espectroscopía infrarroja con piridina adsorbida (FT-IR de piridina).

Resultados y discusión

La composición elemental de los sólidos sintetizados determinada mediante XRF se muestra en la Tabla 1. En la muestra comercial MFI40, se observó una relación Si/Al de 37,3. Tras el tratamiento mecánico e hidrotermal (RBMFI40), la relación Si/Al disminuye notablemente, lo que sugiere una desilicalización inducida por el proceso de molienda. En la muestra Ti-RBMFI40, la incorporación de Ti es acompañada por una reducción más pronunciada del contenido de silicio. Esto se reflejó en una relación Si/Al de 15,2 y una relación Si/Ti de 11,8, cercana al valor objetivo de 10 propuesto en la síntesis.

Tabla 1. Composición atómica estimada por XRF.

%Atómico	MFI40	RBMFI40	Ti-RBMFI40
Si	96.4	94.5	82.8
Al	3.5	5.5	5.5
Ti	-	0	7.0
Si/Al	37.3	17.3	15.2
Si/Ti	-	-	11.8

La estructura cristalina de la zeolita comercial de relación Si/Al =40 (MFI 40) y las correspondientes zeolitas molidas (BMFI40), zeolita recristalizada sin Ti (RBMFI40) y con Ti (Ti-RBMFI40) se estudiaron mediante DRX (Figura 1). Se observa una disminución de la cristalinidad luego de la molienda indicando que la misma es efectiva para la obtención de fase amorfa. El proceso de recristalización permitió recuperar satisfactoriamente la estructura característica de la MFI. Se observa, además, que el agregado de Ti genera la disminución de intensidad de algunos picos característicos, probablemente por una pequeña pérdida de cristalinidad y un desplazamiento del patrón de difracción, que podría ser causado por pequeñas variaciones en los parámetros de red del sólido debido a la incorporación de Ti en la estructura.

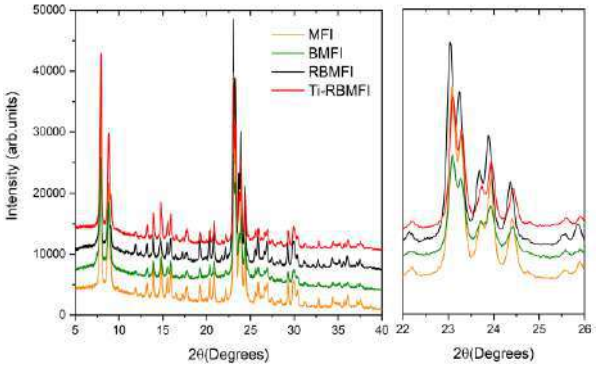


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de MFI40, BMFI40, RBMFI40 y Ti-RBMFI40.

Los resultados de RMN (Figura 2) indicaron que el tratamiento mecánico aplicado durante la molienda induce defectos estructurales, manifestados en un aumento en la cantidad de grupos silanoles (-SiOH). Estos grupos son fundamentales, ya que actúan como sitios activos para la posterior incorporación de titanio en la estructura zeolítica. El posterior tratamiento hidrotermal de recristalización permite la reparación parcial de estos defectos, evidenciado por una disminución en la proporción de grupos silanoles libres y una restauración significativa de la cristalinidad del material.

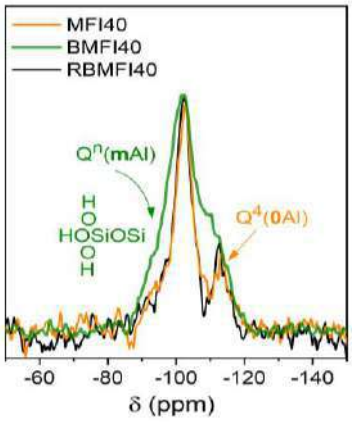


Figura 2. RMN de ^{29}Si sobre MFI40, BMFI40 y RBMFI40.

Los análisis de fisisorción de N_2 (Figura 3) evidencian que el tratamiento mecánico-hidrotermal aplicado sobre las zeolitas MFI genera una leve disminución del área superficial total (S_{BET}) y de la microporosidad, acompañada por un aumento en la fracción mesoporosa (Tabla 2). En ambas series (Si/Al = 25 y 40), se observa que el volumen y la superficie mesoporosa se incrementan tras la recristalización, indicando la formación de mesoporos por la acción del CTABr. La incorporación de titanio reduce adicionalmente la S_{BET} sin afectar significativamente el volumen mesoporoso, indicando que la estructura mesoporosa generada es estable y

compatible con la inserción de Ti. Esto confirma que las modificaciones estructurales permiten ajustar la porosidad del material sin comprometer la red microporosa original.

Los espectros de XPS en la región Ti 2p se muestran en la Figura 4 donde se identificaron tres tipos de especies de Ti: Ti en forma de óxido (458,58 eV) (TiO_2), Ti en sitios cerrados integrado dentro de la estructura cristalina (CS) (461,34 eV) y Ti en sitios abiertos (OS)

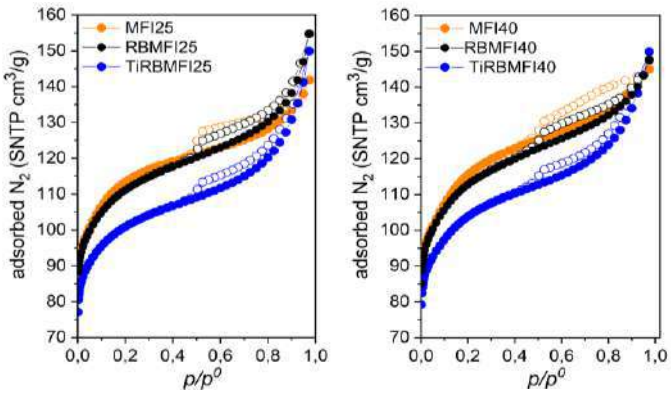


Figura 3. Isotermas de fisisorción de N_2 de muestras MFI, RBMFI y Ti-RBMFI relación Si/Al=25 y 40.

Tabla 2. Propiedades texturales de zeolitas comerciales y sintetizadas relación SI/Al=25 y 40.

	MFI25	RBMFI25	Ti-RBMFI25	MFI40	RBMFI40	Ti-RBMFI40
V_{Total} [$cm^3.g^{-1}$]	0,22	0,24	0,23	0,22	0,23	0,23
V_{micro} [$cm^3.g^{-1}$]	0,14	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12
V_{meso} [$cm^3.g^{-1}$]	0,08	0,11	0,11	0,09	0,11	0,11
S_{BET} [$m^2.g^{-1}$]	397	387	352	405	394	362
S_{micro} [$m^2.g^{-1}$]	309	295	267	295	269	269
S_{meso} [$m^2.g^{-1}$]	87,9	91,9	85,0	110	125	93

(459,4 eV), donde los átomos de Ti están enlazados a oxígenos de la estructura de la zeolita, grupos hidroxilos y moléculas de agua, que se encontraría en la interfaz de la estructura de la zeolita. Sin embargo, la mayor cantidad de Ti detectado corresponde a TiO_2 depositado en la superficie.

En cuanto al análisis estructural por TEM, se observa en las imágenes de la Figura 5, que ambas muestras recristalizadas con Ti conservan la forma prismática característica de las zeolitas tipo MFI. Además, a partir del recuento y analisis dimensional de los mesoporos se obtuvieron los histogramas incluidos en la Figura 5 que permitieron identificar dos distribuciones de tamaño diferenciadas. Para la muestra Ti-RBMFI25, la distribución es aproximadamente simétrica y estrecha, con un diámetro medio cercano a 10,5 nm. En contraste, la distribución de tamaños de la muestra Ti-RBMFI40 fue asimétrica, con un diámetro medio de mesoporo en torno a 7,5 nm y una pequeña fracción de poros significativamente más grandes, evidenciando una mayor heterogeneidad. El tamaño de los microporos, se obtuvo de las distancias interplanares. Los valores obtenidos fueron de 0,56 nm para la Ti-RBMFI25 y de 0,55 nm para la Ti-RBMFI40, ambos dentro del rango característico reportado para las zeolitas tipo MFI comerciales. Estos resultados confirman que el proceso de recristalización permitió preservar la estructura de la MFI con canales microporosos típicos del material original.

La forma y tamaño de las partículas se analizó por SEM (Figura 6), y la distribución superficial de los componentes se determinó por EDS acoplada a SEM. El diámetro promedio de las partículas de la zeolita RBMFI25, fue de 175 nm, menor a los valores típicos para zeolitas comerciales MFI (300–500 nm) como se observa en el histograma incluido en la Figura 6, lo cual permite clasificarlas como nanocristales.

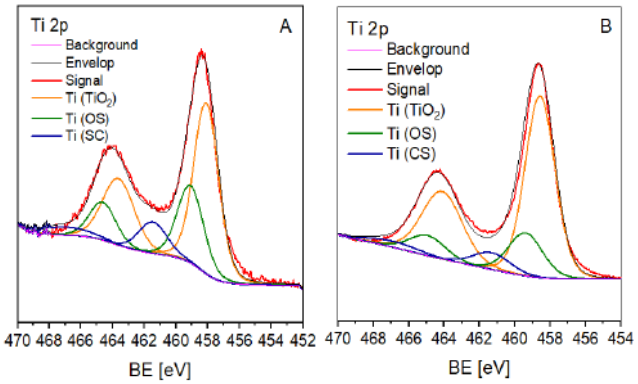


Figura 2. Espectros de XPS región Ti 2p para las muestras A) Ti-RBMFI25 y B) Ti-RBMFI40.

La mayoría de los cristales mantiene la forma prismática característica de la fase MFI, con bordes bien definidos. Sin embargo, se detectó una fracción con tamaños menores y morfología irregular, lo que podría deberse a una recristalización incompleta. El análisis elemental por EDS reveló una relación Si/Al promedio de 24,33, con zonas localizadas de enriquecimiento en aluminio. El tamaño promedio de partícula de Ti-RBMFI25, fue de 150 nm, con un incremento en la proporción de partículas con bordes poco definidos y pérdida parcial de la forma prismática típica, lo que sugiere que la incorporación de Ti podría interferir en la recuperación estructural durante la recristalización. El análisis elemental mostró una distribución homogénea de los elementos en la superficie. La relación Si/Al fue cercana a 25, mientras que la de Si/Ti fue superiore a 20, más del doble del valor nominal, lo que podría indicar la presencia de fases amorfas o segregadas de Ti fuera de la red zeolítica.

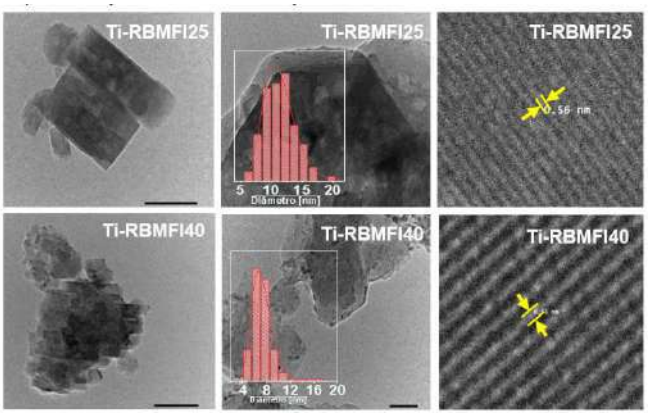


Fig 5. Microfotografías TEM.

El diámetro promedio de las zeolitas con relacion Si/Al=40, en RBMFI40 fue de 112,5 nm, inferior al de las variantes basadas en MFI25. Las partículas más grandes (150–200 nm) conservaron la forma prismática bien definida, mientras que las más pequeñas presentaron bordes difusos e irregularidades morfológicas, posiblemente asociadas a una mayor velocidad de nucleación o a un crecimiento incompleto. La relación Si/Al estimada fue de 38,66, valor que sugiere que el proceso de molienda y recristalización no provocó una desilicalización significativa. En la muestra Ti-RBMFI40 el tamaño medio aumentó ligeramente a 125 nm. Se observa una pérdida mayor de estructuras definidas, aunque algunas conservan la forma prismática. Además, se identificaron estructuras de gran tamaño (1000–2000 nm) con morfologías distintas a las del resto de las partículas, lo que podría indicar la formación de una fase secundaria no zeolítica, posiblemente TiO_2 segregado. La relación Si/Al promedio fue de 51,3, superior al valor original de la MFI40, mientras que la relación Si/Ti fue de 14, relativamente cercana al valor objetivo de 10. La distribución de especies químicas fue mayormente uniforme.

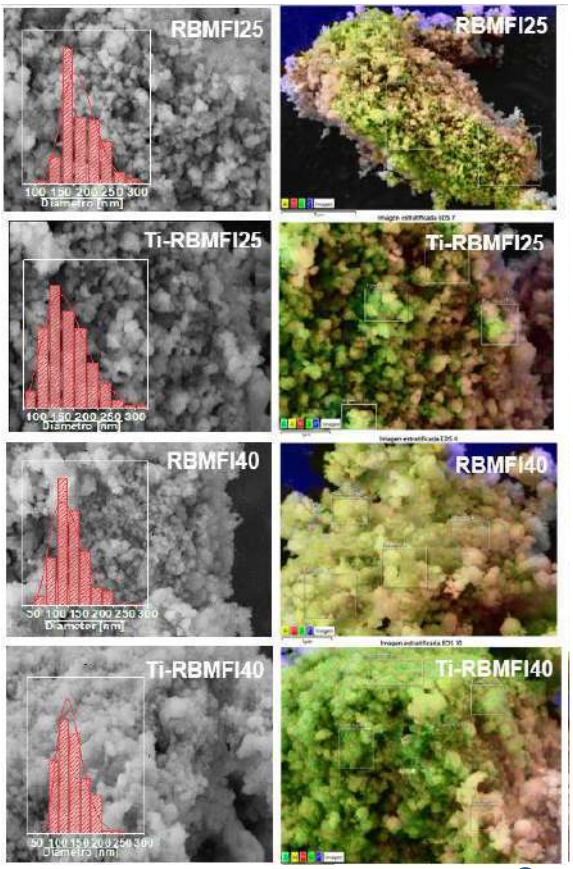


Figura 6. Microfotografías SEM y EDS. C🔵, Al🟡, Si🔴, Ti🔵,O🟢.

Los espectros FT-IR de piridina (Figura 7) permitieron identificar los sitios ácidos Brønsted y Lewis. Las bandas observadas en la región de 1540–1545 cm^{-1} se asignan a la vibración de la piridina coordinada a sitios Brønsted, mientras que las señales en 1440-1450 cm^{-1} son asociadas a la interacción con sitios Lewis. Al incrementar la temperatura de desorción (150 °C, 300 °C y 450 °C), se observa una disminución marcada en la intensidad de las bandas a 1440-1450 cm^{-1} lo que indica que los sitios son de una menor fuerza, mientras que la banda de absorción correspondiente a sitios ácidos de naturaleza Brønsted sólo disminuyen levemente evidenciando su mayor fuerza. Las zeolitas con mayor contenido de aluminio (relación Si/Al = 25) presentan mayor intensidad en las bandas asociadas a sitios ácidos Brønsted, especialmente en MFI25 y RBMFI25. Tras la incorporación de Ti, las señales atribuibles a sitios Brønsted disminuyen, mientras que se incrementa la proporción relativa de sitios Lewis de fuerza ácida moderada, lo que sugiere una modificación del entorno ácido asociada a la inserción de especies de Ti.

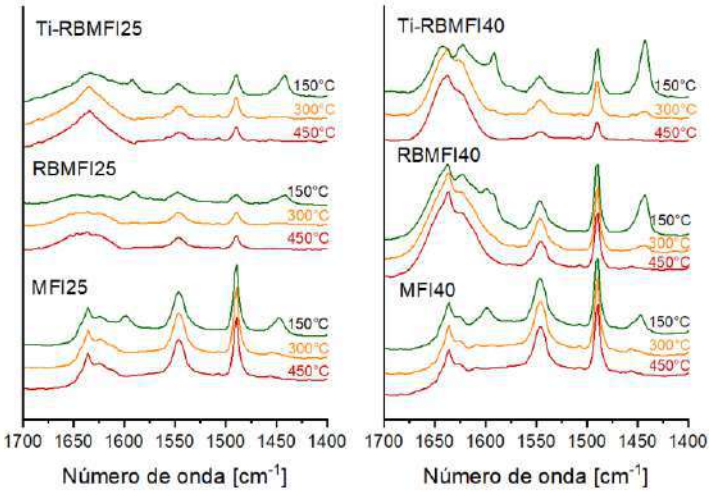


Figura 7. FT-IR de Piridina.

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron exitosamente zeolitas tipo MFI modificadas por tratamientos mecánico-hidrotermales y se incorporó titanio en su estructura. Los análisis por DRX y RMN confirmaron la generación de defectos estructurales necesarios para la incorporación de Ti y su posterior recuperación mediante recristalización. La fisisorción de N_2 evidenció un aumento en la mesoporosidad tras la modificación estructural, sin comprometer significativamente la red microporosa.

XRF y XPS confirmaron la incorporación de Ti, aunque también indicaron la presencia de especies segregadas, probablemente TiO_2 superficial. El estudio de características ácidas del material demostró que por medio de la incorporación de Ti aumentó la proporción de sitios ácidos de Lewis mientras que los tratamientos de molienda y recristalización disminuyeron los sitios ácidos Brønsted.

Las propiedades texturales y estructurales obtenidas posicionan a estas zeolitas como soportes catalíticos prometedores para procesos de valorización de biomasa, donde se requieren características ácidas modulables y accesibilidad a sitios activos para moléculas voluminosas, limitando así problemas difusivos.

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), al CONICET, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y a la Universidade Estadual Paulista (UNESP) por el apoyo institucional y financiero brindado para la realización de este trabajo.

Referencias

[1] D. Lima, I. Zapelini, L. Silva, S. Mintova, L.Martins; Catalysis Today. 441 (2024) 114842.
[2] G. Kadja, T. Suprianti, M. Ilmi, M. Khalil, R. Mukti, Subgjo; Microporous and Mesoporous Materials. 308 (2020) 110550.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis
San Luis, Argentina
29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de flavonoides con actividad antioxidante utilizando óxidos mixtos como catalizadores

Emiliano G. Fassola[1,2], Analía L. Cánepa[1,2], Mario R. Modesti[1], D. M. Eugenia Alvarez[1,2], Silvia N. Mendieta[1,2]
1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.
2. Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.

Palabras Claves: Hidróxidos Dobles Laminares, Óxidos Mixtos, Flavonoides, Reacción de Claisen-Schmidt.

Resumen

Se sintetizaron óxidos mixtos (OM) derivados de hidróxidos dobles laminares (HDL) compuestos por diferentes metales Mg/Al, Zn/Al y Ni/Al, mediante el método de coprecipitación y posterior calcinación a 450 °C. Los OM fueron caracterizados fisicoquímicamente con el fin de analizar su estructura cristalina, morfología, área superficial y propiedades básicas. Los resultados indicaron que los OM-Mg/Al presentaron mayor área superficial y mayor proporción de sitios básicos intermedios y fuertes, lo que sugiere un elevado potencial catalítico. Se evaluó la actividad catalítica en la condensación de Claisen-Schmidt entre 2,5-dihidroxiacetofenona y benzaldehído para la obtención de flavonoides. Se observó que el OM-Mg/Al logró una conversión del 55% a los 60 minutos, identificándose productos con masa molecular de 240 Da, correspondientes a la 2',5'-dihidroxichalcona o la 6-hidroxiflavanona, ambos compuestos de interés farmacéutico. En este sentido, los OM-Mg/Al destacan como catalizadores heterogéneos para la obtención de flavonoides con actividad antioxidante, ofreciendo una alternativa a los métodos tradicionales de síntesis.

Abstract

Mixed oxides (MOs) derived from lamellar double hydroxides (LHDs) composed of various metal combinations (Mg/Al, Zn/Al, and Ni/Al) were synthesized using the coprecipitation method followed by calcination at 450°C. The MOs were characterized using physicochemical analysis to determine their crystalline structure, morphology, surface area, and basic properties. The results indicated that the Mg/Al OM had a higher surface area and a higher proportion of intermediate and strong basic sites, suggesting high catalytic potential. We evaluated the catalytic activity in Claisen–Schmidt condensation, using 2,5-dihydroxyacetophenone and benzaldehyde to produce flavonoids. OM-Mg/Al achieved a 55% conversion after 60 minutes and produced compounds with a molecular mass of 240 Da. These compounds are 2',5'-dihydroxyacetophenone and 6-hydroxyflavanone, which are of pharmaceutical interest. Thus, OM-Mg/Al stands out as a heterogeneous catalyst for producing flavonoids with antioxidant activity and offers an alternative to traditional synthesis methods.

Introducción

El desarrollo de nuevos productos farmacéuticos ha contribuido a la medicina ya que permiten reducir las hospitalizaciones y los tratamientos prolongados. Entre estos productos se encuentran los flavonoides, como las chalconas y las flavanonas. Estos poseen una amplia gama de aplicaciones, desde la actividad biológica hasta usos cosméticos. Por ejemplo la 6-hidroxiflavanona presenta actividad antioxidante capaz de proteger el ADN contra el daño oxidativo y efecto citotóxico ante células leucémicas [1].

Una forma de obtener estos compuestos es mediante la condensación de Claisen-Schmidt entre 2-hidroxiacetofenonas y benzaldehído. Esta reacción produce chalconas, que al isomerizarse generan flavanonas (Figura 1).

Los procesos actuales utilizan sales metálicas disueltas, bases y ácidos, generando una significativa cantidad de subproductos, lo que deriva en problemas de recuperación del producto final y tratamiento de las sustancias remanentes. Es sabido que esta reacción es catalizada por bases fuertes, en la cual se utilizan hidróxidos alcalinos o etóxidos de sodio, como catalizadores homogéneos para su síntesis [2]. Por esto, se propone la adopción de tecnologías más ecológicas para su fabricación como el uso de catalizadores heterogéneos, debido a su fácil manejo, almacenamiento, recuperación y eliminación.

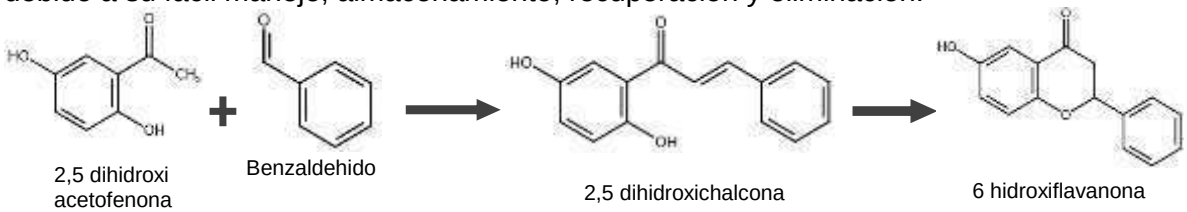


Figura 1 Esquema de reacción de síntesis de chalcona y flavanona.

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son arcillas de estructura laminar aniónica similar a la hidrotalcita. La fórmula general que las representa es $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}((An^-)_{x/n}) \cdot mH_2O$, donde M^{2+} son metales divalentes, por ejemplo: Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, etc; M^{3+} refieren a los metales trivalentes, tales como: Al^{3+}, Fe^{3+}, etc. El parámetro A, en tanto, corresponde al anión interlaminar, como: $(CO_3)^{2-}$, Cl^-, $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$, biomoléculas, etc, [3]. El parámetro x indica la fracción molar metálica de M^{3+} el cual puede variar entre $0,2 \leq x \leq 0,33$, de manera que sólo existan fases tipo hidrotalcita puras.

Al someter a los HDL a temperaturas desde los 400 °C se pueden generar óxidos mixtos (OM). Este grupo de materiales revisten interés ya que muestran una gran aplicabilidad como catalizadores en química fina y síntesis orgánica. Poseen un gran atractivo por ser amigables con el medio ambiente, de bajo costo, fácil obtención, separación y reutilización [4]. Los OM poseen sitios básicos, adecuados para reacciones orgánicas como la condensación aldólica y una buena dispersión de metales, lo que aumenta la disposición de estos sitios activos, promoviendo la interacción sólido-sustrato [5]. Además, la versatilidad de estos materiales les permite ser sintetizados con diferentes metales como Ni, Zn, Cu, entre otros, que proporcionan al OM sitios ácidos de Lewis capaces de estabilizar intermediarios de reacción [6].

En el presente trabajo se analizan los resultados de la caracterización de los diferentes HDL y OM de Zn, Ni, Mg y Al, y se evalúan su potencial catalítico en la síntesis de chalconas y flavanonas.

Experimental

Se sintetizaron HDL utilizando el método de coprecipitación, con relaciones molares teóricas de M^{2+}/Al^{3+} de 3, siendo M^{2+} cationes Mg^{2+}, Ni^{2+} y Zn^{2+}. Las fuentes catiónicas de M^{2+} utilizadas fueron $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y $ZnCl_2$; y como fuente de M^{3+}; se utilizó $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. En todos los casos se prepararon dos soluciones acuosas: una conteniendo los cationes M^{2+} y Al^{3+} con concentraciones de 0,75 M y 0,25 M respectivamente (solución a), y la otra, con NaOH 1 M y Na_2CO_3 0,088 M (solución b). Las soluciones (a) y (b) se pusieron en

contacto a una velocidad de goteo de 60 mL/h, manteniendo el pH constante en 10,0 ± 0,2. Finalizado el goteo, la suspensión resultante se agitó durante 4 h. Posteriormente, se centrifugó y lavó con agua destilada hasta llegar a pH 7. El sólido resultante se secó a 90 °C por 24 h, obteniéndose los HDL precursores [7]. Los mismos se calcinaron en atmósfera de aire a 450 °C durante 9 h, dando como resultado los OM correspondientes.

La estructura cristalina se analizó mediante difracción de rayos X (DRX), con un equipo PHILIPS PW3830 de radiación CuKα, a una velocidad de corrido de ¼ min en 2θ de 5° a 80°. Las características morfológicas fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio FE-SEM Carls Zeiss Σigma. El área superficial específica se determinó mediante el método Brunauer Emmett-Teller (BET) con un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700, en un punto, a P/P_0 =0,3. La basicidad fue determinada por desorción a temperatura programada (TPD) con un equipo Micromeritics TPx 2720 con detector de conductividad térmica.

Los OM obtenidos fueron utilizados en la condensación entre 2,5 dihidroxiacetofenona (DHAF) y benzaldehído. Se pusieron en contacto 0,2 mmol de DHAF con 1,5 equivalentes de benzaldehído, con el agregado de 1 mL de benceno como solvente y 30% del catalizador con respecto a la DHAF. La reacción fue realizada en reactores batch de vidrio cerrados a una temperatura de 120 °C con presión autogenerada y agitación magnética, tomando muestras a diferentes tiempos, hasta 360 min. Las mezclas de reacciones fueron filtradas hasta volumen final de 5 mL de acetonitrilo. Las soluciones resultantes fueron diluidas y analizadas mediante cromatografía liquida de alto rendimiento (*High-Performance Liquid Chromatography* - HPLC) en un equipo Perkin Elmer Serie 200, con detector UV-Visible.

El análisis cromatográfico se realizó en una columna Agilent Eclipse Plus-C18 (4,6 × 250 mm, 5 µm), con la columna termostatizada a 30 °C. El caudal de la fase móvil fue de 1 mL/min, formada con acetonitrilo (A) y agua (B) aplicando un gradiente de concentraciones que varía desde A: B (30:70, v/v), hasta A: B (100:0, v/v). Para determinar los pesos moleculares de los componentes de las mezclas producto de reacción, se realizó el análisis mediante cromatografía líquida (*Ultra Performance Liquid Chromatography* - UPLC) en un equipo Waters modelo H-class, acoplado a un detector de masas Xevo-TQS micro, con un sistema de ionización a presión atmosférica (API) por electrospray (ESI), equipado con dos analizadores cuadrupolares con rango de 2-2048 uma y celda de colisión T-wave. El análisis se realizó a través de una columna Waters BEH (2,1 x 50 mm, 1,7 µm), a 40 °C, con caudal de 0,25 mL/min y el mismo gradiente de concentraciones.

Resultados y discusión

La Figura 2A muestra los difractogramas de los materiales HDL precursores. En todos los materiales se pueden observar los picos correspondientes a los planos (003), (006), (009), (015) y (018) simétricos en ángulos bajos de 2θ (11°, 23°, 35°,39° y 46°); y picos asociados a los planos (110) y (113) a ángulos mayores (60° y 63°) típicos de materiales con estructura similar a la brucita (PCDFWIN 70-2151) (■), siendo más marcados en el caso de las HDL-Zn/Al y HDL-Mg/Al, lo que sugiere la formación de capas de alto ordenamiento tridimensional. En los HDL-Zn/Al, además de las señales mencionadas se pueden observar picos correspondientes a los planos (102) y (105) en 34° y 38° de 2θ, ambos asociados a una fase ZnO (PCPDFWIM 80-0075) (▲).

En relación con los OM la estructura de láminas desaparece, y se forma una fase amorfa compuesta de Al-O (Figura 2B). Con respecto al OM-Zn/Al, presenta picos en 2θ de 32° y 37°, asociados a los planos (100) y (101) (▲), que se pueden atribuir a la fase cristalina de zincita dispersa en esta matriz amorfa de Al-O. Por su parte, el difractograma correspondiente al OM-Ni/Al el cual presenta picos en 2θ de 37°, 43° y 63°, asociados a los planos (111), (200) y (220) correspondiente a NiO en su fase bunsenita (JCPDS 00-001-1239) (▼). En el caso de los OM-Mg/Al, los picos correspondientes de los planos (200) y (220) a 2θ de 43° y 62°, sugiere la formación de MgO en su fase periclasa (PCPDFWIN 78-043)(♦) [8].

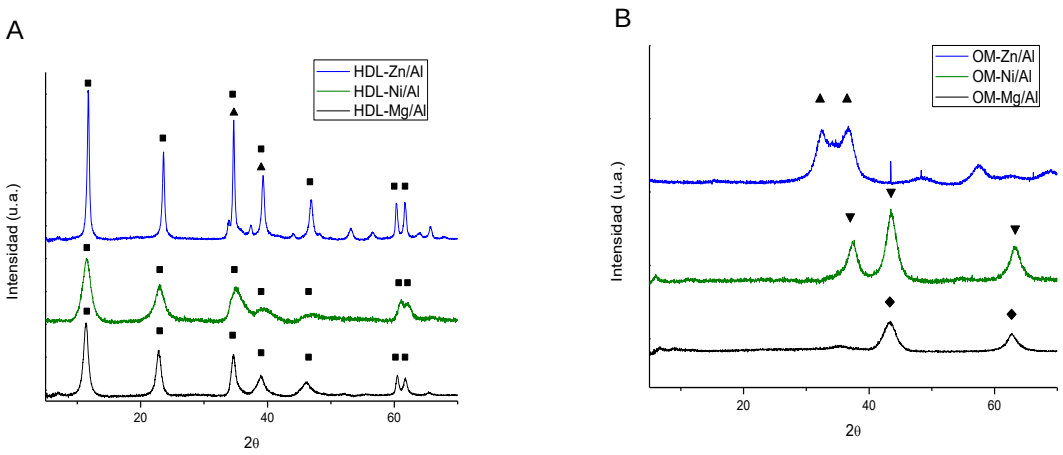


Figura 2: (A) Perfiles DRX de HDL. (B) Perfiles DRX de OM.

Las Figura 3 se muestra la morfología de las HDL sintetizadas. En las micrografías de los catalizadores se observan disposiciones cristalinas laminares altamente porosas con estructura hexagonal formando agregados con un empaquetamiento abierto, conocido como "rosa de arena", arreglo común de los materiales tipo hidrotalcita [9]. Esta estructura es más marcada en las HDL-Mg/Al en la cual las láminas están agregadas de manera más pareja y ordenada, las mismas presentan un espesor 29 ± 1 nm. En el caso de las HDL-Zn/Al se forman láminas un poco más dispersas y de mayor espesor (49 ± 4 nm) lo que se puede relacionar a la presencia de ZnO observados por DRX; y las HDL-Ni/Al se puede observar que las láminas se agregan de manera más compacta y presentan menor espesor (20 ± 1 nm) esto se asocia al bajo ordenamiento tridimensional observado por DRX en los planos (110) y (113).

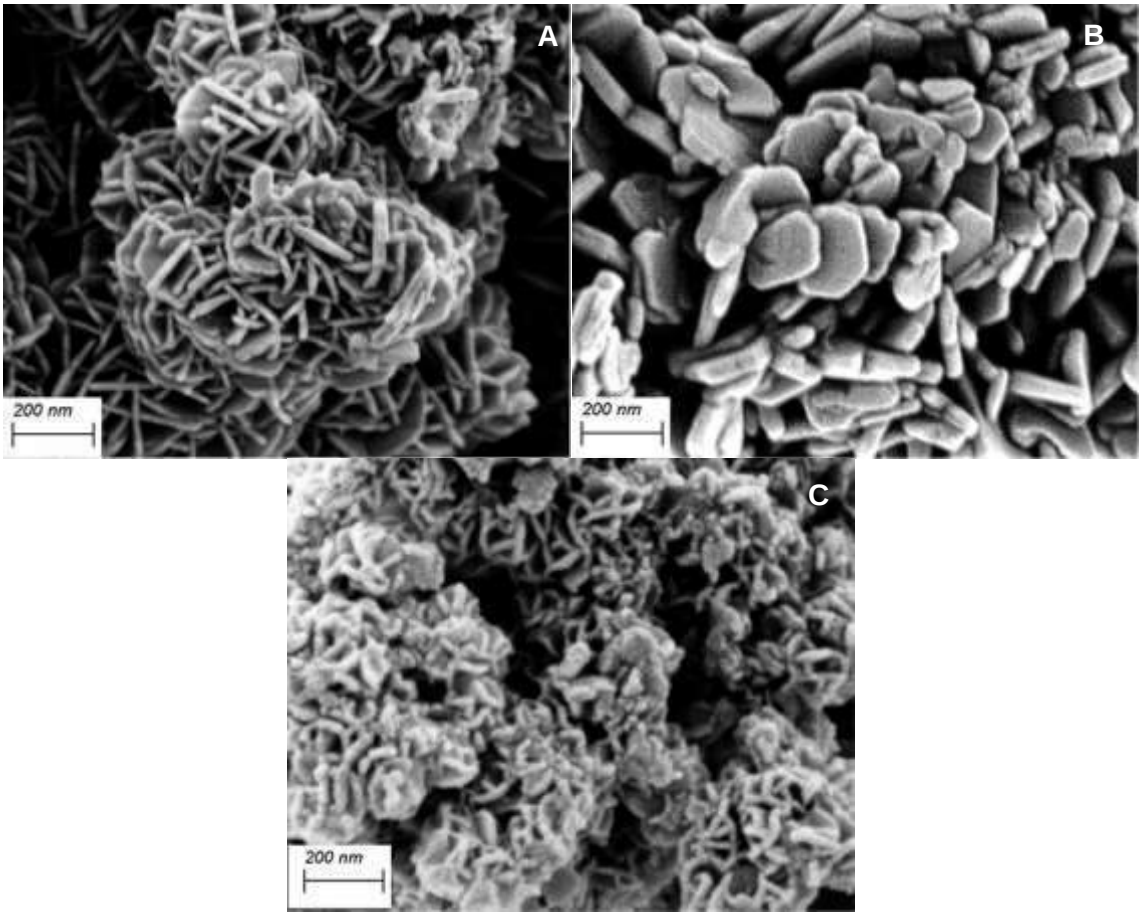


Figura 3: Micrografías SEM de HDL Mg-Al (A), Zn-Al (B) y Ni-Al(C).

En la tabla 1 se presentan las áreas superficiales de los OM obtenidos. Los OM-Mg/Al evidencian mayor área superficial que los OM-Ni/Al y estos, a su vez que los OM-Zn/Al. La menor área superficial observada en los compuestos por Zn/Al puede deberse a la existencia de óxidos de cinc en los HDL y la estructura más compacta visualizada en las micrografías.

Se determinó la presencia y fuerza de los sitios básicos en los OM mediante TPD de CO_2 (Figura 4). Los sitios básicos se clasifican según su temperatura de desorción: entre 50 y 200 °C se consideran débiles, entre 200 y 400 °C de basicidad media, y entre 400 y 700 °C como fuertes [10]. A partir de los datos de TPD, se realizó la cuantificación de sitios presentes en cada material por unidad de masa (Tabla 1). Se determinó que el material que presenta mayor cantidad de sitios básicos es el OM-Mg/Al, tanto por unidad de masa como por unidad de área. En el caso de los OM-Zn/Al y OM-Ni/Al se observa un crecimiento en la cantidad de sitios básicos desde los de menor a mayor fuerza. En cambio, en el OM-Mg/Al se evidencia un mayor número de sitios de fuerza intermedia.

Tabla 1: Área superficial y sitios básicos presentes en los óxidos mixtos.

	Área Superficial (m^2/g)	**Sitios Débiles (µmol/g)**	**Sitios Intermedios (µmol/g)**	**Sitios Fuertes (µmol/g)**	**Sitios Totales (µmol/g)**	**Densidad de sitios (µmol /m^2)**
OM-Zn/Al	108,08	2,701	4,416	7,572	14,689	0,136
OM-Ni/Al	120,71	3,809	8,581	11,817	24,207	0,201
OM-Mg/Al	235,17	19,379	22,942	21,686	64,007	0,272

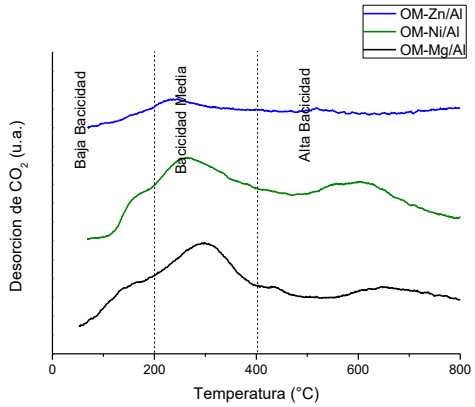


Figura 4 Perfiles de desorción de CO_2 de OM.

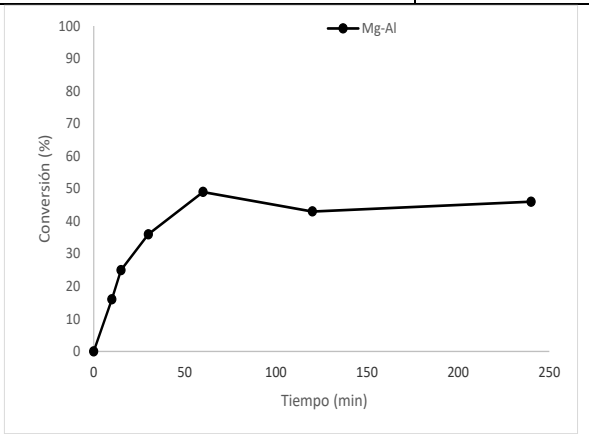


Figura 5 Conversión de DHAF con respecto al tiempo en la condensación aldólica con OM-Mg/Al

Teniendo en cuenta el área superficial y la cantidad de sitios básicos presentes en cada material, se seleccionó el OM-Mg/Al para ser utilizado como catalizador en la reacción de condensación de Claisen-Schmidt entre DHAF y benzaldehído. La cantidad de sitios básicos intermedios y fuertes presentes en el material, propician la activación inicial de la DHAF. Además, su elevada área superficial permite una mayor exposición de dichos sitios.

En la figura 5 se muestra el perfil de avance de la reacción en las condiciones anteriormente mencionadas. La máxima conversión de la DHAF se obtuvo a los 60 minutos, siendo aproximadamente del 55%. Mediante el análisis por cromatografía de masas, se identificó como producto un compuesto con un peso molecular de 240 Da. Este valor se puede asociar a la presencia de sustancias como la 2',5'-dihidroxichalcona o la 6-hidroxiflavanona, productos esperados en la reacción y de interés debido a su actividad antioxidante. De acuerdo a los resultados obtenidos, se propone mejorar el rendimiento del catalizador y estudiar el comportamiento de los otros sintetizados.

Conclusiones

Se sintetizaron materiales HDL compuestos por Zn-Al, Ni-Al y Mg-Al por coprecipitación. En el caso de los sólidos compuestos por Zn se obtuvo a su vez una fase compuesta por ZnO.

Posterior a su calcinación, se observó la perdida de la estructura laminar en los materiales HDL, con la formación de OM tanto de Zn, como de Ni y Mg.

De acuerdo a la caracterización fisicoquímica se determinó que el OM-Mg/Al presentó la mayor proporción de sitios básicos y área superficial respecto a los otros materiales sintetizados. Este material fue evaluado en la reacción de condensación de Claisen-Schmidt para la síntesis de flavonoides.

Se logró identificar mediante cromatografía líquida de masas como principal producto de reacción la 6-hidroxiflavanona y la 2',5'-dihidroxichalcona utilizado como agentes antioxidantes en la industria farmacéutica.

Referencias

[1] E. Łodyga-Chruścińska, A. Kowalska-Baron, P. Błazińska, M. Pilo, A. Zucca, V. Korolevich, V. Cheshchevik. Molecules. 24 (2019) (17):3049.
[2] N. Moorthy, R. Singh, H. Singh, S. Gupta. Chem. Pharm. Bull. 54 (2006) 1384–1390
[3] D. Evans, R. Slade. Struct. Bond. 119 (2005) 1–87
[4] S. Tang, Y. Yao, T. Chen, D. Kong, W. Shen, H. Lee. Anal. Chim. Acta. 1103 (2020) 32–48.
[5] A. Bankauskaite and K. Baltakys. Sci. Sinter. 43 (2011) 261–275
[6] L. Kunde, S. Gade, V. Kalyani, S. Gupte. Catal. Commun. 10 (2009) 14, 1881–1888.
[7] N. Bálsamo, S. Mendieta, A. Vasiliev, M. Crivello. Adsorption. 25 (2019) 1329–1335
[8] W. Xu, W., Mertens, M., Kenis, T., Derveaux, E., Adriaensens P., Meynen, V. Mater. Chem. Phys. 295 (2023).127113.
[9] R. Santos, J. Tronto, V. Briois, C. Santilli. Mater. Chem. A. 5 (2017) 20, 9998–10009.
[10] A. Padmasri, A. Venugopal, V. Durga Kumari, K. Rama Rao, P. Kanta Rao. Mol. Catal. A Chem. 188 (2002) 255–265

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de butadieno a partir de etanol con catalizadores de Cu/MgO/SiO_2: efecto del Intercambio Iónico en medio amoniacal como método de síntesis

Camila Cantero Verni[1], Feliciano Miranda[1], Norberto Bonini[1,2], Pablo Cuesta[1,2]

1- Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta, Salta, Argentina.

2- Instituto de Investigación para la Industria Química (INIQUI) - CONICET, Av. Bolivia 5150, Salta, Salta, Argentina. E-mail: pablomcuesta@gmail.com

Palabras Claves: Butadieno, Bioetanol, Acetaldehído, Lebedev, Cu/MgO/SiO_2

Resumen

En el presente trabajo se prepararon materiales de MgO/SiO_2 empleando diferentes procedimientos y una misma sílice como soporte para, posteriormente, incorporar Cu^{2+} por intercambio iónico en medio amoniacal (pH=11). Los materiales se caracterizaron por adsorción de N_2, AA, espectroscopías RDUV-Vis, DRX, FTIR e intercambio de D_2O y Piridina seguidos por FTIR. Dependiendo del método de síntesis, se observaron, con respecto al soporte de partida, disminuciones del área superficial específica que alcanzan hasta un 50% para el material preparado por amasado húmedo (WK). En todos los casos el contenido metálico determinado fue inferior al teórico. Por adsorción de piridina se comprobó el anclaje del cobre depositado dando lugar a la formación de especies superficiales, tanto aisladas como diméricas; siendo mayor su exposición en los materiales cuya preparación sólo involucró etapas de intercambio iónico. El material preparado por mezcla mecánica (MM), por sus características, es el único que presentó señales propias de especies cristalinas de MgO del tipo periclasa. La fuerte interacción SiO_2-MgO dio lugar a la formación incipiente de silicatos de magnesio. En relación al comportamiento catalítico frente al EtOH en fase gas, se observaron, en general, buenas conversiones; siendo el material con mejor selectividad hacia la formación de butadieno el material obtenido por medio del intercambio simultáneo de ambos metales (SIM).

Abstract

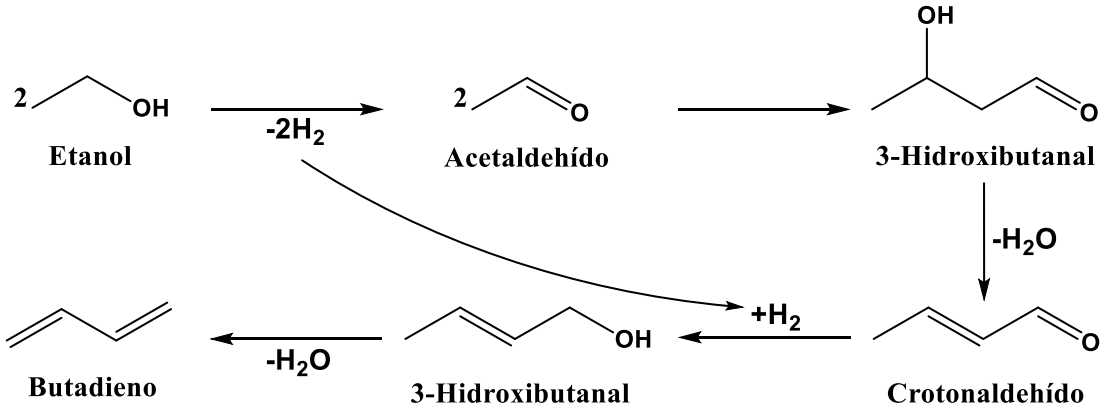
In this study, MgO/SiO_2 materials were prepared using different procedures with the same silica as support, to subsequently incorporate Cu^{2+} by ion exchange in an ammoniacal medium (pH = 11). Materials were characterized by sorptometry (N_2 adsorption/desorption), AA, DRUV-Vis, XRD, FTIR, and finally, by D_2O exchange and Pyridine adsorption, which were monitored by FTIR spectroscopy. From the textural characterization, depending on the synthesis method, decreases in the specific surface area were observed compared to the starting support, reaching up to 50% for the WK material. By pyridine chemisorption, the anchoring of copper was confirmed, leading to the formation of surface species, both isolated and dimeric, with greater exposure in those materials prepared through only ion exchange steps.

Material prepared by mechanical mixing (MM) was the only one that evidenced crystalline MgO (periclase). In all the synthesized materials, the SiO_2-MgO interaction led to the incipient formation of magnesium silicate structures, although this behavior was more pronounced in those prepared by ion exchange. High ethanol conversions and the best selectivity toward butadiene formation were observed over the material prepared by simultaneous ion exchange of copper and magnesium (SIM).

Introducción

El butadieno (BD) es un monómero fundamental en la industria de los polímeros, siendo su demanda global significativa y en continuo crecimiento. Es utilizado para la fabricación de una amplia variedad de cauchos sintéticos, elastómeros y resinas [1,2].

La producción tradicional de BD es como subproducto del craqueo térmico de naftas para la producción de etileno [1]. Sin embargo, los avances en las tecnologías de producción de etileno, tal como es el caso de la deshidrogenación oxidativa de etano, están llevando a una escasez de butadieno en el mercado. Conjuntamente con esto, existe una creciente demanda, tanto en la investigación académica como industrial, por sustituir los productos de origen petroquímico con químicos renovables derivados de la biomasa [3]. Así, además del bio-etanol, se están investigando otros bio-derivados, tales como los butanoles y los butanodioles (BDO), como posibles fuentes para la producción de butadieno. Esta transición hacia materias primas renovables ofrece beneficios de sustentabilidad al reducir la dependencia de los combustibles fósiles. El proceso Lebedev, que convierte etanol en butadieno en un solo reactor catalítico, es una ruta industrialmente probada que está recibiendo renovada atención.



Pasos en la reacción de producción de butadieno a partir de etanol en una sola etapa (proceso Lebedev)

Para este proceso, los sistemas MgO/SiO_2 constituyen una alternativa interesante. En ellos, la interacción entre el MgO y la SiO_2 desempeña un papel significativo en la generación de las propiedades ácido-base y el rendimiento catalítico de los catalizadores preparados [4]. Se ha postulado [2] que la proximidad entre sitios ácidos y básicos, provenientes de las especies Si-OH y Mg, es clave para lograr una conversión eficiente al reducir la energía de activación de los múltiples pasos hacia el butadieno. Por este motivo, el método de preparación tiene un impacto significativo. Los catalizadores preparados mediante amasado en húmedo han demostrado ser más efectivos al lograr mayores conversiones de etanol y mejores rendimientos a butadieno [1-4]. Además, la adición de promotores metálicos como Cu y Ag puede mejorar la producción de butadieno al generar acetaldehído "*in situ*", reactivo éste limitante de la reacción [4].

Experimental

Síntesis de catalizadores

Empleando Silicagel 60 como fuente de SiO_2, se sintetizaron materiales de MgO/SiO_2 por: a) mezcla mecánica de SiO_2+MgO y molienda exhaustiva durante 15 minutos (**MM**), b) amasado húmedo de SiO_2+$Mg(OH)_2$ (**WK**), c) intercambio iónico de $Mg(NO_3)_2$ sobre SiO_2 en medio amoniacal a pH 11 (**II**). Tras su obtención, los materiales fueron calcinados a 550 °C para, luego, incorporar el Cu^{2+} por intercambio iónico en medio amoniacal (pH 11). Además, se sintetizó un material por el intercambio simultáneo (**SIM**) de Cu^{2+} y Mg^{2+}, en medio amoniacal a pH 12,5, asegurando que el Cu^{2+} se encuentre en solución como complejo amoniacal. Luego del intercambio todos los materiales fueron lavados cpn solución amoniaco:agua 1:1 y secados a 110°C durante 4 horas. Las cantidades de reactivos fueron

las necesarias para obtener materiales con una composición teórica Cu/MgO/SiO_2 :: 1/14,8/84,2 (%p/p), en todos los casos.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por adsorción de N_2, AA, espectroscopías RDUV-Vis, FTIR, DRX y evacuación e intercambio con D_2O o piridina (Py) sobre pastillas autosoportadas seguido por FTIR.

Actividad Catalítica

Para una experiencia catalítica típica, se contó con un sistema de reacción en fase gaseosa. El mismo tiene un vaporizador de etanol, el cual es arrastrado por una corriente de N_2 (99.999%) hacia un reactor de vidrio Pyrex, con un lecho catalítico (300 mg), ubicado en el interior de un horno. La reacción se estudió a presión atmosférica entre 200 y 450°C. El monitoreo de la conversión y de los rendimientos de reacción se realizó con un cromatógrafo de gases (SRI 8610C) provisto de llave muestreadora de gases de seis vías, programación de temperatura y detectores FID y TCD.

Resultados y discusión

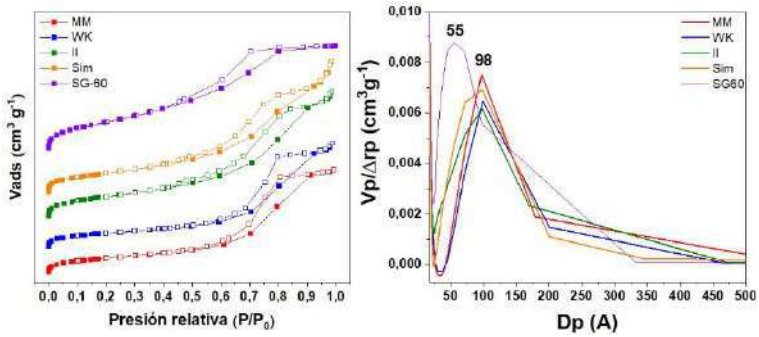


Figura 1: *(Izq.) Isotermas de adsorción de N_2. (Der) Distribución del diámetro medio de poros de los materiales.*

En la Figura 1 (Izq.) se presentan las isotermas de adsorción de N_2 a 77K. Todas las isotermas son de Tipo IV, características de sólidos mesoporosos, aunque con diferencias en el lazo de histéresis respecto del soporte. Así, mientras la sílice de partida presenta histéresis de tipo H5 asociada a estructuras con mesoporos tanto abiertos como parcialmente bloqueados, los materiales Cu/MgO/SiO_2 presentan histéresis de tipo H2(b) con bloqueo de poros y una amplia distribución del tamaño del cuello del poro. Esto último se ve reflejado en un desplazamiento a mayores valores de la distribución del diámetro promedio de poros (Figura 1(Der)).

Tabla 1: Parámetros estructurales y contenidos de Mg y Cu

Material	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{TP} (cm^3g^{-1})	Dp (Å)	% MgO p/p	% Cu p/p
SiO_2	500	0.65	55	-	-
MM	290	0.63	87	6.9	0.8
WK	265	0.59	90	6.9	0.8
II	400	0.77	78	9.6	0.9
SIM	350	0.80	91	7.3	0.3

En la Tabla 1 se presentan los parámetros texturales. Los materiales MM y WK son los que muestran una mayor disminución (40 y 50% respectivamente) de la superficie específica (S_{BET}) con respecto a la sílice empleada como soporte; mientras que en los materiales en los cuales el agregado de los metales se realizó por medio de intercambio iónico consecutivo (II) y simultáneo (SIM) esta caída fue considerablemente menor (20 y 30% respectivamente). A partir de los resultados obtenidos por AA, se determinó que el contenido final de MgO y Cu fue inferior al agregado.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de Rayos X (DRX) de los catalizadores sintetizados. La señal alrededor de 2θ = 23 (X)

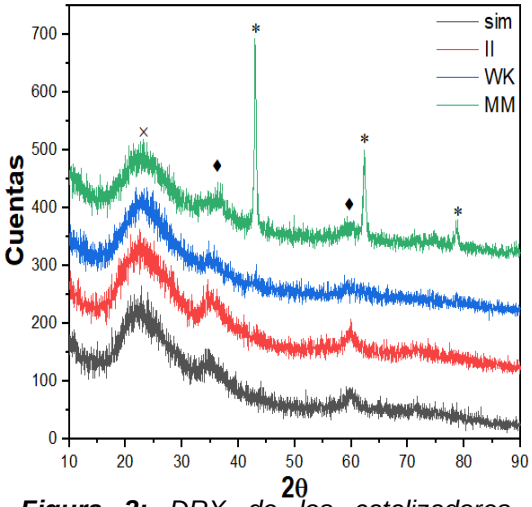


Figura 2: *DRX de los catalizadores sintetizados.*

es característica de sílice amorfa. Las señales presentes en 2θ = 36.4 y 59.3 (♦) son características de la formación incipiente de especies de silicatos, las cuales se encuentran presentes en todos los materiales sintetizados, aunque con muy baja intensidad. Esta señal es más nítida en los materiales obtenidos por intercambio iónico (II y SIM). Las señales presentes en 2θ = 42.9, 62.3 y 78.6 (*) son características de MgO cristalino del tipo periclasa. Estas últimas sólo se observan en el material MM, lo cual es consecuente con su método de síntesis.

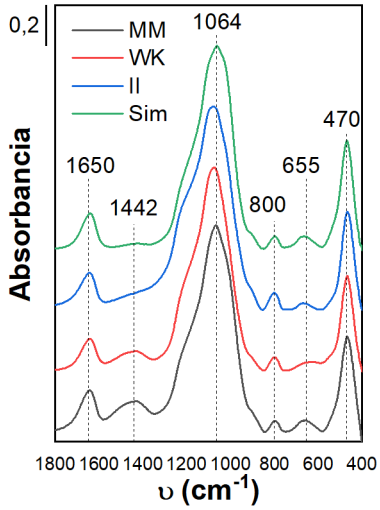


Figura 3: *Espectros FTIR de los catalizadores sintetizados.*

Los espectros FTIR de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 3. A 1064, 800 y 470 cm^{-1} se observan señales características de estiramientos asimétricos (ν_{as}), simétricos (ν_s) y deformaciones (ρ) de los ángulos de enlaces Si-O-Si. La desaparición de la señal a 970 cm^{-1} característica de los estiramientos Si-OH, refleja la efectiva interacción del Mg y el Cu con la SiO_2. A 655 cm^{-1} se observa una señal de estiramiento Mg-O-Mg. La señal ancha alrededor a 1442 cm^{-1}, es característica de estiramientos simétricos y asimétricos de especies de carbonatos y bicarbonatos; cuya existencia se atribuye a la adsorción de CO_2 sobre centros con características fuertemente básicas tales como $Mg(OH)_2$ y MgO. Esta señal es más débil en los materiales SIM e II.

Los espectros DRUV-Vis de muestras de MgO/SiO_2 (no mostrados) presentan una banda a 217 nm con un hombro en 245 nm, que fueron asignadas a transferencias de carga ligando-metal (LMCT) entre iones Mg^{2+} tetra y tri coordinados con iones O^{2-}, respectivamente; reflejando su desplazamiento el grado de coordinación. En la Figura 4 se presentan los espectros RDUV-Vis de los diferentes materiales $CuO/MgO/SiO_2$ sintetizados. Las transiciones LMCT de $O^{2-} \rightarrow Mg^{2+}$ son de intensidad más débil que las debidas a $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$. Por la incorporación del Cu, surge una señal a 230 nm correspondiente a la LMCT $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$ en sitios aislados de Cu; con un hombro a 320 nm que es asignado a una LMCT en especies del tipo Cu-O-Cu. La señal con máximos por encima de 710 nm corresponde a una transición d-d indicativa de la presencia de especies de Cu^{2+} en un campo octaédrico distorsionado. Se observa que la intensidad de las señales correspondientes a Cu^{2+} es mucho menor en la muestra SIM, consecuencia de su menor contenido de cobre (Tabla 1).

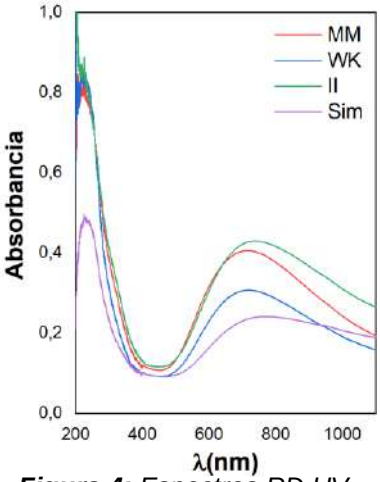


Figura 4: *Espectros RD UV-vis de los catalizadores $Cu/MgO/SiO_2$ sintetizados.*

En la Figura 5, se presentan los espectros FTIR de pastillas autosoportadas de los catalizadores evacuadas a 450 °C (a) y posteriormente, expuestas a vapores de D_2O (b). La señal aguda e intensa, observada en todos los espectros a 3740 cm^{-1}, corresponde a estiramientos SiO-H en grupos silanoles aislados, mientras que la señal a 3673 cm^{-1} surge de la presencia de grupos hidroxilos sobre Mg en fuerte interacción con la SiO_2. Diferentes silicatos de magnesio, tales como la Antigorita (monoclínico), el Crisotilo o Lizardita (triclínico) ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) y el Talco ($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$), presentan estas señales en 3670 y 3674 cm^{-1}, respectivamente. Esto último es consistente con lo observado por DRX; lo que permite asegurar la formación incipiente de estructuras tipo silicato de magnesio, aunque sin posibilidad de identificarlo debido a la baja intensidad de las líneas de difracción. Por su parte, en la Figura 5.b, se presentan los espectros FTIR de las muestras evacuadas a 450 °C, sometidas a intercambio con D_2O y nuevamente evacuadas a 450 °C. Se observa que la mayor parte de los grupos silanoles aislados (3740 cm^{-1}), son intercambiados con D_2O, provocando su corrimiento hasta 2759 cm^{-1}, señal característica del estiramiento SiO-D en grupos aislados. Sólo una muy pequeña fracción de los grupos Mg-OH (3673 cm^{-1}),

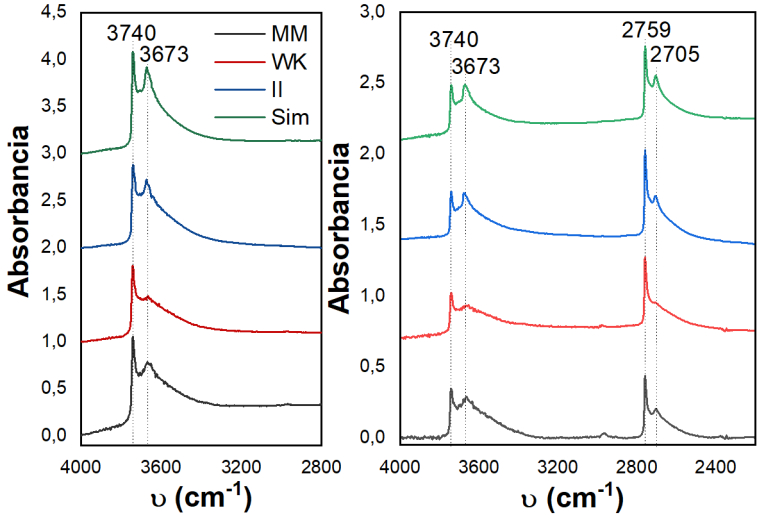


Figura 5: *Espectros FTIR de pastillas auto soportadas de los catalizadores sintetizados: a) evacuadas a 450 °C y b) Intercambio con D_2O y posterior evacuación a 450 °C.*

característicos de hidroxilos en silicatos de magnesio, fueron intercambiados con D_2O; presentando un desplazamiento a 2705 cm^{-1}. Este comportamiento es consistente con la inaccesibilidad del D_2O dentro de la estructura laminar de los silicatos de magnesio.

En la Figura 6, se presentan los espectros FTIR de los catalizadores (pastillas auto soportadas) evacuados a 250 °C, sometidos a vapores de piridina (Py) y posteriormente, evacuados a diferentes temperaturas. En los espectros de los materiales evacuados a 50°C se observan señales características correspondientes a diferentes especies de Py adsorbida. Las señales de Py interactuando con sitios ácidos de Brønsted (BPy) aparecen, en muy baja proporción, en todos los materiales; mientras que los materiales MM y WK presentan la señal correspondiente a Py formando enlaces puente H (HPy), con menor intensidad con respecto a los materiales II y SIM. Luego de la evacuación a 150°C, las señales remanentes corresponden, exclusivamente, a la formación de especies de Py en interacción con centros ácidos de Lewis (LPy), los cuales son los de mayor fortaleza ácida en este tipo de materiales. Se observa que WK es el que, a 250 °C, presenta menor acidez de Lewis con respecto al resto de los catalizadores; mientras que el material II presenta la mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis.

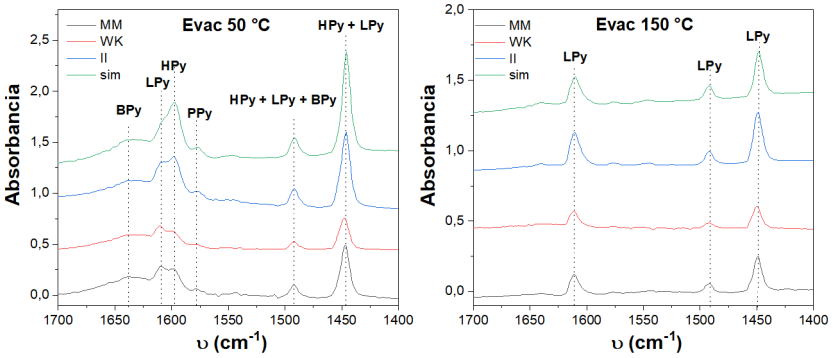


Figura 6: *Espectros FTIR de pastillas autosoportadas, sometidas a vapores de Py y evacuadas a 50 y 150 °C.*

Para comprender la actividad catalítica de estos materiales (evaluada entre 280 y 400 °C), se debe señalar como un comportamiento común, que a bajas temperaturas, la selectividad se encuentra principalmente dirigida hacia la formación de acetaldehído; luego, al aumentar la temperatura de reacción, aumenta la condensación de acetaldehído y por consiguiente, crece la selectividad hacia la formación de butadieno. Este aumento a mayores temperaturas se ve limitado por la reacción de deshidratación de EtOH para dar etileno.

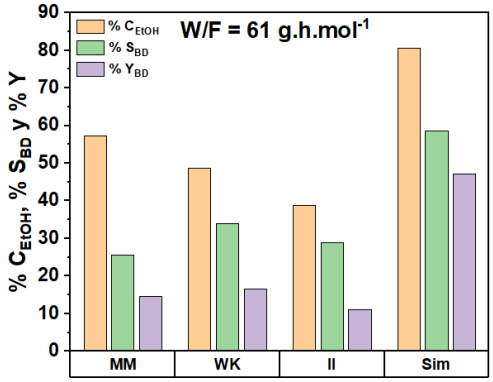


Figura 7: *Actividad catalítica (%C. %S y %Y) obtenidos en la reacción de EtOH a BD a 400 °C, sobre los diferentes materiales sintetizados.*

A partir de los resultados de actividad catalítica (Figura 7) se observa que el material SIM muestra la mayor conversión de EtOH ($\%C_{EtOH}$); siendo II el que presenta la menor conversión. En cuanto a la selectividad hacia BD, el material obtenido a partir del intercambio iónico simultáneo (SIM) es el que presenta los mejores resultados; incluso a distintos

tiempos de contacto (W/F) (resultados no mostrados), siendo éste el material con las mayores $\%S_{BD}$ y mayores $\%Y_{BD}$.

En la Figura 8, se muestran las selectividades hacia BD, etileno, acetaldehído y otros productos de reacción. Sobre MM y WK se observan selectividades similares hacia BD y etileno con alta proporción de acetaldehído. Esto como consecuencia de que, aunque el acetaldehído se produce en el medio de reacción, no es efectiva la reacción de condensación para dar 3-hidroxibutanal (Esquema 1). El material II, muestra una alta selectividad (68%) hacia la reacción de deshidratación, siendo el etileno el producto principal. Esto último está, probablemente, asociado al mayor número de centros ácidos de Lewis determinados por adsorción de Py. Por su parte, sobre el material SIM, se observa una elevada selectividad hacia la formación de BD (57%), con baja selectividad tanto a acetaldehído como a los otros subproductos de reacción; indicando que los sitios ácido-base desarrollados fueron los más efectivos para el desarrollo de las múltiples etapas involucradas en el proceso Lebedev.

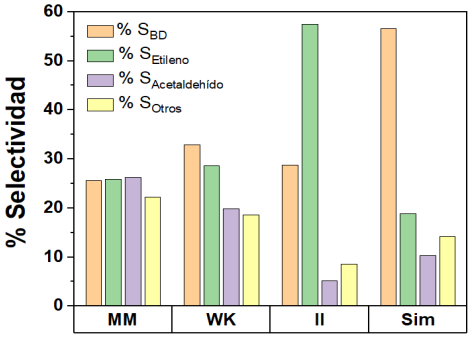


Figura 8: *%S a diferentes productos a 400°C, W/F 61 g.h.mol^{-1}*

Conclusiones

Se determinó una fuerte influencia del método de síntesis en las características texturales de los diferentes materiales preparados. De esta manera, se observa una pérdida de entre el 20% (II) y el 50% (WK) con respecto al área superficial específica del soporte (Silicagel 60), provocada por la oclusión parcial de los mesoporos originales y la formación de nuevas estructuras superficiales. En todos los casos, las cantidades de Mg y Cu soportadas fueron inferiores a las agregadas experimentalmente.

A partir de las diversas técnicas de caracterización, se confirmó el anclaje tanto del Mg^{2+} como del Cu^{2+}; este último con un alto grado de exposición superficial determinada por la adsorción de piridina. Sólo MM presentó señales de difracción características de MgO cristalino, mientras que todos desarrollaron señales concordantes con la formación incipiente de especies del tipo de los silicatos laminares; responsables éstos últimos, de acuerdo a bibliografía, de la reacción de acoplamiento C-C.

Los resultados de actividad catalítica mostraron comportamientos diferentes. Así, los materiales MM y WK presentaron elevada conversión de etanol, aunque baja selectividad hacia butadieno. Por su parte, el material SIM presentó, además de la mayor conversión de etanol, una elevada selectividad hacia la formación de butadieno y consecuentemente, los mejores rendimientos.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (CIUNSa), al INIQUI y al CONICET por la ayuda económica otorgada para la realización de este trabajo.

Referencias

[1] B. Szabó, G. Novordarski, S. Pázsti, A. Dorjám, J. Valyon, J. Hancsók, R. Barthos; ChemCatChem 12 (2020) 5686-5696.
[2] S.Chung, T. Li, T. Shoinkhorova, et al; Nat Catal 6 (2023) 363–376.
[3] E. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P. Jacobs, B. Sels; Chem. Soc. Rev., 43 (2014) 7917-7953
[4] C. Angelici, M. Velthoen, B. Weckhuysen, P. Bruijnincx; ChemSusChem, 7 (2014) 2505-2515.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Materiales compuestos TiO_2@PCN preparados por impregnación con urea y su actividad en reacciones fotocatalíticas reductivas

Manuela Manrique Holguín[1], Karina Irvicelli[2], Andrés Donadelli[2], Julián A. Rengifo Herrera[1]*, Luis R. Pizzio[1]* [2]

[1] Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación y Fotocatálisis (LAPh), Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) (CCT-La Plata CONICET, UNLP, CICPBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata 47 No. 257, 1900, La Plata, Argentina.

[2] CONICET, YPF TECNOLOGÍA S. A. Av. Del Petroleo s/n – (Entre 129 y 143), (1925) Berisso – Buenos Aires, Argentina.

E-mail del autor a quien dirigir la correspondencia: lrpizzio@quimica.unlp.edu.ar; julianregifo@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Fotocatálisis heterogénea; Heterouniones; TiO_2; PCN

Resumen

El uso de TiO_2 en reacciones fotocatalíticas es extensamente investigado debido a su capacidad oxidante y su inocuidad química. Sin embargo, este presenta limitaciones como su baja absorción de luz en el espectro visible lo que ha generado un creciente interés en su modificación. La síntesis de materiales compuestos entre el TiO_2 y nitruro de carbono polimérico (PCN) con absorción de luz visible ha sido explorada ampliamente en la literatura. En este trabajo se presenta la síntesis de materiales compuestos con diferente cantidad final de PCN (relaciones titania/urea iguales a 2:1, 1:1 y 1:4) y la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas a través de esquemas de caracterización por multitécnicas. Finalmente, a través de estudios de la actividad fotocatalítica en la reducción de nitrobenceno y la producción de peróxido de hidrógeno bajo luz visible, se pudieron establecer coincidencias entre los grupos funcionales presentes en la superficie, los sitios activos y las dinámicas de transferencia de cargas.

Abstract

TiO_2 is a material highly investigated in photocatalytic reactions due to its oxidizing capacity and chemical stability. However, this material is unable to absorb visible light limiting its solar applications. Several modifications have been studied in the literature aiming to increase its light absorption towards the visible region. Modifications such as the formation of heterojunctions with polymeric carbon nitrides (PCN) have been widely explored. In this study, composite materials with different amounts of PCN (titania/urea 2:1, 1:1, and 1:4) were synthesized, and their physicochemical features were determined through a multitechnique characterization scheme. Finally, through photocatalytic activity studies of nitrobenzene reduction and hydrogen peroxide production under visible light, it was possible to establish coincidences between the functional groups present on the surface, the active sites, and the charge transfer dynamics.

Introducción

El TiO_2 es uno de los semiconductores más estudiados en la actualidad, principalmente debido a sus propiedades fotocatalíticas idóneas para llevar a cabo procesos avanzados de oxidación, su inocuidad química y su bajo costo. Con el interés de contrarrestar sus limitaciones (alta recombinación de huecos-electrones fotogenerados y baja absorción de luz visible), se han propuesto diversas modificaciones tales como la formación de heterouniones con nitruro de carbono polimérico (PCN), el cual se caracteriza por ser un semiconductor orgánico polimérico libre de metales con interesantes propiedades electrónicas y ópticas, siendo altamente evaluado en reacciones de reducción fotocatalítica como la producción de combustibles solares (H_2 o H_2O_2), la reducción de CO_2 y síntesis orgánica. Si bien actualmente la formación de estos materiales compuestos y su aplicación en dichas reacciones es un tema altamente explorado, todavía no se terminan de dilucidar los mecanismos de transferencia de carga (esquema S y tipo II) y su relación con sus propiedades fisicoquímicas [1].

En este trabajo se buscó implementar un método de síntesis simple, conocido como impregnación húmeda, por medio del cual se obtuvieron materiales compuestos de diferente relación TiO_2/PCN, a los cuales se les evaluaron sus principales propiedades fisicoquímicas y determinó la influencia de estas tanto sobre las dinámicas de transferencia de carga, como sobre la actividad fotocatalítica reductiva.

Experimental

Síntesis:

Se sintetizó TiO_2 pristino por el método sol gel, usándose como precursor tetraisopropóxido de titanio (IV) en etanol anhidro en una cámara libre de humedad. Se realizó una hidrólisis catalizada por ácido utilizando 0,33 mL de HCl (0,28 M) bajo agitación por 2 horas. Posteriormente, el material fue secado durante 78 horas en estufa a 60 °C. El gel obtenido fue calcinado a 450 °C en una mufla con una rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1} durante 1 hora.

Para la obtención de los materiales compuestos se dispersaron 0,5 g de TiO_2 pristino en 50 mL de etanol anhidro, la suspensión se sonicó por 5 minutos y posteriormente, bajo agitación se añadió una cantidad de urea (precursor de PCN) acorde a la proporción titania/urea (T/U) deseada. Se obtuvieron materiales TiO_2@PCN con relaciones T/U (p/p) de 2:1, 1:1 y 1:4.

Caracterización:

Los materiales fueron caracterizados utilizando un esquema multitécnicas. Se usó difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopía Raman y espectroscopía de fluorescencia (PL).

Actividad fotocatalítica:

Reducción fotocatalítica de nitrobenceno: Se valoró la capacidad reductiva de los materiales a través de la reducción de una solución de 20 mg L^{-1} de nitrobenceno en alcohol isopropílico y una cantidad de 0,25 g L^{-1} de catalizador, a temperatura ambiente. La suspensión fue purgada por 30 minutos con nitrógeno bajo agitación. Se irradió el sistema mediante luces LED azules ($\lambda_{emisión}$: 420 nm) y se tomaron muestras cada 30 minutos durante 2 horas, para posteriormente analizarlas por HPLC-DAD. Se realizaron como control, experimentos en oscuridad.

Producción fotocatalítica de H_2O_2: Se evaluó la producción de H_2O_2 partiendo de una solución acuosa al 10% en peso en isopropanol, previamente saturada de O_2 mediante el burbujeo de aire. Se suspendió una concentración de fotocatalizador de 2 g L^{-1} de catalizador en el reactor fotocatalítico de cuarzo y se procedió a irradiar con los LEDs azules ($\lambda_{emisión}$: 420 nm), tomando muestras a 15, 60 y 240 minutos. Estas fueron analizadas mediante el método del ortosulfato de titanio (IV) utilizando un espectrofotómetro Lamda Perkin Elmer, a una

longitud de onda de 392 nm (los límites de detección y cuantificación fueron de 1,1 y 5,9 mg L^{-1}, respectivamente)

Resultados y discusión

Caracterización:

Tal como se puede observar en la figura 1b, todos los materiales sintetizados a base de titania presentan mayoritariamente una estructura cristalina de tipo anatasa. Por otra parte, a excepción del material T/U 1:4 el resto muestra un pico asignado a la fase cristalina brookita. A su vez, dicho material es el único que presenta un pico proveniente del PCN, el cual corresponde al plano (002), mientas que los demás materiales el PCN se encuentra altamente disperso, ya que no se observaron señales correspondientes al PCN. Por otra parte, en la figura 1c se observa que nuevamente el material T/U 1:4 es el único que presenta señales definidas de las bandas provenientes de las vibraciones del PCN en su espectro Raman. Además, los espectros XPS de alta resolución para el N 1s (figura 1a) revelan señales características del PCN, asignadas a grupos amino primario (pico a 400,8 eV) y una señal a 398 eV probablemente debida a la formación de enlaces Ti-N entre el TiO_2 y el PCN [2].

Finalmente, en el espectro de fluorescencia de todos los materiales compuestos (figura 2a), se observa un aumento de intensidad de la banda de emisión, además de un ensanchamiento de la banda a mayores longitudes de onda, lo que puede asignarse a cambios en las propiedades ópticas del PCN viéndose favorecidas las transiciones π-π* al encontrarse impregnado en el TiO_2 [3].

Actividad fotocatalítica:

Durante la reducción de nitrobenceno con LED de luz azul (figura 2b-c), se puede observar que el TiO_2 presenta una reducción insignificante, por su parte si bien el PCN posee una mayor actividad, no es capaz de llegar a la forma más reducida (anilina) debido a su composición estructural (anillos de heptazina). Por otra parte, el material compuesto T/U 2:1 presentó una significativa producción de anilina (aproximadamente 7 mg L^{-1}), con una conversión del 48% y una selectividad del 55% después de 120 minutos.

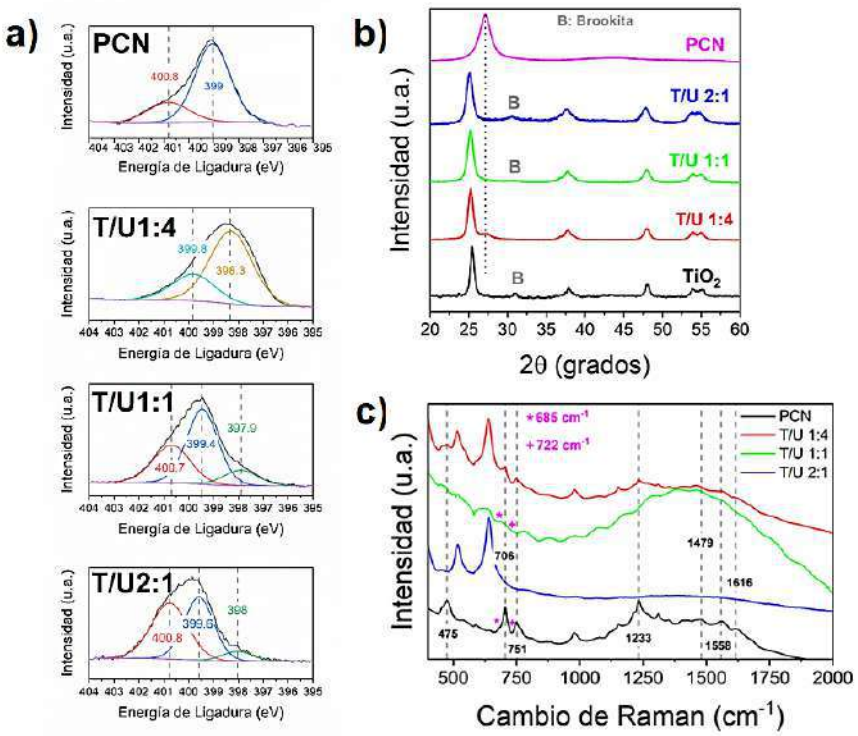


Figura 1. Resultados de a) XPS, b) DRX y c) Raman

Tabla 1. Producción de H_2O_2 de cada material irradiado con luz visible en mg L^{-1}.

Tiempo (min)	TiO_2	PCN	T/U 2:1	T/U 1:1	T/U 1:4
15	nd	nq	nq	nq	nq
60	nd	15	nq	nq	nq
240	nd	56.3	nq	nq	13.7

*nd no detectable
*nq no cuantificable.

Por otra parte, los ensayos de producción de H_2O_2 mostraron que solamente el PCN puro presentó una formación significativa, contrario a los materiales a base de TiO_2, siendo solamente el material T/U 1:4 el único que supera el límite de cuantificación después de 240 minutos. Por su parte, el material T/U 2:1 si bien no supera el límite de cuantificación (SQ), llega a presentar una formación de peróxido que supera el límite de detección (SD), disminuyendo después de 15 minutos de irradiación, lo cual podría deberse a una descomposición fotocatalítica del peróxido producido (figura 3).

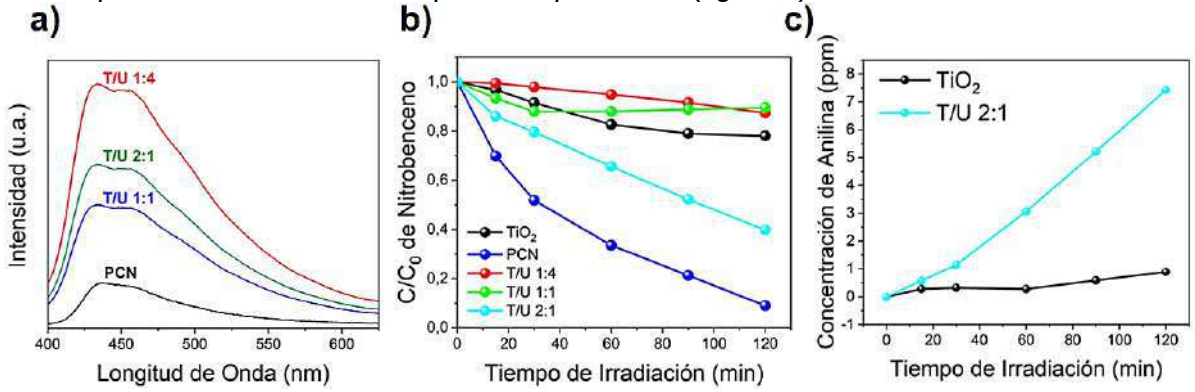


Figura 2. a) Espectro de fluorescencia b) reducción de nitrobenceno en el tiempo y c) producción de anilina en el tiempo.

Finalmente, con relación a las características de composición de los materiales, así como también su interacción con la luz visible y la actividad fotocatalítica que presentan, se puede deducir que el material T/U 1:4 que, aparentemente posee la mayor concentración de PCN, presentó un comportamiento similar al PCN prístino, ya que exhibió la generación de H_2O_2 más elevada en comparación con los otros materiales compuestos. Por su parte, el material T/U 2:1 fue capaz de reducir nitrobenceno a anilina más eficientemente que el TiO_2 prístino bajo irradiación LED azul.

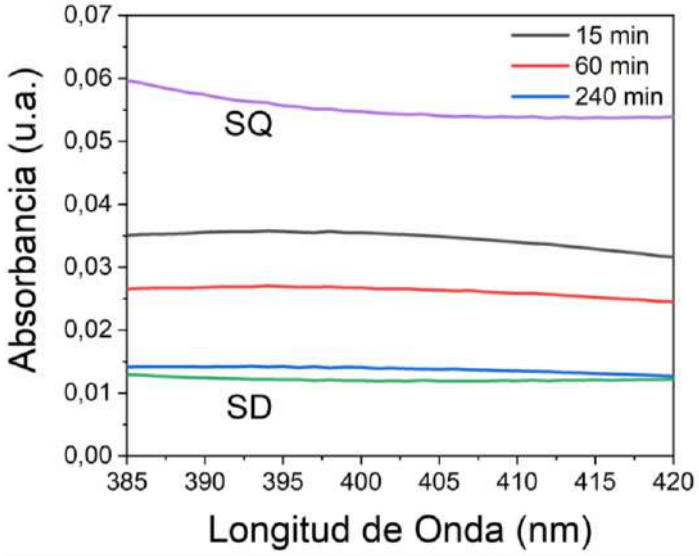


Figura 3) Formación de H_2O_2 en el material T/U2:1

Conclusiones

Se sintetizaron materiales compuestos por el método de impregnación húmeda a proporciones TiO_2/urea de 2:1, 1:1 y 1:4, los cuales presentaron diferencias significativas en sus propiedades fisicoquímicas, así como de su composición superficial en relación el grado de polimerización del PCN. Entre dichas diferencias se destacó que un menor contenido de PCN polimerizado (material T/U 2:1), permite una mejor actividad con relación a la reducción de nitrobenceno bajo luz visible, más no una mejor producción de H_2O_2, debido a una posible descomposición de este por parte del TiO_2 presente en los materiales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET y a la Universidad Nacional de La Plata por el financiamiento a los proyectos PIO 024 y X003, respectivamente

Referencias

[1] J.A. Rengifo-Herrera, P. Osorio-Vargas, C. Pulgarin; *J. Hazard. Mater 425* (2022) 127979.
[2] P. Osorio-Vargas, D. Pais-Ospina, D. A. Marin-Silva, A. Pinotti, L. Damonte, A. Cánneva, J. A. Rengifo-Herrera; *Mater. Chem. Phys 288* (2022) 126356.
[3] N. Chidhambaram, K. Ravichandran; *Materials Letters 207* (2017) 44-48.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Oxidación de Naranja II en medio acuoso catalizada por Cu/Nb_2O_5

Ignacio O. Costilla[1,2*], María Luján Ferreira[1,3], Gabriela M. Tonetto[1,4]

[1]Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), UNS-CONICET, Camino de la carrindanga Km 7, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

[2]Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

[3]Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

[4]Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

icostilla@plapiqui.edu.ar

Palabras Claves: cobre, niobia, Naranja II, peróxido de hidrógeno, oxidación tipo-Fenton heterogénea.

Resumen

Este trabajo presenta el estudio de la oxidación del colorante azoico naranja II (NII) utilizando como catalizadores heterogéneos CuO_x/Nb_2O_5 y peróxido de hidrógeno como oxidante. Se prepararon y caracterizaron (AA, Quimisorción de N_2 y TPR) tres catalizadores con contenidos nominales de Cu de entre 1 y 10 %wt. Las condiciones de reacción investigadas fueron: 4,5 g/L de catalizador, 33 mM de H_2O_2, y pH 5 y 7. En condiciones de reacción se encontró la existencia de lixiviación de cobre. Evaluando los resultados de actividad y lixiviación de Cu en el rango operacional analizado, la mejor degradación de NII fue casi un 19 % luego de 2 h de reacción con una carga real de cobre de 0,7% wt y pH 7, con un % de lixiviación menor al 2 %.

Abstract

This work presents a study on the oxidation of the azo dye Orange II (OII) using CuO_x/Nb_2O_5 as heterogeneous catalysts and hydrogen peroxide as the oxidant. Three catalysts with nominal copper contents ranging from 1 to 10 wt% were prepared and characterized (AA, N_2 chemisorption, and TPR). The reaction conditions investigated were: 4.5 g/L of catalyst, 40 mM H_2O_2, and pH 5 and 7. Under reaction conditions, copper leaching was observed. Based on the results for catalytic activity and copper leaching within the analyzed operational range, the best degradation of OII was nearly 19 % after 2 hours of reaction with an actual copper loading of 0.7 wt% at pH 7, and a leaching percentage below 2%.

.

Introducción

Los colorantes sintéticos, especialmente los azoicos, son contaminantes recalcitrantes que afectan gravemente los cuerpos de agua al inhibir la fotosíntesis, disminuir el oxígeno disuelto y alterar el equilibrio del ecosistema. Aunque los tratamientos biológicos convencionales son eficaces frente a contaminantes biodegradables, resultan ineficientes ante sustancias persistentes como colorantes. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) han emergido como una estrategia eficaz.

Los POA se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno, principalmente el radical hidroxilo (•OH), para mineralizar compuestos orgánicos [1]. Dentro de los POA, la reacción de Fenton, combina peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con sales de hierro, ha demostrado alta eficiencia y es muy utilizado, sin embargo, presenta limitaciones operativas debido a su estrecho rango de pH óptimo (2–4), derivado de la precipitación de Fe^{3+} a pH neutro [2].

Para superar esta restricción, se han desarrollado sistemas tipo Fenton, con Fe en sistemas heterogéneo o utilizando metales alternativos. El sistema Cu/H_2O_2 genera radicales •OH mediante mecanismos redox Cu^{1+}/Cu^{2+}, ofreciendo ventajas como una mayor versatilidad operativa y estabilidad frente a cambios de pH. Además, el cobre posee una elevada actividad catalítica en procesos de activación de H_2O_2 [3,4].

Alúmina y sílice se utilizan ampliamente como soportes para catalizadores en reacciones tipo Fenton para el tratamiento de aguas residuales [5, 6]. El soporte del catalizador también influye de forma crítica en su desempeño. Parámetros como la porosidad, el área superficial, la distribución de tamaño de poro, la estabilidad térmica y el tamaño de partícula de la fase activa son determinantes para la eficiencia del sistema. En este sentido, el pentóxido de niobio (Nb_2O_5) se destaca por su alta estabilidad química, disponibilidad comercial y capacidad para activar H_2O_2. Estudios previos [7,8] mostraron que la niobia amorfa puede generar especies reactivas de oxígeno (superoxo, peroxo y •OH) mediante interacciones electroprotónicas con H_2O_2. Estas características hacen que el Nb_2O_5 se presente como un buen material soporte para la deposición de cobre.

El colorante Naranja II (NII) es un colorante azoico ampliamente utilizado en las industrias textil, alimentaria y cosmética por su tonalidad intensa y bajo costo. Sin embargo, su uso genera preocupación ambiental y sanitaria, ya que es persistente en el medio y puede degradarse en compuestos potencialmente tóxicos y carcinogénicos, lo que lo convierte en un contaminante de interés en estudios de tratamiento de aguas residuales.

En el presente trabajo se propone estudiar la síntesis de catalizadores Cu/Nb_2O_5 con cobre en distintas concentraciones, y su desempeño en la degradación del colorante Naranja II (a pH 5 y 7).

Experimental

Preparación de los catalizadores

Para la incorporación de cobre a la niobia (Nb_2O_5) se utilizó como precursor nitrato de cobre(II) trihidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Anedra), empleando el método de impregnación por humedad incipiente. Se prepararon tres soluciones acuosas con concentraciones ajustadas para alcanzar contenidos nominales de 1, 5 y 10 % en peso de Cu respecto al soporte. El volumen de impregnación fue 0,3 mL por gramo de Nb_2O_5, correspondiente a un exceso del 10 % en relación al volumen de poro del soporte.

Los catalizadores y niobia (ésta última con fines comparativos) se secaron 24 horas a temperatura ambiente, 12 horas a 110°C durante y se calcinaron a 300°C por 2 horas.

Caracterización del soporte y el catalizador

El contenido de cobre se determinó por espectroscopía de absorción atómica (EAA), previa digestión de las muestras sólidas con agua regia.

El área superficial de los diferentes catalizadores se determinó a partir de isotermas de adsorción-desorción de N_2 líquido, en un equipo volumétrico convencional (NOVA 1200e Quantachrome).

Se utilizó difracción de rayos X (XRD) para identificar las fases cristalinas de las muestras. Los espectros de XRD se obtuvieron utilizando un difractómetro PHILIPS PW 1710, con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito, operado a 30 Kv y 20 mAmp.

El análisis de reducción a temperatura programada (H_2-RTP) se llevó a cabo utilizando un aparato equipado con un detector de conductividad térmica. Las muestras se calcinaron previamente a 200 ºC, se purgó con Ar a esa temperatura y la RTP se realizaron entre 30 y 500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con una mezcla de H_2/Ar al 5 %.

Ensayos de actividad catalítica

Los ensayos se realizaron en un reactor batch de vidrio de 30 ml, a pH 5 y 7 (utilizando buffer, Biopack). El tiempo de reacción estudiado fue de 2 h, a una temperatura de 30 °C y con una velocidad de agitación de 400 rpm. El estudio se realizó con una concentración inicial de Naranja II de ~30 mg/L, 10 ml de volumen de solución, 4,5 g/L catalizador y una concentración de H_2O_2 de 33 mM. Para estudiar el avance de la reacción se determinó la concentración del colorante mediante un espectrofotómetro UV-visible.

Resultados y discusión

La Tabla 1 reporta el contenido de Cu y el área BET de los catalizadores presentados en este trabajo. Se puede observar que la impregnación de Cu fue efectiva, con concentraciones de cobre determinadas experimentalmente que son aproximadamente el 70% de las nominales.

Con respecto al área específica, se encontró que disminuye cuando aumenta la carga de cobre.

Tabla 1. Contenido de Cu y el área BET de los catalizadores.

Catalizador	% nominal de Cu	% real de Cu (AA)	Área BET (m^2/g)
Niob	0	0	113
Cu1-Niob	1	0,7	116
Cu5-Niob	5	3,1	92,5
Cu10-Niob	10	7,2	71,4

La Figura 1 presenta los difractogramas de rayos X para las muestras estudiadas. Para los sólidos calcinados a 300ºC (Figura 1.A), los difractogramas presentan características correspondientes a niobia de estructura amorfa, sin señales debidas a Cu. Este resultado es esperable para niobia [9]. La elección de esta temperatura de calcinación se basó en lo reportado por Leunga y colaboradores [10], quienes mediante análisis termogravimétrico determinaron que los nitratos metálicos se descomponen completamente por debajo de los 300°C. Además, esta condición térmica fue seleccionada con el objetivo de minimizar la pérdida de área superficial del soporte, ya que se ha observado experimentalmente una marcada disminución de esta propiedad cuando la niobia es sometida a tratamientos térmicos más severos.

La muestra Cu5-Niob fue calcinada 500ºC (elegida como representativa de todas) a fin de investigar si era posible detectar Cu por XRD. La Fig. 1 B. muestra los picos de difracción bien definidos, característico de un sólido cristalino, donde se identifica la fase pseudohexagonal de Nb_2O_3, pero no se encuentran señales características de Cu.

En ninguna de las muestras analizadas fue posible distinguir la presencia de compuestos de cobre: en Cu1-Niob debido a su baja concentración (menor a 1%, límite de detección de la técnica), y en los catalizadores con mayor contenido metálico, porque sus picos queden enmascarados por las especies mayoritarias. Esto sugeriría que los contenidos de Cu utilizados en la síntesis son adecuados para lograr interacciones Cu-O-Nb fuertes. Emi Leunga y colaboradores [10] reportaron la presencia de CuO monoclínico en muestras

Cu/Niobia con contenidos de Cu superiores al 10%wt, indicando que una fracción de CuO no estaría en contacto con Nb_2O_5 formando grandes cristales de CuO.

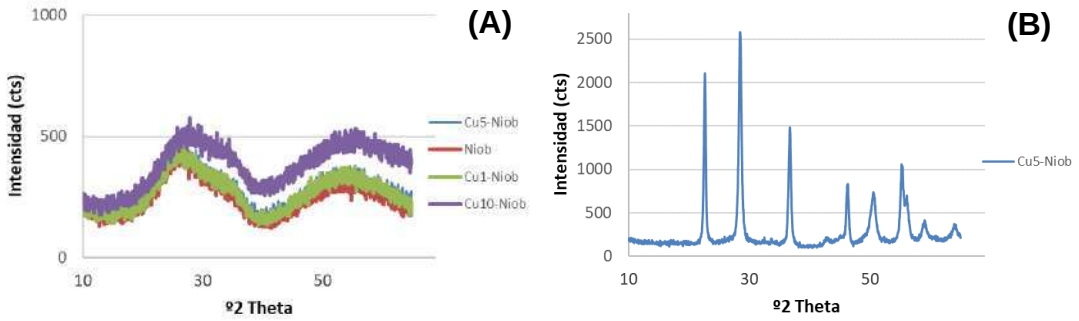


Figura 1. Difractogramas de RX de los catalizadores, con calcinación a 300°C (A) y 500ºC (B).

Para investigar las interacciones entre los diferentes componentes del catalizador, se realizaron experimentos de H_2-TPR. Los resultados del análisis se muestran en la Figura 2. El pico de reducción a ~ 250°C de los catalizadores Cu10-Niob y Cu5-Niob (reducido a 500ºC) corresponde al proceso de conversión de Cu^{2+} a Cu^0. De hecho, este proceso consta de dos etapas: la primera, de Cu^{2+} a Cu^{1+}, y la segunda, de Cu^{1+} a Cu^0. [11]. El catalizador Cu5-Niob reducido a 500ºC se redujo completamente a esta temperatura, probablemente debido a la existencia que las partículas de CuO grandes generadas por el tratamiento de calcinación sufrido a alta temperatura. En comparación los catalizadores Cu1-Niob y Cu5-Niob, los picos de reducción del Cu se desplazaron a temperaturas más alta. La baja respuesta recibida al analizar la muestra de menor contenido de Cu, es debida a el bajo contenido de metal de la misma (menor al 1% de Cu). Al igual que en el estudio de Baeza y colaboradores, trabajando con catalizadores de Cu/ZrO_2 [12], se cree que para estas partículas el proceso de reducción de CuO se volvió más difícil debido a la existencia de partículas más pequeñas de CuO, que podrían estar más dispersas y con un tamaño de partícula mucho menor. Este fenómeno podría deberse a la naturaleza de las fuertes interacciones de las partículas de CuO dispersas con la niobia. Para estas muestras, se observaron dos picos de reducción. El primero (275°C) corresponde al proceso de conversión de Cu^{2+} a Cu^{1+} y el segundo (325°C) al de Cu^{1+} a Cu^0.

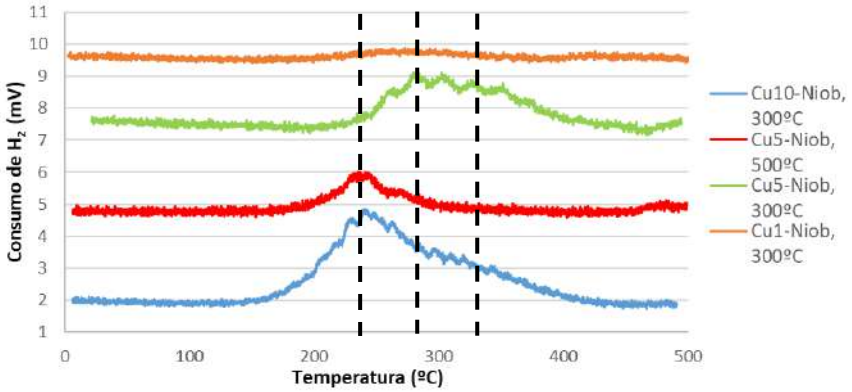


Figura 2. Reducción a temperatura programada de los catalizadores estudiados.

Los catalizadores fueron estudiados en la degradación de NII en medio acuoso en presencia de peróxido de hidrógeno. La Figura 3 muestra los resultados de conversión de NII sobre los catalizadores sintetizados para los dos valores de pH analizados. En la misma se observa que, trabajando a pH 7, los catalizadores con 1 y 5 % de Cu son efectivos en la remoción de NII, presentando mayor actividad que niobia. En trabajos previos, niobia (sin calcinación) mostró actividad catalítica en la degradación de NII, pero con concentraciones mayores de peróxido de hidrógeno (180 mM) [8]. En este gráfico no se presentan los resultados experimentales obtenidos para el catalizador de Cu10-Niob porque en condiciones

de reacción se cree que el Cu lixivia a la solución acuosa y formando un complejo con NII, que se manifiesta con un cambio de color en la solución de anaranjado a rojizo (Fig. 4).

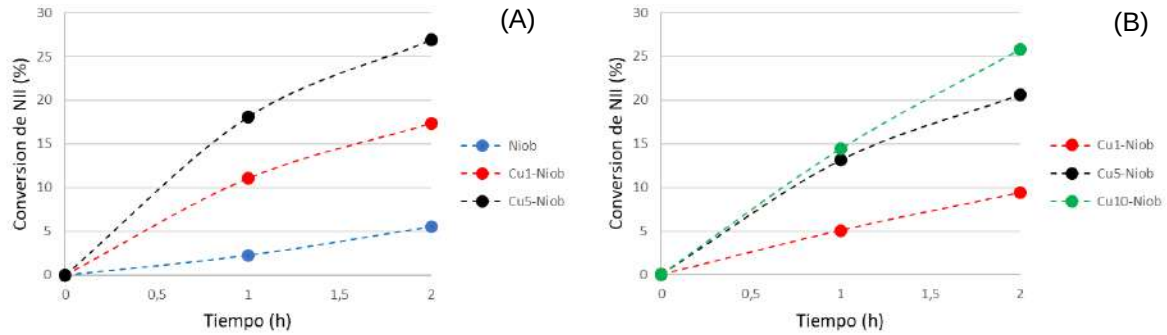


Figura 3. Oxidación de NII en presencia de H_2O_2. Condiciones experimentales: 30 °C, 30 ppm de NII, 0,25 wt% de catalizador, 40 mM de H_2O_2, pH 7(A) y pH 5 (B).

A pH igual a 5, se encontraron conversiones de NII menores que a pH 7 para los catalizadores con 1 y 5 % de Cu. Aunque, para la muestra 10%Cu/Nb_2O_5 también se observó un cambio de color en la solución luego de reacción, se pudo determinar un decaimiento de la banda de absorción UV correspondiente al NII (484 nm) que permitió el cálculo de la conversión del del colorante.

Figura 4. Cambios de color de la solución de reacción para el catalizador Cu10-Niob a pH 7, y posible complejo formado.

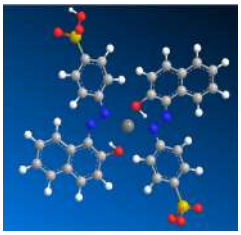


Figura 5. Posible complejo Cu-NII formado.

A fin de analizar la lixiviación de Cu de los catalizadores durante el test, se analizó el medio de reacción por EAA. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de este análisis.

Tabla 3. Análisis del contenido de Cu en solución por AA de las soluciones post-reacción.

Catalizador	pH	Conversión a 2 h (%)	Cu en solución (ppm)	Lixiviación (%)	Observaciones
Niob	7	6,0	---	---	
Cu1-Niob	7	18,6	0,69	1,97	
	5	9,4	14,85	42,43	
Cu5-Niob	7	27,8	1,33	0,86	
	5	20,7	22,85	14,74	
Cu10-Niob	7	no se pudo determinar	5,71	1,59	Cambia de color la solución
	5	25,8	146,30	40,64	Cambia de color la solución

Todos los catalizadores presentaron lixiviación de Cu, pero en diferente medida. Como es de esperarse, el fenómeno se agrava a pH 5. Además, se observa que este proceso provoca un cambio de color en la solución por la generación de algún complejo de Cu, cuya estructura

posible se muestra en la Figura 5. Este cambio es más evidente en el catalizador que mayor contenido de Cu. Se planea estudiar por Espectrofotometría UV/Visible a este complejo.

Los mejores desempeños catalíticos, considerando actividad y estabilidad (menor lixiviación) se observaron para el Cu5-Niob y Cu1-Niob a pH 7, con conversiones de NII de 27,8 y 18,6%, respectivamente, y un porcentaje de lixiviación de Cu menor al 2%.

Este trabajo se está actualmente completando con el estudio de la estabilidad de los catalizadores en usos consecutivos y diferentes estrategias para minimizar lixiviación.

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron catalizadores Cu/Nb_2O_5, con contenido metálicos nominales de 1, 5 y 10%. Fueron estudiado en la oxidación de naranja II en medio acuoso en presencia de peróxido de hidrógeno como oxidante (33 mM), a pH 5 y 7.

Los catalizadores resultaron activos para la degradación parcial del colorante en 2 horas de reacción. A pH 7, se observó la mayor remoción de NII y estabilidad de los catalizadores (en término de lixiviación de Cu al medio de reacción).

Los mejores desempeños catalíticos, considerando actividad y estabilidad, se observaron para los catalizadores con 1 y 5% de Cu, con una conversión de NII de un 18,6 y 27,8 %, respectivamente, a pH 7 y luego de 2 h de reacción, con una lixiviación de Cu menor al 2% (a 30°C, 30 ppm de NII, 50 mg de catalizador).

Agradecimientos

Se agradece a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur por el apoyo financiero.

Referencias

[1] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando; Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 588–606

[2] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta; Catal. Hoy, 53 (1999) 51-59.

[3] N. Inchaurrondo, E. Contreras, P. Haure; Chemical Engineering Journal 251 (2014) 146-157.

[4] J. Porras, S. Giannakis, R.A. Torres-Palma, J.J. Fernández, M. Bensimon, C. Pulgarin; Appl. Catal. B Environ. 235 (2018) 75–83.

[5] Y. Sun, P. Tian, D. Ding, Z. Yang, W. Wang, H. Xin, J. Xu, Y.F. Han; Appl. Catal. B Environ. 258 (2019) 117985.

[6] R. Huang, L. Chen, C. Yu, X. Zhang, H. Peng, W. Sun, Q. Du; J. Environ. Chem. Eng. 11 (2023) 110326.

[1] M. Ziolek, I. Sobczak, P. Decyk, K. Sobanska, P. Pietrzyk, Z. Sojka; Appl. Catal. B Environ. 164 (2015) 288–296.

[7] F. Troncoso, G. Tonetto; Sustainable Environment Research 31, 35 (2021) 1-14.

[8] M. Álvarez Serafini, I. Costilla, G. Tonetto, en Anales del XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur, Salta (2023) Vol. 1: 495-500, ISBN 978-987-48517-0-3.

[9] D.P. Santo s, C.T. Silva, R.V. de Albuquerque; Exatas Online 8 (2017) 1-8.

[10] E. Leunga, A. Shimizua, K. Barmakb, R. Farrauto; Catal. Commun. 97 (2017) 42–46.

[11] S. Lomate, A. Sultana, T. Fujitani; Catal. Sci. Technol. 7 (2017) 3073-3083.

[12] P. Baeza, R. Bassi, M. Villaroel, J. Ojeda, P. Araya, G. Aguila; J. Chil. Chem. Soc., 60,1 (2015) 2817-2821.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Materiales de Cu/MgO/SiO_2 obtenidos por intercambio iónico: Efecto del contenido de Mg en su comportamiento catalítico frente a bioetanol

Camila Cantero Verni[1], Feliciano Miranda[1], Fabiana Villagra[1], Camila Hernandez[1], Norberto Bonini[1,2], Pablo Cuesta[1,2]

1- Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta, Salta, Argentina.

2- Instituto de Investigación para la Industria Química (INIQUI) - CONICET, Av. Bolivia 5150, Salta, Salta, Argentina. E-mail: pablomcuesta@gmail.com

Palabras Claves: Butadieno, Bioetanol, Intercambio iónico, Lebedev, Cu/MgO/SiO_2

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron materiales de Cu/MgO/SiO_2 a partir de la incorporación simultánea de Mg y Cu por el método de intercambio iónico en medio amoniacal (pH=11). Sobre ellos se analizó el efecto del agregado de MgO (entre 5% y 34,6%) en su actividad catalítica. Los materiales se caracterizaron por adsorción de N_2, espectroscopías DRUV-Vis, DRX, FTIR e intercambio de D_2O y Piridina seguidos por FTIR. Dependiendo de la cantidad de Mg incorporado, se observa una caída de la S_{BET} y V_{poros} que alcanza un 40% en el catalizador con máximo contenido de Mg (Cat D). Se observó una gran dispersión metálica, consecuencia de la ausencia de especies cristalinas sobre los materiales sintetizados. A partir de estudios en vacío y posterior intercambio con D_2O sobre pastillas auto soportadas, seguido por FTIR, se observaron señales débiles asignadas a la formación de estructuras tipo silicatos laminares. A partir de los estudios de actividad catalítica en fase gaseosa frente a etanol, se observaron buenas conversiones con máximos en la selectividad a butadieno en el rango de temperaturas comprendido entre 370 y 390 °C. Del análisis de la evolución de los principales productos de reacción, se concluye que el material con menor contenido de magnesio (Cat A) es el que presenta los mejores resultados, aunque con pocas variaciones dentro de la serie en general.

Abstract

In the present work, Cu/MgO/SiO_2 materials were synthesized by simultaneously incorporating Mg and Cu through the ion-exchange method in an ammoniacal medium (pH 11). The effect of MgO added (5% to 34.6%) on the textural properties and catalytic activity was analyzed. The materials were characterized using N_2 adsorption, UV-Vis spectroscopy, XRD, FTIR spectroscopy, and D_2O and pyridine exchange, which were analyzed by FTIR spectroscopy. Depending on the amount of Mg incorporated, a drop in S_{BET} and V_{pores} was observed, reaching 40% in the catalyst with the highest Mg content (Cat D). A high metallic dispersion was observed due to the absence of crystalline species in the synthesized materials. Vacuum studies and subsequent exchange with D_2O on self-supported pellets, followed by FTIR, revealed weak signals assigned to the formation of layered silicate-type structures. From the gas-phase catalytic activity studies on ethanol, good conversions were observed, with maximum selectivity to butadiene in the temperature range of 370 to 390 °C. From the analysis of the evolution of the main reaction products, it is concluded that the material with the lowest magnesium content (Cat A) presents the best results, although with few variations within the series in general.

Introducción

La conversión catalítica de etanol en productos de mayor valor agregado, en particular 1-3-butadieno, presenta un gran interés debido a la amplia disponibilidad de bioetanol y a que constituye una vía alternativa sustentable frente al craqueo de petróleo [1], actualmente la principal fuente para la obtención de derivados de C_4. Estos productos tienen una gran demanda industrial, especialmente para la síntesis de caucho sintético [1,2].
Si bien el mecanismo de conversión es complejo, se ha propuesto que involucra una serie de cinco pasos consecutivos. En el primero, la deshidrogenación del etanol da lugar a la formación acetaldehído, intermediario clave del proceso. Posteriormente, dos moléculas de acetaldehído sufren una condensación aldólica para dar 3-hidroxibutanal, el cual se deshidrata produciendo crotonaldehído. La posterior hidrogenación a alcohol crotílico y su deshidratación conducen a la formación de butadieno.
Los catalizadores utilizados requieren una combinación equilibrada entre sitios ácidos, básicos y redox para llevar a cabo estas reacciones secuenciales [3]. Por lo tanto, el diseño y la caracterización de los materiales es clave para mejorar la eficiencia del proceso.
Materiales basados en SiO_2/MgO han sido comúnmente empleados, siendo crítica la relación Mg:Si para el rendimiento de la reacción. La incorporación de ciertos metales de transición como Cu, Ag ó Ni [3, 4], que actúan como promotores, ha demostrado una mejora sustancial en la selectividad a butadieno, ya que aportan sitios redox necesarios para la deshidrogenación "*in situ*" del etanol a acetaldehído.

En el presente trabajo se estudia el efecto de la concentración de Mg en materiales de Cu/SiO_2/MgO. Se sintetizaron cuatro materiales mediante un intercambio iónico simultaneo de Mg^{2+} y Cu^{2+} en solución amoniacal (pH=11), variando el contenido de MgO entre 5% y 35% aproximadamente. Los materiales obtenidos fueron caracterizados y se evaluó su actividad catalítica en la obtención de butadieno a partir de etanol en fase gas.

Experimental

Síntesis de catalizadores – intercambio iónico simultaneo
Se suspendieron 10,00 g de SiO_2 Silicagel-60 (SG-60) en solución amoniacal de pH=11. La suspensión se agitó vigorosamente durante 5 minutos. A continuación, se agregó gota a gota, con agitación constante durante aproximadamente 15 minutos, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ disuelto en solución amoniacal (pH 11). La cantidad agregada fue variable según el material, de modo de obtener un contenido teórico entre 5% y 35% p/p de Mg soportado sobre la sílice. Simultáneamente, se agregó gota a gota una solución de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ disuelto en solución amoniacal (NH_3:H_2O :: 1:2) en cantidad suficiente para alcanzar un contenido de 1% p/p en todos los materiales. La mezcla final se agitó durante 10 minutos. El sólido azul obtenido se filtró al vacío y se lavó con solución amoniacal (pH 11) para eliminar el Cu no intercambiado, y luego con agua desionizada hasta pH neutro. El material resultante se secó a 110 °C durante 4 horas y posteriormente fue calcinado a 550 °C durante 6 horas.
Los materiales sintetizados se prepararon para tener la siguiente composición teórica:

- Cu/SiO_2/MgO 1/94/5 (Cat A)
- Cu/SiO_2/MgO 1/84,2/14,8 (Cat B)
- Cu/SiO_2/MgO 1/74,3/24,7 (Cat C)
- Cu/SiO_2/MgO 1/64,4/34,6 (Cat D)

Los catalizadores se caracterizaron por adsorción de N_2, AA, DRS UV-Vis, FTIR, DRX y evacuación e intercambio con D_2O, evacuación y adsorción con piridina (Py), seguidos por FTIR sobre pastillas autosoportadas.
Actividad Catalítica
Para una experiencia catalítica típica, se contó con un sistema de reacción en fase gaseosa. El mismo tiene un vaporizador de etanol, el cual es arrastrado por corriente de N_2 (99.999% de pureza) hacia un reactor de vidrio Pyrex con un lecho catalítico (300 mg) ubicado en el interior de un horno. El sistema de reacción trabaja a presión atmosférica. El monitoreo de la

conversión y de los rendimientos de reacción se realizó con un cromatógrafo de gases (SRI 8610C) provisto de llave muestreadora de gases de seis vías, programación de temperatura y detectores FID y TCD.

Resultados y discusión

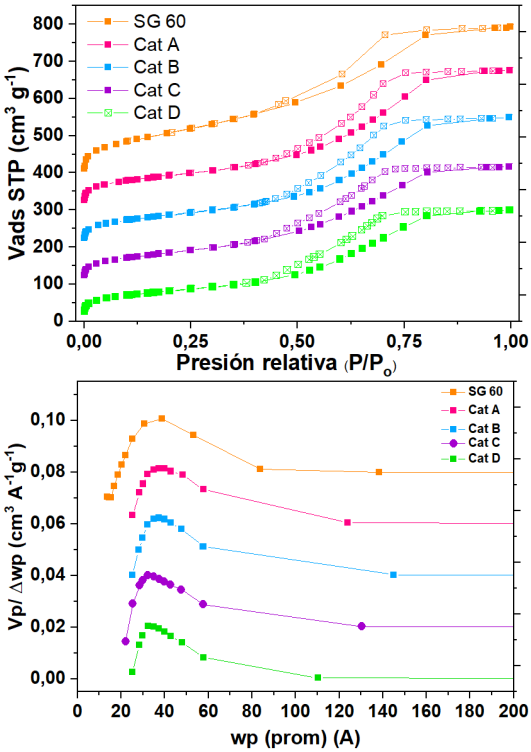


Figura 1: *(Sup.) Isotermas de adsorción de N_2. (Inf.) Distribución del diámetro medio de poros de los materiales.*

En la figura 1.Sup. se presentan las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los materiales sintetizados y del soporte utilizado (SG-60). Se observa que todas corresponden a isotermas de tipo IV(a) propias de materiales mesoporosos, con histéresis del tipo H2(b) que se asocia con bloqueo de poros y una distribución amplia del tamaño del cuello de poros. En la figura 1.Inf. se muestra la distribución del diámetro de poros. Para el soporte se observa un máximo en 38,8 Å mientras que los materiales sintetizados presentan una distribución mesoporosa con ligeras disminuciones en el diámetro de poro respecto del soporte. Esto sugiere una leve modificación de la estructura porosa o bloqueo parcial de poros durante la síntesis, siendo los materiales con mayor contenido de MgO los que sufrieron mayores modificaciones.

En la tabla 1 se presentan los parámetros texturales de los materiales donde se evidencia una disminución, tanto de la S_{BET} como del volumen total y diámetro de poros de los materiales con respecto al soporte.

Así, se produce una caída de entre el 30 y el 40 % de la S_{BET} a medida que crece el contenido de Mg soportado sobre la sílice.

Tabla 1: Parámetros estructurales

Material	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{TP} (cm^3g^{-1})	Dp (Å)
Silicagel 60	500	0.65	38.8
Cat A	335	0,58	37,3
Cat B	315	0,53	37,3
Cat C	315	0,49	32,2
Cat D	295	0,46	32,3

En la figura 2 se presentan los difractogramas (DRX) de las muestras. En todas podemos observar una única banda ancha alrededor de 2Θ = 22,2 característica de sílice amorfa. No se observan señales correspondientes a fases cristalinas de especies de Cu o Mg, ni de silicatos de ningún tipo, lo que sugiere la formación de especies altamente dispersas no cristalinas.

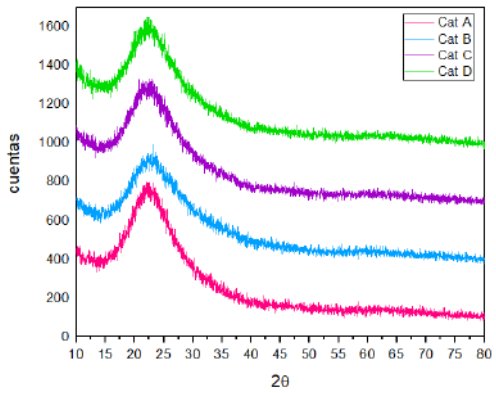


Figura 2: *DRX de los catalizadores sintetizados.*

En la figura 3 se presentan los espectros FTIR de los catalizadores. La señal observada a 1638 cm^{-1} es asignada a la deformación del ángulo de enlace en moléculas de agua adsorbida. Las bandas centradas alrededor de 1090 cm^{-1} y 803 cm^{-1}, corresponden a señales características de estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace Si-O-Si. La banda en 468 cm^{-1} se asigna a la deformación del ángulo de enlace de los tetraedros de la SiO_2. La ausencia de la banda a 970 cm^{-1}, típica del estiramiento Si-OH, sugiere un intercambio efectivo con iones Mg^{2+} y Cu^{2+} durante la síntesis. La ausencia de una señal en 655 cm^{-1}, característica de

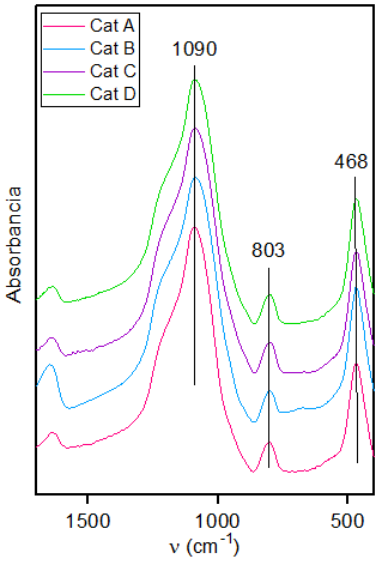


Figura 3: *Espectros FTIR de los catalizadores sintetizados.*

estiramientos Mg-O-Mg, demuestra la ausencia de especies de MgO másico, lo que es coherente con las condiciones de síntesis empleadas que favorecen su interacción con el soporte. Esta banda, suele estar asociada con una señal ancha alrededor a 1442 cm^{-1}, característica de estiramientos simétricos y asimétricos en carbonatos y bicarbonatos que surgen de la adsorción de CO_2 sobre centros fuertemente básicos en $Mg(OH)_2$ y MgO. Su ausencia confirma la inexistencia de estas especies, al menos en cantidad suficiente como para ser detectadas, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX (Fig. 2).

En la figura 4 se presentan los espectros DRS UV-Vis obtenidos sobre los materiales sintetizados, observándose en todos ellos espectros con perfiles similares. Los espectros DRUV-Vis de mezclas MgO/SiO_2 (no mostrados) presentan una banda a 217 nm con un hombro en 245 nm, asignados a transferencias de carga ligando-metal entre iones Mg^{2+} tetra y tri coordinados con iones O^{2-} (reportadas a 230 nm y 290 nm para MgO puro). Su desplazamiento a mayores longitudes de onda refleja un mayor grado de insaturación.

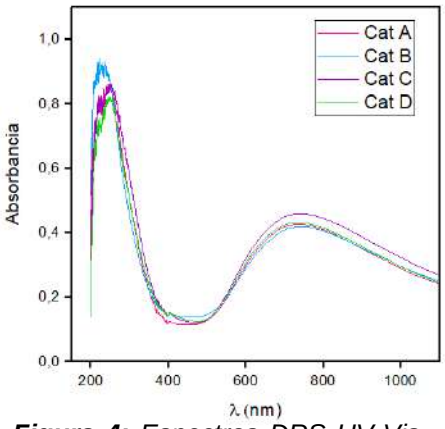


Figura 4: *Espectros DRS UV-Vis de los catalizadores Cu/MgO/SiO_2 sintetizados.*

En los materiales sintetizados se observan (Fig. 4) señales, entre 210 y 400 nm, correspondientes a un conjunto de bandas asignables a: i) transiciones de transferencia de carga entre Mg^{2+} y O^2 en átomos de magnesio en baja coordinación y unidos con el soporte, ii) transiciones de transferencia de carga entre Cu^{2+} y O^{2-} (LMCT $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$), a 230 nm, correspondiente a sitios aislados de Cu^{2+}, iii) una banda de baja intensidad a ~ 350 nm, atribuida a transiciones de transferencia de carga ligando-metal en especies del tipo Cu-O-Cu. La ausencia de un ensanchamiento de la banda hacia 400 – 450 nm sugieren la inexistencia de oligómeros de Cu-O y una alta interacción del cobre con el soporte. La banda a 734 nm, corresponde a transiciones d-d en especies de Cu^{2+} con coordinación octaédrica distorsionada.

En la Figura 5 se presentan los espectros FTIR obtenidos sobre pastillas autoportadas de los diferentes materiales evacuados a 450 °C, y los de las muestras intercambiadas con D_2O y evacuadas a 450 °C. En la Fig 5.a se observa una señal aguda en 3743 cm^{-1} correspondiente a estiramientos SiO-H en grupos silanoles aislados, cuya intensidad es mínima para el Cat A y máxima sobre los materiales con concentraciones intermedias de MgO. Tras el intercambio con D_2O, (Fig. 5.b), se produce una disminución de esta banda y la aparición de una nueva señal, desplazada a 2760 cm^{-1},

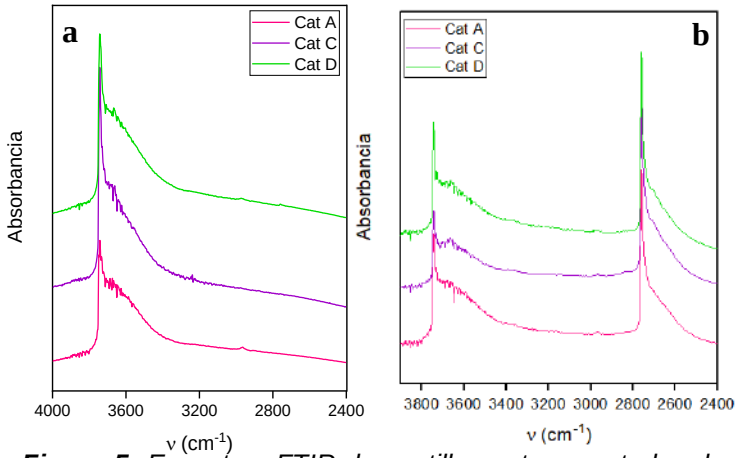


Figura 5: *Espectros FTIR de pastillas auto soportadas de los catalizadores sintetizados: a) evacuadas a 450 °C y b) Intercambio con D_2O y posterior evacuación a 450 °C.*

característica del estiramiento SiO-D, lo que confirma que parte de los silanoles aislados fueron intercambiados.

Se observa una señal muy débil a 3670 cm^{-1} y la correspondiente a 2705 cm^{-1} tras el intercambio con D_2O; ambas asociadas a la formación incipiente de especies tipo silicato de magnesio laminar.

En la Figura 6, se presentan los espectros FTIR de los catalizadores evacuados a 250 °C, sometidos a vapores de piridina (Py) y posteriormente, evacuados a diferentes temperaturas. En la Figura 6.(*Izq)* se presentan los cambios en los espectros de Py adsorbida en función de la temperatura de evacuación sobre el material Cat D. En general, el comportamiento fue el mismo sobre todos los materiales sintetizados. Los espectros de los materiales evacuados a 50°C muestran señales características correspondientes a diferentes especies de Py adsorbida: las señales de Py interactuando con sitios ácidos de Brønsted (BPy) aparecen, en muy baja proporción y son fácilmente eliminadas tras la evacuación a 100 °C; reflejando la débil interacción con los centros ácidos. Debajo de los 100 °C se observa una importante contribución de señales asignadas a Py en interacción de tipo puente hidrógeno (HPy), las que también desaparece por evacuación a 100°C. En los espectros de los materiales evacuados a 150 °C (Fig 6(*Der*)) se puede observar que las especies de LPy son las únicas presentes, como consecuencia de la mayor fortaleza ácida de estos sitios. Por otra parte, se observa una disminución de la intensidad de esta señal, sobre el catalizador con el máximo contenido de Mg (Cat D), indicando que las especies ácidas de Lewis, probablemente centros coordinativamente insaturados de Cu, presentan una menor exposición.

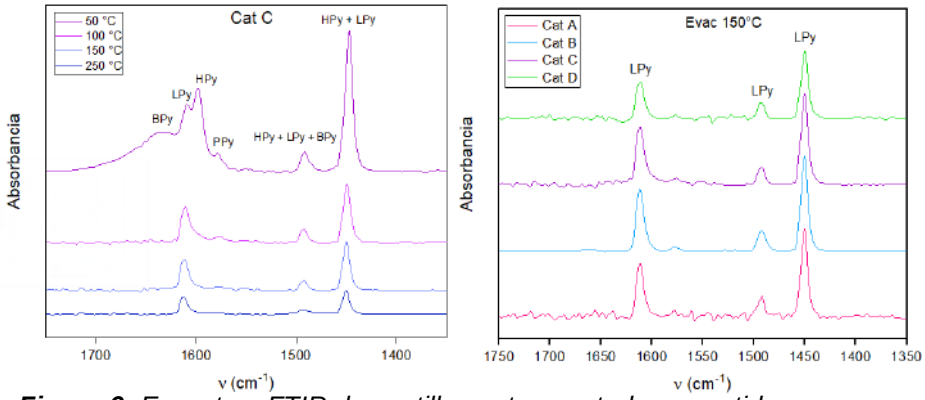


Figura 6: *Espectros FTIR de pastillas autosoportadas sometidas a vapores de Py. (Izq.): evolución de las señales con la T de evacuación para el Cat C. (Der): Py adsorbida sobre los distintos materiales evacuados a 150 °C.*

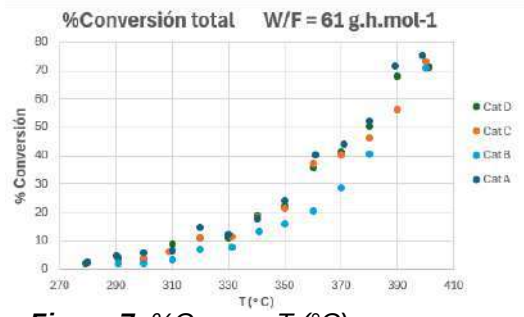


Figura 7: *$\%C_{EtOH}$ vs T (°C)*

A partir de los resultados de actividad catalítica, se analizó la conversión de etanol y la selectividad hacia los principales productos de reacción: **1,3-butadieno** (BD), producto objetivo; **acetaldehído**, intermediario clave en el proceso Lebedev; y **etileno**, principal subproducto formado por deshidratación del etanol. Los resultados corresponden a una relación W/F = 61 $g.h.mol^{-1}$. En la figura 7 se presenta la conversión total de etanol ($\%C_{EtOH}$) en función de la temperatura para los diferentes materiales. Se observa, para todos ellos, conversiones similares con un aumento progresivo de la conversión total al incrementarse la temperatura, comportamiento esperable para este tipo de reacción en fase gaseosa, con conversiones de alrededor del 70% a 400 °C.

La figura 8 muestra la variación de la selectividad a BD ($\%S_{BD}$) en función de la temperatura. Se observa un aumento progresivo con la temperatura, pasando por un máximo entre 360

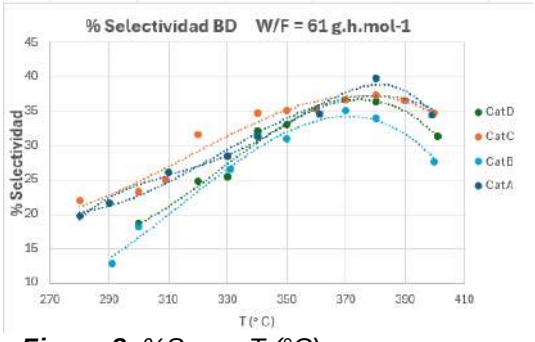


Figura 8: *$\%S_{BD}$ vs T (°C)*

°C y 390 °C. En este intervalo se alcanzan valores de selectividad de 40 % para Cat A, 34 % para Cat B, 37,3% para Cat C y 36,3% para el Cat D. A temperaturas superiores, la selectividad a butadieno disminuye, al aumentar la reacción de deshidratación de etanol a etileno favorecida termodinámicamente.

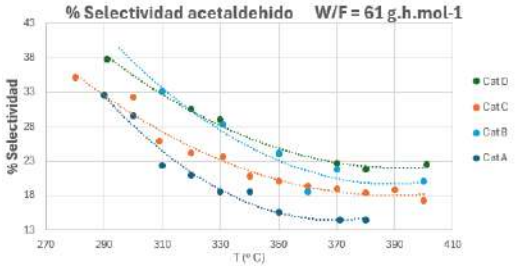


Figura 9: *$\%S_{Acetaldehído}$ vs T (°C)*

En la Figura 9 se presenta la selectividad a acetaldehído ($\%S_{Acet}$) en función de la temperatura. A bajas temperaturas (290 °C), el catalizador D alcanza una selectividad máxima de 37,8%, la cual cae hasta un 21,8% a 380 °C, siendo el material con mayor selectividad a acetaldehído de la serie en las condiciones estudiadas. Por otro lado, se observa que el Cat A es el que presenta menor $\%S_{acet}$ y en el cual se produce su mayor caída por efecto de la temperatura de reacción. Esto último está relacionado con la eficiencia de estos materiales frente a la condensación del acetaldehído y con la mayor S_{BD} observada (Figura 8).

Finalmente, en la Figura 10 se muestra la selectividad a etileno ($\%S_{etileno}$). Se observa un aumento progresivo en la selectividad hacia este subproducto al aumentar la temperatura, siendo máxima para el Cat A, con valores superiores al 40% a 400 °C.

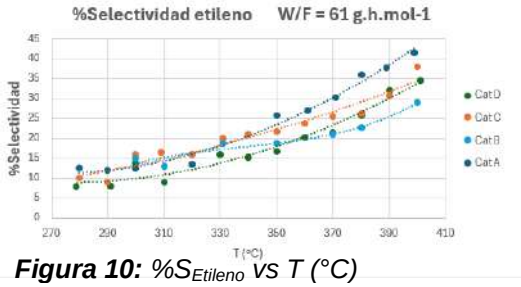


Figura 10: *$\%S_{Etileno}$ vs T (°C)*

.

Conclusiones

Los resultados de caracterización textural muestran una caída de la S_{BET} al aumentar el contenido de Mg, alcanzando una pérdida del 40% en el Cat D. Esta variación de la superficie específica está acompañada por una caída tanto en el V_p como en el D_p.

Mediante distintas técnicas de caracterización, se confirmó el anclaje tanto del Mg^{2+} como del Cu^{2+}; manteniendo, este último, un alto grado de exposición. Ninguno de los materiales de la serie presentó señales de DRX características de especies cristalinas. La evolución de las señales concordantes con la formación incipiente de especies de tipo silicato fue muy baja en todos los materiales.

Todos los materiales desarrollaron acidez de tipo Lewis, siendo menor en el catalizador preparado con mayor contenido de Mg (Cat D).

Al analizar el comportamiento catalítico, se observan conversiones totales ($\%C_{EtOH}$) similares para toda la serie en el rango de temperatura estudiado. Sin embargo, de la evolución de las selectividades de los principales productos formados, se concluye que el material con menor contenido de Mg (Cat A) es el que presenta la mayor variación de $\%S_{acet}$ con la temperatura, lo que muestra su eficiencia tanto en su generación como en su posterior condensación. Esto se refleja en una mayor selectividad y rendimiento a butadieno.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (CIUNSa), al INIQUI y al CONICET por la ayuda económica otorgada para la realización de este trabajo.

Referencias

[1] B. Szabó, G. Novordarski, S. Pázsti, A. Dorjám, J. Valyon, J. Hancsók, R. Barthos; ChemCatChem 12 (2020) 5686-5696.
[2] E. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P. Jacobs, B. Sels; Chem. Soc. Rev., 43 (2014) 7917-7953.
[3] S.Chung, T. Li, T. Shoinkhorova, et al; Nat Catal 6 (2023) 363–376.
[4] C. Angelici, M. Velthoen, B. Weckhuysen, P. Bruijnincx; ChemSusChem, 7 (2014) 2505-2515.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Desarrollo de espumas cerámicas como catalizadores estructurados para proceso Fenton heterogéneo aplicado a la degradación del herbicida 2,4-D

Débora Belén Tagua, Jorge Alberto González, Bibiana Patricia Barbero*

Instituto de Investigaciones en Tecnología Químicas (INTEQUI), CONICET. Universidad Nacional de San Luis. Almirante Brown 1455, San Luis. Email: bbarbero@unsl.edu.ar

Palabras Claves: arcillas naturales, proceso de oxidación avanzada, agroquímico, tratamientos de agua.

Resumen

En este trabajo se desarrollaron espumas cerámicas obtenidas a partir de una arcilla roja natural de la provincia de San Luis, con el objetivo de utilizarlas como catalizadores estructurados en proceso Fenton heterogéneo en condiciones de flujo. Las espumas se fabricaron mediante la incorporación de pellets esféricos de poliestireno como agente porógeno, tras la calcinación. La estabilidad mecánica y química de las espumas se estudió aplicando dos diseños experimentales: Box-Behnken y Central Compuesto. Se evaluó el efecto de variables de fabricación (volumen de huecos y temperatura de calcinación) y condiciones de operación a las que estarían expuestas las espumas en una reacción Fenton (pH de la solución y velocidad de flujo). Los resultados mostraron que el pH y el volumen de huecos fueron las variables más influyentes sobre la pérdida de masa (estabilidad mecánica) y la lixiviación de hierro (estabilidad química), mientras que la temperatura de calcinación no fue significativa y la velocidad de flujo tuvo un efecto menor. Los ensayos catalíticos en la degradación del herbicida 2,4-D demostraron el potencial de estas espumas como materiales catalíticos sustentables y eficaces para el tratamiento de aguas contaminadas.

Abstract

In this study, ceramic foams were developed using a natural red clay from the San Luis province (Argentina), with the aim of employing them as structured catalysts in heterogeneous Fenton processes under flow conditions. The foams were produced by incorporating polystyrene spherical pellets as pore-forming agents, followed by thermal calcination. Mechanical and chemical stability was assessed using two experimental designs: Box-Behnken and Central Composite Design. The influence of key fabrication variables (void volume and calcination temperature) and operational factors relevant to Fenton reactions (solution pH and flow rate) was systematically analyzed. Results showed that pH and void volume significantly affected both mass loss (mechanical stability) and iron leaching (chemical stability), while calcination temperature had no statistically significant effect and flow rate had a minor influence. Catalytic degradation assays of the herbicide 2,4-D demonstrated the strong potential of these foams as efficient and sustainable materials for the treatment of contaminated water.

Introducción

La reacción Fenton ha demostrado ser eficaz para la degradación de compuestos orgánicos persistentes en medios acuosos, por lo que resulta interesante como tratamiento de aguas residuales. El uso de sales de hierro como catalizador homogéneo presenta la dificultad de recuperación del mismo y la generación de lodos férricos. Frente a estos inconvenientes, se ha propuesto el desarrollo de catalizadores heterogéneos, en los que el hierro se encuentra inmovilizado en un material sólido. En este marco, las arcillas rojas naturales son una materia prima interesante por su contenido en hierro, abundancia y bajo costo. En particular, la obtención de espumas cerámicas a partir de arcillas permite combinar propiedades catalíticas con ventajas operativas en reactores de flujo [1, 2].

El presente trabajo se centra en el desarrollo de espumas cerámicas fabricadas a partir de una arcilla roja natural de San Luis. El objetivo es obtener catalizadores estructurados que presenten adecuada estabilidad química y mecánica para ser aplicados en la reacción Fenton. La actividad catalítica se evaluó en la degradación del herbicida 2,4-D, un agroquímico de uso masivo a nivel mundial [3].

Experimental

Para la fabricación de las espumas cerámicas se usó una arcilla roja natural proveniente de Potrero de los Funes (San Luis) cuya composición química, expresados como óxidos, es SiO_2: 47,2±0,2%, Al_2O_3: 16,9±0,2%, Fe_2O_3: 5,85±0,01%, CaO: 6,6±0,3%, MgO: 3,0±0,08%, Na_2O: 1,08±0,02% y K_2O: 7,97±0,02%, con una pérdida de masa 11,9% por calcinación a 900°C correspondiente a agua, materia orgánica, carbonatos, etc. El análisis mineralógico indicó la presencia de caolinita, illita y montmorillonita.

Las espumas se fabricaron mediante el método de sacrificio de partículas [1]. La arcilla humedecida con agua se mezcló con pellets esféricos de poliestireno (d ≅ 1 mm) en distintas proporciones. La mezcla se prensó (19 kg/cm^2) en un molde cilíndrico (13 mm de diámetro por 13 mm de alto) durante 1 minuto. Los cilindros se secaron en estufa a 60 °C hasta peso constante y se calcinaron en aire para eliminar el poliestireno y consolidar la estructura cerámica. La temperatura máxima de calcinación se varió entre 650 °C y 750 °C.

La estabilidad estructural y química se evaluó colocando las espumas cerámicas en un tubo, a través del cual se hizo circular una solución acuosa con pH controlado utilizando una bomba peristáltica para mantener una velocidad de flujo constante. En primer lugar, se aplicó un diseño experimental Box-Behnken (DBB) para estudiar el efecto de tres variables independientes, A: temperatura de calcinación (650, 700 y 750 °C), B: volumen de huecos (70, 75 y 80%) y C: pH de la solución (3, 6 y 9). La velocidad de flujo fue de 150 mL/min y el proceso duró 60 minutos. Las variables respuesta consideradas fueron: (a) pérdida de masa (%), como indicador de resistencia mecánica, y (b) hierro lixiviado (%), como medida de estabilidad química. Posteriormente, se aplicó un Diseño Central Compuesto (DCC), en el cual se evaluaron espumas con distintos volúmenes de huecos (70, 75 y 80%) calcinadas a 700 °C; se incorporó como variable independiente la velocidad de flujo de la solución (50, 100 y 150 mL/min) y se modificó el rango de pH evaluado (2,5 a 5). La duración del proceso se extendió a 4 horas para evaluar la estabilidad bajo condiciones más exigentes. En ambos diseños, el análisis estadístico se realizó utilizando el software Design Expert 11.

Para evaluar la actividad catalítica, la espuma cerámica se colocó en un reactor tubular a través del cual se recirculó una solución acuosa de 2,4-D comercial (60 SIGMA) con una concentración inicial de 30 ppm. Se empleó 0,3 mL de H_2O_2 al 30% p/v como agente oxidante. La temperatura se mantuvo en 50±1°C. El pH inicial se ajustó a 3. Durante el experimento se tomaron muestras a intervalos de tiempo definidos para cuantificar la concentración residual de 2,4-D mediante espectroscopía UV a 290 nm y la concentración residual de H_2O_2 por el método del sulfato de titanilo. La concentración de hierro en solución se midió por el método colorimétrico de o-fenantrolina.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presenta la matriz experimental del DBB con los resultados de pérdida de masa y hierro lixiviado para cada condición evaluada.

Tabla 1. Matriz experimental y resultados obtenidos en el diseño Box-Behnken.

Exp. #	Factores codificados			Valores naturales			Respuestas	
	A	B	C	$T_{calcinación}$ (°C)	Volumen hueco (%)	pH	Pérdida de masa (%)[a]	Fe lixiviado (%)[a]
1	-	-	0	650	70	6	0,14	0,000
2	+	-	0	750	70	6	-0,69	0,001
3	-	+	0	650	80	6	3,28	0,003
4	+	+	0	750	80	6	2,40	0,001
5	-	0	-	650	75	3	2,54	0,025
6	+	0	-	750	75	3	2,51	0,076
7	-	0	+	650	75	9	0,63	-0,001
8	+	0	+	750	75	9	-0,99	0,000
9	0	-	-	700	70	3	4,87	0,091
10	0	+	-	700	80	3	6,71	0,149
11	0	-	+	700	70	9	0,17	-0,002
12	0	+	+	700	80	9	3,23	0,015
13	0	0	0	700	75	6	-0,81	0,000
14	0	0	0	700	75	6	-0,60	-0,001
15	0	0	0	700	75	6	-0,05	0,001

[a] Los valores negativos se deben al error experimental del procedimiento de medición.

Como puede observarse, la mayor pérdida de masa no superó el 7% y el hierro lixiviado no superó el 0,15%, por lo que se deduce que las espumas cerámicas presentan muy buena estabilidad química y mecánica bajo las condiciones ensayadas. La pérdida de hierro fue tan baja, que los datos obtenidos no permitieron ajustar un modelo estadísticamente válido. En cambio, en cuanto a la pérdida de masa, el análisis estadístico indicó que el volumen de huecos y el pH de la solución tienen efecto significativo, mientras que la temperatura de calcinación no presentó un efecto estadísticamente significativo ($p>0,05$) dentro del rango evaluado, motivo por el cual no se incluyó en la ecuación del modelo ajustado.

El modelo polinomial cuadrático ajustado para la pérdida de masa resultó estadísticamente significativo ($p<0,0001$; $F= 39,07$), con un coeficiente de determinación ajustado $R^2_{aj} = 0,9158$, mientras que la falta de ajuste no fue significativa ($p=0,2468$), lo que respalda la validez del modelo en el dominio experimental estudiado. El análisis gráfico de residuos confirmó la validez del modelo, ya que los errores se distribuyeron normalmente, no se observaron patrones sistemáticos en la dispersión frente a los valores predichos, y no se detectaron puntos influyentes en la gráfica de Distancia de Cook (Figura 1). Estos resultados respaldan la aplicabilidad del modelo para predecir la pérdida de masa bajo distintas combinaciones de variables y permiten utilizarlo como base para la construcción de superficies de respuesta y optimización experimental.

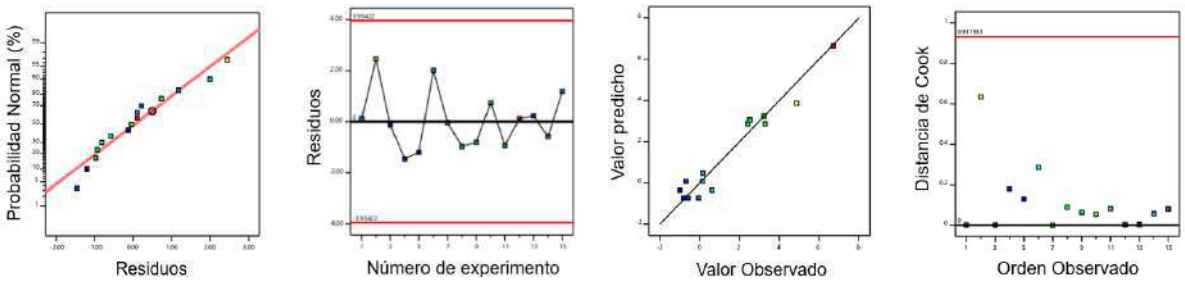


Figura 1. Validación del modelo estadístico para la pérdida de masa a partir del DBB.

El modelo matemático para la pérdida de masa (%) en función de las variables codificadas fue:

$$\text{Pérdida de masa (\%)} = -0{,}7327 + 1{,}39\ B - 1{,}70\ C + 2{,}20\ B^2 + 2{,}09\ C^2$$

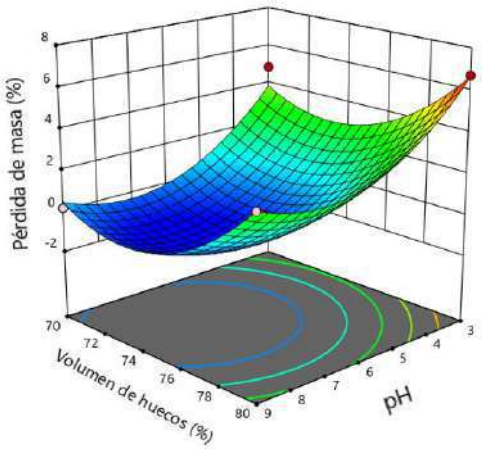


Figura 2. Superficie de respuesta de la pérdida de masa en función del volumen de huecos y el pH de la solución. $T_{calc.}$ = 700 °C.

Los coeficientes de los términos lineales indican que la pérdida de masa aumenta con el incremento del volumen de huecos (B), mientras que se reduce con el aumento de pH (C). Ambos factores mostraron además un comportamiento cuadrático significativo, evidenciando que existen condiciones intermedias de pH y volumen de huecos que minimizan la degradación estructural de las espumas cerámicas. La superficie de respuesta (Figura 2) permite visualizar que los valores mínimos de pérdida de masa se encuentran en torno a pH 6-9 y volumen de huecos inferior a 75%, lo que sugiere que dichas condiciones son las más apropiadas para preservar la integridad de las espumas durante su aplicación en medios acuosos.

En base a los resultados del DBB, se decidió realizar un nuevo estudio usando en este caso un DCC con espumas calcinadas a 700 °C y variando el pH de la solución (A'), el volumen de huecos (B') y la velocidad de flujo (C') de acuerdo a la matriz experimental mostrada en la Tabla 2.

Tabla 2. Matriz experimental y resultados obtenidos en el DCC.

Exp. #	Factores codificados			Valores naturales			Respuestas	
	A'	B'	C'	pH	Volumen hueco (%)	Flujo (mL/min)	Pérdida de masa (%)	Fe lixiviado (%)
1	-	-	-	2,5	70	50	1,04	0,284
2	+	-	-	5	70	50	0,62	0,017
3	-	+	-	2,5	80	50	8,97	0,608
4	+	+	-	5	80	50	3,45	0,026
5	-	-	+	2,5	70	150	2,29	0,383
6	+	-	+	5	70	150	0,42	0,012
7	-	+	+	2,5	80	150	10,98	0,679
8	+	+	+	5	80	150	4,29	0,009
9	-	0	0	2,5	75	100	4,72	0,493
10	+	0	0	5	75	100	1,51	0,018
11	0	-	0	3,75	70	100	0,29	0,011
12	0	+	0	3,75	80	100	5,59	0,094
13	0	0	-	3,75	75	50	1,52	0,013
14	0	0	+	3,75	75	150	2,31	0,025
15	0	0	0	3,75	75	100	1,81	0,062
16	0	0	0	3,75	75	100	1,82	0,055
17	0	0	0	3,75	75	100	1,89	0,075
18	0	0	0	3,75	75	100	1,54	0,033
19	0	0	0	3,75	75	100	2,05	0,049
20	0	0	0	3,75	75	100	2,05	0,036

En este caso, el análisis de varianza indicó que las tres variables fueron estadísticamente significativas para ambas respuestas y tanto los resultados experimentales de la pérdida de masa como los del hierro lixiviado pudieron ser ajustados con modelos cuadráticos estadísticamente significativos (Tabla 3). Además, el análisis de los residuos validó la calidad de los ajustes (Figura 3).

Tabla 3. Análisis estadístico de los modelos cuadráticos para ambas respuestas.

Modelo	valor p	valor F	R^2	$R^2_{ajustado}$	falta de ajuste
Pérdida de masa (%)	< 0,0001	502,99	0,9953	0,9949	p = 0,4974
Fe lixiviado (%)	< 0,0001	246,98	0,9938	0,9914	p = 0,2026

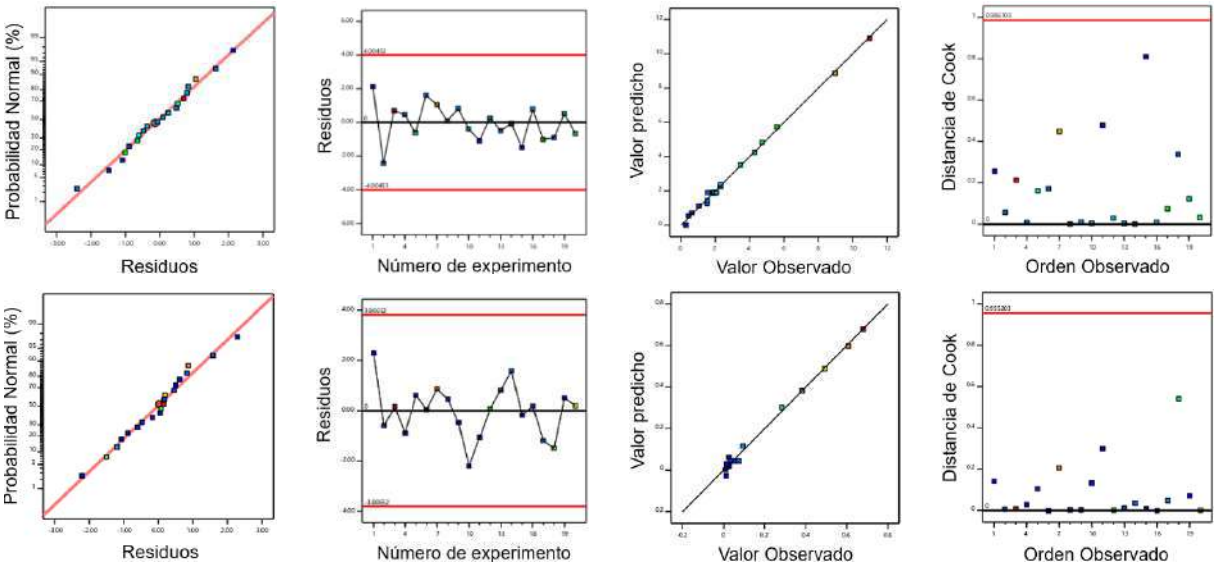


Figura 3. Validación de los modelos estadísticos del DCC. Arriba: modelo para la pérdida de masa, y abajo: modelo para el hierro lixiviado.

Las expresiones de los modelos estadísticos en variables codificadas fueron:

Pérdida de masa (%) = 1,90 - 1,77 A' + 2,86 B' + 0,4681 C' - 1,24 A'B' - 0,3282 A'C' + 0,2249 B'C' + 1,15 A'^2 + 0,9737 B'^2

Fe lixiviado (%p/p) = 0,0453 - 0,2365 A' + 0,0709 B' + 0,0160 C' - 0,068 A'B' - 0,0240 A'C' + 0,2078 A'^2

El análisis de los coeficientes indica que la pérdida de masa disminuye con el aumento del pH, mientras que aumenta con el volumen de huecos, confirmando que espumas con más huecos tienden a ser menos estables mecánicamente. Si bien el efecto de la velocidad de flujo es menor, se observa que el aumento de la misma favorece la pérdida de masa. También se detectó una interacción significativa entre las variables. Además, los términos cuadráticos para pH y volumen de huecos fueron significativos, evidenciando una curvatura en la respuesta, lo cual permite identificar condiciones óptimas de mínima degradación. En el modelo para hierro lixiviado, el pH (A') es el factor de mayor impacto negativo sobre la lixiviación de hierro, indicando que valores de pH bajos favorecen una mayor liberación de hierro al medio, en concordancia con la mayor solubilidad del hierro en condiciones ácidas. El volumen de huecos (B') y la velocidad de flujo (C') presentaron efectos positivos, aunque de menor magnitud.

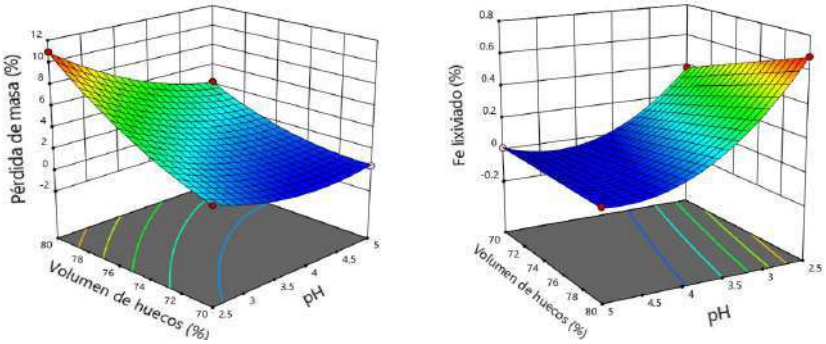


Figura 4. Superficies de respuesta de la pérdida de masa y el hierro lixiviado en función del porcentaje de huecos y el pH de la solución a una velocidad de flujo de 150 mL/min.

Las gráficas de superficies de respuesta (Figura 4) muestran que la mejor resistencia de las espumas (menor pérdida de masa y menor lixiviación de hierro) se obtiene con el menor volumen de huecos y pH ligeramente ácido.

Teniendo en cuenta que se planea emplear estas espumas como catalizadores de reacción Fenton en un sistema de flujo, es evidente que se debe buscar una solución de compromiso en la que las espumas con la mayor cantidad de huecos posibles (para lograr baja pérdida de carga), operando en medio ácido (pH≈3) y alta velocidad de flujo, posean una resistencia aceptable. Con este propósito, se aplicó un enfoque de optimización basado en la función de deseabilidad global de Derringer. El modelo identificó varias soluciones con valores de deseabilidad entre 0,655 y 0,659. A partir de esto se seleccionó una espuma con 75% de volumen de huecos, y se evaluó la estabilidad a pH 3 y velocidad de flujo de 150 mL/min. Bajo estas condiciones, el modelo predice un 4,04% de pérdida de masa y 0,292% de hierro lixiviado. Para validar esto, se realizaron cinco réplicas del punto experimental y los valores promedios observados fueron de 3,78% (IC 95%: 3,75-4,34) de pérdida de masa y 0,279% (IC 95%: 0,263-0,322) de hierro lixiviado. Ambas respuestas se encontraron dentro de los intervalos de predicción del modelo, confirmando su precisión.

Ensayo catalítico en la degradación de 2,4-D mediante reacción Fenton

La espuma cerámica con 75% de huecos, obtenida por calcinación a 700°C, demostró actividad catalítica en la reacción Fenton aplicada a la degradación del herbicida 2,4-D (Figura 5). Bajo las condiciones operativas empleadas, el 2,4-D se degradó en 150 minutos de reacción, y en ese tiempo, se consumió alrededor de 20% del H_2O_2 adicionado. El hierro en la solución remanente fue de 0,56 ppm, equivalente al 0,322% del hierro presente en la espuma. Estos resultados demuestran la alta factibilidad de aplicación de estas espumas cerámicas en reacción Fenton bajo condiciones de flujo.

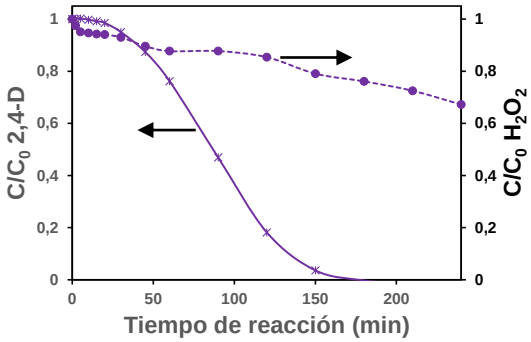


Figura 5. Actividad catalítica.

Conclusiones

Se logró desarrollar espumas cerámicas a partir de una arcilla natural de la provincia de San Luis, aplicando diseños experimentales para optimizar la estabilidad estructural y química. Los ensayos catalíticos de degradación de 2,4-D mediante reacción Fenton demostraron la potencialidad de estas espumas para ser empleadas como catalizadores estructurados. Probablemente, mejores resultados catalíticos podrían ser obtenidos bajo condiciones operativas optimizadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de la UNSL, el CONICET y el FONCyT.

Referencias

[1] S. Nasseh, M. Mehrandob, R. Eslamloueyan; Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2019) 1035513.
[2] Y. Chen, N. Wang, O. Ola, Y. Xia, Y. Zhu; Materials Science and Engineering: R: Reports 143 (2021) 100589.
[3] X. Lv, Y. Ma, Y. Li, Q. Zhang; Water 12 (2020) 2909.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Modelado y simulación de una columna adiabática de lecho fijo para la absorción reactiva de CO_2 utilizando Li_4SiO_4

María José Orozco [1,2], Fabiana C. Gennari[2,3], María Laura Rodríguez [1*]

[1] Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-UNSL/CONICET), Almirante Brown 1450, 5700 San Luis, Argentina.
[2] Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro), Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.
[3] Dpto. Fisicoquímica de Materiales, Gerencia de Investigación Aplicada, Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.
** mlrodri@unsl.edu.ar*

Palabras Claves: modelado, lecho fijo, absorción reactiva de CO_2, Li_4SiO_4

Resumen

La captura de CO_2 postcombustión mediante sólidos absorbentes, como el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), es una estrategia prometedora debido a su alta capacidad de captura, estabilidad térmica y menor temperatura de regeneración. Este estudio analiza la absorción reactiva de CO_2 en pellets de Li_4SiO_4 en un lecho fijo, mediante un modelo unidimensional, adiabático de estado no estacionario, acoplado en la partícula esférica de absorbente con un modelo del núcleo decreciente que representa la reacción gas-sólido.

Los resultados muestran que los máximos de temperatura generados por la reacción exotérmica se desplazan axialmente en la columna a lo largo del tiempo, afectando las fracciones de CO_2 de equilibrio y limitando temporalmente la absorción de CO_2. La disipación de calor por convección posterior a estos picos permite reactivar la absorción localmente. La resistencia interna a la transferencia de masa dentro de los pellets se identifica como el principal factor limitante, restringiendo el avance de la reacción. Este análisis proporciona información clave sobre el comportamiento dinámico de sistemas de captura de CO_2 basados en Li_4SiO_4 bajo condiciones de operación típicas de procesos industriales.

Abstract

Post-combustion CO_2 capture using solid sorbents, such as lithium orthosilicate (Li_4SiO_4), is a promising strategy due to its high capture capacity, thermal stability, and lower regeneration temperature. This study analyzes the reactive CO_2 absorption in Li_4SiO_4 pellets within a fixed bed using a one-dimensional, adiabatic, non-steady-state model coupled with a shrinking core model for the spherical absorbent particle, representing the gas-solid reaction.

The results show that temperature maximums generated by the exothermic reaction shift axially along the column over time, affecting CO_2 equilibrium fractions and temporarily limiting CO_2 absorption. Heat dissipation by convection after these peaks allows for localized reactivation of absorption. Internal mass transfer resistance within the pellets is identified as the main limiting factor, restricting the reaction's progress. This analysis provides key insights into the dynamic behavior of CO_2 capture systems based on Li_4SiO_4 under typical industrial operating conditions.

Introducción

Las emisiones globales de dióxido de carbono (CO_2) relacionadas con la energía aumentaron un 1.1 % en 2023, incrementándose en 410 millones de toneladas (Mt) para alcanzar un récord histórico de 37.4 mil millones de toneladas (Gt) [1]. Una de las industrias responsables de cubrir esta demanda son las centrales térmicas de ciclo combinado (CCTC), ampliamente utilizadas en Argentina [2]. En este contexto, la captura postcombustión de CO_2 mediante ciclos de absorción/desorción se presenta como una alternativa promisoria para el tratamiento de los gases residuales (off-gas) generados por las CCTC. La tecnología de captura más ampliamente estudiada es la basada en soluciones de aminas; sin embargo, su aplicación a gran escala se ve limitada por el elevado requerimiento energético para la regeneración, así como por su alto costo, susceptibilidad a la degradación y carácter corrosivo [3]. Como alternativa, los procesos que emplean absorbentes sólidos han emergido como una opción eficiente y con menor impacto ambiental [4].

La utilización de óxidos de litio como aceptores de CO_2 a alta temperatura ha sido ampliamente estudiada [5]. En particular, el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) se considera un material prometedor para aplicaciones de captura de dióxido de carbono, debido a su alta capacidad de captura, buena estabilidad térmica y cíclica, y una temperatura de regeneración relativamente baja (< 750 °C) [6].

En el presente estudio se emplean pellets esféricos de ortosilicato de litio, a los cuales se les ha incorporado carbonato de potasio y zirconato de litio como aditivos, con el fin de mejorar las propiedades del pellet [7]. Estos pellets presentan una capacidad de captura aproximada del 25 % en peso.

Cuando el Li_4SiO_4 se expone a una corriente de CO_2 bajo condiciones de absorción, se lleva a cabo una reacción química exotérmica. En consecuencia, resulta fundamental una remoción de calor del lecho para mantener condiciones favorables para la captura de CO_2. La operación de estos lechos rellenos se desarrolla en un régimen transitorio, en el cual la composición del sólido varía tanto en la dirección axial como a lo largo del tiempo, hasta alcanzar la saturación de la columna, momento en el que comienza la emisión no deseada de CO_2 en la corriente de salida. Para evitar este fenómeno, la operación del absorbedor debe interrumpirse, a fin de llevar a cabo el proceso inverso de desorción, que permite regenerar el sólido reactivo. Para garantizar el funcionamiento continuo del sistema, el proceso debe implementarse en múltiples columnas de absorción que operen en paralelo de forma cíclica.

En el presente trabajo se realiza un estudio teórico del proceso de captura reactiva de CO_2 en una columna de absorción de lecho fijo, utilizando pellets esféricos basados en ortosilicato de litio bajo condiciones de operación en donde la absorción reactiva se encuentra favorecida tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico. Se emplea un modelo unidimensional en estado no estacionario, acoplado en la partícula con un modelo de núcleo decreciente para representar la reacción gas-sólido. Se analiza el comportamiento de la columna de absorción de CO_2 bajo condiciones adiabáticas e isotérmicas, enfocándose en la velocidad de desplazamiento del frente de reacción, los perfiles térmicos en diferentes condiciones operativas y la capacidad de la columna para capturar CO_2, especialmente cuando se enfrenta a limitaciones impuestas por el equilibrio químico.

Experimental

Modelo Matemático

En la Figura 1.a se muestra el esquema de una columna de absorción reactiva de CO_2. La corriente de gases de combustión que provienen de una central termoeléctrica de ciclo combinado ingresa por la parte inferior de la columna y entra en contacto con el sólido sin reaccionar. El sólido reacciona con el CO_2 que se encuentra en la corriente gaseosa mediante la siguiente reacción:

$$Li_4SiO_4\,(s) + CO_2\,(g) \rightleftarrows Li_2CO_3\,(s) + Li_2SiO_3\,(s) \quad (550\text{-}600\ °C) \qquad (1)$$

El sólido reactivo se consume primero en la zona de entrada de la columna, debido a su contacto constante con la corriente fresca de off gas, lo que favorece la reacción hasta alcanzar las condiciones de equilibrio. En zonas intermedias el núcleo reactivo presenta un grado parcial de agotamiento, mientras que, a la salida de la columna, el sólido mantiene una baja proporción de conversión como resultado de la captura previa de CO_2 aguas arriba. La reacción avanza y el núcleo del reactivo sólido decrece a medida que pasa el tiempo, a lo largo de la columna hasta alcanzar la concentración de CO2 en equilibrio en la fase gaseosa, donde el dióxido de carbono ya no puede ser retenido.

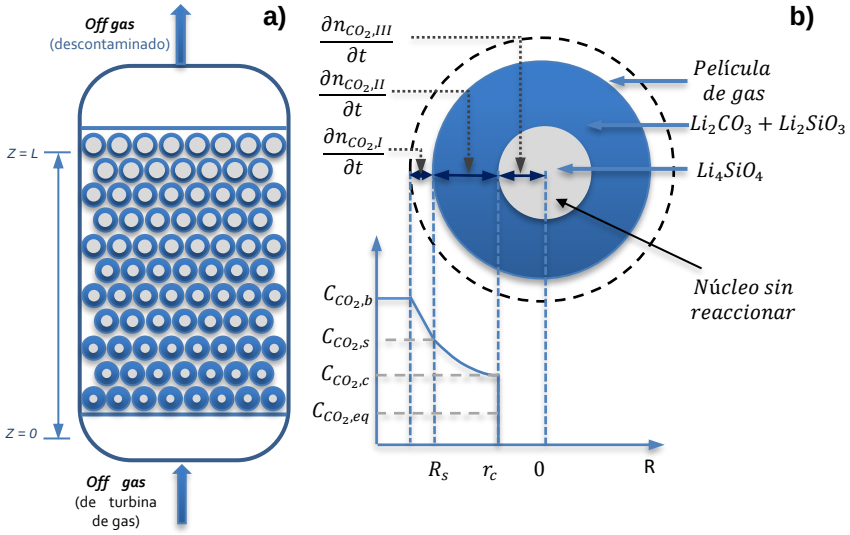


Figura 1. a) Figura esquemática del lecho fijo relleno, **b)** Modelo del núcleo decreciente para un pellet esférico.

La Figura 1.b muestra un esquema del modelo de núcleo decreciente en un pellet esférico poroso, donde se observan tres capas concéntricas: una película gaseosa externa, una capa de producto donde se encuentra el carbonato de litio y el metasilicato de litio, y una capa de núcleo sin reaccionar compuesta por ortosilicato de litio. La reacción solo se desarrolla en la superficie del núcleo y el transporte de moles de CO_2 a través de la película de gas y las capas de producto se rige por un mecanismo unidimensional de difusión en un sistema de coordenadas esféricas bajo la hipótesis de estado pseudoestable. Se adopta el modelo cinético en pellets esféricos reportado por Tanaka et al. [8], donde la energía de activación es igual a E_a= 14.2 kJ/mol y el factor preexponencial es k_0=1.16E^{-1} m/s.

$$-r_{(CO_2)} = S^{'}k_c\left(C_{CO_2,c} - C_{CO_2,eq}\right) \qquad (1)$$

$$S^{'}k_c = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (2)$$

Las condiciones de operación y las características geométricas de la columna modelada y los pellets seleccionados se presentan en la Tabla 1.

Se aplica a un modelo unidimensional, heterogéneo, tanto adiabático como isotérmico, en estado no estacionario asumiendo que: 1) los pellets de reactivo son esféricos y su tamaño no cambia durante el curso de la reacción química, 2) no hay cambios entre la porosidad del reactivo y los productos sólidos y 3) la concentración de gas a través del lecho cambia solo en la dirección axial. Las ecuaciones diferenciales parciales resultantes de los balances de masa y energía en la fase gaseosa discretizadas en la coordenada axial por diferencias finitas, se integran en el tiempo junto a la ecuación diferencial que describe la posición del núcleo utilizando el entorno gPROMS ModelBuilder 4.2.0 (Tabla 2).

Tabla 1. Condiciones de operación y características geométricas.

Condiciones operación	Valor	Características geométricas	Valor
Presión	10 atm	Longitud	3.5 m
Temperatura de entrada	550 °C	Diámetro de columna	2.6 m
Densidad de flujo másico	1.7 kg/m^{2}s	Porosidad de lecho	0.45
Velocidad lineal	0.4 m/s	Diámetro de pellet	0.005 m
Fracción molar CO_2	0.043	Porosidad de pellet	0.3

Tabla 2. Ecuaciones del modelo.

Balance de masa

Fase gas

Balance global

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} = -\frac{u_s}{\varepsilon}\frac{\partial \rho_g}{\partial z} - \frac{\rho_g}{\varepsilon}\frac{\partial u_s}{\partial z} - \frac{r_v}{\varepsilon}M_{CO_2} \quad (3)$$

$$\frac{\partial C^B_{CO_2}}{\partial t} = -\frac{u_s}{\varepsilon}\frac{\partial C^B_{CO_2}}{\partial z} - \frac{C^B_{CO_2}}{\varepsilon}\frac{\partial u_s}{\partial z} - \frac{r_v}{\varepsilon} \quad (4)$$

Balance para CO_2

$$r_v = \frac{(1-\varepsilon)}{V_p}\left(-\frac{\partial n_{CO_2}}{\partial t}\right) \quad (5)$$

$$-\frac{\partial n_{CO_2}}{\partial t} = 4\pi r_c^2 S' k_c \left(C^C_{CO_2} - C^{eq}_{CO_2}\right) \quad (6)$$

Posición del núcleo reactivo

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = \frac{\partial n_{CO_2}}{\partial t} b \frac{M_{sol}}{\rho_{sol}} \frac{1}{4\pi r_c^2} \quad (7)$$

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = \frac{S' k_c b M_{sol}}{\rho_{sol}} \left(\frac{C^B_{CO_2} - C^{eq}_{CO_2}}{1 + \frac{r_c S' k_c}{D_e}\left(1 - \frac{r_c}{R_s}\right) + \left(\frac{r_c}{R_s}\right)^2 \frac{S' k_c}{k_g}} \right) \quad (8)$$

Condiciones iniciales

$$C^C_{CO_2}(0,z) = C^B_{CO_2,0} \;;\; \rho_g(0,z) = \rho_{g,0} \;;\; r_c(0,z) = R_s \quad (9)$$

Balance de energía

$$\left[\varepsilon \rho_g C_{p,g} + (1-\varepsilon)\rho_s C_{p,s}\right]\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(u_s \rho_g C_{p,g} T\right) + \left(-\Delta H_r\right) r_v \quad (10)$$

Condición inicial $T(0,z) = T_e$ (11)

Resultados y discusión

La Figura 2a muestra la evolución axial de los perfiles de concentración de CO_2 (y_{CO2}) en lugares críticos de la columna, tales como, la fase gaseosa, la superficie de los pellets y el núcleo reactivo, así como la fracción molar de equilibrio.

En la fase gaseosa al inicio del proceso de captura (t = 400s), la fracción molar de CO_2 decae rápidamente hasta la fracción molar de equilibrio ($y_{CO2,eq}$) en zonas próximas a la entrada de la columna, debido a que el gas se encuentra en contacto con pellets frescos del absorbente sólido. A medida que transcurre el tiempo, el núcleo del reactivo sólido en zonas cercanas a la entrada comienza a reducirse, tal como lo confirma la Figura 2b, dando lugar a la formación de productos sólidos que se ubican en la periferia de los pellets esféricos. En esa zona el consumo de CO_2 decae tanto por efecto del aumento de la resistencia a la transferencia de masa en la zona ocupada por el producto sólido (que aumenta de espesor) como por la disminución de la velocidad de reacción que es proporcional al cuadrado del radio del núcleo decreciente del sólido no reaccionado (ver Ec. 6).

La concentración de CO_2 en la superficie de los pellets se mantiene alta, cercana a la de la fase gaseosa, pero significativamente diferente de la concentración en la superficie reactiva. Esto indica que la resistencia interna a la transferencia de masa es mucho mayor que la resistencia externa. Por otra parte, la cercanía entre la concentración en el núcleo reactivo y la concentración de equilibrio indica que el CO_2 disponible fue consumido hasta alcanzar el límite impuesto por el equilibrio químico, siendo la resistencia interna el factor limitante para la llegada de CO_2 a la superficie reactiva.

La absorción, a su vez, se ve a su vez afectada por la evolución de temperatura en el lecho. Las elevaciones de temperatura observadas como resultado de la exotermicidad de la reacción de absorción llevan al incremento de la presión parcial de CO_2 de equilibrio que impone un límite termodinámico al proceso de absorción.

Para las condiciones operativas establecidas, el consumo de CO_2 se encuentra distribuido a lo largo de la columna ya que los pellets del absorbente no han alcanzado a convertirse completamente en ninguna posición axial, ni aún en las zonas cercanas a la entrada de la columna. Esto indica que el tiempo de residencia del gas en la columna es bajo y debería aumentarse.

La Fig. 3a muestra que conforme avanza la reacción se alcanzan máximos de temperatura progresivamente mayores a lo largo de la columna, los mismos se deben por un lado a la naturaleza exotérmica de la reacción que conforme avanza, se desplaza hacia la salida, y por otro a la acumulación de calor que tiene lugar debido a la operación adiabática. Esto provoca el aumento de la fracción molar de equilibrio en las coordenadas donde se alcanzan los

máximos locales de temperatura a los diferentes tiempos, que limitan la absorción de CO_2. Posteriormente, las reducciones de temperatura tras los máximos disminuyen la fracción molar de equilibrio, favoreciendo nuevamente la absorción y provocando la generación local de calor que, junto al calor acumulado y transferido por convección, contribuye a mantener temperaturas elevadas en la columna. Al inicio del proceso, la generación de calor alcanza su máximo en las zonas cercanas a la entrada de la columna, donde la reacción no está limitada por el equilibrio químico (con temperaturas alrededor de 550 °C), existe una alta concentración de CO_2 en la fase gaseosa y los pellets del absorbente sólido están frescos, ofreciendo una amplia superficie reactiva. Sin embargo, estas elevaciones de calor se desplazan hacia la salida de la columna en áreas donde la absorción se ve favorecida nuevamente, es decir, en zonas de descenso térmico que coinciden con una alta disponibilidad de sólido reactivo sin consumir. Tal como se muestra en la Figura 3b, la generación de calor persiste mientras haya núcleo absorbente disponible. Después de 10000 segundos de operación, los pellets ubicados cerca de la entrada de la columna han disminuido su radio hasta 1 mm, lo que provoca una reducción significativa en la generación de calor en esa zona. En contraste, en las proximidades de la salida ($z = 3$ m), se observa un máximo local de generación de calor en una posición axial donde el radio decreciente del núcleo supera los 2.2 mm (véase Figura 3b).

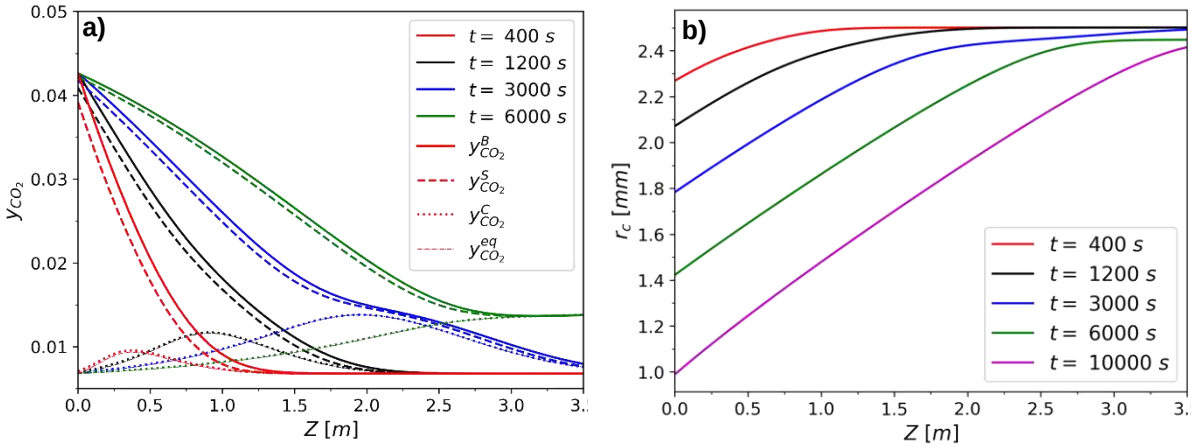


Fig. 2 a) Perfiles axiales de fracción molar de CO_2 en la fase gaseosa, en la superficie de pellet y en el núcleo reactivo, así como la fracción molar de CO_2 de equilibrio. **b)** Perfil axial del radio de pellet, r_c, a diferentes tiempos de operación de la columna.

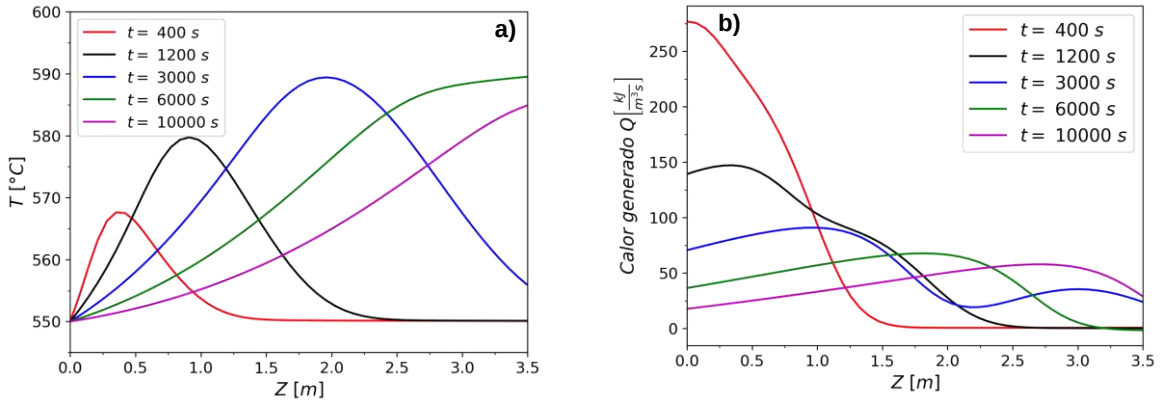


Fig. 3. a) Evolución axial de la temperatura en el seno del gas, **b)** Generación de calor a lo largo de la columna adiabática.

La Fig. 4 muestra las curvas de *breakthrough* (eje izquierdo) y la evolución temporal del porcentaje de captura de CO_2 (eje derecho), tanto para la operación adiabática, como isotérmica de la columna. En este último caso se considera que la remoción de calor es perfecta. En el caso isotérmico, la fracción molar de CO_2 a la salida, se mantiene próxima a la fracción molar de equilibrio para la temperatura de operación (550 ºC, $y_{CO2,eq}$=0.07) por más

de 5000 s de operación. El apartamiento del valor de equilibrio indica la saturación de la columna, previo a esto la capacidad de absorción del CO_2 ingresado es de 83.

Para el caso de operación adiabática de la columna, la fracción molar de CO_2 a la salida de la misma se mantiene también próxima al equilibrio, pero este va progresivamente en aumento a medida que la temperatura de salida aumenta. Esto provoca una gran pérdida en la capacidad de absorción, así, entre 2000 y 5000 s, se reduce hasta el 66 %.

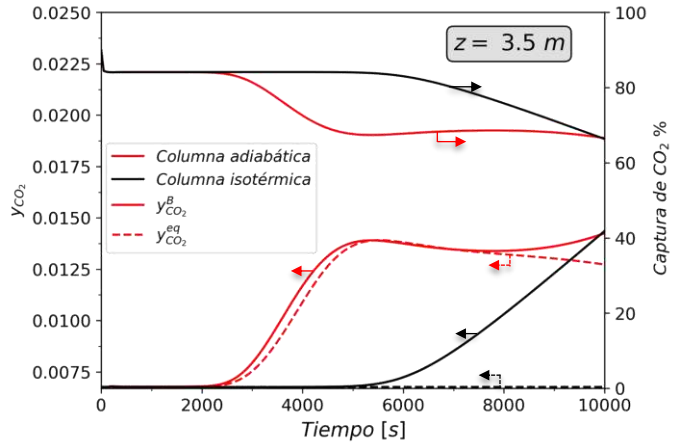


Fig. 4. Curvas de *breakthrough* (eje izquierdo) y evolución temporal del porcentaje de captura de CO_2 (eje derecho).

La saturación de la columna, por su parte se alcanza alrededor de los 8000 s de operación y está asociada al apartamiento de la fracción molar de CO_2 en la fase gas respecto de la máxima posible que corresponde a la concentración de equilibrio en esas condiciones de operación.

Conclusiones

La captura de CO_2 en lechos fijos con Li_4SiO_4 exhibe un comportamiento dinámico determinado por los perfiles térmicos y la evolución de las fracciones molares de equilibrio. La generación de calor es más intensa cerca de la entrada de la columna debido a una mayor disponibilidad de reactivo y condiciones favorables para la reacción. El calor generado se desplaza hacia la salida de la columna debido a limitaciones termodinámicas (aumentos térmicos) que inducen un consumo distribuido del material reactivo a lo largo del lecho, impidiendo el agotamiento total del sólido. Este comportamiento es indeseable, ya que un alto porcentaje del absorbente sólido permanece sin reaccionar cuando la concentración de CO_2 comienza a aumentar en la corriente de salida.

En la operación adiabática, el incremento de la temperatura reduce drásticamente la capacidad de absorción, mientras que, en operación isotérmica, al mantener condiciones térmicas estables, se logra una mayor eficiencia de captura. Estas tendencias resaltan la relevancia de un control térmico adecuado para optimizar el rendimiento y extender el período de absorción.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Argentina, MINCyT (Argentina, PRFAI CapCO2 Nº 0738), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica, ANPCyT (Argentina, PICT 2021 - 1270), la Universidad Nacional de San Luis (Argentina, PROICO 14–4318) y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Beca de doctorado RESOL- 2021-2360-APN-DIR#CONICET).

Referencias

[1] IEA (2024), CO2 Emissions in 2023, IEA, Paris https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023, Licence: CC BY 4.0
[2] Potencia Instalada Energía Eléctrica, https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/planeamiento energetico/panel-de-indicadores/potencia-instalada.
[3] R. Han, Y. Wang, S. Xing, C. Pang, Y. Hao, C. Song, Q. Liu, Chem. Eng. J., 450, Part 2 (2022) 137952.
[4] P. Belzunce, R. Francesconi, M. L. Rodriguez. B-78 (2023). XXIII Congreso Argentino de Catálisis & MERCOCAT.
[5] D. Berstad, R. Anantharaman, R. Blom, K. Jordal, B. Arstad, Int. J. Greenhouse Gas Control 24 (2014) 43−53.
[6] M.B.I. Chowdhury, M.R. Quddus, H.I. de Lasa, Chem. Eng. J. 232 (2013) 139–148.
[7] K. Essaki, M. Kato, J. Mater. Sci. (2005) 0022-2461.
[8] T.Tanaka, E. Tabata, T. Nakagaki, M. Mizunuma, Y. Y. Maruo, J. Chem. Eng. Jpn. 47 (2014) 561–568.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Formación de formiato de metilo bajo condiciones de carbonilación oxidativa de metanol sobre delafosita de Cu^{+} y Ga^{3+}

Florencia Dalotto[1,2]*, Esteban L. Fornero[1,3], Pablo G. Lustemberg[4], Marta V. Bosco[1,2], M. Verónica Ganduglia-Pirovano[4], Adrian L. Bonivardi[1,2]

[1]Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, UNL-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.

[2]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

[3]Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Ruta Nacional N°168 - Km 472,4, 3000 Santa Fe, Argentina.

[4]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, España.

**dalotto.florencia@gmail.com*

Palabras Claves: Cobre, Galio, Metanol, Formiato de metilo

Resumen

Se realizaron ensayos catalíticos con una mezcla ternaria típica de carbonilación oxidativa de metanol ($CH_3OH/CO/O_2$ = 12/27/3 %vol, 80-140 °C, 1 atm), así como con combinaciones de reactivos, con el objetivo de identificar productos y vías de reacción predominantes sobre $CuGaO_2$. Los resultados mostraron que, bajo condiciones de carbonilación oxidativa, los productos principales son dimetilcarbonato (DMC), formiato de metilo (FM) y CO_2, observándose un incremento de la selectividad a FM, en detrimento de la de DMC, al elevar la temperatura. Se sugiere que el CO_2 proviene principalmente de la oxidación de CO, mientras que el FM se forma por deshidrogenación directa de metanol, independientemente de la presencia de O_2 y/o CO. La evolución de especies superficiales se estudió mediante espectroscopía IR de transmisión resuelta en el tiempo, mientras que la estabilidad de algunas especies claves se evaluó mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Se propone que las especies CH_3OH-Cu^{+} y CH_3O-Ga^{3+} están involucradas en las rutas hacia DMC y FM, mientras que la especies formiato serían espectadoras. Finalmente, se concluye que el FM se genera por una ruta paralela e independiente a la de DMC, sugiriéndose que el formaldehído es un intermediario clave en la formación de FM.

Abstract

Catalytic tests were performed using a typical ternary mixture for the oxidative carbonylation of methanol ($CH_3OH/CO/O_2$ = 12/27/3 %vol, 80-140 °C, 1 atm), as well as combinations of reactants, with the aim of identifying products and predominant reaction pathways over $CuGaO_2$. The results showed that, under oxidative carbonylation conditions, the main products are dimethyl carbonate (DMC), methyl formate (MF), and CO_2. An increase in selectivity towards MF was observed, at the expense of DMC selectivity, upon increasing the temperature. It is suggested that CO_2 mainly originates from CO oxidation, while MF is formed by direct methanol dehydrogenation, regardless of the presence of O_2 and/or CO. The evolution of surface species was studied using time-resolved transmission IR spectroscopy, while the stability of some key species was evaluated using Density Functional Theory (DFT). It is proposed that CH_3OH-Cu^{+} and CH_3O-Ga^{3+} species are involved in the pathways towards DMC and MF, while formate species would be spectators. Finally, it is concluded that MF is generated through a parallel and independent route to that of DMC, suggesting that formaldehyde is a key intermediate in the formation of MF.

Introducción

La búsqueda de procesos químicos más sostenibles ha impulsado el desarrollo de alternativas más eficientes y ambientalmente benignas, en línea con los principios de la "química verde". Un ejemplo destacado es la carbonilación oxidativa de metanol en fase gas ($2\ CH_3OH + ½\ O_2 + CO \rightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O$) para la síntesis de dimetilcarbonato (DMC), considerada la ruta con menor impacto ambiental respecto de procesos tradicionales basados en fosgeno [1]. En la industria química, el DMC se destina principalmente a la producción de policarbonatos, agroquímicos, solventes, productos farmacéuticos y, más recientemente, como solvente electrolítico en baterías de litio [1].

Si bien este proceso esta implementado a nivel industrial, aún persisten desafíos relacionados con la estabilidad y selectividad de los catalizadores. Aunque los catalizadores con cloro son eficaces para sintetizar DMC, su inestabilidad y carácter corrosivo han impulsado el desarrollo de alternativas libres de cloro, como especies de Cu(I) soportadas en zeolitas o carbón activado, que ofrecen buena actividad y mayor estabilidad [1]. En nuestro grupo, exploramos óxidos ternarios con estructura tipo delafosita, en particular $CuGaO_2$, que presenta sitios Cu^+ y Ga^{3+} en una arquitectura superficial bien definida, favoreciendo el estudio de la relación entre estructura y reactividad [2]. Estudios previos sugieren que el DMC se forma a través de un intermediario monometilcarbonato (MMC). Se propuso que dicho intermediario se genera con oxígeno superficial de la red del óxido, lo que es consistente con un mecanismo tipo Mars-van Krevelen [3].

En este trabajo, ampliamos el estudio hacia los subproductos que disminuyen la selectividad del proceso, como el formiato de metilo (FM), con el objetivo de identificar la ruta responsable de su formación proponiendo un mecanismo de reacción que involucre el rol de los sitios superficiales $CuGaO_2$.

Experimental

Síntesis y caracterización de $CuGaO_2$

Se sintetizó delafosita de cobre y galio ($CuGaO_2$) a partir de $Cu(NO_3)_2$, $Ga(NO_3)_3$, NaOH, etilenglicol y agua desionizada en un reactor de microondas (MilestoneEthos UP) a 230 ºC durante 60 min . El sólido obtenido se sometió a un proceso de lavado con solución amoniacal y agua destilada y posteriormente se secó en una estufa a 70 ºC durante 24 h [2]. Se determinó la fase cristalina por difracción de rayos X (XRD) con un equipo PANalytical Empyrean (Cu Kα, 2θ/min), y la superficie específica del material se midió mediante el método de BET (S_{BET}) utilizando un aparato Micromeritics Accusorb 2000E.

Actividad catalítica

La actividad catalítica se evaluó en un reactor de lecho fijo con 240 mg de $CuGaO_2$ (d_p < 74 µm) diluido con cuarzo (3:1), pretratado in situ en Ar (300 °C, 1 h). Se alimentó una mezcla $CH_3OH/CO/O_2$ = 12/27/3 %vol en Ar (35 cm^3/min) entre 90 y 140 °C. Para identificar las rutas de reacción predominantes se realizaron experimentos adicionales con los reactivos por separado y en combinaciones binarias (CH_3OH, CH_3OH/O_2, CH_3OH/CO y CO/O_2), manteniendo la misma fracción volumétrica de cada componente. Los gases a la salida del reactor se analizaron mediante dos cromatógrafos gaseosos. El primero (Porapak QS, detectores FID y TCD) se utilizó para cuantificar metanol, dimetilcarbonato (DMC), formiato de metilo (FM), dimetoximetano (DMM), dimetileter (DME) y agua. El segundo (Carbosieve SII, detector TCD) permitió la cuantificación de H_2, CO, O_2 y CO_2.

Análisis de especies superficiales por espectroscopia infrarroja (IR) de transmisión in situ

Se empleó un FTIR marca Nicolet modelo Magna 550 (MTC-A, R = 4 cm^{-1}, 100 scans/espectro). Muestras autosoportadas de aprox. 16 mg de $CuGaO_2$ fueron pretratadas in situ en vacío a 400 ºC (15 min) en una celda Pirex® con ventanas de NaCl. Se realizó adsorción isotérmica (80 ºC) de metanol y posterior reacción superficial a temperatura programada (5 °C/min hasta 400 °C), TPSR-IR, en vacío y bajo flujo de 1% O_2/Ar.

Análisis de la estabilidad de especies superficiales mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La estabilidad de especies superficiales seleccionadas fue evaluada mediante cálculos de DFT utilizando el código VASP (versión 6.3.0). Se modeló la superficie $CuGaO_2$ (110) con una supercelda (2×1), de acuerdo con lo reportado en [2]. Las energías de adsorción se calcularon respecto a la superficie limpia y al metanol en fase gas. Las frecuencias vibracionales de las especies adsorbidas se obtuvieron mediante el método de diferencias finitas**.**

Resultados y discusión

Síntesis y caracterización de $CuGaO_2$

La superficie específica (S_{BET}) de $CuGaO_2$ fue de 45 m^2/g. Por análisis de difracción de rayos X (DRX) se confirmó la obtención de la fase cristalina romboédrica con grupo espacial R-3m, propio de la delafosita.

Actividad catalítica

La Figura 1 presenta los resultados de reactividad obtenidos a partir de la alimentación conjunta de CH_3OH, CO y O_2. Los principales productos formados son DMC, FM y CO_2, mientras que se detectan trazas de DMM y DME por encima de 120 °C. Cabe notar que, el CO_2, comúnmente reportado en la literatura como subproducto, se atribuye mayoritariamente a la oxidación del CO y no del metanol; por este motivo, no se lo incluye en el cálculo de las selectividades (esta hipótesis es confirmada por los resultados presentados más adelante). La selectividad hacia DMC se ve favorecida a baja temperatura, mientras que el incremento de ésta promueve la formación de FM (Figura 1b). En tanto, la producción de DMM y DME no supera el 3% de la selectividad respecto al metanol. Estudios previos sugieren que el DMM se genera por oxidación parcial del metanol catalizada por sitios ácidos y especies Cu^+ (presente en las facetas (110), i.e., aprox. 80% de la superficie de las 'nanoplacas'), y que el DME se forma por deshidratación de metanol sobre sitios ácidos de Lewis [4]. Se propone que la superficie hidroxilada de las 'nanoplacas' de $CuGaO_2$ terminadas en la dirección {111} (20% del total de la superficie) [2] sería la responsable de las trazas de DME.

Finalmente, los valores de las energías de activación aparentes para la formación de DMC y FM son 10,9 y 23,5 kcal/mol, respectivamente. Las curvas de ln(TOF) vs 1/T presentan un punto de cruce (Figura 1c), consistente con el cambio observado en la distribución de productos, lo que sugiere que la etapa limitante de la reacción no es la misma en ambas rutas.

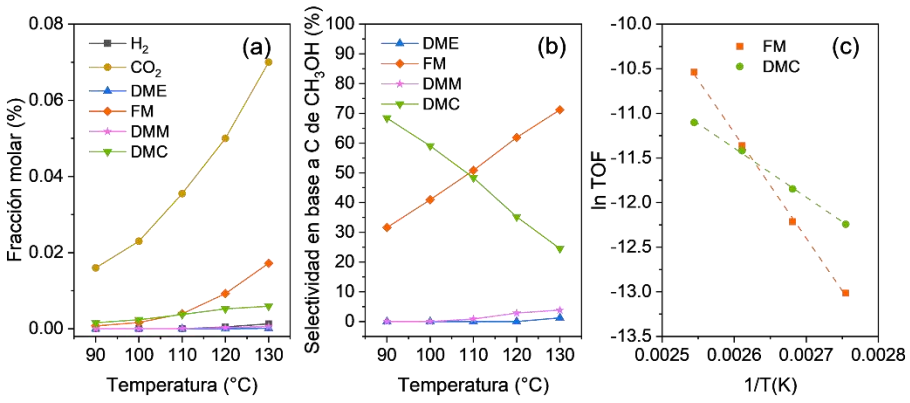


Figura 1. Desempeño de $CuGaO_2$ bajo condiciones de carbonización oxidativa ($CH_3OH/CO/O_2$ = 12/27/3 % vol en Ar): (a) fracción molar de productos, (b) selectividad en base a carbón, y (c) gráfica de Arrhenius para DMC y FM.

La Figura 2 muestra los resultados de desempeño catalítico para diferentes alimentaciones de reactivos. En primer lugar, al emplear únicamente metanol (Figura 2a), la formación de FM se observa a la par de la liberación de H_2, indicando un proceso de deshidrogenación. Además, solo se detectan trazas de CO_2 y DME. Esto sugiere que el proceso dominante es la deshidrogenación oxidativa de metanol a FM e H_2.

Cuando se alimenta una mezcla de CH_3OH y O_2 (Figura 2b), el metanol se convierte fundamentalmente a FM. A su vez, sólo se registraron trazas de H_2, CO_2, DMM y DME. Nuevamente, estamos frente a un proceso gobernado por la deshidrogenación oxidativa de metanol a FM, donde el H_2 se oxida a H_2O por la presencia de O_2. Es importante destacar que la concentración de CO_2 no supera el 0,01% molar, a diferencia de lo observado bajo condiciones de carbonización oxidativa ($CH_3OH/CO/O_2$) donde se alcanzan valores entre 0,015 y 0,07 %. Todo ello indica que, en el rango de temperaturas evaluado, la oxidación total de metanol no es significativa, y que la mayor parte del CO_2 generado en la carbonilación oxidativa de metanol proviene de la oxidación del CO (Figura 1a).

Por otro lado, la alimentación de una mezcla de CH_3OH y CO (Figura 2c) produce una distribución de productos similar a la de metanol puro, es decir, predomina la formación de FM e H_2. Sin embargo, la presencia de CO incrementa en un 50 % las fracciones molares de ambos productos, sugiriendo un efecto "promotor" de este gas sobre la formación de FM.

Finalmente, se estudió la oxidación de CO en ausencia de metanol, mediante una mezcla CO y O_2 en Ar (Figura 2d). En este caso, la fracción molar de CO_2 duplica la registrada con el empleo de la mezcla ternaria (ver Figura 1a). Esto sugiere que especies superficiales derivadas del metanol sobre la superficie del catalizador, como CH_3OH fisisorbido (CH_3OH_{fis}) o metoxi (CH_3O), podrían inhibir la oxidación de CO.

Cabe resaltar que en ninguno de los experimentos presentados en la Figura 2 se detectó la formación de DMC, lo que indica que su generación requiere la presencia simultánea de metanol, CO y O_2. Esto fue corroborado con un experimento adicional alimentando el reactor con metanol y CO_2, donde no se detectó DMC en todo el rango de temperatura.

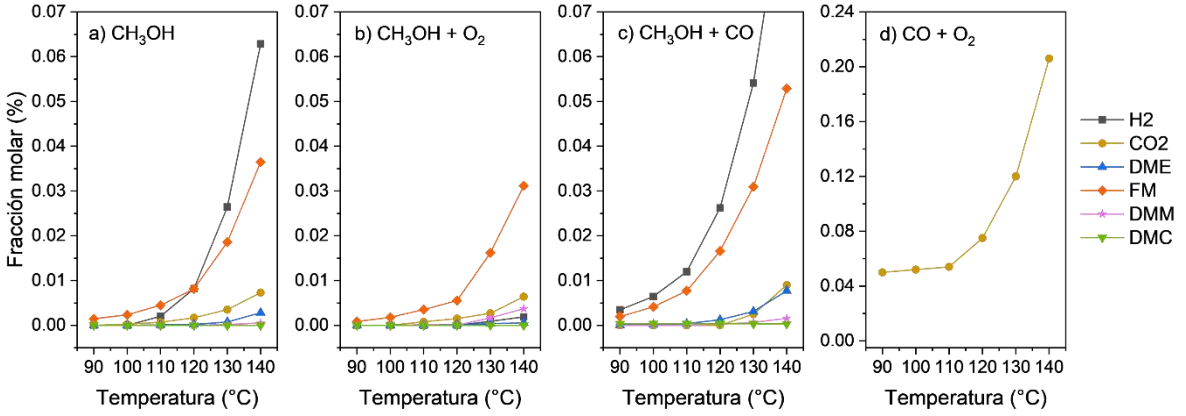


Figura 2. Desempeño de $CuGaO_2$ bajo diferentes mezclas de reacción: a) 12% vol CH_3OH en Ar; b) 12/3 %vol CH_3OH/O_2 en Ar; c) 12/27 % vol CH_3OH/CO en Ar; d) 27/3 % vol CO/O_2 en Ar.

Se determinaron además los valores de energías de activación aparentes (E_a) para la formación de FM para cada alimentación. Las gráficas de Arrhenius se muestran en la Figura 3 ($\ln(TOF_{FM})$ vs 1/T) y los valores obtenidos de E_a en la Tabla 1. Los resultados muestran una notable similitud entre los valores de E_a obtenidos, lo que sugiere que la etapa limitante del proceso es común en todos los casos. En otras palabras, la producción de FM está dominada por la deshidrogenación del metanol.

Tabla 1. Energías de Activación Aparente para la formación de FM

Reactivos	E_a aparente FM (kcal/mol)
$CH_3OH+CO+O_2$	22
CH_3OH	19
CH_3OH+O_2	21
CH_3OH+CO	20

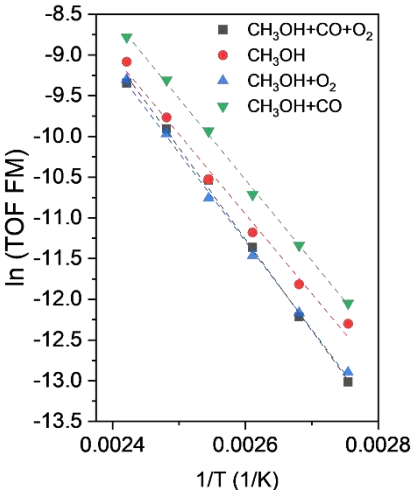


Figura 3. Gráficas de Arrhenius para FM obtenido con diferentes mezclas reactivas.

Análisis de especies superficiales por espectroscopia infrarroja (IR) de transmisión in situ y Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La exposición de la muestra a metanol (80 °C) dio lugar a dos señales en la región característica del estiramiento C-O, ν(CO), ubicadas en 1070 y 1025 cm^{-1} (Figura 4a). De acuerdo con cálculos DFT, se identifican tres especies estables posibles: metanol fisisorbido (CH_3OH_{fis}-) en sitios Cu^+ y Ga^{3+}, y grupos metoxi (CH_3OH-) sobre Ga^{3+}, con señales de estiramiento C-O teóricas en 1021, 1005 y 1073 cm^{-1}, respectivamente (Figura 4b). Al comparar los resultados experimentales con los teóricos, se infiere que el metanol se: i) fisisorbe sobre sitios Cu^+, con ν(CO) = 1025 cm^{-1}, y ii) se quimisorbe mediante la ruptura del enlace O-H, formando una especie metoxi sobre galio Ga^{3+} (CH_3O-Ga^{3+}) con ν(CO) = 1070 cm^{-1}, y liberando un H que forma un OH sobre un O superficial de la red del óxido. La identificación de estas especies superficiales resulta fundamental, ya que están involucradas en las etapas iniciales de los mecanismos de reacción hacia DMC y FM.

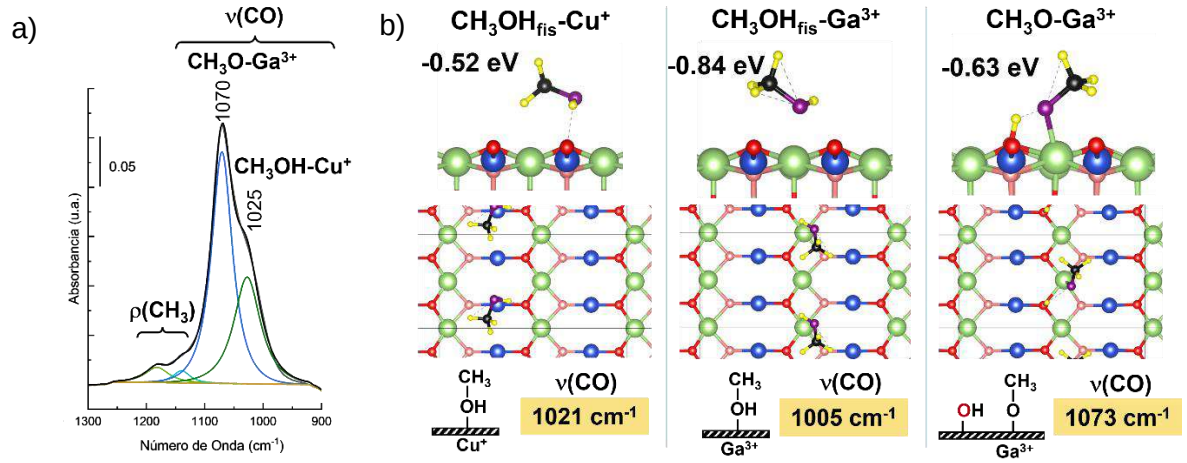


Figura 4. (a) Espectro IR en la región 1300-900 cm^{-1} luego de la adsorción de CH_3OH a 80 °C sobre $CuGaO_2$ y posterior evacuación. (b) Cálculos DFT de CH_3OH fisisorbido y CH_3O quimisorbido sobre $CuGaO_2$ (110) y valores teóricos de las frecuencias correspondientes al ν(CO). Código de color: Cobre – Azul, Galio – Verde, Oxígeno – Rojo, Oxígeno de CH_3OH – Violeta, Carbono – Negro, Hidrógeno – Amarillo.

Luego de la adsorción de metanol a 80 °C y de la evacuación de la fase gaseosa, se realizó el calentamiento bajo vacío hasta 400 °C, TPSR-IR (Figura 5). La evolución térmica de las especies superficiales se siguió a través de las áreas integradas de sus bandas características. A partir de 80 y 100 °C, las señales atribuidas a CH_3OH-Cu^+ y CH_3O-Ga^{3+}, respectivamente, decaen en forma progresiva hasta desaparecer alrededor de 380 °C (Figura 5b).A partir de 150 °C se observa la formación de especies formiato (HCOO), caracterizadas por sus modos vibracionales ν_{as}(OCO), ν_s(OCO) y δ(CH). Las bandas observadas entre 1700-1500 cm^{-1} se atribuyeron a formiatos con distintas coordinaciones superficiales (bidentado, puenteado y tridentado, b-, br- y tr-, respectivamente) [3]. Estas especies alcanzan su máxima concentración entre 260 °C y 280 °C, para luego decaer. Su descomposición da lugar a CO_2 y especies Ga-H (no mostradas). A 400 °C, solo persiste la especie br-HCOO. En un experimento complementario realizado bajo flujo de 1%O_2/He, se observó una mayor formación de formiatos, lo que indica que el oxígeno favorece la oxidación de CH_3O-Ga^{3+} y CH_3OH-Cu^+. Sin embargo, los experimentos de desempeño catalítico mostraron una producción de FM similar al alimentar CH_3OH con o sin O_2 (Figura 2), lo que sugiere que los formiatos son especies espectadoras sin un rol activo en la formación de FM.

Finalmente, en el rango 80-150 °C, se observa una disminución del ~30 % en CH_3O-Ga^{3+} y del ~10 % en CH_3OH-Cu^+, sin formación detectable de nuevas especies. Esto permite inferir que ambas especies se transforman en intermediarios de vida media muy corta, y por lo tanto no detectables. Así, se propone al formaldehido (H_2CO) como posible producto intermediario de la ruptura del enlace C–H de especie CH_3OH [5].

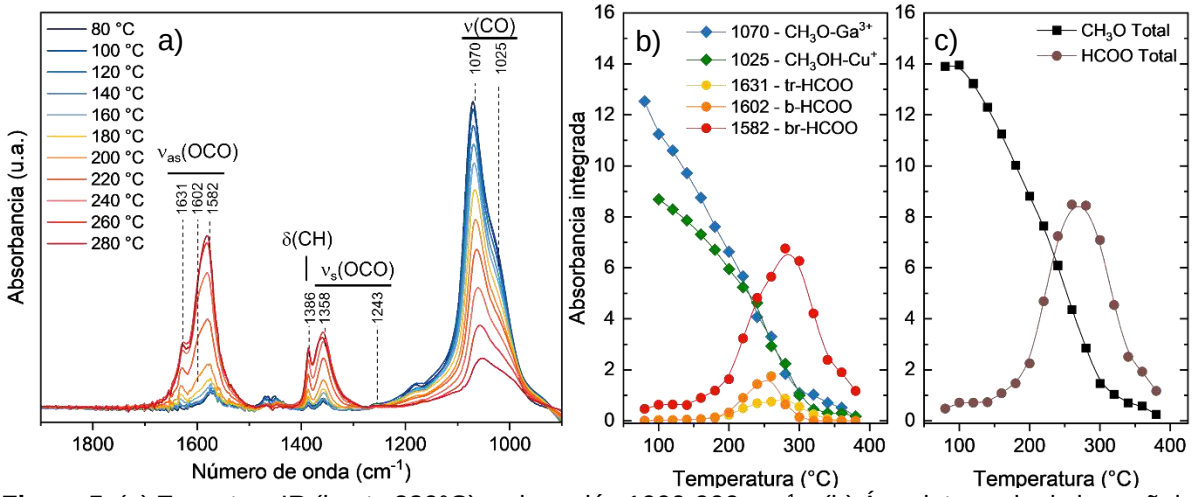


Figura 5. (a) Espectros IR (hasta 280°C) en la región 1900-900 cm^{-1} y (b) Área integrada de las señales IR más importantes detectadas durante el TPSR-IR de metanol sobre $CuGaO_2$. (c) Suma de las áreas integradas de las señales características de CH_3OH-Cu^+ y CH_3O-Ga^{3+} (1070 y 1025 cm^{-1}), y de HCOO (1631, 1602 y 1582 cm^{-1}).

Conclusiones

Bajo condiciones de carbonilación oxidativa de metanol sobre $CuGaO_2$, además de DMC se detectaron CO_2 y FM. Los resultados obtenidos sugieren que el CO_2 se origina mayoritariamente a partir de la oxidación del CO, y que la formación de FM ocurre por deshidrogenación de metanol, independientemente de la presencia de CO y O_2.

Durante la adsorción de metanol se identificaron las especies superficiales CH_3OH-Cu^+ y CH_3O-Ga^{3+}, que actúan como intermediarias en la formación tanto de DMC como FM. El metanol se fisisorbe inicialmente sobre sitios Cu^+, y su posterior adsorción disociativa da lugar a especies CH_3O-Ga^{3+} y grupos OH superficiales.

A partir de TPSR-IR se reveló la formación de especies formiatos al descomponer metanol y metoxi. Sin embargo, la mayor concentración de especies HCOO cuando el TPSR se realizó en presencia de O_2, no se correlaciona con los resultados de actividad en ausencia vs. presencia de O_2. Por lo tanto, se concluye que los HCOO detectados no participan en la ruta hacia FM, en otras palabras, son especies espectadoras. Se propone que la formación transitoria de formaldehido, no detectable por FTIR debido a su rápida conversión, es la etapa clave hacia FM. El mecanismo propuesto considera que la deshidrogenación de CH_3OH promovida por Cu^+, genera H_2CO (liberando H_2), que posteriormente condensa con CH_3O-Ga^{3+} para formar la molécula de FM.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la UNL (CAID-85520240100109LI), la ANPCyT (PICT-2020-SERIEA-03720), el CONICET (PIBAA 28720210100434CO y PIP11220200100731CO), y del Ministerio de Ciencia e Innovación, España (PID2021-128915NB-I00).

Referencias

[1] S. Huang, B. Yan, S. Wang, X. Ma, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 3079–3116.
[2] E. L. Fornero, G. E. Murgida, M. V. Bosco, J. C. Hernández Garrido, A. Aguirre, F. C. Calaza, D. Stacchiola, M. V. Ganduglia-Pirovano, A. L. Bonivardi; Journal of Catalysis 427 (2023) 115107.
[3] F. Dalotto, M. V. Bosco, E. L. Fornero, A. L. Bonivardi en XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur. Salta, Argentina (2023).
[4] A. T. To, T. J. Wilke, E. Nelson, C. P. Nash, A. Bartling, E. C. Wegener, K. A. Unocic, S. E. Habas, T. D. Foust, D. A. Ruddy; ACS Sustainable Chem. & Eng. 8 (2020) 12151−12160
[5] H. Yang, Y. Chen, X. Cui, G. Wang, Y. Cen, T. Deng, W. Yan, J. Gao, S. Zhu, U. Olsbye, J. Wang, W. Fan; Angew. Chem. 2018, 130, 1854 –1858

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estudio de γ-Al_2O_3 comerciales para la producción de bioetileno por deshidratación catalítica de etanol en fase gaseosa

Licona, Wilmer[1*]; Tejeda, Roberto[1]; Dieuzeide, María Laura[1]; Mariño, Fernando[1]

[1] Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES, UBA-CONICET), wlicona.ext@fi.uba.ar

Palabras Claves: Bioetileno, dietiléter, alúmina, polietileno verde, deshidratación de etanol.

Resumen

En este trabajo se investigó la deshidratación catalítica de etanol en fase gas utilizando dos alúminas γ-Al_2O_3 comerciales (Sasol y Rhône-Poulenc), con el objetivo de evaluar su desempeño en términos de conversión y selectividad. Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo en un rango de temperatura de 200 a 400 °C, con diferentes tiempos de residencia, concentraciones de etanol y contenidos de agua en la alimentación. La alúmina Sasol mostró una mayor actividad catalítica, alcanzando conversión completa a partir de 350 °C, y elevada selectividad hacia etileno (>99%), lo que se atribuye a su menor contenido de sodio (20 ppm vs. 450 ppm en Rhône-Poulenc), ya que sus propiedades texturales son comparables.

Se observó que a bajas temperaturas predomina la formación de dietiléter, mientras que a temperaturas más elevadas se favorece la producción de etileno. Este comportamiento respalda un mecanismo en el que el dietiléter actúa como intermediario. La energía de activación determinada fue de 132 kJ/mol y se evidenció un orden de reacción cercano a cero respecto a la concentración de etanol. La presencia de agua en la alimentación disminuye la conversión debido a su competencia con el etanol por los sitios activos del catalizador.

Abstract

This work investigated the catalytic dehydration of ethanol in the gas phase using two commercial γ-Al_2O_3 catalysts (Sasol and Rhône-Poulenc), aiming to evaluate their performance in terms of conversion and selectivity. Experiments were conducted in a fixed-bed reactor over a temperature range of 200–400 °C, varying residence time, ethanol concentration, and water content in the feed. The Sasol alumina exhibited higher catalytic activity, achieving complete conversion above 350 °C and high ethylene selectivity (>99%), attributed to its lower sodium content (20 ppm vs. 450 ppm in Rhône-Poulenc), since materials have similar textural properties.

At low temperatures, diethyl ether formation was predominant, while at higher temperatures, ethylene production was favored. This behavior supports a reaction mechanism in which diethyl ether acts as an intermediate. The determined activation energy was 132 kJ/mol, and a near-zero reaction order with respect to ethanol concentration was observed. Additionally, the presence of water in the feed reduced ethanol conversion due to competitive adsorption on the catalyst's active sites.

Introducción

La problemática ambiental asociada al uso de combustibles fósiles ha impulsado la búsqueda de alternativas sostenibles; en este contexto, la biomasa destaca como fuente renovable para la producción de energía y productos. El etanol, principalmente como biocombustible, es producido mayoritariamente por EE. UU. y Brasil (80 %), mientras que Argentina, con el 1 %, ocupa el octavo lugar, aunque con alto potencial de crecimiento debido a su abundante disponibilidad de biomasa [1].

El etileno, principal materia prima de la industria plástica, es el compuesto orgánico más producido globalmente, con 235 millones de toneladas anuales y un crecimiento anual del 4 %. Aunque se obtiene principalmente por craqueo de hidrocarburos, también puede producirse mediante deshidratación catalítica de etanol, proceso liderado por Brasil [2]. La γ-Al_2O_3 es el catalizador comúnmente utilizado industrialmente ya que se destaca por sus excelentes propiedades tales como alta superficie específica, estabilidad térmica y gran capacidad para dispersar fases activas, lo que le permite alcanzar rendimientos aceptables. No obstante, una de sus principales limitaciones es la desactivación causada por la formación de coque en su superficie, un fenómeno estrechamente relacionado con la acidez de la alúmina, que favorece reacciones de condensación y polimerización de hidrocarburos pesados [3]. Esta acumulación de coque no solo disminuye la actividad catalítica, sino que también requiere de la regeneración frecuente del catalizador mediante tratamientos oxidativos a alta temperatura, lo que representa un gasto energético adicional. Por esta razón, múltiples investigaciones han buscado mejorar el desempeño y la estabilidad de la γ-Al_2O_3 mediante la modificación de su superficie con la incorporación de metales de transición (Co, Mg, Ce, Zr, o La) [4-5], que pueden alterar su acidez, proporcionar sitios activos más estables y reducir la deposición de coque, al modificar la naturaleza química y textural del soporte catalítico. Otras alternativas son el uso de zeolitas que ofrecen estructuras microporosas con propiedades ácidas más controladas [6]. Estas modificaciones buscan no solo prolongar la vida útil del catalizador reduciendo los costos operativos asociados a la regeneración, sino también mejorar el rendimiento del proceso.

En este estudio nos enfocaremos en el estudio de la influencia de las condiciones operativas sobre la actividad y selectividad de dos γ-Al_2O_3 comerciales como sistema catalítico para la deshidratación de etanol.

Experimental

Las alúminas comerciales, que poseen las propiedades texturales mostradas en la Tabla 1, fueron trituradas hasta obtener un tamaño de partícula entre 177 y 297 µm; posteriormente, fueron tratadas térmicamente en una mufla para retirar impurezas a una temperatura de 500°C durante 4 horas, con rampa de calentamiento de 10 °C/min y dejadas enfriar a temperatura ambiente naturalmente

Tabla 1: Propiedades texturales de alúminas comerciales

Muestra	$A_{Superficie}$ (m^2/g)	V_{Poro} (cm^3/g)
Rhône-Poulenc	248	0.421
Sasol	269	0.366

Se ensayaron diferentes masas de catalizador (alúmina, en el rango de 10 a 500 mg), además de diferentes mezclas de alimentación en fase liquida, tanto de etanol puro como de mezclas de etanol y agua.

Estos ensayos se realizaron en un equipo que consta de un reactor de tipo lecho fijo que opera en fase gaseosa, en donde un flujo de gas inerte (Argón) se mezcla con una corriente gaseosa de nitrógeno y etanol proveniente de un evaporador. Dicha mezcla es finalmente alimentada al reactor que posee una carga de catalizador diluida en inerte cerámico, siendo la masa total de la carga igual a 1g. Posteriormente la corriente de salida del reactor es

alimentada a un cromatógrafo de gases (HP 6890) en donde se analizan los productos de la reacción. Cabe aclarar que las tuberías están cubiertas con cintas térmicas para evitar condensación de líquidos en ellas.

Resultados y discusión

Ensayos con diferentes alúminas comerciales.

Los ensayos hechos con las dos alúminas comerciales (Sasol y Rhône Poulenc) se pueden apreciar en la Figura 1a en donde se emplearon 100 mg de catalizador y una alimentación conteniendo 20% en volumen de etanol. Se puede ver que la alúmina Sasol mostró mayor actividad, logrando conversión completa a partir de 350 °C, mientras que la Rhône Poulenc alcanzó solo un 68% a esa temperatura y un máximo de 84% a 400 °C. Según Srinivasan y col. [7], el sodio reduce la actividad catalítica y la adsorción de alcohol en la alúmina. Por tanto, la menor actividad de la muestra Rhône Poulenc podría deberse a su mayor contenido de sodio (450 ppm frente a 20 ppm en Sasol), ya que sus propiedades texturales son similares.

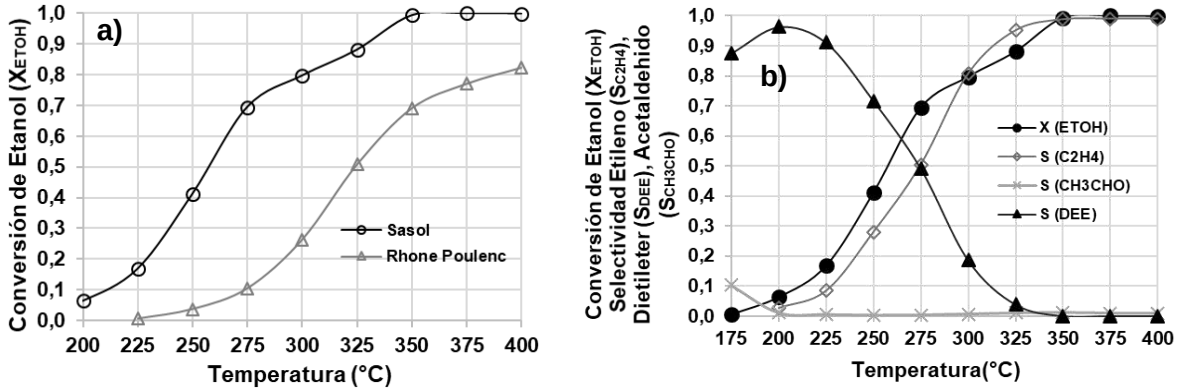


Figura 1. Ensayos de actividad catalítica usando 100 mg de γ-Al_2O_3 Caudal gaseoso [F_V = 85 mL/min]; Fracción molar de Etanol [y_{ETOH}^0 = 20%]. **a)** Conversión de Etanol en función de la Temperatura de Reacción empleando γ-Al_2O_3 provistas por Rhône-Poulenc y Sasol. **b)** distribución de productos obtenida en el ensayo con γ-Al_2O_3 Sasol.

Los productos formados por ambos catalizadores, el rango de temperatura estudiado, fueron los mismos: etileno, dietiléter y acetaldehído, siendo la producción de este último desestimable (menor al 2%), como se muestra en la Figura 1b. Además, la selectividad de los productos posee la misma tendencia bajo todas las condiciones de reacción estudiadas en este trabajo. En efecto, el dietiléter es el principal producto a bajas temperaturas, para ir desapareciendo a medida que la misma aumenta; el etileno, en cambio, posee el comportamiento inverso al dietiléter. El acetaldehído solamente puede detectarse a temperaturas inferiores a los 200°C.

La Figura 1b evidencia que la alúmina Sasol es altamente selectiva, superando el 80% a 300 °C y alcanzando una selectividad total hacia etileno (>99%) desde los 350 °C.

Ensayos a diferentes tiempos de residencia.

En la Figura 2 se representa el efecto del tiempo de residencia sobre la conversión de etanol. La conversión de etanol aumenta conforme aumenta el tiempo de residencia empleado, en todo el rengo de temperaturas evaluado, aunque este efecto es prácticamente desestimable para una masa de catalizador superior a los 300 mg.

En la Figura 2 también se observa que se alcanza conversión completa con todas las masas de catalizador excepto para 10 mg de alúmina, Esta conversión se alcanza a menor temperatura (325°C) cuando la masa de catalizador es alta (300-500mg), hasta llegar a 400°C cuando la masa de catalizador es 25 mg.

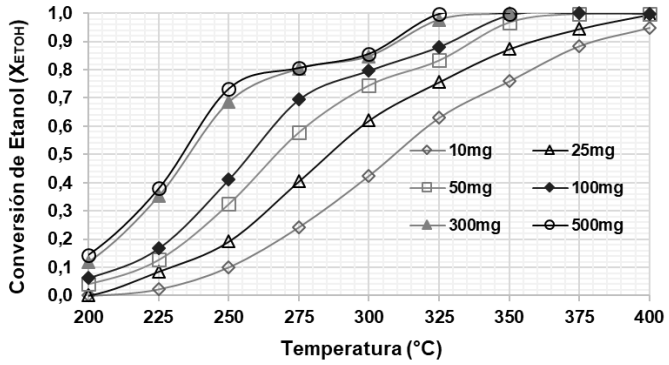


Tabla 2. *Valores de T_{20} según la masa de catalizador empleada*

m_{Cat} (mg)	T_{20} (°C)
10	267.4
25	251.1
50	234.2
100	228.3
300	208.6
500	205.9

Figura 2. Conversión de Etanol en función de la Temperatura de Reacción en ensayos empleando diferentes masas de γ-Al_2O_3 provista por Sasol. Caudal gaseoso [F_V=85 mL/min]. Fracción molar de Etanol [y_{ETOH}^0=20%].

También se determinó la energía de activación (E_A) a partir de las temperaturas correspondientes al 20 % de conversión de etanol (T_{20}), valores mostrados en la Tabla 2. Este valor se eligió por cumplir dos criterios: (i) ser lo bastante bajo para asumir condiciones de reactor diferencial (ver ecuaciones 1-3) y (ii) ser lo suficientemente alto para minimizar errores experimentales en la medición de la conversión.

Asumiendo condiciones de reactor diferencial, el balance de masa se expresa como:

$$r = \frac{F_V\ C_{ETOH}^0\ x}{m_{CAT}} = A\ exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] f\left(C_{ETOH}^0\right) \qquad (1)$$

donde: r es la velocidad de reacción másica; F_V es el caudal gaseoso total; C_{ETOH}^0 es la concentración de etanol alimentada; x es la conversión de etanol; m_{CAT} es la masa de catalizador; A es el factor pre-exponencial de la constante de velocidad de la reacción; E_A, es la energía de activación de la reacción; R, es la constante de los gases ideales; T es la temperatura; $f\left(C_{ETOH}^0\right)$ es una función única de la concentración de etanol alimentada que establece la dependencia de la velocidad de reacción con dicha concentración. Cabe señalar que en el último término de la (1) se consideró una cinética separable, con un factor dependiente únicamente de la temperatura y otro factor dependiente únicamente de la concentración de etanol alimentada.

Combinando el segundo y el tercer término de la (1), puede obtenerse que:

$$\ln(m_{CAT}) = \ln ¢ + \frac{E_A}{RT} \qquad (2)$$

$$¢ = \frac{F_V\ C_{ETOH}^0\ x}{A\ f(C_{ETOH}^0)} \qquad (3)$$

donde ¢ es una constante para todas las experiencias reportadas en la Figura 3a, sujetas a la condición de un 20% de conversión de etanol (Tabla 2). Por tanto, un gráfico de $\ln(m_{CAT})$ vs $1/T$ (Figura 3) permitiría obtener el valor de la energía de activación a partir de la pendiente de la recta.

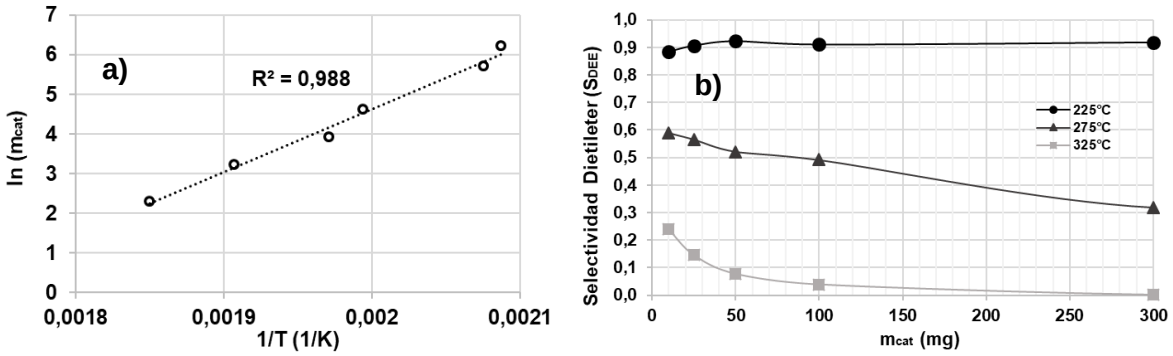


Figura 3. Ensayos empleando diferentes masas de γ-Al_2O_3 provista por Sasol con caudal gaseoso [F_V= 85 mL/min]; fracción molar de Etanol [y_{ETOH}^0=20%] **a)** Representación de la ecuación (2) manteniendo una conversión de etanol del 20%. **b)** Selectividad hacia dietiléter (DEE) en función de la masa de catalizador, a distintas temperaturas de reacción.

El valor de pendiente de la recta (E_A/R) representada en la Figura 3b es 15893 K, lo que determina una E_A de 132 kJ/mol. Dicho valor cae dentro el rango de energías de activación recopilado por Lee y col. [8] para la deshidratación de etanol sobre γ-Al_2O_3, quienes han reportado valores entre 112 y 165 kJ/mol.

La selectividad hacia el dietiléter a 225 ºC (Figura 3b) pasa por un máximo con el tiempo de residencia. Estos resultados coinciden con mecanismos propuestos por otros autores, que describen la deshidratación del etanol a etileno en fase gas catalizada por alúmina como una reacción serie-paralelo: el etileno puede formarse directamente del etanol o a través de un paso intermedio donde el dietiléter es el compuesto intermediario. Asimismo, la Figura 3b también muestra que, al aumentar la temperatura de operación, dicho máximo se desplaza a menores tiempos de residencia, indicando por lo tanto que la reacción de producción de dietiléter tiene una menor energía de activación que la reacción de producción de etileno [9].

Ensayos a diferentes concentraciones de etanol.

Las pruebas realizadas a diferentes fracciones molares de etanol en la alimentación ($y_{ETOH}{}^0$ igual a 10 y 20 %) y diferentes masas de catalizador (50 y 100 mg) se pueden observar en la Figura 4a. La Figura 4a muestra que la conversión aumenta al aumentar la masa del catalizador para ambas $y_{ETOH}{}^0$, resultado ya observado en la Figura 2. También se ve que al aumentar $y_{ETOH}{}^0$, a masa de catalizador constante, la conversión disminuye.

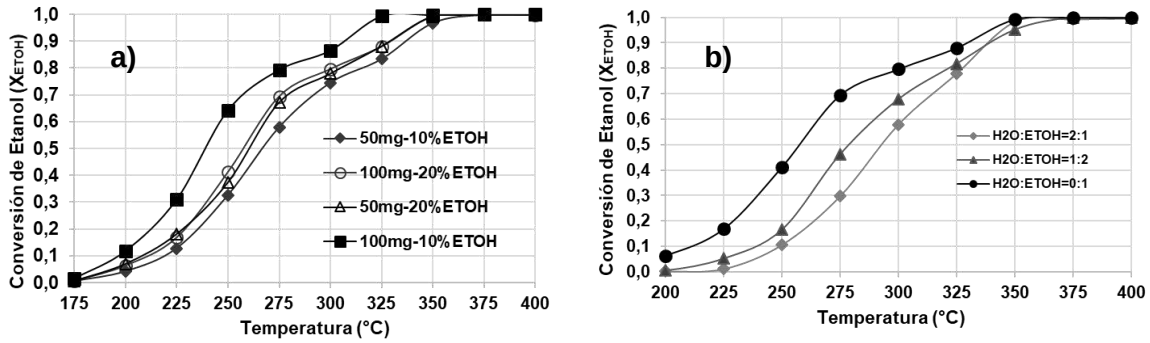


Figura 4. a) Conversión de Etanol en función de la Temperatura empleando diferentes masas de γ-Al_2O_3 provista por Sasol y distintas fracciones molares de etanol en la corriente de alimentación. **b)** Conversión de Etanol en función de la Temperatura empleando γ-Al_2O_3 provista por Sasol a diferentes relaciones molares de H_2O:ETOH con flujo liquido constante de 1.2 mL/h.

En la Figura 4a se aprecia que cuando la relación de la m_{CAT} y ${y_{ETOH}}^0$ es la misma (50mg-10% y 100mg-20%) las curvas se solapan. Lo que indica que al mantener el mismo tiempo de residencia en términos del caudal de etanol existe una dependencia muy débil entre la velocidad de reacción y la concentración de etanol alimentada. Esta conclusión sugiere que, en el caso de proponerse una cinética del tipo ley de la potencia para la deshidratación del etanol sobre γ-Al_2O_3, la función $f(C_{ETOH}^0)$ definida en la ecuación (1) sería prácticamente de orden 0 respecto a la concentración de etanol. Conclusiones similares fueron reportadas por Lee y col. [8] con órdenes de reacción comprendidos entre -0.18 y 0.24 dependiendo de las condiciones operativas.

Los ensayos realizados con distintas concentraciones de agua en la alimentación evidenciaron, según se muestra en la Figura 4b, que un incremento en el contenido de agua disminuye significativamente la conversión de etanol, aun cuando se mantiene constante el caudal total de alimentación líquida. Esta disminución se atribuye a la competencia del agua por los sitios activos del catalizador, lo cual inhibe la adsorción del etanol sobre la superficie catalítica, en concordancia con lo reportado por otros autores [10].

Conclusiones

Entre las alúminas estudiadas, la provista por Sasol presentó mayor actividad y selectividad hacia etileno, atribuida a su menor contenido de sodio. A bajas temperaturas predominó la formación de dietiléter, mientras que a temperaturas superiores a 350 °C se obtuvo etileno con alta selectividad. Los resultados confirman un mecanismo en que el dietiléter actúa como intermediario y que la energía de activación de la reacción de formación de dietiléter resulta menor que la energía de activación de la reacción de producción de etileno. Además, se determinó una energía de activación de 132 kJ/mol y se evidenció que la velocidad de reacción presenta un orden cercano a cero respecto a la concentración de etanol. Finalmente, se observó una competencia del agua con el etanol por los sitios activos del catalizador.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido por parte de la Universidad de Buenos Aires, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Secretaría de Innovación, Ciencia y Tecnología.

Referencias

[1] L. Vega, K. Bautista, H. Campos, et al, “Biofuel production in Latin America: A review for Argentina, Brazil, Mexico, Chile, Costa Rica and Colombia”, Energy Reports (2024), vol.11, 28-38.
[2] M. Frosi, A. Tripodi, F. Conte, G. Ramis, et al “Ethylene from renewable ethanol: Process optimization and economic feasibility assessment”. J. Ind. Eng. Chem. (2021), 104, 272-285.
[3] A. Morschbacker, “Bio-Ethanol Based Ethylene”, Polymer Rev (2009)., 49(2), 79-84.
[4] M. Ngcobo, et al, “A minireview on solid acid catalysts for dehydration of bioethanol to renewable ethylene: An update on catalysts development progress”, Ap. Cat. O: Open (2024), 193, 206976. D.
[5] Hong, Mahlet N. Gebresillase , J. Seo, “Selective and scalable catalytic dehydration of primary alcohols to linear alpha-olefins over CeO_2-doped Al_2O_3” Jour. of Cleaner Prod. (2024), 451, 141994.
[6] Chung-Yen WuHo-Shing Wu, “Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst” ACS Omega (2017), 2(8), 4287–4296
[7] S. Srinivasan, C. Narayanan, et al, “The role of sodium and structure on the catalytic behavior of alumina: I. Isopropanol dehydration activity”, Appl. Catal. A: Gen (1995), 132(2), 271.
[8] J. Lee, J. Szanyi, J. Kwak. “Ethanol dehydration on γ-Al_2O_3: Effects of partial pressure and temperatura”, Molec. Catal. (2017), 434, 2017, 39-48.
[9] A. Kagyrmanova, V. Chumachenko, V. Korotkikh, et al, “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation” Chem Eng J.(2011), 176-177, 188-194
[10] G. Chen, S.Li, F. Juiao, Q. Yuan, “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO_2/γ-Al_2O_3 catalysts in microchannel reactors” Catalysis Today (2007),125(1-2), 111-119.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Inmovilización de proteasas del látex de *Araujia sericifera*: la importancia de los espaciadores.

Daniel Alberto Sánchez[1,2*], María Luján Ferreira[2,3]

[1] Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avda. Alem 1253, Bahía Blanca 8000, Argentina.

[2] Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS – CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, CC 717, Bahía Blanca 8000, Argentina.

[3] Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avda. Alem 1253, Bahía Blanca 8000, Argentina.

dsanchez@plapiqui.edu.ar

Palabras Claves: proteasas, inmovilización, *Araujia sericifera*, espaciadores de inmovilización.

Resumen

Las proteasas son unas de las enzimas más usadas a nivel industrial. El desarrollo de nuevas aplicaciones ha generado un incremento del estudio de proteasas de diferentes fuentes y de estrategias de estabilización e inmovilización para desarrollar procesos económicamente factibles. Sin embargo, la inmovilización de proteasas representa un desafío importante. Las interacciones enzima/soporte, que restringen los cambios conformacionales necesarios para que la enzima sea activa, sumado a las limitaciones difusionales debido a los sustratos voluminosos, generan grandes pérdidas de actividad enzimática.

En este trabajo se estudió la inmovilización de las proteasas de *Araujia sericifera* en perlas de quitosano con y sin el uso de agentes espaciadores. Se estudió la incorporación de L-arginina como espaciador lineal y albúmina de suero bovino como espaciador globular. La actividad de los biocatalizadores sintetizado fue evaluada en la reacción de hidrólisis de caseína. Ambos espaciadores demostraron ser efectivos para preservar la actividad enzimática, en todos los casos la actividad de los biocatalizadores con espaciadores superó por lo menos en un 260% a la actividad de los biocatalizadores sin espaciadores.

Abstract

Proteases are some of the most widely used enzymes in industry. The development of new applications has led to an increase in the study of proteases from different sources and of stabilization and immobilization strategies to develop economically feasible processes. However, protease immobilization represents a significant challenge. Enzyme/support interactions, which restrict the conformational changes required for enzyme activity, combined with diffusion limitations due to bulky substrates, result in significant losses of enzymatic activity.

In this work, the immobilization of *Araujia sericifera* proteases on chitosan beads was studied with and without the use of spacers. The incorporation of L-arginine as a linear spacer and bovine serum albumin as a globular spacer was studied. The activity of the synthesized biocatalysts was evaluated in the casein hydrolysis reaction. Both spacers proved effective in preserving enzymatic activity; in all cases, the activity of the biocatalysts with spacers exceeded the activity of the biocatalysts without spacers by at least 260%.

Introducción

Las proteasas son enzimas capaces de hidrolizar los enlaces peptídicos de las proteínas. Estas enzimas representan alrededor del 30% de las ventas globales de enzimas debido a sus numerosas aplicaciones en la fabricación de detergentes, el procesamiento de cuero, la industria alimentaria y farmacéutica, el procesamiento de carne, la quesería, la producción de pulpa de papel, biosensores, los procesos de biorremediación y en tratamiento terapéutico para la inflamación y lesiones dañinas [1].

Las proteasas pueden provenir de fuentes animales, vegetales o microbianas, siendo estas últimas las más ampliamente disponibles y empleadas. Sin embargo, en los últimos años la investigación y aplicación de proteasas vegetales ha crecido considerablemente debido a que las proteasas de plantas se producen naturalmente sin requerir complejas técnicas de ingeniería genética, son fáciles de extraer, son altamente activas, etc. [2]. En particular, las proteasas presentes en el látex de plantas son sumamente interesantes ya que poseen alta actividad hidrolítica, son fáciles de extraer y purificar y son estables en un rango amplio de pH y temperatura [3]. Las araujiaínas h I, h II y h III, son tres proteasas cisteínicas presentes en el látex de una planta nativa de la R. Argentina, la *Araujia sericifera*. El látex de *Araujia sericifera* se puede obtener a partir de los frutos verdes. En el mismo se observan dos fracciones: una fracción insoluble, la cual está asociada a una alta actividad lipolítica; y una fracción soluble donde se encuentran principalmente las proteasas.

Para numerosas aplicaciones las enzimas suelen ser inmovilizadas ya que esta metodología no sólo permite recuperar y reutilizar la enzima, sino que, además, permite incrementar la estabilidad de la misma. Sin embargo, en el caso de proteasas, la inmovilización puede afectar fuertemente su actividad debido interfases no deseadas enzima/soporte y a grandes limitaciones difusionales debido al volumen de los sustratos [4].

En este trabajo se estudió la inmovilización de las proteasas de *A. sericifera* sobre perlas de quitosano con y sin el empleo de espaciadores para alejar a la enzima del soporte. Se evaluó el empleo de un espaciador lineal (L-arginina) y un espaciador globular (albúmina de suero bovino). Se determinó la actividad de los biocatalizadores obtenidos en la reacción de hidrólisis de caseína.

Experimental

Extracción del látex de Araujia sericifera

Los frutos de *Araujia sericifera* fueron recolectados de plantaciones silvestres en la zona rural de Salliqueló, provincia de Buenos Aires, Argentina (36° 45’ 00” S, 62° 55’ 59” O). El látex se extrajo cortando el extremo superior del fruto (cerca del pedúnculo) y se recogió en una solución acuosa mantenida a 0 °C que contenía 5 mM de EDTA y 5 mM de metionina. El homogeneizado se centrifugó (8000 rpm, 15 min) para separar y recuperar la fracción hidrosoluble.

Síntesis de perlas de quitosano

Las perlas de quitosano se prepararon siguiendo la metodología reportada por Rial y Ferreira [5] con ligeras modificaciones. Para ello, 350 mg de quitosano se disolvieron en 10 ml de solución acuosa de ácido acético al 5% v/v. La solución de quitosano se extruyó sobre una solución hidroetanólica (20% v/v de etanol) 3,75 M de NaOH empleando una jeringa con aguja impulsada por una bomba de infusión a jeringa Apema PC11U. La solución de NaOH se mantiene en agitación mientras se extruye la solución de quitosano. Las perlas formadas se mantienen en la solución de NaOH por 30 min, luego se recuperan filtrándolas y se lavan con agua destilada hasta neutralidad.

Inmovilización de proteasas de A. sericifera sin espaciadores

Las perlas de quitosano fueron activadas con glutaraldehído (GA). Para ello, una masa de perlas equivalente a 10 mg de quitosano se colocó en un vial de 10 ml y se adicionó 1 ml de

solución de glutaraldehído en buffer fosfato de sodio pH 7. Se exploraron masas de GA que representaron el 2,5, 5, 7,5 y 10%, respecto a la masa de quitosano. Los viales se mantuvieron bajo agitación orbital por 4 horas y a 40 °C. Luego, las perlas se lavaron con 5 ml de agua destilada, el lavado se repitió 5 veces para remover todo el GA no reaccionado.

Las perlas activadas con GA se pusieron en contacto con 1 ml de solución enzimática. En todos los casos se empleó una solución que contenía 1 mg de proteínas totales de la fracción hidrosoluble del látex de *A. sericifera*, en buffer fosfato pH 7. Los viales se mantuvieron bajo agitación orbital por 6 horas y a 4 °C. Luego, las perlas se lavaron con 5 ml de agua destilada, el lavado se repitió 5 veces para remover toda la proteína no inmovilizada. Se tomaron muestras de la solución enzimática antes de la inmovilización, al final y también del agua de lavado para cuantificar el contenido de proteínas.

Inmovilización de proteasas de A. sericifera con espaciadores

Las perlas de quitosano fueron activadas con GA y lavadas como se indicó antes. Luego, se adicionó 1 ml de una solución conteniendo 0,5 mg del agente espaciador (5% respecto a la masa de quitosano) en buffer fosfato pH 7. Como espaciadores se utilizaron albúmina de suero bovino (ASB) y L-arginina (L-arg). Los viales se mantuvieron bajo agitación orbital por 6 horas, a 40 °C y luego, las perlas se lavaron como se indicó antes. Finalmente, las perlas de quitosano conteniendo espaciadores se emplearon para inmovilizar proteasas de A. sericifera siguiendo la metodología descrita en el apartado anterior.

Se tomaron muestras de la solución enzimática antes de la inmovilización, al final y también del agua de lavado para cuantificar el contenido de proteínas. El grado de inmovilización se determinó empleando la siguiente ecuación:

$$Im\ (\%) = \frac{Prot_I - Prot_F}{Prot_I} * 100 \qquad (1)$$

donde $Prot_I$ es la masa de proteínas al inicio del proceso de inmovilización y $Prot_f$ es la masa de proteínas en el sobrenadante luego de la inmovilización más las proteínas presentes en el agua de lavado.

Determinación del contenido de proteínas

El contenido de proteínas en solución se determinó utilizando el kit Proti U/LCR (Wiener Laboratorios S.A.I.C., Rosario, Argentina) para concentraciones de hasta 1,5 mg mL^{-1} y el kit Proteínas Totales AA (Wiener Laboratorios S.A.I.C., Rosario, Argentina) para concentraciones desde 1,5 mg mL^{-1} hasta 170 mg mL^{-1}.

Determinación de la actividad proteolítica

La determinación de la actividad enzimática en la hidrólisis de caseína se realizó siguiendo la metodología reportada por Cupp-Enyard con ligeras modificaciones [6]. Para ello, se colocaron 2 ml de una solución de caseína al 1% (p/v) en un vial de 10 ml y se llevó a un baño termostático a 40 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se adicionó el volumen de solución enzimática (o masa de proteasa inmovilizada) que contenía 0,2 mg de proteína total (1% de proteína de *A. sericifera* respecto a la masa de caseína). La reacción de hidrólisis se llevó a cabo durante 10 min y se detuvo con la adición de 100 µl de una solución de ácido tricloroacético 2,3 N. El vial se colocó en un freezer a -20 °C durante 5 min para promover la precipitación de compuestos insolubles y luego se centrifugó a 8000 rpm durante 5 min. En un vial de 10 ml, se añadieron 100 µl del sobrenadante de la reacción, 2,5 ml de una solución de Na_2CO_3 500 mM y 0,5 ml de una solución de reactivo de Folin-Ciocalteau 0,4 N. El vial se colocó en un baño termostático a 37,5 °C durante 30 min y, a continuación, se midió la absorbancia a 660 nm.

El blanco de reacción se preparó de la siguiente manera: se añadieron 2 ml de una solución de caseína al 1 % (p/v) a un vial de 10 ml y se colocó en un baño termostático a 40 °C durante 10 min. Una vez transcurrido el tiempo, se añadieron 100 µl de una solución de ácido

tricloroacético 2,3 N y el volumen de solución enzimática (o masa de proteasa inmovilizada) que contenía 0,2 mg de proteína total.

Una unidad de actividad enzimática en la hidrólisis de caseína se definió como la cantidad de enzima necesaria para generar un cambio en la absorbancia equivalente a la producción de 1 µmol/min de tirosina. La concentración de tirosina de determinó se realizando una curva de calibración empleando L-tirosina como estándar y midiendo la absorbancia a 660 nm utilizando reactivo de Folin-Ciocalteau como se indicó anteriormente.

Resultados y discusión

El látex de los frutos de *A. sericifera* fue extraído sobre un baño de agua destilada a 4 ºC conteniendo 5 mM de EDTA y 5 mM de metionina. El EDTA es necesario para impedir la acción de las fenoloxidasas, que poseen Cu^{2+} en su centro activo y la metionina para mantener el medio reductor, evitando de este modo la oxidación de los sitios catalíticos de las proteasas. Por otro lado, la temperatura fue lo suficientemente baja para evitar la autohidrólisis de las proteasas presentes en el látex. El contenido de proteínas de la fracción soluble del látex fue 7,6 ± 0,5 mg/ml. La Figura 1 resume el procedimiento de extracción y obtención de la fracción soluble del látex de *A. sericifera*.

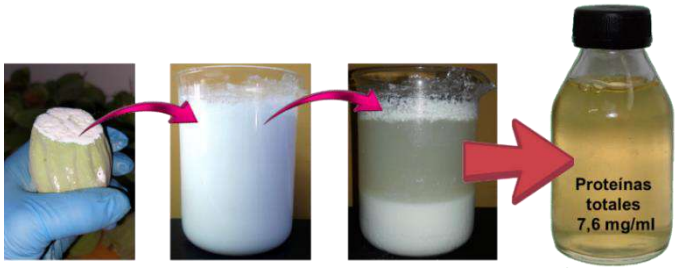


Figura 1. Extracción de proteasas de proteasas del látex de *Araujia sericifera*.

La actividad enzimática del extracto fue evaluada en la hidrólisis de caseína empleando un volumen de la fracción soluble de *A. sericifera* que aportó 0,2 mg de proteínas totales (1% respecto a la masa de caseína). La actividad específica se definió como la actividad (en unidades de actividad enzimática) por unidad de masa de proteína. La misma fue de 1.77 ± 0,08 U/mg_{prot}. Este valor de actividad se empleó a modo comparativo, siento la actividad específica de la proteasa en solución.

Las perlas de quitosano se sintetizaron eficientemente empleando un procedimiento automático con una bomba de infusión a jeringa. La Figura 2a esquematiza la metodología de síntesis.

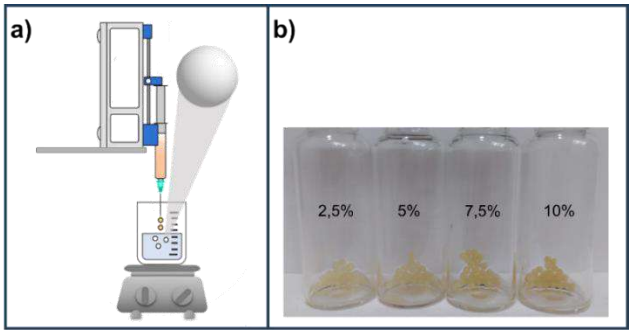


Figura 2. Síntesis y activación de perlas de quitosano; a) esquematización de la síntesis automática de perlas de quitosano, b) perlas activadas con diferente concentración de glutaraldehído.

Luego de lavadas hasta neutralidad, las perlas se activaron con glutaraldehído empleando concentraciones de entrecruzante de 2,5, 5,0, 7,5 y 10,0% respecto a la masa de glutaraldehído. La Figura 2b presenta una fotografía de las perlas activadas donde la diferencia de color de las mismas se relaciona directamente con la concentración de glutaraldehído empleado.

Las proteasas de *Araujia sericifera* fueron inmovilizadas (a partir del extracto crudo) sobre las perlas de quitosano activadas con glutaraldehído. Adicionalmente, se incorporaron espaciadores para separar a las proteasas del soporte de inmovilización. La Figura 3 muestra, comparativamente, el grado de inmovilización para biocatalizadores obtenidos mediante inmovilización de proteasas de *A. sericifera* en perlas de quitosano activadas con glutaraldehído con y sin espaciadores.

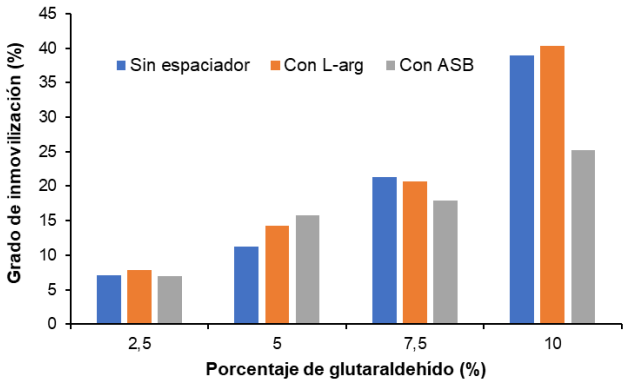


Figura 3. Grado de inmovilización de proteasas de *A. sericifera* sobre perlas de quitosano activadas con glutaraldehído con y sin espaciadores.

Como puede observarse, el incremento de la concentración de glutaraldehído condujo a un mayor grado de inmovilización en todos los casos. Este resultado es esperable, ya que el incremento en la masa de entrecruzante conduce a una mayor activación del soporte, es decir, una mayor disponibilidad de sitios para que se produzca el enlace entre la proteína y el soporte. Sin embargo, si bien el grado de inmovilización aumenta con la mayor concentración de GA cuando se emplea ASB como espaciador, este incremento no es tan marcado como ocurre al usar L-arg o sin espaciador, en particular para concentraciones del entrecruzante del 7,5 y 10,0%. Probablemente, la cantidad de sitios activados con el entrecruzante es menor cuando ASB se usa como espaciador, esto se debe a que, para una misma masa de espaciador, los moles de L-arg son ampliamente superiores a los de ASB (peso molecular de 174 Da frente a 66,5 kDa), y aunque ASB puede tener un gran número de residuos de aminoácidos superficiales para reaccionar con GA, pueden existir limitaciones difusionales para que la proteasa pueda acceder a los sitios activados con GA. Por otro lado, el GA podría entrecruzar dos residuos próximos de ASB perdiendo la capacidad para inmovilizar a la proteasa.

La Figura 4a muestra, en forma comparativa, la actividad relativa respecto a la proteasa soluble, de biocatalizadores obtenidos mediante inmovilización de proteasas de *A. sericifera* en perlas de quitosano activadas con glutaraldehído con y sin espaciadores. Mientras que en la Figura 4b se presenta el incremento de actividad relativa de los biocatalizadores con espaciador respecto al biocatalizador sin espaciador.

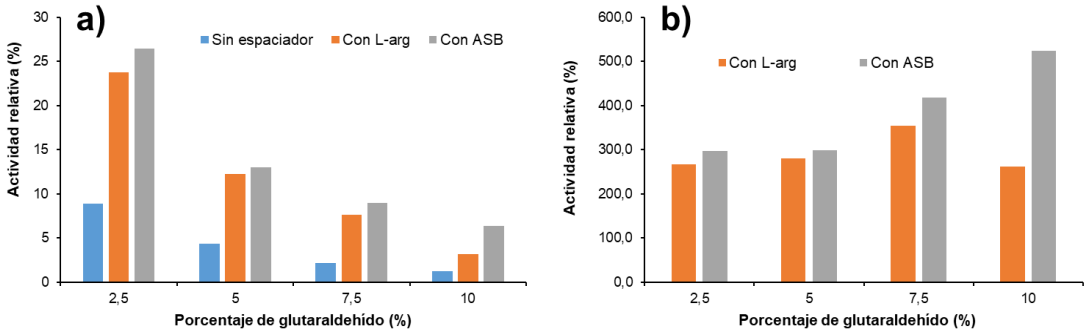


Figura 4. Actividad de los biocatalizadores obtenidos por inmovilización de proteasas de *A. sericifera*; a) actividad relativa de los biocatalizadores respecto a la enzima libre, b) actividad relativa de los biocatalizadores con espaciador respecto al biocatalizador análogo sin espaciador.

En esta figura se evidencia el efecto protector de los espaciadores sobre la actividad enzimática. En todos los casos se registró una mayor actividad enzimática en aquellos biocatalizadores que se sintetizaron usando espaciadores entre el soporte y la proteasa. En todos los casos, la actividad de los biocatalizadores con espaciadores superó al menos en 260% a la actividad del biocatalizador sin espaciador, incluso para el caso en el que se usó ASB y 10% de GA, la actividad del biocatalizador quintuplicó a la obtenida con su análogo sin espaciador. Los espaciadores permiten alejar a la enzima del soporte minimizando las interacciones de la enzima con el mismo, facilitando el acceso de sustratos al sitio activo y reduciendo la rigidificación de la enzima. En este estudio, se empleó un espaciador lineal (L-arg) y un espaciador globular (ASB), si bien, el efecto de ASB y L-arg resultó similar, en todos los casos la incorporación de ASB generó mejoras más significativas que L-arg. Probablemente, la albúmina genera un microambiente similar al de la proteasa libre (interactuando con otras proteínas), lo que genera una protección adicional de la actividad.

En la Figura 4 también se puede observar el efecto negativo que tiene el incremento de la concentración de agente entrecruzante sobre la actividad enzimática. En todos los casos, la actividad se redujo al aumentar el contenido de GA. Varios efectos pueden estar ocurriendo, por un lado el incremento de la concentración de GA conduce a un mayor grado de inmovilización y, dado que el sustrato de la proteasa tiene un tamaño similar a la propia proteasa (ambas en torno a los 22 kDa), existen importantes limitaciones difusionales para que el sustrato ingrese al sitio activo de la enzima, y estas limitaciones aumentan conforme se incrementa la masa de proteasa inmovilizada. Por otro lado, una mayor concentración de glutaraldehído puede conducir a un mayor número de enlaces covalentes entre la proteasa y el soporte, esto genera una rigidificación de la estructura de la proteína lo que conduce a una pérdida de actividad ya que se restringen los cambios conformacionales necesarios para que el sustrato se coordine con el sitio activo. Los biocatalizadores más activos fueron aquellos que se obtuvieron empleando 2,5% de GA respecto a la masa de quitosano y L-arg y ASB como espaciadores. Sin embargo, la actividad de los mismos solo fue del 24 y 26% de la actividad correspondiente a la enzima libre, respectivamente.

Conclusiones

Las proteasas de *A. serificera* fueron inmovilizadas sobre perlas de quitosano con y sin el uso de espaciadores entre la superficie del soporte y la enzima. El incremento en la concentración de glutaraldehído como agente entrecruzante favoreció el grado de inmovilización enzimática, alcanzando un 40% de inmovilización empleando 10% de GA respecto a la masa de quitosano. Sin embargo, la actividad catalítica se vio fuertemente afectada en forma negativa por el incremento de la concentración de GA, los biocatalizadores más activos fueron aquellos en los que se empleó la menor proporción de entrecruzante. En todos los casos, fue evidente el efecto protector del espaciador frente a la actividad catalítica, obteniendo actividades que superan en más del 260% a las obtenidas sin el uso de espaciador. Cabe destacar, que es necesario optimizar este procedimiento de inmovilización con el objetivo de obtener alto grado de inmovilización, pero preservando la actividad enzimática.

Referencias

[1] M. Naveed, F. Nadeem, T. Mehmood, M. Bilal, Z. Anwar, F. Amjad; Catal. Lett. 151 (2021) 307-323.
[2] S. Mohd Azmi, P. Kumar, N. Sharma, A. Sazili, S. Lee, M. Ismail-Fitry; Foods, 12 (2023) 1336.
[3] F. Troncoso, D. Sánchez, M.L. Ferreira; ChemistryOpen 11 (2022) e202200017.
[4] G. Bayramoglu, H. Kayili, M. Oztekin, B. Salih, M. Arica; Talanta 206 (2020) 120218.
[5] J. B. Rial, M. L. Ferreira; Polymer 317 (2025) 127961.
[6] C. Cupp-Enyard; J. Vis. Exp. 19 (2008) 899-901.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Óxidos mixtos de Fe-Co-Mg-Zn aplicados al tratamiento de efluentes de la industria olivícola: sistema foto-Fenton heterogéneo

Karen Santos[1,2*], Diana Labuckas[3,4], Mónica Crivello[1,2], Sandra Mendoza[5], Silvia Mendieta[1,2], Eugenia Alvarez[1,2]

[1]Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

[2]Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina. ksantos@frc.utn.edu.ar

[3]Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV). Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

[4]Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA). Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Univerisdad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, 5000, Argentina.

[5]CONICET - Facultad Regional Reconquista (CONICET – UTN), Universidad Tecnológica Nacional, Reconquista, Reconquista, Santa Fe, Argentina.

Palabras Claves: Óxidos Mixtos de Fe, foto-Fenton, Efluentes, Fotocatálisis Heterogénea

Resumen

Se sintetizaron óxidos mixtos de Fe por coprecipitación y calcinación en aire a 600 °C, a partir de hidróxidos doble laminares. Los materiales obtenidos presentaron estructura espinela MFe_2O_4 (M^{+2}=Co, Zn y/o Mg), áreas superficiales entre 27–65 m²/g y band gap menores a 1,5 eV. Se evaluaron sus actividades fotocatalíticas en la degradación de compuestos fenólicos (CF) presentes en efluentes de aceituna de mesa, mediante un sistema foto-Fenton heterogéneo con luz UV y H_2O_2. El catalizador más activo presentó espinelas mixtas de Zn-Co con un 40% de inversión, alcanzando un 51% de reducción de CF en 4 h, sin lixiviado de metales. La incorporación de un pretratamiento con carbón activado mejoró los resultados fotocatalíticos a 54 % de reducción de CF y 70 % de mineralización, lo cual aumentó la biodegradabilidad del efluente tratado. Los resultados obtenidos demuestran el potencial de las espinelas de Fe como fotocatalizadores para el tratamiento de efluentes olivícolas.

Abstract

Mixed iron oxides were synthesized by coprecipitation and calcination in air at 600 °C from layered double hydroxides. The materials obtained exhibited a spinel structure MFe_2O_4 (M^{2+} = Co, Zn and/or Mg), surface areas between 27–65 m²/g, and band gap values below 1.5 eV. Their photocatalytic activity was evaluated for the degradation of phenolic compounds (PC) present in table olive wastewater, using a heterogeneous photo-Fenton system with UV light and H_2O_2. The most active catalyst contained mixed Zn-Co spinels with 40 % inversion, achieving 51 % PC removal in 4 h without metal leaching. The incorporation of a pretreatment with activated carbon enhanced the photocatalytic performance to 54 % PC removal and 70 % mineralization, which increased the biodegradability of the treated effluent. These results demonstrate the potential of Fe-based spinels as efficient photocatalysts for the treatment of olive mill wastewater.

Introducción

Para la obtención de aceitunas de mesa se emplea una solución de hidróxido de sodio, etapa conocida como cocido, seguida de un enjuague con agua (lavado). Este tratamiento tiene como objetivo hidrolizar la oleuropeína, responsable del amargor del fruto, para tornarlo comestible. Los efluentes del cocido y lavado (ECL), poseen elevada concentración de compuestos fenólicos (CF), demanda química y biológica de oxígeno (DQO, DBO_5) y pH, entre otros [1]. Los ECL se mezclan y almacenan en estanques de evaporación. Esta práctica, si bien es mundialmente utilizada, conlleva varios problemas, como malos olores, proliferación de insectos y contaminación de acuíferos subterráneos [2].

Frente a esta problemática ambiental, la catálisis heterogénea tipo foto-Fenton se presenta como una solución prometedora, debido a su eficiencia en la descomposición de contaminantes en agua [3]. Estudios recientes han reportado niveles de remoción de compuestos fenólicos (CF) entre 60-80% en efluentes de aceitunas, empleando radiación UV, H_2O_2 y diferentes tipos de catalizadores ($HFeO_2$, TiO) [4,5]. No obstante, estos requieren de condiciones estrictamente controladas de pH, complejos procedimientos de síntesis y elevados costes de producción, lo que dificulta su aplicación tanto en entornos de laboratorio como en las industrias. Este proceso suele combinarse con tratamientos biológicos o fisicoquímicos para potenciar los rendimientos en la degradación [2]. Asimismo, la adsorción con carbón activado (CA) es el proceso con mayor aplicación industrial para la reducción o eliminación de contaminantes [6].

Los óxidos mixtos (OM) y/o espinelas, derivados de hidróxidos dobles laminares (HDL), son semiconductores que muestran buena actividad fotocatalítica debido a su excelente conductividad electrónica. Además, presentan ventajas como su síntesis relativamente sencilla y reducido costo de producción [7]. Las espinelas se representan mediante la siguiente estructura : $(M_{(1-\lambda)}\ Fe_{(\lambda)})_A[M_{(\lambda)}Fe_{(2-\lambda)}]_BO_4$, donde los subíndices A y B indican sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. El parámetro λ, conocido como grado de inversión, indica la fracción de iones M^{2+} que ocupan sitios octaédricos.

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar la eficiencia de OM con estructura espinela $M^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$ (donde M^{2+}: Co, Zn y/o Mg), obtenidos a partir de HDL, como fotocatalizadores, para degradar CF de una mezcla de ECL. Asimismo se evalúa la incidencia de los catalizadores sintetizados en el Índice de biodegradabilidad del efluente. Se presenta la síntesis y caracterización de los OM, y se integra un tratamiento de adsorción con carbón activado previo al proceso fotocatalítico, utilizando el catalizador con mayor rendimiento. El propósito del pretratamiento con carbón activado es reducir la carga orgánica inicial del efluente y favorecer el rendimiento del proceso fotocatalítico posterior.

Experimental

Síntesis y caracterización de materiales

Para la síntesis de los OM se emplearon precursores tipo HDL, obtenidos por coprecipitación, con relación teórica M^{2+}/Fe^{3+} de 3, siendo los metales divalentes Co^{2+}, Zn^{2+} y/o Mg^{2+}. Las fuentes catiónicas empleadas fueron $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, y $Co(NO_3)_2.6H_2O$ y $Zn(NO_3)_2.6H_2O$. El gel obtenido se agitó durante 4 h y posteriormente envejeció a temperatura ambiente por 18 h. Finalmente se lavó hasta pH final 7 y se calcinó en atmósfera de aire a 600 °C durante 9 h. Se sintetizaron tres materiales: dos con todos los metales (Mg, Co, Zn y Fe) y uno sin Mg.

Los OM se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas. La identificación de fases cristalinas se realizó mediante difracción de rayos X (RX) en un equipo PHILIPS PW3830 de radiación CuKα. El valor de energía de band gap (Eg), se obtuvo por espectrofotometría UV-visible con reflectancia difusa (Uv Vis-RD) con un espectrofotómetro Jasco V-650. Los porcentajes molares se obtuvieron mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma de microondas (*microwave plasma atomic emission spectroscopy*, MP-AES) utilizando un instrumento Agilent 4200. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizó con

un equipo K Alpha Thermo Fisher Scientific. El área BET se determinó con un equipo Pulse Chemisorb 2700 Micromeritics.

Caracterización de ECL

Los ECL fueron obtenidos de una planta elaboradora de aceitunas del noroeste de Córdoba, Argentina, durante la campaña 2024. Se almacenaron en frío hasta su utilización. Se utilizó una mezcla (1:1 v/v) de los efluentes obtenidos en cada etapa, simulando condiciones de la industria. La mezcla de ECL se caracterizó mediante las siguientes determinaciones: CF con el método Folin-Ciocalteu con variaciones [8]; azúcares reductores (AR) con el Método DNS de Miller con variaciones [9]; y el Carbono Orgánico total (*Total Organic Carbon,*TOC) presente, en un equipo Shimadzu TOC-L. Los valores de DQO y DBO_5 se obtuvieron mediante métodos APHA 1995 (5220-D y 5210-B) [10], los mismos se utilizaron como Índice de Biodegradabilidad (IB) del efluente (ecuación 1). Las determinaciones se realizaron por duplicado.

$$IB = DBO_5/DQO \quad (1)$$

Reacción foto-Fenton heterogéneo

El ECL se puso en contacto con los catalizadores evaluados durante 1 h en oscuridad, con el fin de cuantificar las adsorciones de CF. Las foto-reacciones se llevaron a cabo durante 4 h en un reactor de 1,2 L equipado con una lámpara germicida concéntrica (254 nm, 24W). Una bomba peristáltica permitió la recirculación del efluente y mediante agitación magnética se aseguró la suspensión del catalizador en el reactor. Se agregaron 6 mL de agente oxidante (H_2O_2 30% p/v) en 3 etapas (0, 15 y 30 min). Durante el avance de la reacción (0, 15, 30, 60, 120, 180, 240 min), se determinó la concentración de CF. Los demás parámetros, también considerados para la caracterización del ECL, fueron medidos al inicio y final de la reacción. La concentración de H_2O_2 se determinó por iodometría con un espectrofotómetro UV-vis Persee T7DS. La estabilidad del sistema y del catalizador se confirmaron mediante MP-AES.

Tratamiento complementario de adsorción

Se implementó un tratamiento con carbón activado (CA) como etapa previa a la fotocatálisis con el material que evidenció el mejor desempeño en la degradación de CF. Para esto se puso en contacto el ECL con 40 g/L de CA marca Cicarrelli, granulometría 0,5-1,0 mm, durante 1 h, mediante agitación magnética. El efluente tratado se recuperó utilizando papel de filtrado medio N 202.

Resultados y discusión

Síntesis y caracterización de materiales

Los valores obtenidos mediante MP-AES se presentan en la Tabla 1. A partir de las relaciones metálicas encontradas, los materiales se denominan como $Mg_{32\%}$, $Mg_{7\%}$ y $Mg_{0\%}$.

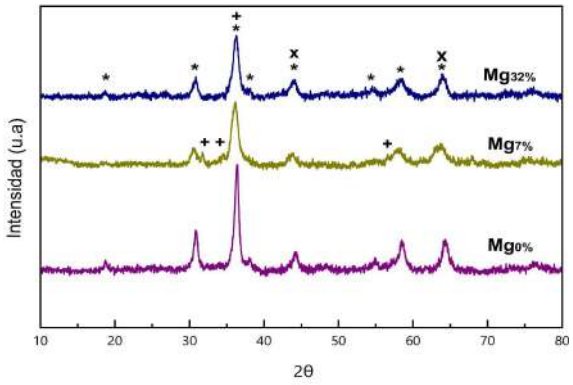
Tabla 1. Porcentaje molar, área superficial y energía de band gap de los catalizadores sintetizados.

	MP-AES [% molar]					Área BET	Band Gap
Catalizador	Fe	Zn	Co	Mg	M^{+2}/Fe^{+3}	[m^2/g]	[eV]
$Mg_{32\%}$	19,76	12,97	20,09	31,78	3,28	64,45	1,20
$Mg_{7\%}$	27,38	22,11	25,00	6,68	1,96	59,87	1,31
$Mg_{0\%}$	25,11	32,20	40,54	0,00	2,89	27,99	1,00

En el difractograma de RX (Figura 1) se observa la formación de la estructura espinela (*) en todos los OM. Los materiales $Mg_{32\%}$ y $Mg_{7\%}$ presentaron las fases ZnO (+) en estructura

hexagonal y MgO (x) en estructura periclasa. Las mayores áreas encontradas en estos catalizadores se asocian a la formación de MgO. No se detectó presencia de óxidos aislados de Co ni Fe. Los reducidos valores de band gap obtenidos para cada material son comunes en las espinelas de Fe y se relacionan con el alto contenido de Co [7].

Las relaciones M^{+2}/Fe fueron similares a las teóricas, excepto para $Mg_{7\%}$, que fue de aproximadamente 2:1. En este material, hay una menor distribución de cationes M^{+2} o mayor cantidad de iones Fe^{+3}, evidenciando un menor ordenamiento cristalino, observado por RX.



En la Tabla 2 se resumen los análisis realizados en los espectros Fe-Co-Zn 2p y Mg 1s mediante XPS. En todos los materiales, las señales $Fe2p_{3/2}$ presentaron energías entre 708-711 y se asignan a la presencia de iones Fe^{+3} en fase espinela [11], lo que corrobora los resultados obtenidos por RX. En todas las muestras, esta señal fue descompuesta en dos contribuciones, atribuidas al ion Fe^{+3} ocupando posiciones octaédricas [B] y tetraédricas (A) en la estructura.

Figura 1. Difractograma de RX para los OM evaluados. Donde: (*) (MFe_2O_4); (x) MgO, (+) ZnO.

Las muestras $Mg_{7\%}$ y $Mg_{0\%}$ presentaron ocupaciones [B] y (A) de 60% y 40% respectivamente, indicando mayor presencia de Fe^{+3} en posición [B] para dichos materiales. La diferencia de energías entre Co $2p_{1/2}$-$2p_{3/2}$ fue cercana a 15 eV en todos los casos, lo que confirma la presencia de las especies de cobalto divalentes [7]. Los espectros de Zn $2p_{3/2}$-$2p_{1/2}$ presentaron una diferencia entre picos cercana a 23 eV y puede asociarse a las contribuciones del ion Zn^{+2} en fase ZnO o MFe_2O_4 [12]. El material $Mg_{0\%}$ evidenció un pico definido atribuido al Zn en posiciones (A). En los demás materiales se identificó un segundo pico asociado al Zn en ZnO. Con respecto al Mg1s, se observaron dos señales en los materiales $Mg_{32\%}$ y $Mg_{7\%}$; una de mayor contribución relacionada al ion Mg^{+2} en MgO, y otra de menor contribución, reflejando que algo de Mg^{+2} fue incorporado en la red espinela de estos materiales, posiblemente en posiciones (A) [13]. El espectro O1s fue deconvolucionado en dos picos que demuestran la contribución del oxígeno en el entorno metal-oxígeno, en fase espinela u óxido metálico.

Si se representa el grado de inversión (λ) como el porcentaje de iones M^{+2} en sitios [B], el λ de cada material resulta en 80% ($Mg_{32\%}$), 70% ($Mg_{7\%}$) y 40% ($Mg_{0\%}$). $Mg_{32\%}$ y $Mg_{7\%}$ presentaron mayor inversión, indicando que el Mg genera la migración de cationes $Co^{+2}{}_A$ a posiciones [B], disminuyendo las interacciones catiónicas $Co^{2+}{}_A$- $Fe^{3+}{}_B$ en estos materiales.

Tabla 2. Energías de enlace y asignaciones de los espectros XPS de Fe 2p, Co 2p, Zn 2p y Mg 1s para los catalizadores $Mg_{32\%}$, $Mg_{7\%}$ y $Mg_{0\%}$.

	Energía de enlace (eV)			△eV $2P_{3/2}$-$2P_{1/2}$			Sitio	Porcentaje ocupación (%)		
	$Mg_{32\%}$	$Mg_{7\%}$	$Mg_{0\%}$	$Mg_{32\%}$	$Mg_{7\%}$	$Mg_{0\%}$		$Mg_{32\%}$	$Mg_{7\%}$	$Mg_{0\%}$
Fe2p 3/2	708,63	709,72	708,93	12,80	12,83	13,42	Fe^{+3} [B]	50	60	60
	711,62	711,24	711,47	12,80	12,83	12,80	Fe^{+3} (A)	50	40	40
Co2p 3/2	779,53	777,24	778,04	15,65	14,69	15,08	Co^{+2} [B]	80	70	40
	780,80	783,63	778,61	15,75	14,69	15,74	Co^{+2} (A)	20	30	60
Zn2p 3/2	1015,87	1018,00	1018,89	23,10	22,91	23,08	Zn^{+2} (A)	15	50	100
	1020,53	1020,41		23,18	22,80		$Zn^{+2}O$	85	50	
Mg1s	1298,47	1299,52	1299,91				Mg^{+2} (A)	30	40	
	1302,99		1302,64				$Mg^{+2}O$	70	60	

O1s	524,99	525,66	527,89	M-O/Fe-O	16	20	54
	530,18	529,06	528,99	M-O/Fe-O	84	80	46

Caracterización de ECL

La mezcla ECL presentó los siguientes valores iniciales: CF 2955,09±49 mg/L, AR 148,09±4 mg/L, TOC 4799,50±111 mg/L, DQO 11233,00±235 mg/L, DBO_5 4066,30±44 mg/L e IB 0,36. El valor de este último puede variar entre 0 a 1, siendo los valores más altos indicativos de una mayor proporción de materia orgánica biodegradable. Según Saravanathamizhan y Perarasu [14], para la biodegradación completa de un efluente, su valor IB debe ser superior a 0,3.

Reacción foto-Fenton heterogéneo

Con el objeto de evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados antes del proceso foto-Fenton se llevó a cabo el estudio de las variables de reacción de manera independiente: radiación UV; H_2O_2 y la combinación UV+H_2O_2.

En el ensayo UV la disminución en la concentración de CF fue de 4,73%, mientras que el oxidante lo hizo en un 24,95%. En UV+H_2O_2, la degradación de dichos compuestos fue del 45,03%. En cuanto a los AR, no se observó variación en la concentración cuando se utilizó UV. Estos mostraron reducciones al aplicarse H_2O_2 y UV+H_2O_2, con porcentajes del 65,26% y 35,84%, respectivamente. La variación en los valores de TOC e IB en los tres ensayos fue despreciable.

Se evaluaron catalíticamente los materiales sintetizados en concentración de 0,2 g/L de efluente. En la Tabla 3 se muestran las disminuciones porcentuales obtenidas para CF, AR, TOC, e IB con cada tratamiento. A su vez, la reducción de la concentración de CF en la concentración de catalizador probada, se muestra en la Figura 2.

Empleando 0,2 g/L (Figura 2) la mayor reducción de CF fue obtenida con $Mg_{0\%}$ (51,36%), mientras que, $Mg_{32\%}$ y $Mg_{7\%}$ fueron similares (39,08% y 39,20%, respectivamente). El cambio en la concentración de AR fue cercana al 40% para los materiales $Mg_{7\%}$ y $Mg_{0\%}$, y los valores de TOC mostraron una variación mínima en todos los catalizadores evaluados.

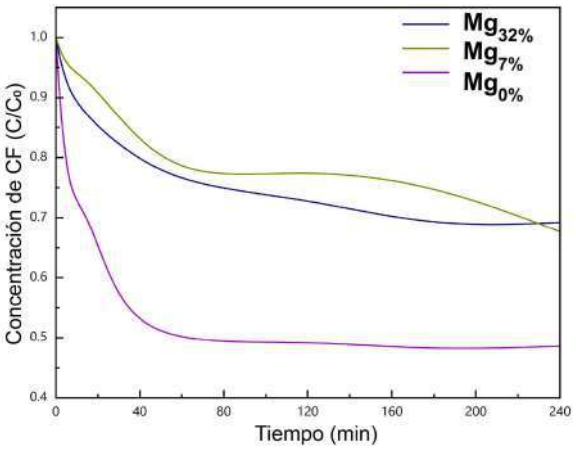


Tabla 3. Eficiencia de degradación: cambios porcentuales de reducción de CF, AR, TOC, IB por catalizador.

Catalizador	CF	AR	TOC	IB
0,2 g/L, 6 ml H_2O_2				
$Mg_{32\%}$	-39,08	-11,95	-2,72	-13,05
$Mg_{7\%}$	-39,23	-39,57	-2,79	0,00
$Mg_{0\%}$	-51,36	-40,07	-3,80	+52,38

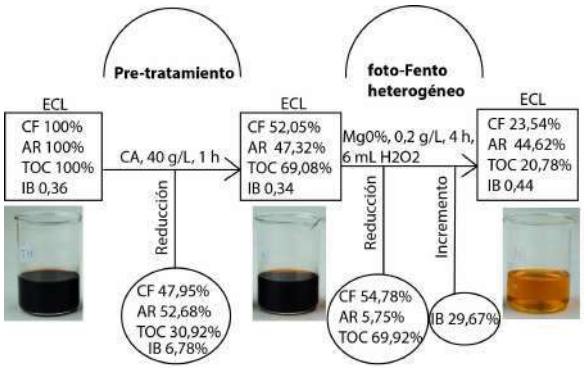
Figura 2. Perfil de concentración relativa de CF (C/C_0). Condiciones de reacción: 0,2 g/L, 6 mL H_2O_2

Con respecto al IB, el catalizador $Mg_{0\%}$ mostró el mejor desempeño, con un aumento del 52,38 %. El análisis de lixiviados de Fe y Co evidenció concentraciones inferiores a 0,001 mg/L, confirmando la estabilidad del catalizador y el carácter heterogéneo de la reacción.

Tratamiento complementario de adsorción

La Figura 3 muestra un diagrama con los resultados obtenidos tras la integración del pre-tratamiento y el tratamiento foto-catalítico del ECL. La aplicación de un pre-tratamiento con carbón activado comercial, permitió disminuir los valores iniciales de los parámetros estudiados y mejorar los resultados fotocatalíticos posteriores. Durante este último, la

concentración de CF y TOC se redujo de forma apreciable (54,78% y 69,92%, respectivamente). Como la concentración de los AR se mantuvo prácticamente constante (~5,75%), es posible suponer que el valor de TOC obtenido corresponde a la mineralización de los CF presentes.



Después del tratamiento completo, la mezcla ECL presentó concentraciones finales de 695,75±7 mg/L para CF, de 66,09±1 mg/L para AR, de 997,5±13 mg/L para TOC, de 6066,00±400 mg/L para la DQO y 2654,60±28 mg/L para la DBO_5. El incremento en IB (0,34 a 0,44) confirma una mayor biodegradabilidad, asociada a la disminución de la concentración de compuestos fenólicos.

Figura 3. Tratamiento integrado aplicado al ECL.

Conclusiones

Se sintetizaron OM de Fe mediante coprecipitación de HDL. Mediante difracción de RX se confirmó la estructura espinela en todos los materiales. El material fotocatalítico con mayor rendimiento, $Mg_{0\%,}$ evidenció una estructura cristalina desarrollada con la formación de espinelas mixtas de Co y Zn y menor Eg, debido al alto contenido de Co. El Mg permitió aumentar el área superficial de los catalizadores mediante la formación de la fase MgO. Por XPS se confirman los estados de oxidación de los metales presentes y la distribución catiónica de los mismos. Con el proceso foto-Fenton heterogéneo se consiguieron degradaciones de hasta un 51,36% de CF, sin el lixiviado de metales. La aplicación de un tratamiento previo con CA permitió disminuir la carga orgánica inicial en el efluente, lo cual mejoró los resultados catalíticos posteriores, alcanzando reducciones de 54,78% de CF y 69,92% de TOC, derivando en un efluente más biodegradable.

Referencias

[1] B. Rincón-Llorente, D. Lama-Calvente, M.J. Fernández-Rodríguez, R. Borja-Padilla R; Front. Microbiol 9 (2018) 1-23.
[2] A.J. Huertas-Alonso, D.J. Gonzalez, M. Hadidi, M. Salgado, J. Orellana, M. Sánchez, Q. Xia, M. Simirgiotis, F. Barba, B. Dar; Fermentation 8 (2022) 2-13.
[3] L. Liang, L. Ji, Z. Ma, Y. Ren, S. Zhou, X. Long, C. Cao; Membranes 13 (2023) 1-19.
[4] C. Agabo-García, N. Calderón, G. Hodaifa: Catalysts 11 (2022) 1-13.
[5] J.C. Aldana, J.L. Acero, P.M. Álvarez; J of Env. Chemical Engineering 9 (2021) 1-13.
[6] R.K. Mishra, B. Singh, B. Acharya; (2024). Carbon Resources Conversion 7 (2024) 4, 1-10.
[7] M.V. Gerbaldo, M.F. Peralta, S.G. Marchetti, S.M. Mendoza, V.R. Elías, M.E. Crivello, S.N. Mendieta; Applied Surface Science 698 (2025) 1-11.
[8] B. Othman, D. Roblain, N. Chammen, P. Thonart, M. Hamdi; Food Chemistry 116-3 (2009) 662-669.
[9] A.I. Díaz, A. Laca, A. Laca, M. Díaz; Waste Manag 67 (2017) 59–66.
[10] R.B. Baird, C.E.W. Rice, A.D. Eaton; *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 23th ed*.; American Public Health Association: Washington, DC, USA, 2005.
[11] Z. Zhou, Y. Zhang, Z. Wang, W. Wei, W. Tang, J. Shi, R. Xiong; Applied Surface Science 254 (2008) 6972–6975.
[12] Y. Hu, H. Wang, D. Liu, G. Lin, J. Wan, H. Jiang, X. Lai, S. Hao; Ceramics International 5 (2020) 1-34.
[13]L. Phor, S. Chahal, V. Kumar; Journal of Advanced Ceramics 9 (2020) 576–587.
[14]R. Saravanathamizhan, V.T. Perarasu; Wastewater Treatment 6 (2021), 103-136.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estudio de catalizadores estructurados Cu/caolín obtenidos por impresión 3D en la degradación de Naranja II en presencia de H_2O_2

Ignacio O. Costilla[1,2*], Gabriela M. Tonetto[1,3], Eduardo López[1]

[1]Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), UNS-CONICET, Camino de la carrindanga Km 7, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

[2]Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

[3]Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

icostilla@plapiqui.edu.ar

Palabras Claves: cobre, Naranja II, impresión 3D, caolín.

Resumen

Para este trabajo se desarrollaron catalizadores monolíticos de Cu soportados en caolín modificado con almidón de maíz, obtenidos mediante impresión 3D, para la degradación del colorante Naranja II mediante procesos de oxidación avanzada (POA) con H_2O_2. Los sustratos fueron caracterizados por quimisorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido. El contenido metálico se estimó por espectroscopía de absorción atómica. Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor batch a temperatura ambiente y pH 7. Los catalizadores mostraron actividad en la remoción del colorante. Se detectó lixiviación de cobre en el medio de reacción, no obstante, los resultados sugieren que estos catalizadores podrían representar una opción viable para aplicaciones en procesos avanzados de oxidación.

Abstract

For this work, monolithic Cu catalysts supported on kaolin modified with corn starch were developed using 3D printing. The samples were tested for the degradation of the Orange II dye through advanced oxidation processes (AOP) with H_2O_2. The substrates were characterized by N_2 chemisorption and scanning electron microscopy. The metal content was estimated by atomic absorption spectroscopy. Catalytic tests were conducted in a batch reactor at room temperature and pH 7. The catalysts exhibited activity in dye removal. Copper leaching was detected in the reaction media; however, the results suggest that these catalysts could represent a viable option for applications in advanced oxidation processes.

Introducción

La calidad del agua de cuerpos superficiales se ve afectada por una gran cantidad de contaminantes orgánicos que se vierten en el medio ambiente desde diversas fuentes antropogénicas. Entre estos compuestos se encuentran colorantes presentes en efluentes industriales y urbanos no tratados apropiadamente [1,2]. Para abordar esta problemática, se necesita desarrollar tecnologías de depuración económicas y efectivas.

Los procesos de oxidación avanzados (POA) son una alternativa eficaz para la degradación de contaminantes [3]. Los POA generan radicales altamente reactivos que atacan rápidamente a las moléculas contaminantes. Entre las diferentes opciones para producir estos radicales, la interacción del peróxido de hidrógeno con un catalizador heterogéneo es una vía interesante.

Los sistemas tipo Fenton heterogéneos basados en Cu se han reconocido como un conjunto prometedor de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales industriales debido a su alta capacidad de oxidación catalítica [4]. Además, en comparación con otros óxidos de metales de transición, el CuO se utiliza ampliamente en el campo de la catálisis debido a su baja toxicidad biológica, la abundancia de recursos, su fácil acceso y su bajo costo.

Los POA son un campo de investigación en expansión, con una gran variedad de procesos y materiales que se ensayan a escala de laboratorio. Sin embargo, a pesar de que se han reportado numerosos trabajos de investigación en las últimas décadas, se registran muchos menos casos de implementación a escala piloto o de mayor escala. En este contexto, la incorporación de catalizadores monolíticos representa una estrategia prometedora, ya que permite el anclaje efectivo de especies activas, como el cobre (Cu), sobre sustratos estructurados [5]. Esta configuración favorece una mayor dispersión de los sitios catalíticos, mejora la transferencia de masa y elimina la necesidad de operaciones adicionales para la separación y recuperación del catalizador sólido al final del proceso. Además, la robustez mecánica y la versatilidad geométrica de los soportes monolíticos los posicionan como alternativas técnicamente viables y operativamente eficientes para la remoción de colorantes orgánicos en medios acuosos. Estas ventajas operativas y estructurales respaldan el creciente interés en el desarrollo de sistemas monolíticos como una solución práctica y escalable en el marco de los POA heterogéneos.

En el presente estudio se propone el uso de sistemas miliestructurados de caolín con cobre como fase activa, diseñados para mejorar la transferencia de masa durante los procesos de reacción catalítica, favoreciendo el contacto efectivo entre los reactivos y la superficie activa del catalizador. La tecnología de impresión 3D (i3D) se considera una herramienta adecuada para la fabricación de estos sistemas estructurados, y ha sido recientemente aplicada en el diseño de microreactores y soportes catalíticos a escala de laboratorio [6, 7].

En una etapa preliminar de esta línea de investigación, se logró la fabricación por i3D de estructuras monolíticas utilizando caolín natural, las cuales fueron evaluadas en el proceso de adsorción de azul de metileno [8]. Los resultados obtenidos confirmaron la viabilidad del uso de caolín como material estructural en impresión 3D, así como su efectividad en la remoción del colorante por mecanismos de adsorción. No obstante, estas estructuras no presentaron actividad catalítica en la oxidación del colorante en presencia de peróxido de hidrógeno, evidenciando la necesidad de incorporar una fase activa.

Como consecuencia, se procedió a la impregnación de cobre como especie catalíticamente activa, sobre sustratos de caolín (modificadas con almidón de maíz), obtenidas por i3D. Este trabajo presenta los resultados de la preparación, caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica de catalizadores estructurados Cu/caolín en la degradación de Naranja II (NII) en medio acuoso, en presencia de peróxido de hidrógeno.

Experimental

Preparación de los catalizadores

El sustrato de los catalizadores fue preparado a partir de caolín comercial AUKAN (proveniente del El Maitén, Chubut, Argentina) modificado con almidón de maíz (Maizena). La pasta de impresión para el sustrato que solo contiene caolín se preparó con una composición de 70 %wt caolín en agua [8]. Para modificar este sustrato, se le incorporo un 20 wt% de almidón al caolín. Se obtuvieron así estructuras por tecnologías de i3D con una impresora de tipo delta, con un cabezal de impresión equipado con extrusión por jeringa (boquilla de 1,2 mm Ø).

A partir de los sustratos modificados impresos, se sintetizaron tres catalizadores mediante el método de impregnación húmeda con nitrato de cobre(II) hidratado ($Cu(NO_3)_2$ $3H_2O$, Anedra):

A) 5%Cu/caolín: se llevó a cabo una impregnación con una concentración de la sal precursora de 1,9 wt% y tiempo de contacto de 24 h.

B) 5+5%Cu/caolín: se realizaron dos impregnaciones con concentración de nitrato de cobre de 1,9 wt% cada una, y un tiempo de impregnación de 5 h.

C) 10%Cu/caolín: una impregnación con una concentración de 3,8 wt% y tiempo de contacto de 24 h.

En los tres casos se utilizó una relación sustrato: solución de 1g:10ml, en agitador orbital a 300 rpm, a temperatura ambiente (TA). Posteriormente, las piezas se secaron a TA durante 15 h, a 100°C por 2 h y luego se calcinaron a 500°C durante 2 h.

Caracterización del soporte y los catalizadores

Las propiedades texturales de las muestras se determinaron a partir de isotermas de adsorción-desorción de N_2 líquido, en un equipo NOVA 1200e Quantachrome. La morfología de la superficie de las muestras impresas se caracterizó por microscopía SEM en un microscopio LEO-EVO 40 XVP. También se utilizó difracción de rayos X (XRD) para identificar las fases cristalinas de las muestras. Los patrones de XRD se obtuvieron utilizando un difractómetro Rigaku D-max III-C, con radiación monocromática Cu Kα operando a 35 kW y 30 mA.

Se determinó por medio de espectroscopía de absorción atómica (EAA) los contenidos de Cu de los catalizadores de manera indirecta. A estos efectos, se analizaron las soluciones de cobre utilizadas para la impregnación de los filamentos antes y después de haber transcurrido el tiempo de impregnación.

Ensayos de oxidación

Los ensayos se realizaron en un reactor batch de vidrio (50 ml) recubierto exteriormente con papel aluminio. El tiempo de reacción estudiado fue de 4 h, a una temperatura de 30 °C. Los catalizadores estructurados se montaron en la paleta agitadora, la cual se operó a 400 rpm. Se utilizó una solución de NII preparada con un buffer comercial (Biopack) de pH 7. El estudio se realizó con una concentración inicial de N II de 30 mg/L, 30 ml de volumen de solución y 33 mM de H_2O_2. En cada ensayo, la masa del catalizador estructurado fue de 500 mg (considerar que la masa incluye el sustrato, y la masa de Cu fue la determinada por EAA). Para estudiar el avance de la reacción se determinó la concentración de los colorantes mediante un espectrofotómetro T60 UV-Visible.

Resultados y discusión

Caracterización del soporte

En la Tabla 1 se reportan los valores de área específica y tamaño de volumen de poro obtenido para caolín comercial y para las muestras impresas calcinadas a 550ºC. Para la muestra de caolín, tanto el área superficial como el volumen de poro se mantienen relativamente constantes post proceso de impresión. Sin embargo, al modificar el caolín con almidón de maíz se observa un aumento del área superficial, así como del volumen de poro.

Este resultado sugiere que la incorporación de almidón de maíz en la pasta de impresión y su posterior calcinación generan un incremento en la porosidad y el área superficial del material.

En la Figura 1 se muestran imágenes de microscopía SEM de dos muestras del material impreso: una obtenida a partir de caolín puro, y otra a partir de caolín modificado con almidón, ambas calcinadas a 550 °C. Se evidencia que la incorporación de almidón de maíz a la pasta de impresión, seguida de la calcinación, genera poros que inducen modificaciones estructurales significativas en la superficie a escala micrométrica. El valor promedio de los poros generados corresponde a un valor aproximado de 3 µm. Este resultado es consistente con el aumento del área superficial y del volumen de poro determinado mediante el análisis de isotermas de adsorción de N_2.

Tabla 1. Propiedades texturales de las estructuras manufacturada por i3D.

Muestra	Temperatura de calcinación (°C)	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)
Polvo comercial	Sin tratar	67,78	0,144
	550	45,22	-----
Sustrato caolín	550	45,25	0,1364
Sustrato caolín/almidón de maíz	550	52,57	0,1693

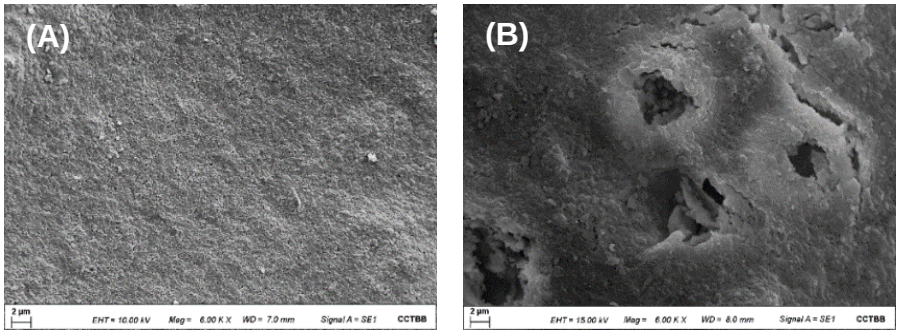


Figura 1. Imágenes SEM de las superficies de los sustratos catalíticos impresos con: (A) caolín y (B) caolín modificado con almidón de maíz (Mag. 6000X).

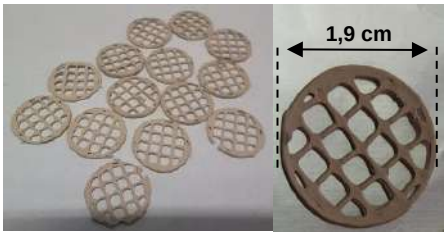


Figura 2. Sustratos impresos con caolín modificado con almidón de maíz.

El análisis de la muestra de caolín por DRX (Figura no mostrada) permitió identificar que la muestra calcinada a 550 ºC está compuesta por caolinita y óxido de silicio. El difractograma obtenido del sólido permitió identificar picos asignados a caolinita semicristalina, rutilo, cuarzo y cristobalita.

En la Figura 2 se presentan fotografías de los sustratos impresos que fueron luego utilizados para preparar los catalizadores estructurados.

Caracterización del catalizador

En la Tabla 2 se encuentran tabulados los valores de contenidos de Cu teóricos frente a los obtenidos experimentalmente, determinados a partir de EAA. Se observa que solo una pequeña fracción del Cu disuelto en solución quedo retenido por el sólido. Este porcentaje fue inferior al 0,6% en todas las impregnaciones realizadas, pero se debe considerar que se está tomando como base la masa total del sustrato, y no el soporte como usualmente se hace en un catalizador en polvo.

Ensayos en reacción

Los ensayos preliminares (blancos de reacción) confirmaron la ausencia de degradación del colorante NII, tanto en presencia exclusiva del catalizador como en presencia exclusiva de

peróxido de hidrógeno. La degradación del colorante sólo se observó cuando ambos componentes, catalizador y H_2O_2, estuvieron presentes, lo que indica la necesidad de una activación catalítica del oxidante para formar radicales. Los resultados de la evaluación de la actividad catalítica se presentan en la Figura 3. En la Figura 3(A) se muestra la conversión de NII en función del tiempo para las distintas formulaciones de catalizadores y sustrato. Mientras el soporte no mostro actividad catalítica, se observó que incluso cantidades reducidas de Cu son capaces de inducir la oxidación parcial del colorante.

Tabla 2: Contenidos de Cobre nominales y finales determinados de manera indirecta por EAA.

Catalizador	Tiempo de impregnación (h)	%wt nominal de Cu	%wt real de Cu	% Cu retenido en el sólido
5%Cu/caolín	24	5	0,022	0,44
5+5%Cu/caolín	5+5	5+5	0,014	0,14
10%Cu/caolín	24	10	0,055	0,55

Durante las primeras tres horas de reacción, la muestra 5%Cu/caolín presentó la mayor actividad, aunque esta fue superada a las 4 horas por 10%Cu/caolín. Este comportamiento podría estar relacionado con fenómenos de lixiviación del cobre. Se ha reportado que la formación de ácidos orgánicos de cadena corta durante la oxidación parcial del colorante puede reducir el pH del medio, e inducir la solubilización de especies de Cu (principalmente Cu^{1+}) desde la superficie del catalizador. Una vez lixiviadas, estas especies pueden reoxidarse en solución debido a la presencia de peróxido de hidrógeno, promoviendo así la reacción en fase homogénea [9]. Este fenómeno podría explicar el cambio en la pendiente de las curvas de conversión, particularmente evidente a partir de la cuarta hora en las muestras 5+5%Cu/caolín y 10%Cu/caolín, lo cual indicaría una transición de un mecanismo heterogéneo a uno homogéneo.

Según lo reportado por otros autores [9], en sistemas catalíticos heterogéneos basados en cobre, los contaminantes orgánicos pueden reducir Cu^{2+} a Cu^{1+}, y estas especies Cu^{1+} reaccionan con H_2O_2 generando radicales hidroxilo (•OH). Sin embargo, los iones Cu^{1+} presentan una mayor propensión a lixiviarse al medio líquido, favoreciendo el predominio de una vía homogénea de reacción, generalmente más rápida que su contraparte heterogénea.

En la Figura 3(B) se presenta la evaluación del reúso de los catalizadores. Aunque en todos los casos se observó una disminución en la actividad en los ciclos posteriores, los perfiles de desactivación fueron variables según la formulación del catalizador, evidenciando diferencias en la estabilidad estructural y resistencia a la lixiviación.

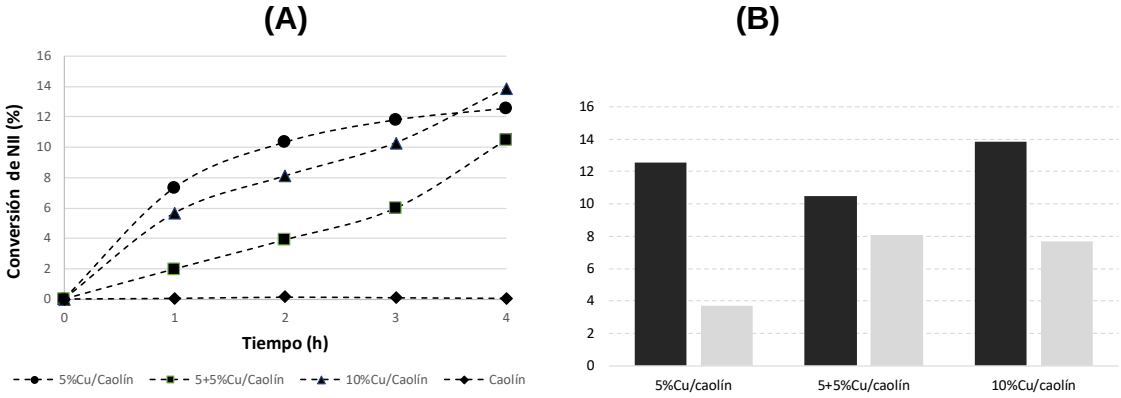


Figura 3. Resultados de actividad catalítica a 4 horas de reacción POA de NII a 30ºC. (A) Resultados de actividad catalítica en un primer uso de los catalizadores y el sustrato. (B) Conversiones finales a 4 h de reacción en usos (negro) y reúsos (gris) de los catalizadores.

Después de reacción, se procedió a analizar por EAA el contenido de Cu en las soluciones reaccionadas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. Los resultados de este último análisis muestran que para todos los catalizadores se manifiestan problemas de lixiviación de Cu, después del primer uso en reacción. Esta disminución de la concentración

de cobre en los catalizadores se verifica en un decaimiento en la actividad de los mismos en condiciones de reúso. Posterior a los reúsos también se efectuó un análisis de las soluciones, pero no se detectó cobre (catalizadores 5%Cu/caolín y 10%Cu/caolín) o la concentración determinada fue baja (0,2 ppm para catalizador 5+5%Cu/caolín).

La disminución de la conversión en los ensayos de reúso concuerda con la pérdida de cobre de los catalizadores. Se necesita continuar el estudio para mejorar la estabilidad de las muestras dado que la lixiviación del metal activo no solo reduce la vida útil del catalizador, sino que puede generar contaminación secundaria al liberar iones de Cu al medio acuoso [10].

Tabla 3: Cobre lixiviado a la solución después de reacción (determinado por EAA).

Catalizador	Reacción POA	Cu (ppm) en medio de reacción
5%Cu/caolín	Uso 1	11,0
	Reúso	0
5+5%Cu/caolín	Uso 1	1,0
	Reúso	0,2
10%Cu/caolín	Uso 1	0,5
	Reúso	0

Conclusiones

Se prepararon sustratos estructurados por i3D a partir de una pasta de caolín y almidón de maíz. La caracterización realizada por SEM y por adsorción de N_2 demuestra que la incorporación de almidón de maíz permite generar en el material impreso la aparición de orificios y/o poros. Se observan importantes modificaciones estructurales superficiales a escala micrométrica.

Se sintetizaron catalizadores Cu/caolín por impregnación húmeda con una solución de nitrato de cobre. Los valores de Cu depositados resultaron considerablemente inferiores a los teóricos esperados. Los catalizadores estructurados fueron investigados en la oxidación de Naranja II en medio acuoso, en presencia de peróxido de hidrógeno como oxidante. Todas las muestras fueron activas para esta reacción.

Se observó que todos los catalizadores presentaron lixiviación del metal en el primer uso de reacción, situación que no ocurre en su posterior reúso.

Agradecimientos

Se agradece a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur por el apoyo financiero.

Referencias

[1] S. Moosavi, C. Lai, S. Gan, G. Zamiri, O. Akbarzadeh Piv-ehzhani, M. Johan; ACS Omega 5, 33 (2020) 20684–20697.
[2] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas; Appl. Catal. B 39 (2002) 75–90.
[3] L. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando; J. Hazard. Mater. 162 (2009) 588–606
[4] J. Li, A. N. Pham, R. Dai, Z. Wang, T. D. Waite; J. Hazard. Mater. 392 (2020) 122261 1-18.
[5] S. Sharma, S. Basu; J. Clean. Prod. vol. 280 (2021) 124525.
[6] C. Y. Chaparro-Garnica, E. Bailón-García, A. Davó-Quiñonero, P. Da Costa, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López; Materials 14, (2021) 5017.
[7] A. S. Díaz-Marta, S. Yañez, E. Lasorsa, P. Pacheco, C. R. Tubío, J. Ri vas, Y. Piñeiro, M. A. Gonzalez Gómez, M. Amorín, F. Guitián, A. Coelho; ChemCatChem 12 (2020) 1762–1771.
[8] I. Costilla, M. Álvarez Serafini, E. López, G. Tonetto; Anales del XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur, Salta (2023).
[9] P. Brussino, M.S. Gross, M.A. Ulla, E.D. Banús; J. Environ. Chem. Eng. 11 (2023) 110858
[10] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. García-Ochoa, J. A. Casas, J. J. Rodríguez; Environ. Sci. Technol 38 (2004) 133–138

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Obtención de 1,3-butadieno por deshidratación en fase gaseosa de 1,4-butanodiol

Alejandro Vallejo Orrego[1*], María Eugenia Sad[1], Cristina Padró[1]

[1]Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE- (UNL-CONICET). Predio CCT CONICET SANTA FE "Dr. Alberto Cassano", Colectora Ruta Nacional 168, Km 0, Paraje "El Pozo", (3000) Santa Fe, Argentina.

**E-mail: avallejo@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: 1,3-butadieno, 1,4-butanodiol, deshidratación catalítica, catalizadores ácido-base.

Resumen

Se estudió la deshidratación en fase gaseosa de 1,4-butanodiol utilizando catalizadores de CeO_2, ZrO_2 y TiO_2. Estos sólidos se caracterizaron mediante fisisorción de N_2, y desorción a temperatura programada de NH_3 y CO_2, para estudiar la densidad y fuerza de sitios ácidos y básicos, respectivamente.

Los catalizadores fueron ensayados en la deshidratación de 1,4-butanodiol a 673 K obteniéndose elevadas conversiones de reactivo (tiempo de contacto de 29.5 g h/mol). Sobre TiO_2 se favoreció principalmente la formación de THF debido a su elevada densidad de sitios ácidos de fuerza media-alta, mientras que CeO_2 y ZrO_2 permitieron obtener una selectividad a butadieno cercana al 42% gracias al equilibrio de pares de sitios ácido-base de fuerza moderada-débil.

Se realizaron estudios catalíticos adicionales con los catalizadores más promisorios para la formación de butadieno (ZrO_2 y CeO_2), modificando la temperatura de reacción (573-673 K). CeO_2 y ZrO_2 resultaron estables durante la reacción a 673 K, mientras que a temperaturas más bajas se observó cierta desactivación. La temperatura de reacción también afectó la distribución de productos. Sobre ambos catalizadores, la selectividad máxima a butadieno se obtuvo a 673 K mientras que temperaturas menores provocaron un aumento en la selectividad de productos de reacciones paralelas, principalmente THF.

Abstract

The gas-phase dehydration of 1,4-butanediol was studied using CeO_2, ZrO_2, and TiO_2 catalysts. These solids were characterized by N_2 physisorption and temperature-programmed desorption (TPD) of NH_3 and CO_2 to assess the density and strength of acidic and basic sites, respectively.

Catalysts were tested in the dehydration reaction of 1,4-butanediol at 673 K, achieving high reactant conversions (contact time of 29.5 g·h/mol). On TiO_2, the formation of tetrahydrofuran (THF) was favored, mainly due to its high density of medium-strong acid sites. In contrast, CeO_2 and ZrO_2 yielded a butadiene selectivity close to 42%, attributed to a balanced distribution of moderate-weak acid–base site pairs.

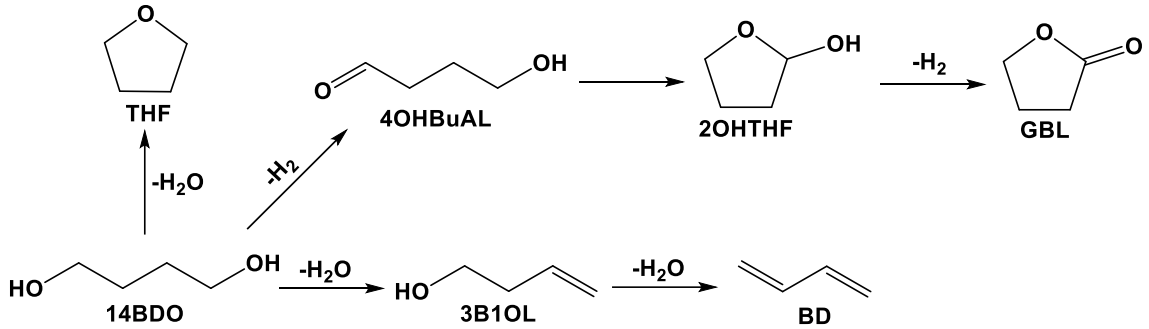
Additional catalytic studies were carried out with the most promising catalysts for butadiene formation (ZrO_2 and CeO_2), varying the reaction temperature (573–673 K). CeO_2 and ZrO_2 were stable at 673 K, whereas some deactivation was observed at lower temperatures. Reaction temperature also influenced the product distribution. For both catalysts, the highest selectivity to butadiene was observed at 673 K, while lower temperatures led to increased selectivity toward side products, primarily THF.

Introducción

El 1,4-butanodiol (14BDO) es una importante molécula plataforma que puede obtenerse a partir de recursos renovables mediante rutas fermentativas o catalíticas. El 14BDO se obtiene industrialmente por métodos tradicionales (Proceso Reppe) empleando como materia prima derivados fósiles. Como síntesis alternativas más sustentables se pueden mencionar la fermentación de glucosa [1] o la hidrogenación catalítica de compuestos derivados de biomasa como el ácido succínico y el furfural [1,2].

A partir del 14BDO se pueden obtener compuestos de gran relevancia industrial como el tetrahidrofurano (THF), el 3-buten-1-ol (3B1OL), γ-butirolactona (GBL) y el 1,3-butadieno (BD). En el Esquema 1 se presentan las rutas de formación de productos a partir de 14BDO. El BD es un derivado clave de la industria petroquímica, precursor de muchos productos industriales y de consumo. Su mayor aplicación se asocia a la producción de cauchos sintéticos, ampliamente empleados en la síntesis de neumáticos, selladores, artículos de goma y adhesivos. Más del 95% de la producción mundial de BD corresponde a la obtención como subproducto del craqueo de petróleo para la obtención de etileno [3]. Sin embargo, debido al aumento en la explotación de gas no convencional la producción de etileno por craqueo de nafta ha disminuido y, en consecuencia, también el butadieno a partir de recursos no renovables, haciéndose altamente deseable encontrar una alternativa a partir de materias primas renovables. La conversión de 14BDO en BD se logra mediante una doble deshidratación catalítica en fase vapor, siendo el 3B1OL un intermediario y empleando temperaturas de 573-723 K [1,3]. La selectividad hacia los diferentes productos puede direccionarse según el tipo de catalizador empleado. Sólidos ácidos permiten la obtención selectiva de THF o propileno [1,4], mientras que catalizadores redox o con pares de sitios ácido-base permiten controlar la selectividad. Óxidos de tierras raras como Yb_2O_3, CeO_2, Er_2O_3, Sc_2O_3 y $Y_2Zr_2O_7$ resultaron activos para la deshidratación de 14BDO a BD en a 573-723 K [1,5]. Empleando Yb_2O_3, se ha alcanzado selectividades del 96.6% a BD, mientras que al emplear $Y_2Zr_2O_7$ la conversión es estable durante más de 10 horas a 633 K [1]. Estos catalizadores ofrecen una sinergia entre sitios ácidos de Lewis (Yb^{3+}) y sitios básicos (O^{2-}), lo que permite deshidratar selectivamente el 14BDO a BD evitando su descomposición a THF o propileno [4]. Además, se ha demostrado que el CeO_2 tratado a 673 K, permite obtener una selectividad a BD del 80% y un rendimiento del 66% para una temperatura de reacción de 663 K, revelando que su acidez moderada y sus sitios defectuosos juegan un rol clave en la deshidratación [4].

El objetivo del este trabajo es estudiar la obtención selectiva de 1,3-butadieno en fase gaseosa a partir de 1,4-butanodiol empleando catalizadores con propiedades ácido-base y optimizando las condiciones de reacción para reducir la formación de otros productos.



Esquema 1. Esquema de reacción de 14BDO.

Experimental

Se emplearon tres catalizadores comerciales (CeO_2, ZrO_2, TiO_2) para la deshidratación de 14BDO. Las superficies específicas (S_{BET}) fueron medidas por fisisorción de N_2 a 77 K. Las

propiedades básicas superficiales de los sólidos se determinaron por desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD de CO_2) previamente adsorbido a 303 K. Las propiedades ácidas superficiales de los sólidos se determinaron por desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD de NH_3) previamente adsorbido a 373 K.

La reacción de deshidratación de 14BDO en fase gas se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica empleando temperaturas entre 573-673 K y un tiempo de contacto de 29.5 g h/mol. Los catalizadores fueron tratados previamente en aire a 723 K (ZrO_2 y TiO_2) y a 673 K (CeO_2) durante 2 h. La alimentación fue una corriente del reactivo (14BDO) diluido en N_2 ($P_{1,4BDO}$= 0.017 atm) evaporada previo a su ingreso al reactor. Los productos fueron analizados in situ mediante un cromatógrafo gaseoso (CG) Agilent 6850, equipado con una columna HP5.

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Los resultados de la caracterización de las propiedades superficiales de los catalizadores se resumen en la Tabla 1. CeO_2 fue el catalizador que mostró el mayor valor de S_{BET} (237.0 m²/g). Los perfiles de TPD de NH_3 (Figura 1A) indican diferencias en la densidad y fuerza de los sitios ácidos. Los tres catalizadores presentan un primer pico de desorción con el máximo en la zona de 400-450 K atribuibles a sitios de acidez débil. ZrO_2 y TiO_2 exhiben, además, un segundo pico de desorción a 590 y 570 K, respectivamente que indican la presencia de acidez media-alta. La densidad de sitios ácidos (n_a, µmol NH_3/g en Tabla 1), determinada por integración de los perfiles de desorción de NH_3, reveló que el catalizador de TiO_2 es el que posee mayor densidad de sitios ácidos, mientras que ZrO_2 y CeO_2 mostraron una densidad de sitios similar.

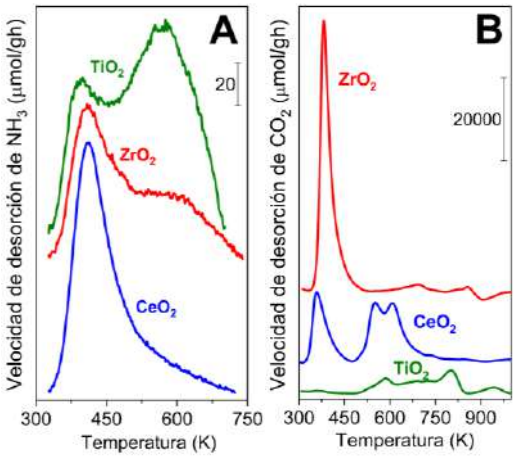


Figura 1. A) TPD de NH_3 y B) TPD de CO_2.

En cuanto a la basicidad, los perfiles de TPD de CO_2 (Figura 1B) revelan heterogeneidad en la fuerza de los sitios básicos. El perfil de desorción de ZrO_2 exhibe picos a 379, 693 y 850 K, lo que demuestra que este sólido tiene sitios básicos de fuerza débil, media y alta, respectivamente, mientras que CeO_2 presenta picos a 355 K (débil), 547 K y 608 K (media). Por su parte, y a pesar de su baja cantidad de sitios básicos, el perfil para TiO_2 muestra picos de desorción a temperaturas elevadas (583-928 K) indicando la presencia de sitios con fuerza básica media y alta. Por integración de estos perfiles se obtuvieron los valores de densidad de sitios básicos (n_b, µmol CO_2/g) que se presentan en la Tabla1. Los catalizadores de CeO_2 y ZrO_2 mostraron valores similares entre ellos y significativamente mayores que los del TiO_2.

Tabla 1. Propiedades superficiales de los catalizadores.

Catalizador	S_{BET} (m²/g)	n_a (µmolNH_3/g)	n_b (µmolCO_2/g)
CeO_2	237.0	21.0	37.1
ZrO_2	85.5	22.2	36.4
TiO_2	54.1	37.5	14.0

Resultados catalíticos

La deshidratación de 14BDO en fase gaseosa fue estudiada a 673 K y los resultados son mostrados en la Figura 2, donde se observa la conversión de 14BDO (X) y la selectividad a los principales productos formados (BD, 3B1OL y THF) al inicio (20 min) y final (240 min) de la reacción. Se lograron conversiones totales de 14BDO independientemente del sólido empleado. Los sólidos CeO_2 y ZrO_2 presentaron una selectividad a BD del 42% en promedio durante la reacción, mientras que sobre TiO_2 esta selectividad fue inferior al 10%. Únicamente sobre CeO_2 se detectó 3B1OL, producto de la primera deshidratación del 14BDO. Sobre todos los sólidos se observa formación de THF, siendo el producto mayoritario sobre ZrO_2 y TiO_2.

El catalizador CeO_2 presenta una combinación de acidez moderada y basicidad débil-media convirtiéndolo en un sólido bifuncional efectivo para catalizar la deshidratación de 14BDO a BD. Esta presencia de pares de sitios ácido-base de fuerza débil-media permitirían favorecer la deshidratación del 14BDO a 3B1OL, que posteriormente se deshidrata a BD, sin causar la ruptura de enlaces C-C [6,7].

El catalizador ZrO_2 presenta un balance ácido-básico similar a CeO_2 lo que permitiría explicar la selectividad similar a BD. Sin embargo, se observa la presencia de 3B1OL sólo sobre CeO_2, probablemente debido a la ausencia de sitios ácidos de mayor fuerza presentes en ZrO_2, que permiten una rápida deshidratación del alcohol insaturado en BD.

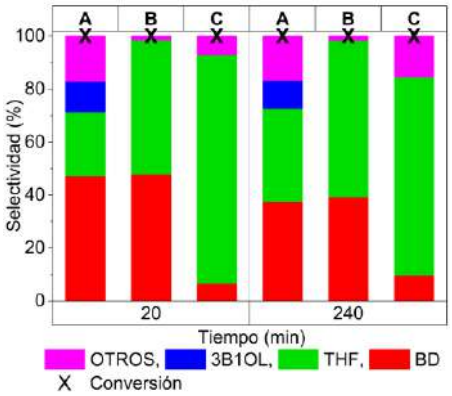


Figura 2. Resultados de actividad catalítica. A) CeO_2, B) ZrO_2 y C) TiO_2 [T=673 K, W/F^0_{14BDO}= 29.5 g.h/mol, P_T=1 atm, P_{14BDO}=0.017 atm, bce N_2].

Por el contrario, la selectividad a THF fue alrededor del 90% sobre TiO_2 mientras que la formación de BD fue muy baja, lo cual puede atribuirse a la presencia de sitios ácidos fuertes que catalizan rápidamente la ciclización del 14BDO. Esta elevada selectividad a THF permite concluir que la presencia de sitios ácidos fuertes no favorece la formación inicial de 3B1OL, precursor del BD, tal como fue previamente informado sobre catalizadores de Al_2O_3 y SiO_2-Al_2O_3 [4,7]. Sin embargo, cabe remarcar que, aunque la primera deshidratación conducente a 3B1OL es catalizada por sitios de fuerza débil-moderada, la segunda deshidratación para formar BD se ve más favorecida por la presencia de sitios ácidos de mayor fuerza como los que posee la ZrO_2. En conclusión, se requieren catalizadores con acidez moderada y basicidad débil-media para favorecer la formación de 3B1OL y la posterior obtención de BD; por el contrario, una alta densidad de sitios ácidos de fuerza moderada-fuerte favorece la deshidratación y ciclización para formar THF.

Los catalizadores que permitieron obtener los mayores rendimientos a BD (CeO_2 y ZrO_2) fueron ensayados a diferentes temperaturas de reacción (573, 623 y 673K). En la Figura 3 se observan las conversiones de 14BDO y las selectividades a 20 y 240 min de reacción, respectivamente, empleando catalizadores de CeO_2 (Figura 3A) y ZrO_2 (Figura 3B).

Sobre CeO_2, las conversiones iniciales a 673 y 623 K son del 100%, mientras que a 573 K se obtiene una conversión considerablemente menor. Esta tendencia sugiere una fuerte dependencia de la actividad catalítica con la temperatura. No obstante, sólo a 673 K la conversión se mantiene estable a lo largo del tiempo, evidenciando la mayor estabilidad térmica de CeO_2 a altas temperaturas. A 573 K, la conversión también disminuye, siendo aproximadamente 10% tras 240 min de reacción. La distribución de productos también se vio afectada por la temperatura de reacción. BD se forma preferentemente a 673 K, siendo su proporción cercana al 40% durante toda la reacción. A temperaturas más bajas, la formación de BD se reduce drásticamente, mientras que la producción de 3B1OL alcanza su máximo a 623 K. Paralelamente, la selectividad a THF aumenta con el descenso de la temperatura, lo cual es consistente con rutas de reacción alternativas predominantes a bajas temperaturas. Estos resultados coinciden con estudios previos [4], que evaluaron la temperatura de reacción para CeO_2 y encontraron que al aumentar la temperatura de reacción (603, 633 y 663 K), la conversión aumentaba de un 66 a 100% mientras que la selectividad a BD aumentaba y la selectividad a 3B1OL disminuía. Por otro lado, otros autores [7], también informaron que al emplear altas temperaturas (superiores a 673 K) era posible obtener conversiones de 14BDO superiores al 73% y selectividades a BD entre 1.7 y 24.8%.

Los resultados catalíticos mostrados en la Figura 3B para ZrO_2 muestran que, a bajas temperaturas, la conversión de reactivo es menor. Sin embargo, la selectividad a THF no se ve sustancialmente modificada al variar la temperatura o el tiempo de reacción. La principal diferencia en la distribución de productos sobre ZrO_2 radica en la proporción relativa de 3B1OL y BD formados. Al disminuir la temperatura se observa una conversión incompleta del 3B1OL

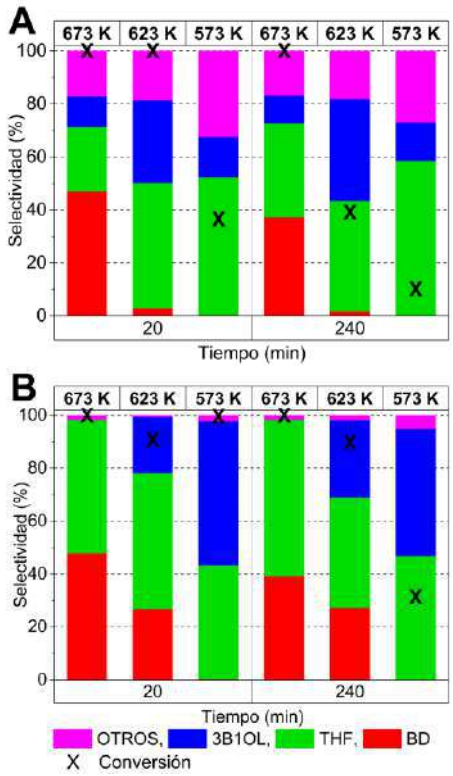


Figura 3. Variación de la temperatura de reacción empleando los catalizadores de (A) CeO_2 y (B) ZrO_2.

formado por una primera deshidratación de 14BDO que no alcanza a ser totalmente transformado en BD.

Los resultados analizados hasta el momento reflejan cómo las propiedades intrínsecas del catalizador en sinergia con la temperatura de reacción influyen no solo en la conversión del 14BDO, sino también en la ruta preferencial de formación de los productos. A altas temperaturas es posible obtener BD sobre sólidos conteniendo pares de sitios ácido-base de moderada fuerza mientras que a menores temperaturas y en presencia de sitios ácidos fuertes se favorece la formación de THF principalmente.

Por último, se evaluó la influencia del tiempo de contacto (W/F^0_{14BDO}) sobre el rendimiento inicial hacia los diferentes productos. Los resultados se muestran en la Figura 4 utilizando los catalizadores CeO_2 (Figura 4A) y ZrO_2 (Figura 4B) a 673 K. La pendiente inicial no nula correspondiente a las curvas de rendimientos vs tiempo de contacto para TFH y 3B1OL indican su formación como productos de una primera deshidratación del reactivo. La curva de rendimiento a BD muestra también una pendiente inicial no nula, pero menor que la correspondiente a THF y 3B1OL, sugiriendo que la deshidratación del alcohol insaturado ocurriría a altas velocidades. Para bajos tiempos de contacto se observa que el rendimiento inicial a THF es significativamente superior al de los demás productos. La curva de rendimiento a THF pasa por un máximo y luego disminuye probablemente debido a las altas conversiones de 14BDO alcanzadas que favorecerían la formación del producto terminal BD.

En ambas figuras también se observa un comportamiento similar para la curva de rendimiento a 3B1OL, que muestra un máximo a tiempos de contacto más bajos (~2.5 g h/mol), seguido de un descenso conforme el tiempo de contacto aumenta, lo cual se debe a su conversión en BD. Este comportamiento confirmaría que 3B1OL es un intermediario en la obtención de BD debido a la deshidratación secuencial del 14BDO sobre la superficie del catalizador, resaltando la importancia del control cinético en el diseño de procesos. En efecto, el rendimiento a BD incrementa progresivamente con el aumento del tiempo de contacto, alcanzando un valor de 48% cuando el tiempo de contacto es el más alto (29.5 g h/mol). De esta forma, se concluye que mayores tiempos de contacto favorecen la conversión completa del 3B1OL hacia BD [4].

El análisis comparativo entre ambos catalizadores resalta que, si bien ambos promueven la obtención de BD, CeO_2 parece favorecer una mayor formación de THF en etapas iniciales, mientras que ZrO_2 podría ser más eficiente en maximizar el rendimiento a BD en condiciones de mayor tiempo contacto.

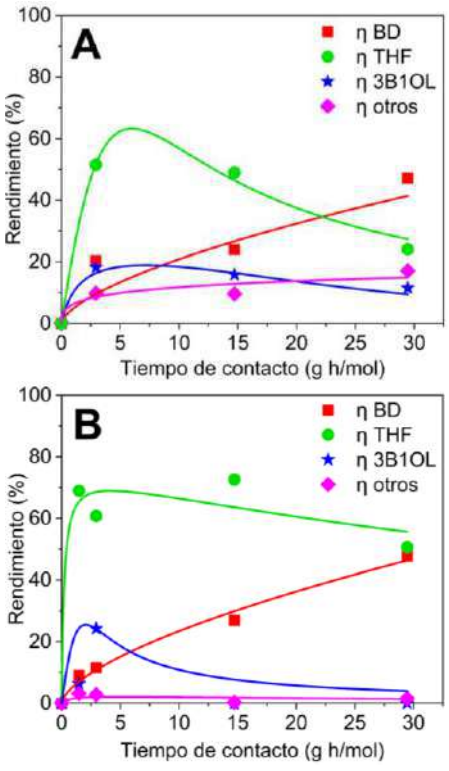


Figura 4. Variación del tiempo de contacto empleando los catalizadores de (A) CeO_2 y (B) ZrO_2.

Conclusiones

Los catalizadores CeO_2 y ZrO_2, que presentan una combinación de acidez moderada y basicidad débil-media demostraron ser los más efectivos para la producción selectiva de BD mediante la deshidratación de 14BDO en fase gaseosa, evitando la formación excesiva de THF. En cambio, TiO_2, debido a elevada densidad de sitios ácidos más fuertes, promovió principalmente la ciclización de 14BDO a THF, haciéndolo poco adecuado para la síntesis de BD. La temperatura óptima para maximizar la selectividad a BD fue 673 K, mientras que tiempos de contacto prolongados mejoraron la conversión de intermediarios como el 3B1OL en BD.

Estos resultados confirman que la formación de BD sigue una ruta secuencial que requiere un balance adecuado entre sitios ácidos y básicos en el catalizador. Estos resultados están en línea con estudios previos y proporcionan bases para el diseño de catalizadores más eficientes en la producción sostenible de butadieno, un compuesto clave en la industria química.

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Nacional del Litoral (UNL, CAID 85520240100090LI), al CONICET, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT, PICT 2021-1241) por la financiación para la realización de este trabajo.

Referencias

[1] A. Matsuda, F. Sato, Y. Yamada, S. Sato; Bull. Chem. Soc. Jpn. 95 (2022) 506–512.
[2] D. Sun, Y. Li, C. Yang, Y. Su, Y. Yamada, S. Sato; Fuel Process. Technol. 197 (2020) 106193.
[3] H. Duan, T. Hirota, S. Ohtsuka, Y. Yamada, S. Sato; Appl. Catal. A: Gen. 535 (2017) 9–16.
[4] K. Onodera, Y. Nakaji, M. Yabushita, Y. Nakagawa, K. Tomishige; Appl. Catal. A: Gen. 663 (2023) 119321.
[5] Y. Wang, D. Sun, Y. Yamada, S. Sato; Appl. Catal. A: Gen. 562 (2018) 11–18.
[6] D. Sun, S. Arai, H. Duan, Y. Yamada, S. Sato; Appl. Catal. A: Gen. 531 (2017) 21–28.
[7] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, N. Yamamoto; Catal. Commun. 5 (2004) 397–400.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Caracterización textural y redox de catalizadores basados en cobre soportados sobre CeO_2 nanoestructurados

Sergio Rodríguez Bonet[1], Esteban Fornero[1,2], Adrian Bonivardi[1,3], Florencia C. Calaza[1,3]*

[1] Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL/CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.
[2] Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Ruta Nacional N° 168 - Km 472,4, 3000 Santa Fe, Argentina.
[3] Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.
* fcalaza@intec.unl.edu.ar

Palabras Claves: ceria nanoestructurada, reducibilidad, cobre, Cu/CeO2.

Resumen

Se han sintetizado catalizadores de cobre soportado sobre CeO_2 nanoestructurado (policristalino, nanocubos y nanorods) mediante precipitación inversa e hidrotermal, seguidos de impregnación con el metal a humedad incipiente con cargas de 1–2 átomos Cu/nm^2. La caracterización textural (N_2-ads. a 77 K), estructural (TEM) y redox (H_2-TPR, XPS) revelan que la morfología del CeO_2 controla la dispersión de Cu y la generación de vacancias de oxígeno. En los soportes policristalinos (CeO_2-PC) y nanorods (CeO_2-NR), las especies de CuO finamente dispersas se reducen a partir de ~175 °C y ~195 °C respectivamente, mientras que en nanocubos (CeO_2-NC) la reducción se observa a temperaturas más altas (~225 °C). El consumo total de H_2 supera la estequiometría de CuO→Cu^0, indicando una reducción parcial de Ce^{4+} a Ce^{3+}, especialmente acusada en nanorods. La espectroscopía XPS confirma el predominio de Ce^{4+}, con un ligero cambio tras impregnación de Cu, lo que sugiere interacción metal-soporte. Estos resultados muestran cómo la morfología y área superficial del CeO_2 modulan las propiedades redox de Cu/CeO_2 y proporcionan criterios para optimizar catalizadores aplicables en procesos de oxidación selectiva.

Abstract

Copper catalysts supported on nanostructured CeO_2 (polycrystalline, nanocubes, and nanorods) were synthesized by inverse-precipitation and hydrothermal methods, followed by incipient-wetness metal impregnation at loadings of 1–2 Cu atoms/nm^2. Textural (N_2 physisorption at 77 K), structural (TEM), and redox (H_2-TPR, XPS) characterization reveal that the CeO_2 morphology controls Cu dispersion and oxygen-vacancy formation. On polycrystalline CeO_2 (CeO_2-PC) and nanorods (CeO_2-NR), finely dispersed CuO species are reduced beginning at ~175 °C and ~195 °C, respectively, whereas on nanocubes (CeO_2-NC) reduction occurs at a higher temperature (~225 °C). The total H_2 consumption exceeds the stoichiometric requirement for CuO → Cu^0, indicating partial reduction of Ce^{4+} to Ce^{3+} most pronounced in the nanorods. XPS confirms a predominance of Ce^{4+}, with a slight change after Cu impregnation, suggesting a metal–support interaction. These findings demonstrate how CeO_2 morphology and surface area tune the redox properties of Cu/CeO_2 catalysts and provide guiding principles for optimizing selective-oxidation catalysts.

Introducción

Los catalizadores de cobre soportados en óxido de cerio nanoestructurado (Cu/CeO_2) han atraído una atención significativa debido a sus excepcionales propiedades redox y rendimiento catalítico en varias reacciones de oxidación y reducción. La sinergia entre el cobre y la ceria surge de fuertes interacciones metal-soporte, que mejoran la dispersión de las especies de cobre y facilitan la formación de vacancias de oxígeno, cruciales para la actividad redox y la eficiencia catalítica [1-4]. El CeO_2 nanoestructurado, cuya morfología puede ser controlada para optimizar la exposición de facetas específicas, actúa como soporte eficaz para estabilizar especies de cobre altamente dispersas, favoreciendo su desempeño catalítico [5-6]. La obtención de catalizadores Cu/CeO_2 con alta eficiencia en reacciones de oxidación selectiva depende en gran medida del control de las condiciones de síntesis y de las propiedades estructurales y redox del material. Las nanoestructuras de ceria, por su capacidad para almacenar y liberar oxígeno de forma reversible, y por estabilizar especies de cobre en distintos estados de oxidación, resultan especialmente adecuadas como soporte. Estas características favorecen tanto la alta dispersión del cobre como la reversibilidad redox entre Cu^0 y $Cu^{\delta+}$, aspectos esenciales para el desempeño catalítico bajo condiciones reactivas [6-7]. Ajustes en la morfología, área superficial y volumen de poros del soporte permiten optimizar la exposición de sitios activos, mejorando la actividad y selectividad del sistema [2,4,6].

En este trabajo se propone una caracterización integral de catalizadores Cu/CeO_2 nanoestructurados, enfocada en establecer la relación entre sus propiedades texturales, morfológicas y redox, y su impacto sobre la dispersión de las especies activas y la generación de vacancias de oxígeno. Se utilizarán técnicas avanzadas como XPS, TEM, H_2-TPR e isotermas de adsorción, para analizar la estructura, la interacción metal-soporte y la capacidad redox del sistema. Esta aproximación permitirá identificar los factores estructurales y electrónicos que controlan la eficiencia catalítica, contribuyendo al diseño racional de catalizadores optimizados para reacciones de oxidación selectiva.

Experimental

Síntesis de los materiales

La ceria policristalina (CeO_2-PC) fue sintetizada por precipitación inversa con NH_4OH (14 wt%), a partir de una solución de $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ (99,9%, WANGFENG) [8]. La solución de Ce^{3+} fue dosificada gota a gota sobre una disolución de amoniaco (pH inicial 10), manteniendo en agitación constante y controlando el pH = 8,5 (±0,2) mediante adición conjunta de disolución de amoníaco al 14 %. El precipitado se lavó 5 veces con agua ultrapura, posteriormente se secó en estufa a 120 °C por 12 h. La calcinación se realizó a 450°C (rampa 2 °C/min) en aire (100 cm^3/min) por 4h. Los nanocubos y nanorods de CeO_2 fueron sintetizados por método hidrotermal [9]. Se utilizaron $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ (99,9%, WANGFENG) y NaOH (CICARELLI, 97 %) como precursores. Para la síntesis, se mezclaron 40 mL de una disolución ~0,3 M del nitrato de cerio con 200 mL de una disolución ~7,2 M de NaOH en un reactor de teflón de 250 mL, bajo agitación continua durante 30 min. A continuación, el reactor se cerró y se introdujo en un autoclave de acero inoxidable, donde se sometió a tratamiento hidrotermal a 180 °C para los nanocubos (CeO_2-NC) y 100°C para los nanorods (CeO_2-NR), durante 24 h. El sólido se recuperó por centrifugación, se lavó 18 veces con agua ultrapura y 3 veces con etanol. Posteriormente se secó a 60 °C durante 24 h y, se calcinó en un tubo de vidrio a 400 °C (rampa de 2 °C/min) en aire (100 cm^3/min), durante 4 h.

La impregnación con cobre de los soportes sintetizados se realizó por impregnación a humedad incipiente utilizando soluciones de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ como precursor, con cargas metálicas de 1 y 2 $atCu/nm^2$, normalizadas por unidad de área específica de cada soporte.

Caracterización de los materiales

La caracterización textural de los soportes preparados se determinó por sortometría, mediante un analizador de adsorción ASAP 2000, del Laboratorio de Sólidos Porosos

(LabSoP), de la Universidad Nacional de San Luis. Para el análisis, las muestras se desgasificaron a una temperatura de 120 °C durante 12 h, luego se midió la adsorción – desorción de N_2 a 77K en todo el rango de presiones relativas (0 a 1 p/p^o), pudiéndose determinar de este modo la forma y volumen de poros. La carga metálica en las muestras soportadas fue determinada mediante análisis químico por espectroscopía de absorción atómica (AAS) en horno de grafito (Thermo Fischer iC300). Los análisis de microscopía electrónica de transmisión se realizaron con un microscopio JEOL (modelo JEM-2100 plus) operando a 200 kV y resolución puntual de 0,19 nm. El análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizó en las muestras sin pretratamiento posterior a la calcinación, en un equipo Proven X-PS, SPECS, del laboratorio de Fisicoquímica de Superficies – INFAP (San Luis).

Los experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2-TPR) se llevaron a cabo en flujo de H_2/He (1%) a 50 cm^3/min. Típicamente, se colocaron ~100 mg de muestra, diluida con SiO_2 (1:1) en un tubo de vidrio en forma de U, ubicado dentro de un horno eléctrico, y se calentó a 400 °C en una rampa de 5 °C/min. La técnica de detección empleada para medir el consumo de H_2 fue la espectrometría de masas, mediante un espectrómetro Pfeiffer Prisma Plus, QMG220. Antes de realizar los experimentos de TPR, las muestras se sometieron a un procedimiento de limpieza térmica en un flujo de 20% O_2/Ar (50 cm^3/min) con una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 400 °C. Las áreas integradas de las señales correspondientes a m/z=2 (consumo de H_2), fueron calibradas con las mismas señales provenientes de muestras de CuO/SiO_2 (8 wt%), a distintas diluciones con SiO_2, utilizadas como referencia.

Resultados y discusión

La Figura 1, muestra las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a 77K, obtenidas para los soportes. Las tres curvas muestran una adsorción que aumenta progresivamente a altas presiones relativas (p/p^o > ~1), sugiriendo la presencia de mesoporos en estas estructuras, sin embargo, existen diferencias en cuanto a la clasificación del tipo de isoterma que presentan cada una. Por un lado, la isoterma correspondiente a CeO_2-PC, se ajusta al tipo IV(a) según la clasificación de la IUPAC [10]. Este tipo de isotermas es característico para materiales mesoporosos. Además, presenta un *loop* de histéresis ancho con un *plateau* horizontal, que se corresponde con la clasificación H2(b), típicamente asociado a poros con cuellos estrechos en los que se produce condensación capilar y bloqueo de poros.

Por otro lado, los nanorods y los nanocubos muestran isotermas que se ajustan a una clasificación tipo II, que se presenta típicamente en materiales no porosos o macroporosos. A diferencia de la curva correspondiente a los nanocubos, la curva de los nanorods presenta un ciclo de histéresis del tipo H3 según la clasificación de la IUPAC. Este tipo de histéresis es típico de materiales en forma de láminas o agregados de partículas que forman espacios porosos, lo cual podría ser coherente con la estructura de las nanorods que, en similitud con las láminas, pueden formar agregados de partículas con espacios porosos. Por su parte, la isoterma de adsorción de CeO_2-NC muestra una capacidad de adsorción mucho más baja, sin un incremento notable a altas presiones relativas. Si bien se ajusta a una isoterma tipo II, como en los rods, esta no presenta un *loop* de histéresis significativo, lo que es característico de materiales no porosos o con microporos. Esta forma sugiere que los nanocubos de CeO_2 tienen una menor accesibilidad de poros y una superficie expuesta más baja en comparación con las otras morfologías. La Tabla 1, muestra los resultados de los parámetros estructurales de los soportes.

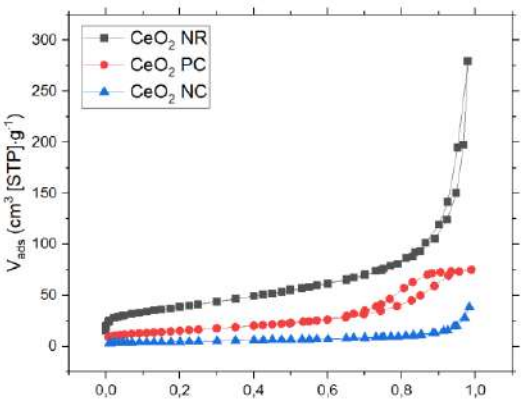


Figura 1. Isotermas de adsorción – desorción de N2 a 77 K

Tabla 1. Propiedades texturales obtenidas a partir de los datos de ads-des de N_2 a 77 K

Materiales	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\mu P}$[1] (cm^3/g)	V_{MP}[2] (cm^3/g)	$V_{TP}(0,98)$[3] (cm^3/g)
CeO_2-PC	100	0,00	0,12	0,12
CeO_2-NR	140	0,01	0,43	0,42
CeO_2-NC	20	0,00	0,06	0,06

S_{BET}: Superficie específica, [1]**$V_{\mu P}$:** Volumen de microporos (método de α-plot), [2]**V_{MP}:** Volumen de mesoporos (VMP=VTP-Vμp), [3]**V_{TP}:** Volumen total de poros (Regla de Gurvich a $p/p^0 = 0.98$).

La carga metálica en los catalizadores fue muy cercana a los valores nominales, según lo determinado por análisis de absorción atómica (AAS), cuyos resultados se presentan en la Tabla 2. El contenido de cobre en cada muestra fue ajustado para obtener una carga efectiva normalizada por unidad de área superficial. En el caso del soporte policristalino, además de la muestra con una carga de 2 atCu/nm², se preparó una segunda con menor contenido metálico (1 atCu/nm²), a fin de evaluar el efecto de la carga sobre la dispersión.

Tabla 2. Carga metálica nominal y efectiva de los materiales.

Materiales	Cu nominal (%wt)	Cu efectiva (%wt)	Cu (at/nm^2)
1Cu/CeO_2-PC	0,94	1,05	1
2Cu/CeO_2-PC	2,16	2,16	2
2Cu/CeO_2-NC	0,42	0,46	2
2Cu/CeO_2-NR	3,03	2,31	1,6

La Figura 2a muestra una imagen TEM representativa del CeO_2-NC, donde se observa que las nanopartículas presentan una morfología predominantemente cúbica. A partir de la distribución de tamaños de partícula (no incluida por razones de espacio), se estimó una superficie geométrica de ~ 24 m^2/g, en concordancia con el valor obtenido por análisis BET. La micrografía HR-TEM de la Figura 2b revela una faceta expuesta (002), con una distancia interplanar de 0,27 nm, correspondiente a la orientación a lo largo del eje de zona [100] de la estructura cúbica tipo fluorita del CeO_2. Se aprecian además ligeros truncamientos en los vértices de los cubos, lo que indica la presencia parcial de facetas (110).

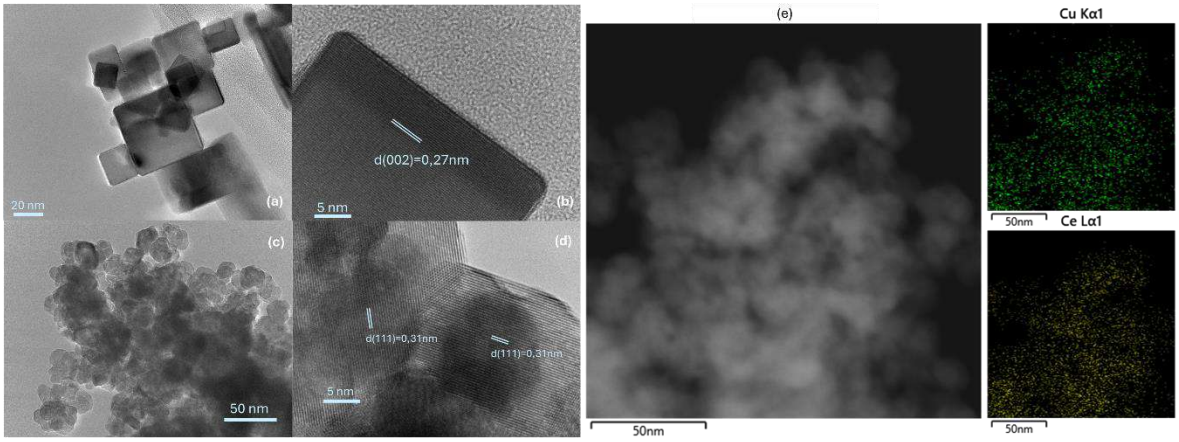


Figura 2. Imágenes TEM y HR-TEM de CeO_2-NC (a,b) y 1Cu/CeO_2-PC (c,d). Imagen EDS de 1Cu/CeO2-PC (e)

La Figura 2c presenta una imagen representativa del catalizador 1Cu/CeO_2-PC, donde las nanopartículas del soporte exhiben una estructura marcadamente policristalina. En la Figura 2d se identifican planos con distancias interplanares de 0,31 nm y 0,27 nm, correspondientes a las facetas (111) y (002), respectivamente, ambas características de la estructura tipo fluorita del CeO_2. No se logró observar la formación de nanopartículas de Cu mediante HR-TEM, probablemente debido al bajo contraste entre el cobre y la ceria en las imágenes obtenidas. No obstante, el análisis por EDS (Figura 2e) evidencia una alta dispersión de cobre sobre la

superficie del soporte, lo que sugiere una distribución homogénea del metal a nivel nanométrico.

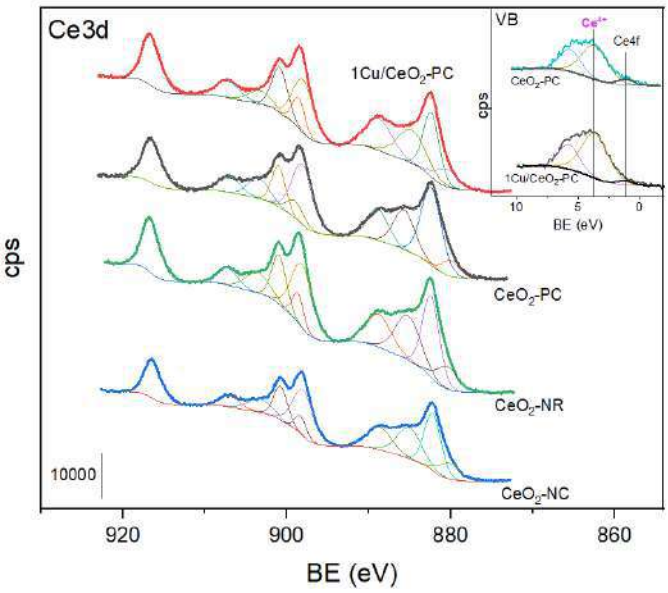


Figura 3. Espectros XPS de 1Cu/CeO2-PC y 2Cu/CeO2-PC). En la figura inserta se muestra la región de la banda de valencia Ce4f.

En la Figura 3 (región Ce 3d) se comparan los espectros XPS de CeO_2-NC, CeO_2-NR, CeO_2-PC y 1Cu/CeO_2-PC. En todos los casos el cerio está principalmente en estado +4, con una pequeña fracción de Ce^{3+} (<10%). Se ha reportado en la literatura que particulas pequeñas podrian presentar mayor cantidad de defectos [11]. En 1Cu/CeO_2-PC se aprecia una leve disminución de los picos asociados a Ce^{3+} (v′ a ~885 eV y u′ a ~903 eV) respecto al soporte sin cobre. Además, el análisis de la banda de valencia (inset de la Figura 3) revela una menor intensidad de la transición Ce4f en 1Cu/CeO_2-PC, consistente con una menor concentración de iones Ce^{3+} ($4f^1$) y aumenta la intesidad en la región entre 3 y 8 eV (OVMO). Esto sugiere que, al depositar cobre, se favorece la interacción entre iones Ce^{3+} y el oxígeno de especies CuOx próximas a las vacancias superficiales de CeO_2, provocando una oxidación parcial de Ce^{3+} a Ce^{4+}.

La Figura 4 muestra los perfiles de H_2-TPR de los catalizadores Cu/CeO_2 con las tres morfologías de soporte estudiadas. Los resultados indican que la morfología del soporte así como posiblemente la dispersión del cobre, influyen en la reducibilidad de las especies CuO_x soportadas. Además, la interacción metal–soporte afecta la reducibilidad de la propia ceria.

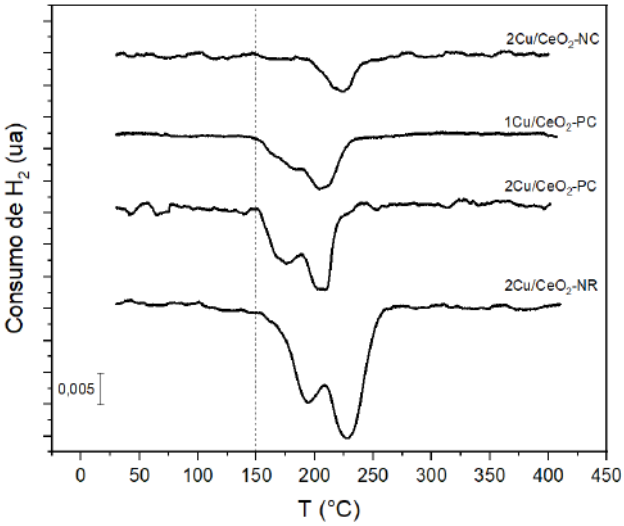


Figura 4. Perfiles de H_2-TPR de nanocubos (2Cu/CeO_2-NC), nanorods (2Cu/CeO2-NR) y policristalino con dos cargas de cobre (1Cu/CeO_2-PC y 2Cu/CeO_2-PC).

En los catalizadores 1Cu/CeO_2-PC, 2Cu/CeO_2-PC y 2Cu/CeO_2-NR se observan dos picos bien definidos. El primero, a baja temperatura (~175 °C para PC y ~195 °C para NR), se asocia a la reducción de CuO_x altamente disperso. El segundo, de mayor intensidad (~205 °C en PC; ~225 °C en NR y NC), corresponde a la reducción de especies Cu–O_x–Ce y a la reducción superficial de Ce^{4+} a Ce^{3+} [2,7,12]. En el caso de 2Cu/CeO_2-NC se observa un único pico de reducción, lo que sugiere una menor diferenciación entre las especies reducibles.

En todos los casos, el consumo de H_2 supera el valor estequiométrico requerido para reducir CuO a Cuº, lo que evidencia una contribución adicional de la reducción parcial de la ceria. Este exceso varía según la morfología y la carga metálica: 2Cu/ CeO_2-NR presenta el mayor consumo excedente, lo que indica una mayor generación de vacancias de oxígeno; mientras que 2Cu/CeO_2-NC muestra el menor, posiblemente por una interacción Cu–CeO_2 más débil. En el caso del soporte policristalino (CeO_2-PC), el incremento de carga de 1 a 2 atCu/nm² se traduce en un aumento del exceso de consumo, lo que podría indicar que una mayor densidad de partículas metálicas permite activar una mayor fracción de la superficie de ceria, favoreciendo así la reducción superficial de Ce^{4+} a Ce^{3+} [13].

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que la morfología del CeO_2 es un factor importante en las propiedades texturales y redox de los catalizadores Cu/CeO_2. En particular, los nanorods presentan la mayor superficie específica y porosidad, lo cual favorece una alta dispersión de las especies de cobre y una interacción metal-soporte más intensa, evidenciada por un mayor consumo de H_2 en los experimentos H_2-TPR. Por el contrario, los nanocubos exhiben una superficie y porosidad significativamente menores, lo que se traduce en una menor interacción con el cobre y una reducibilidad más limitada.

La combinación de caracterización por TEM, XPS y H_2-TPR permitió correlacionar la estructura y morfología del soporte con la distribución y comportamiento redox de las especies activas. Estos hallazgos subrayan la importancia de controlar la nanoestructura del CeO_2 para diseñar catalizadores más eficientes y la optimización racional de materiales catalíticos basados en cobre.

Agradecimientos

A Carlos Fabian Sosa Flores del Instituto de Física Aplicada (INFAP) CONICET – UNSL por las mediciones de XPS; al Dr. Karim Sapag del Laboratorio de Sólidos Porosos (LabSoP), UNSL por las mediciones de sortometría y a la Lic. Patricia Falcon del Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología INTN – Asunción, Paraguay por las lecturas en AAS. Los autores agradecen el financiamiento recibido por la UNL (85520240100109LI), la ANPCyT (PICT-2020-SERIEA-03720), y el CONICET (PIP-11220200100731CO).

Referencias

[1] Yang, S., Pang, S., Sulmonetti, T., Su, W., Lee, J., Hwang, B., & Jones, C. (2018). *ACS Catalysis*. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.8B04219

[2] Wang, W., Yu, W., Du, P., Xu, H., Jin, Z., Si, R., C., Shi, S., Jia, C., & Yan, C. (2017). *ACS Catalysis*, 7, 1313-1329. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.6B03234

[3] Yu, W., Wang, W., Li, S., Fu, X., Wang, X., Wu, K., Si, R., C., Jia, C., & Yan, C. (2019). *Journal of the American Chemical Society*. https://doi.org/10.1021/jacs.9b05419

[4] Lykaki, M., Stefa, S., Carabineiro, S., Soria, M., Madeira, L., & Konsolakis, M. (2021). *Catalysts*. https://doi.org/10.3390/catal11060753

[5] K. P. Reddy, H. Choi, D. Kim, R. Ryoo, J.Y. Park (2021). *Catal. Sci. Technol.*, 11, 6134. https://doi.org/10.1039/D1CY01269J

[6] L. Lin, S. Yao, Z- Liu, F. Zhang, N. Li, D. Vovchok, A. Martínez-Arias, R. Castañeda, J. Lin, S. D. Senanayake, D. Su, D. Ma, J.A. Rodriguez. (2018). *J. Phys. Chem*. C, 122, 12934−12943. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03596

[7] T. Baidya, T. Mazumder, K. Yu. Koltunov, P. Likhar, A. Clark, K. Tiwari, V. I. Sobolev, S. Payra, T. Murayama, M. Lin, P. Bera, S. Roy, K. Biswas, O. Safonova, B. Srinivasa Rao, and M. Haruta. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020** *124* (26), 14131-14146. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00777

[8] S. Collins, G. Finos, R. Alcántara, E. del Rio, S. Bernal, A. Bonivardi. (2010). *App. Catal. A: General* 388 202–210. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.050

[9] Mai, H. X.; Sun, L. D.; Zhang, Y. W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H. P.; Liu, H. C.; Yan, C. H. (2005). *J. Phys. Chem. B*, *109,* 24380-24385. https://doi.org/10.1021/jp055584b

[10] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. (2015). *Pure and Applied Chemistry*, 87 (9–10), 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

[11] X. Hao, A. Yoko, C. Chen, K. Inoue, M. Saito, G. Seong, S. Takami, T. Adschiri, Y. Ikuhara. (2018). *Small*,*14*(42), 1802915 https://doi.org/10.1002/smll.201802915

[12] X. Guo, R. Zhou. J. (2017). *J. Power Sources*, 361, 39-53. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.064

[13] M. Lykaki, E. Pachatouridou, S. Carabineiro, E. Iliopoulou, C. Andriopoulou, N. Kallithrakas-Kontos, S. Boghosian, M. Konsolakis. (2018). Applied Catalysis B: Environmental 230 18–28. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.035

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de levulinato de etilo catalizada por un líquido iónico ácido soportado sobre gel de sílice

Jaime E. Bayona S[1,2], Daniel A. Sánchez[1,2], Leticia J. Mendez[3], Ileana D. Lick[3], Gabriela M. Tonetto[1,2]*, Mónica L. Casella[3]

1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

2 Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino de la Carrindanga Km 7, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

3 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CCT CONICET-La Plata-UNLP-CIC PBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 No 257, B1900AJK, La Plata, Argentina

* gtonetto@plapiqui.edu.ar.

Palabras Claves: esterificación, líquido iónico, gel de sílice, ácido levulínico, levulinato de etilo

Resumen

La esterificación del ácido levulínico con etanol constituye una ruta atractiva para la producción de levulinato de etilo, un éster con potencial como aditivo de combustibles y solvente verde. En este trabajo se estudió la esterificación del ácido levulínico con etanol y se evaluó el desempeño catalítico del líquido iónico superácido sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3- metilimidazonio, $[C_4SO_3Hmim][HSO_4]$. Para facilitar su recuperación y reutilización, el líquido iónico fue impregnado sobre gel de sílice en concentraciones de 10 y 20% mediante técnica de evaporación de solvente. Las reacciones se llevaron a cabo a 70, 100 y 140 °C durante 5 horas, analizando la evolución de la conversión a lo largo del tiempo.

El sistema catalítico mostró buena actividad, además de permitir una fácil separación sólido-líquido. Para el catalizador 20%LI/SiO_2, los datos experimentales fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo-segundo orden de manera satisfactoria, y la energía de activación fue 47.6 kJ/mol. Estos resultados muestran que los líquidos iónicos soportados constituyen una alternativa prometedora y sustentable para procesos de esterificación.

Abstract

The esterification of levulinic acid with ethanol represents an attractive route for the production of ethyl levulinate, an ester with potential as a fuel additive and green solvent. In this work, the esterification of levulinic acid with ethanol was studied, and the catalytic performance of the superacidic ionic liquid 1-(4-sulfonic acid) butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate, $[C_4SO_3Hmim][HSO_4]$. The ionic liquid was impregnated onto silica gel at 10% and 20% concentrations using a solvent evaporation technique to facilitate its recovery and reuse. The reactions were carried out at 70, 100, and 140 °C for 5 hours, analyzing the conversion evolution over time.

The catalytic system showed good activity and enabled easy solid–liquid separation. For the 20%LI/ SiO_2 catalyst, the experimental data were satisfactorily fitted to a pseudo-second-order kinetic model, with an activation energy of 47.6 kJ/mol.

These results demonstrate that supported ionic liquids are a promising and sustainable alternative for esterification processes.

Introducción

El ácido levulínico (AcL) es una plataforma química versátil derivada de biomasa lignocelulósica. Su estructura versátil permite su transformación en una variedad de productos con alto valor añadido como γ-valerolactona, levulinatos, dipéptidos, polímeros biodegradables y fármacos. Algunos derivados tienen aplicaciones en la síntesis de plásticos, fármacos, fragancias y/o aditivos de combustibles.

Uno de los derivados de mayor interés es el levulinato de etilo, un éster que ha despertado atención por su potencial como aditivo oxigenado en combustibles. Asimismo, presenta propiedades como solvente verde, alta biodegradabilidad y baja toxicidad, lo que amplía su campo de aplicación a las industrias farmacéutica, cosmética y de recubrimientos [1].

En la síntesis de ésteres, el uso de catalizadores es esencial para mejorar la eficiencia y selectividad de la reacción. En particular, los catalizadores heterogéneos han demostrado tener ventajas significativas en comparación con los catalizadores homogéneos, como su reutilización, su fácil separación del producto y su estabilidad a largo plazo. Estos catalizadores ofrecen una mayor versatilidad y un menor impacto ambiental en comparación con los catalizadores tradicionales [2].

La esterificación de AcL con etanol se ha estudiado con diversos catalizadores ácidos, incluyendo ácidos minerales, resinas sulfonadas, heteropoliácidos y catalizadores sólidos. No obstante, los líquidos iónicos superácidos representan una alternativa más ecológica y eficiente, debido a su alta acidez, baja volatilidad, estabilidad térmica y posibilidad de reutilización. Una limitante frecuente de estos catalizadores es su separación del medio de reacción, lo cual puede abordarse eficazmente mediante su inmovilización sobre soportes sólidos como gel de sílice.

En este estudio, se estudió el uso del líquido iónico ácido de Bronsted sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazonio $[C_4SO_3Hmim][HSO_4]$ y los sólidos originados al soportarlo sobre gel de sílice como catalizador de la reacción de esterificación de ácido levulínico con etanol.

Experimental

Síntesis del líquido iónico

La preparación del líquido iónico (LI) se llevó a cabo mediante la adaptación de la técnica reportada en la literatura (Figura 1) [3]. En un reactor de tres bocas, se mezclaron 9 mL de 1-metilimidazol (100 mmol) y 11 mL de 1,4-butanosultona (100 mmol) en 20 mL de acetonitrilo, bajo una atmósfera de argón seco a temperatura ambiente. Luego, la mezcla se calentó a reflujo durante 10 h con agitación magnética. El zwitterion insoluble se separó por filtración, se lavó con éter etílico y se secó hasta peso constante bajo presión reducida. El sólido zwitteriónico resultante se redisolvió mediante la adición gota a gota de 5.5 mL de ácido sulfúrico (100 mmol) para obtener la sal correspondiente. La mezcla viscosa obtenida se agitó a 80 °C durante 6 h, se lavó con 5 mL de éter etílico y se secó bajo presión reducida (0.1 torr) a 50 °C hasta peso constante. Se obtuvo el sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3- metilimidazonio $[C_4SO_3Hmim][HSO_4]$ como un líquido ámbar, con un rendimiento del 91%. Este líquido iónico será denominado LI en este trabajo.

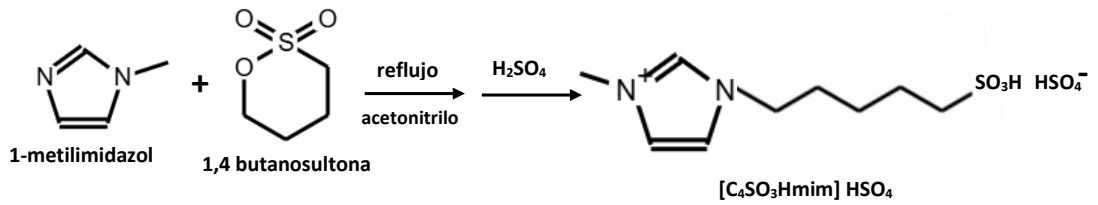


Figura 1. Pasos sintéticos utilizados para obtener el líquido iónico sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazonio ((4 sulfonic ácido) sulfato de hidrógeno de butilo-3-metilimiidazolium. Adaptado de [3].

Síntesis de catalizadores heterogéneos

Se prepararon catalizadores con 10 y 20% de LI depositado sobre SiO_2. Se disolvió el LI en acetona en un reactor de vidrio, luego se añadió el gel de sílice 60 (malla 70–230). La mezcla obtenida se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 12 h. Después, se evaporó el disolvente y el sólido blanco obtenido se secó en un horno a 110 °C durante 3 h. En este trabajo, las muestras serán identificadas como 10%LI/SiO_2 y 20%LI/SiO_2.

Caracterización

La fuerza y densidad de sitios ácidos se evaluó por titulación potenciométrica con n-butilamina en un titulador potenciométrico automático AT-500N KEM.

Esterificación de ácido levulínico y etanol

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr® 4842 empleando un volumen total de 40 ml con relación molar inicial etanol/ácido levulínico de 12:1, con una carga de 2.5 % de catalizador respecto a la masa del ácido, a 70, 100 y 140 °C con agitación de 700 RPM, por un tiempo de 5 h.

La conversión del ácido levulínico se determinó por titulación ácido-base empleando una solución etanólica de KOH y fenolftaleína como indicador. La conversión del AcL se calculó con la siguiente ecuación:

$$x\,(\%) = \frac{AcL_I - AcL_F}{AcL_I} * 100 \quad (1)$$

donde AcL_I es el contenido de ácido al inicio de la reacción (mol), AcL_F es el contenido de ácido al final de la reacción (mol).

La velocidad inicial de rección v_0 (mol/h.g_{LI}) se calculó por medio de la siguiente ecuación:

$$v_0 = \frac{\Delta AcL_0}{\Delta t_0 . m_{LI}} \quad (2)$$

donde $\triangle AcL_0$ son los moles de AcL convertidos en la reacción catalítica (sin considerar AcL convertido en la reacción autocatalítica) para el periodo inicial de tiempo $\triangle t_0$ (h), y m_{LI} es la masa de líquido iónico (g_{LI}) presente en el ensayo, de forma homogénea o inmovilizada sobre el soporte).

El estudio de la cinética de reacción se realizó a través del ajuste de los datos experimentales al modelo matemático tipo ley de potencia. La Ec. (3) considera que uno de los reactantes, en este caso el etanol, se encuentra en exceso, de manera tal que se pueda asumir que su concentración no cambia significativamente a través del tiempo:

$$-r = \frac{d[AcL]}{dt} = -k_{ap}\,[AcL]^n \quad (3)$$

siendo k_{ap} la constante cinética aparente y n el orden de reacción. Se integra la Ec. (3) para diferentes órdenes de reacción (n = 0, 1 y 2).

Resultados y discusión

La titulación potenciométrica con n-butilamina brinda información sobre la densidad de sitios ácidos superficiales y sobre la fuerza ácida. La Tabla 1 presenta la acidez total y la distribución de fuerza de los sitios ácidos para el líquido iónico ácido y los catalizadores heterogéneos 10%LI/SiO_2 y 20%LI/SiO_2. La fuerza ácida de los sitios fue clasificada en muy

débil (E_o < -100), débil (-100 < E_o < 0 mV), fuerte (0 < E_o < 100 mV) y muy fuerte (E_0 > 100), siendo E_o el potencial inicial en la titulación potenciométrica.

Según la clasificación basada en E_0, el LI puro presentó un valor de 622,6 mV, lo que lo ubica en la categoría de catalizador con sitios de fuerza ácida muy fuerte. Los catalizadores soportados, 10%LI/SiO_2 y 20%LI/SiO_2, mostraron potenciales de 485,3 y 583,2 mV respectivamente, manteniéndose también dentro del rango de sitios de acidez muy fuerte, aunque con una ligera disminución atribuida a la dispersión del líquido iónico sobre el soporte.

Tabla 1. Acidez y fuerza ácida para los catalizadores sintetizados.

	Números de sitios ácidos ($meq_{n\text{-}bta}/g_{cat}$)					
Catalizador	Potencial E_0 (mV)	E_0 > 100 Muy fuertes	0 < E_0 < 100 Fuertes	-100 < E_0 < 0 Débiles	E_0 < -100 Muy débiles	Acidez (meq/g_{cat})
LI	622,6	8,1	0,4	0,05	–	8,6
10%LI/SiO_2	485,3	1,7	0,1	1,1	0,5	3,4
20%LI/SiO_2	583,2	2,5	0,2	1,4	0,35	4,0

En cuanto a la acidez total, el líquido iónico puro mostró una acidez de 8,6 meq/g_{cat}, mientras que las muestras sólidas presentaron valores de 4,0 meq/g_{cat} (20%LI/SiO_2) y 3,4 meq/g_{cat} (10%LI/SiO_2). Para los catalizadores soportados, el número total de sitios ácidos es ligeramente mayor de lo esperado. Probablemente, el soporte contribuye a la acidez del sistema proporcionando sitios ácidos débiles y muy débiles. Mientras que el número de sitios ácidos muy fuertes es mayor al esperado, representando el 21 y 30% de los sitios obtenidos para LI sin soporte.

Los catalizadores fueron estudiados en la esterificación de ácido levulínico. En la Figura 2 se muestra los resultados de conversión del AcL en función del tiempo. En las figuras también se incluye la conversión de la reacción sin catalizador, dado que la esterificación del AcL, así como la de otros ácidos carboxílicos, puede ser catalizada por el propio ácido. Para las tres temperaturas analizadas (Fig. 2.A-C), la conversión de los catalizadores muestra el siguiente orden decreciente: LI > 20%LI/SiO_2 > 10%LI/SiO_2. Este resultado es esperable porque en el estudio se mantuvo constante la masa de catalizador, por lo que, en los ensayos con catalizador heterogéneo, la masa de LI presente fue mucho menor. A 70 °C (Fig. 2.A), esta diferencia es más notoria a partir de los 60 min de reacción. A 140 °C (Fig. 2.C), la temperatura es muy elevada y la conversión de AcL alcanza su valor de equilibrio (~90%) para los tres catalizadores, y en el caso de LI eso ocurre en la primera muestra analizada. En la Fig. 2.D se presenta la *Conversión** a 120 min para las tres muestras a las tres temperaturas investigadas, donde se ha restado la conversión de la reacción en ausencia de catalizador. Es interesante destacar que, en todos los casos, la actividad de los catalizadores heterogéneos es mayor a la esperada considerando su contenido de LI. Por ejemplo, a 100 °C, la X_{LI} es 72% y para 20%LI/SiO_2 es 39%, aproximadamente la mitad (y no el 20%).

A 100 °C, la velocidad inicial de reacción (Ec. 2, restando la actividad de la reacción autocatalítica) es 0,24, 0,60 y 0,74 $mol/h.g_{LI}$ para LI, 20%LI/SiO_2 y 10%LI/SiO_2. Estos resultados indican que soportar el LI sobre gel de sílice es una muy buena estrategia para usar eficientemente el catalizador ácido en la reacción de esterificación. Por otro lado, se deben completar estudios para comprender el efecto del gel de sílice removiendo agua (generada junto al éster) del medio reacción. La eliminación de agua de la mezcla de reacción es crucial para impulsar el equilibrio hacia la formación de ésteres y aumentar el rendimiento.

La actividad catalítica en la esterificación del ácido levulínico con etanol puede atribuirse directamente a la fuerte acidez de los materiales evaluados. De acuerdo con la medición del potencial E_0, tanto el líquido iónico puro como sus síntesis impregnadas sobre el gel de sílice

presentan características de ácidos muy fuertes, lo cual favorece la activación del grupo carbonilo del ácido levulínico, facilitando la formación del éster.

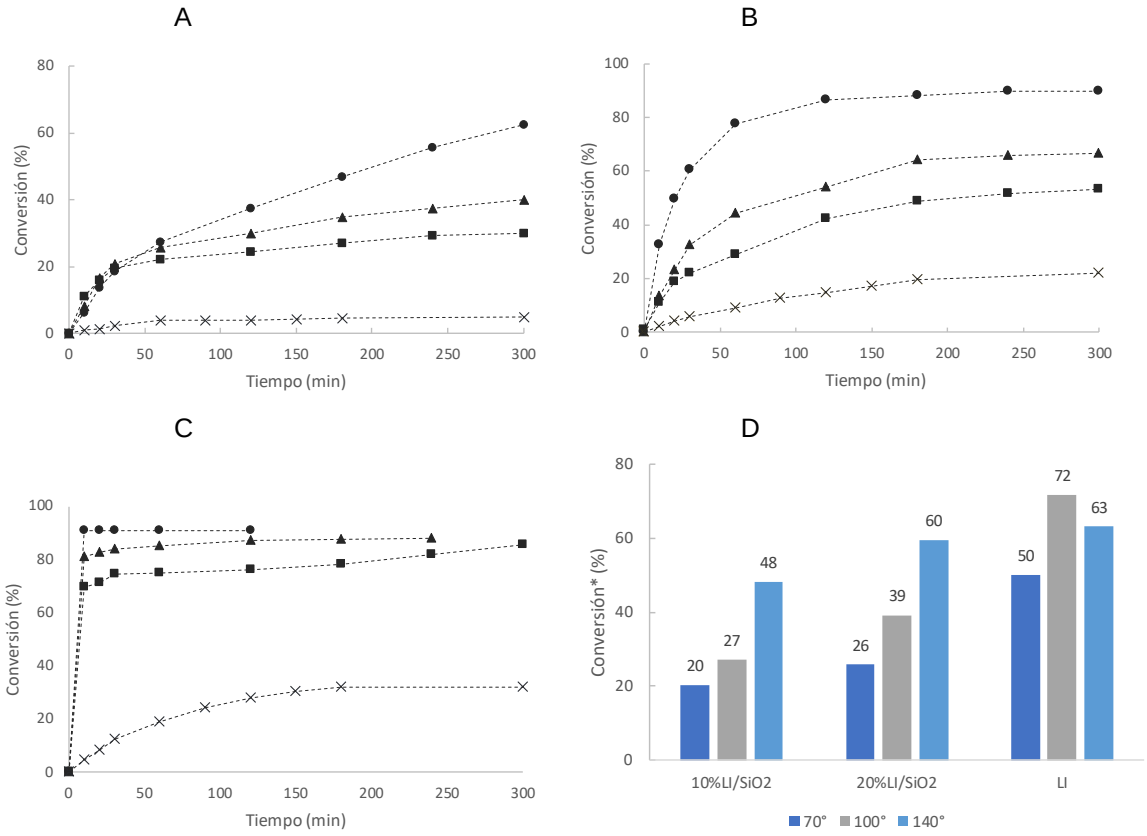


Figura 2. Conversión de AcL en la esterificación de ácido levulínico con etanol. Condiciones de reacción: relación molar alcohol/ácido 12:1, 2.5% de catalizador, temperatura: (A) 70 ºC, (B) 100 ºC y (C) 140ºC. Referencias: (●) LI, (▲) 20%LI/SiO_2, (■) 10%LI/SiO_2, (x) sin catalizador. Gráfico de barras (D): Conversión* de AcL a 120 min.

La observación al comparar los valores de velocidad inicial de reacción de los catalizadores soportados con el LI homogéneo puede relacionarse con los valores de acidez de la Tabla 1, donde se indicó que el número total de sitios ácidos es ligeramente mayor de lo esperado.

Los resultados de la Fig. 2 muestran que el LI conserva su función ácida al ser impregnado sobre un soporte, y los sitios son accesibles a los reactivos para la síntesis de levulinato de etilo. La correlación entre la alta acidez y la eficiencia catalítica plantea la viabilidad del uso del líquido iónico soportados como sistemas eficientes para procesos de esterificación.

Se están completando el estudio de utilización de los catalizadores en ensayos consecutivos. La recuperación del catalizador y su estabilidad son claves en el desarrollo de un proceso de síntesis más sustentable.

Para el catalizado 20%LI/SiO_2, los datos cinéticos experimentales de los ensayos de reacción fueron ajustados al modelo matemático tipo ley de potencia (Ec. 3), considerando que el etanol, se encuentra en exceso, de manera tal que se pueda asumir que su concentración no cambia significativamente a través del tiempo. El mejor ajuste se encontró para n = 2, para las tres temperaturas investigadas. Para este catalizador, se determinaron las constantes aparentes de reacción: $k_{ap,70^oC}$ de 1,18 10^{-2}, $k_{ap,100^oC}$ 2,75 10^{-2} y $k_{ap,140^oC}$ de 1,95 10^{-1} L^2 mol^{-1} min^{-1}. Aplicando la ecuación de Arrhenius se encontró una energía de activación de 47,6 kJ/mol (Fig. 3). Este valor comparable a los reportados para la esterificación de ácido levulinico con catalizadores ácidos [6].

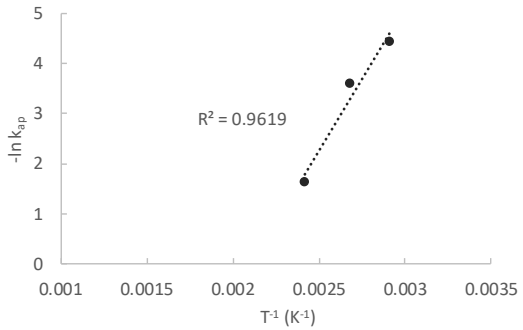


Figura 3. Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius para 20%LI/SiO_2.

Conclusiones

En este trabajo, se estudió el empleo del líquido iónico ácido de Bronsted [C_4SO_3Hmim][HSO_4] y de los sólidos derivados de soportarlo sobre gel de sílice como catalizadores en la esterificación de ácido levulínico con etanol, a 70, 100 y 140 °C.

Los resultados de los ensayos catalíticos indican que soportar el LI sobre gel de sílice es una muy buena estrategia para usar eficientemente el catalizador ácido en la reacción de esterificación.

Para el catalizador 20%LI/SiO_2, los datos experimentales fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo-segundo orden de manera satisfactoria, y la energía de activación fue 47,6 kJ/mol. Los resultados obtenidos permiten proponer este sistema como una estrategia viable y sustentable para la síntesis de levulinato de etilo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Sociedad Argentina de Catálisis por la beca otorgada a JBS, y a CONICET, UNS y UNLP por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

Referencias

[1] N. Yamanaka, K. Nishi, K. Yasunaga, H. Yamada; RSC Adv 15 (2025) 14152–14157
[2] L. Zhou, Y. He, L. Ma, Y. Jiang, Z. Huang, L. Yin, J. Gao; Bioresour. Technol. 247 (2018) 568–575.
[3] M. Leticia J, C. Alicia, R. Gustavo P, C. Mónica L, I.D. Lick; Sustain. Chem. Pharm. 39 (2024) 101576.
[4] K. Nandiwale, P. Niphadkar, S. Deshpande, V. Bokade; J. Chem. Technol. Biotechnol. 89 (2014) 1507–1515.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Mejora de la estabilidad de biocatalizadores derivados del látex de *Araujia sericifera*.

Jaime E. Bayona Solano[1, 2], Gabriela M. Tonetto[1, 2], Daniel A. Sánchez[1, 2*]

1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

2 Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino de la Carrindanga Km 7, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

** dsanchez@plapiqui.edu.ar.*

Palabras Claves: lipasas vegetales, *Araujia sericifera*, inmovilización, estabilidad, esterificación.

Resumen

Las lipasas son enzimas versátiles con aplicaciones en reacciones de hidrólisis, esterificación y transesterificación, entre otras.

En este trabajo se estudió la modificación de biocatalizadores derivados del látex de *Araujia sericifera* para reducir la pérdida de actividad en reusos del biocatalizador debida a la disolución parcial de lipasas. Se evaluó el desempeño de glutaraldehído con entrecruzante covalente y tripolifosfato de sodio como entrecruzante iónico.

Los resultados mostraron que el tanto el tipo como la concentración del entrecruzante utilizado impactaron significativamente en el grado de inmovilización de proteínas y en la actividad relativa de los biocatalizadores obtenidos. El tratamiento con 20% de glutaraldehído permitió el mayor grado de inmovilización (29,7%), pero el biocatalizador presentó la menor actividad relativa, inferior al 35%. Por otro lado, el tratamiento con 20% de tripolifosfato permitió un grado de inmovilización del 23,4% y el biocatalizador retuvo el 64% de la actividad respecto al sólido sin tratamiento.

Finalmente, una estrategia inmovilización en dos etapas, usando 20% de tripolifosfato de sodio, permitió alcanzar un grado de inmovilización del 65,9% y la actividad relativa del biocatalizador fue superior al 70%.

Abstract

Lipases are versatile enzymes with applications in hydrolysis, esterification, and transesterification reactions, among others.

This work studied the modification of biocatalysts derived from *Araujia sericifera* latex to reduce the loss of activity in biocatalyst reuse due to partial lipase dissolution. The performance of glutaraldehyde, as a covalent crosslinker, and sodium tripolyphosphate, as an ionic crosslinker, was evaluated.

The results showed that both the type and concentration of the crosslinker used significantly impacted the degree of protein immobilization and the relative activity of the biocatalysts obtained. Treatment with 20% glutaraldehyde allowed the highest degree of immobilization (29.7%), but the biocatalyst presented the lowest relative activity, less than 35%. On the other hand, treatment with 20% sodium tripolyphosphate (TPF) achieved a 23.4% immobilization rate, and the biocatalyst retained 64% of the activity compared to the untreated solid.

Finally, a two-stage immobilization strategy using 20% sodium tripolyphosphate achieved a 65.9% immobilization rate, and the relative activity of the biocatalyst was greater than 70%.

Introducción

Las lipasas son una de las enzimas que presentan mayor interés debido a la gran variedad de reacciones que pueden catalizar. Más allá de su función natural en medios acuosos, estas enzimas presentan una capacidad singular para actuar también en medios orgánicos, facilitando reacciones reversibles como la esterificación, transesterificación e interesterificación [1]. Esta propiedad las convierte en herramientas catalíticas altamente valoradas dentro de la química verde, ya que permiten llevar a cabo transformaciones selectivas bajo condiciones suaves, sin necesidad de disolventes tóxicos ni catalizadores corrosivos, y con un impacto ambiental considerablemente menor respecto a los métodos convencionales.

Para potenciar su aplicabilidad, las lipasas suelen ser inmovilizadas sobre soportes o modificadas químicamente para aumentar su estabilidad térmica y operacional, permitir su recuperación, y prolongar su vida útil. La inmovilización puede realizarse mediante diversos métodos: adsorción física, atrapamiento, unión covalente o formación de agregados enzimáticos entrecruzados. Es constante la exploración de nuevos materiales para inmovilización, junto con el desarrollo de nuevas estrategias para la obtención de catalizadores enzimáticos heterogéneos [2]. Estos biocatalizadores deben ser activos, selectivos y estables química y mecánicamente, permitiendo un gran número de usos consecutivos en sistemas discontinuos o largos períodos de operación en sistemas continuos.

Las lipasas pueden provenir de fuentes vegetales, animales o microbianas, siendo estas últimas las más ampliamente utilizadas. A pesar de la amplia gama de lipasas microbianas, el uso de estas enzimas a escala industrial aún es limitado debido a sus altos costos de producción, ya que necesitan cultivarse en fermentadores y el procesamiento posterior y la formulación del producto aumentan el costo. El desarrollo tecnológico involucrado en un producto obtenido empleado lipasas microbianas es alto. Además, también tienen problemas de aceptabilidad. Todo esto promueve la búsqueda de otras fuentes de estas enzimas. En este sentido, el interés por las lipasas de plantas está en creciente aumento. Las mismas son de fácil obtención, bajo costo, gran disponibilidad y son ampliamente aceptadas [3]. En particular, las lipasas presentes en el látex de ciertas plantas, como *Carica papaya*, *Ficus carica* o *Araujia sericifera*, se han considerado tradicionalmente como enzimas autosoportadas en una matriz de poliisoprenos, lípidos y proteínas. Las mismas presentan alta actividad enzimática y ha permitido su uso directo como material catalítico sin necesidad de purificación ni tratamientos químicos extensivos [4, 5].

Estudios previos realizados por nuestro grupo demostraron que el látex de *A. sericifera* presenta una elevada actividad catalítica en la reacción de esterificación del ácido levulínico con 1-octanol, incluso en presencia de un exceso de ácido. Este ácido es una plataforma química obtenida a partir de biomasa lignocelulósica y representa un nodo estratégico en el desarrollo de productos renovables. La esterificación del ácido levulínico con alcoholes como el 1-octanol da lugar a alquil-levulinatos con potenciales aplicaciones como disolventes biodegradables, aditivos para combustibles o biolubricantes. Sin embargo, durante la reutilización del biocatalizador se evidenció una considerable pérdida de actividad, la cual se debió a la disolución parcial de lipasas durante los lavados necesarios para realizar el reuso del mismo [4].

En este contexto, el presente trabajo se han estudiado diferentes estrategias para mejorar la estabilidad del biocatalizador derivado del látex de *Araujia sericifera*. Se evaluó el uso de glutaraldehído (GA) como entrecruzante covalente y de tripolifosfato de sodio (TPF) como entrecruzante iónico para inmovilizar las lipasas solubles sobre la matriz sólida del biocatalizador derivado del látex. La actividad de los biocatalizadores obtenidos se evaluó en la reacción de esterificación de ácido levulínico y 1-octanol.

Experimental

Síntesis del biocatalizador derivado del látex de Araujia sericifera

Los frutos inmaduros de *A. sericifera* fueron recolectados entre los meses de febrero y abril en la localidad de Salliqueló, Provincia de Buenos Aires, Argentina. El látex fue extraído

mediante el corte del extremo superior del fruto (próximo al pedúndulo) y recolectado sobre un baño de agua y hielo. El homogeneizado se centrifugó (8000 rpm, 15 min) para separar la fracción insoluble de la fracción soluble. La fracción insoluble obtenida se secó en estufa a 40 °C [5].

Posteriormente, la fracción insoluble del látex se lavó dos veces con n-heptano para remover compuestos solubles, tal como se indica en un trabajo previamente publicado [1]. El sólido recuperado luego de centrifugación fue secado a 25 °C hasta peso constante y, finalmente, el tamaño de partícula se homogeneizó empleando un mortero y un tamiz de malla 270. Este biocatalizador se denominó Biocat y fue empleado como biocatalizador de referencia

Obtención de lipasas solubles

Cien miligramos de Biocat se pusieron en contacto con 1 ml de buffer fosfato pH 7, la mezcla se agitó a 300 rpm y 30 °C durante 5 horas. Luego, se centrifugó a 8000 rpm por 5 min y el sobrenadante, contendiendo las lipasas solubles, fue recuperado y almacenado a 4 °C hasta su uso. El sólido se secó bajo flujo de N_2 hasta alcanzar peso constante.

Inmovilización de lipasas solubles

El sólido seco obtenido con el procedimiento antes descripto se empleó como soporte para la inmovilización de las enzimas solubles obtenidas del látex de *A. sericifera* que fue tratado con n-heptano y luego lavado buffer. Este sólido es una matriz de poliisopreno, lípidos y proteínas [5]. Como agentes activadores de la superficie del sólido se emplearon glutaraldehído (GA) y tripolifosfato de sodio (TPF), se estudiaron concentraciones del 5, 10 y 20% con respecto a la masa del soporte seco.

La activación del soporte se llevó a cabo empleando la masa correspondiente del entrecruzante en un volumen total de 1 ml, a 30 °C y 180 rpm durante 4 horas. Transcurrido este tiempo, las muestras se centrifugaron y el sobrenadante fue removido. Luego, el sólido activado con el entrecruzante se puso en contacto con las lipasas solubles previamente obtenidas. La mezcla se mantuvo bajo agitación a 180 rpm y a 30 °C durante 4 horas. En todos los casos, se tomaron muestras del sobrenadante al inicio y al final del procedimiento de inmovilización para determinación del contenido de proteínas. El grado de inmovilización se determinó empleando la siguiente ecuación:

$$\%\ inmovilización = \frac{Prot_i - Prot_f}{Prot_i} * 100 \quad (1)$$

donde $Prot_i$ es la masa de proteínas al inicio del proceso de inmovilización y $Prot_f$ es la masa de proteínas en el sobrenadante luego de la inmovilización.

Los biocatalizadores obtenidos se denominaron Biocat-GA-5, Biocat-GA-10, Biocat-GA-20, Biocat-TPF-5, Biocat-TPF-10 y Biocat-TPF-20, respectivamente.

Adicionalmente, se evaluó una estrategia de inmovilización en la que el procedimiento antes descripto, utilizando 20% de tripolifosfato de sodio, se realizó en dos etapas sucesivas. Esto es, el sólido activado con TPF fue puesto en contacto con la solución de lipasas según lo indicado anteriormente. Luego, el sobrenadante se recuperó y el sólido se secó bajo flujo de N_2. Este sólido fue nuevamente activado con TPF para luego realizar una nueva etapa de inmovilización de lipasas empleando el sobrenadante recuperado del paso anterior. El biocatalizador obtenido fue identificado como Biocat-2TPF-20.

Todos los sólidos obtenidos se secaron bajo flujo de N_2 hasta peso constante. Cada tratamiento fue realizado por duplicado, y la actividad de estos biocatalizadores se evaluó en la reacción de esterificación del ácido levulínico y 1-octanol.

Determinación de proteínas

El contenido de proteínas en solución se determinó utilizando el kit Proti U/LCR (Wiener Laboratorios S.A.I.C., Rosario, Argentina) para concentraciones de hasta 1,5 mg mL^{-1} y el kit Proteínas Totales AA (Wiener Laboratorios S.A.I.C., Rosario, Argentina) para concentraciones desde 1,5 mg mL^{-1} hasta 170 mg mL^{-1}.

Evaluación de la actividad catalítica

Los ensayos de reacción empleando los biocatalizadores basados en el látex de *Araujia sericifera* se realizaron en viales de 10 ml que fueron colocados en baños termostáticos a temperatura controlada de 30 °C y agitación magnética constante de 300 RPM por 5 horas, empleando una relación molar 1:8 de 1-octanol:ácido levulínico en presencia de 1 ml de solvente (n-heptano), condiciones óptimas antes reportadas [4]. Todas las reacciones se realizaron por duplicado.

La determinación del consumo de ácido se realizó por titulación ácido base empleando una solución etanólica de KOH y fenolftaleína como indicador. La conversión del reactivo limitante se calculó con la siguiente ecuación:

$$x\ (\%) = \frac{A_I - A_F}{RL_I} * 100 \quad (2)$$

donde A_I es el contenido de ácido al inicio de la reacción (mol), A_F es el contenido de ácido al final de la reacción (mol) y RL_I es el contenido de reactivo limitante al inicio de la reacción (mol).

La actividad relativa de las nuevas preparaciones respecto a Biocat sin modificación se obtuvieron empleando la siguiente ecuación:

$$Act\ Rel\ (\%) = \frac{X_{Biocat\ modificado}}{X_{Biocat}} * 100 \quad (3)$$

donde $x_{Biocat\ modificado}$ es la conversión obtenida en la reacción de esterificación de ácido levulínico empleando los biocatalizadores obtenidos por modificación de Biocat y x_{Biocat} es la conversión obtenida empleando Biocat.

Resultados y discusión

El látex de los frutos de *A. sericifera* fue extraído sobre un baño de agua destilada que permitió la separación de dos fases. La fase insoluble se secó y luego se lavó con n-heptano para remover compuestos solubles en el medio de reacción. Resultados anteriores mostraron que este biocatalizador (Biocat) fue activo en la reacción de esterificación de ácido levulínico y 1-octanol, con conversiones que superaron el 60% [4]. Sin embargo, se evidenció una importante pérdida de actividad en los lavados necesarios para realizar el reuso del biocatalizador y la misma estuvo asociada a la disolución de lipasas en el agua de lavado. De esta manera, Biocat fue puesto en contacto con buffer y se obtuvieron dos fracciones, un sobrenadante (conteniendo 24,6 ± 2,2 mg/ml de proteínas) y un sólido que se empleó como soporte de inmovilización de las proteínas en solución, activándolo previamente con glutaraldehído o tripolifosfato de sodio. La Figura 1 resume el procedimiento de obtención del biocatalizador derivado del látex de Araujia sericifera junto con las estrategias de inmovilización de las lipasas del mismo, que se solubilizan en medio acuoso.

Figura 1. Esquema de la modificación del biocatalizador derivado del látex de *A. sericifera* para mejorar su estabilidad.

La Figura 2 muestra el porcentaje de inmovilización para cada una de las preparaciones estudiadas.

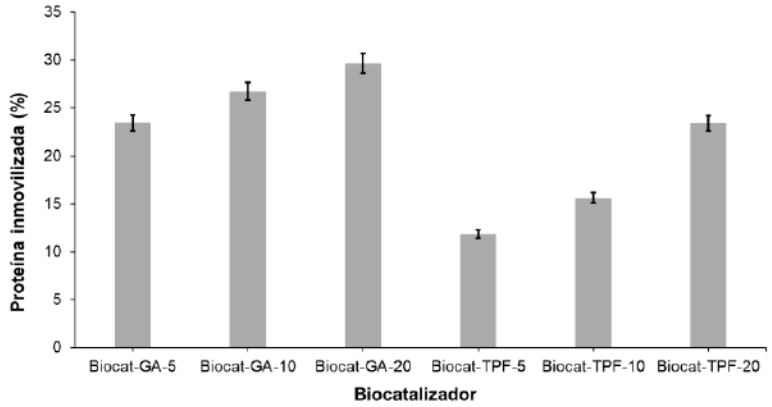


Figura 2. Porcentaje de inmovilización para los diferentes biocatalizadores obtenidos a partir de modificaciones de Biocat.

Es posible observar un comportamiento similar, en el grado de inmovilización, tanto cuando se usa glutaraldehído como cuando se usa tripolifosfato de sodio como agente entrecruzante. El incremento de la concentración de entrecruzante conduce a un aumento en el porcentaje de proteína inmovilizada. Sin embargo, el grado de inmovilización logrado empleando glutaraldehído es considerablemente mayor que el que se obtiene cuando TPF se emplea como agente de inmovilización. El mayor grado de inmovilización se obtuvo empleando 20% de glutaraldehído respecto a la masa de soporte, el mismo fue del 29,7%. En iguales condiciones, el grado de inmovilización empleando tripolifosfato fue del 23,4%. Esta diferencia puede deberse a la diferente naturaleza del enlace que se genera con uno y otro entrecruzante. Por un lado, el GA permite la formación de enlaces covalentes con los residuos amino superficiales del soporte y de la proteína; por el otro, el TPF es un entrecruzante iónico y la inmovilización se produce por la interacción de los grupos fosfato aniónicos de este con los grupos catiónicos de la enzima y del soporte [6]. La disponibilidad de grupos catiónicos en la superficie del sólido podría limitar el grado de inmovilización cuando se emplea TPF.

La Figura 3 presenta la actividad relativa de cada una de las preparaciones con respecto a Biocat sin modificaciones.

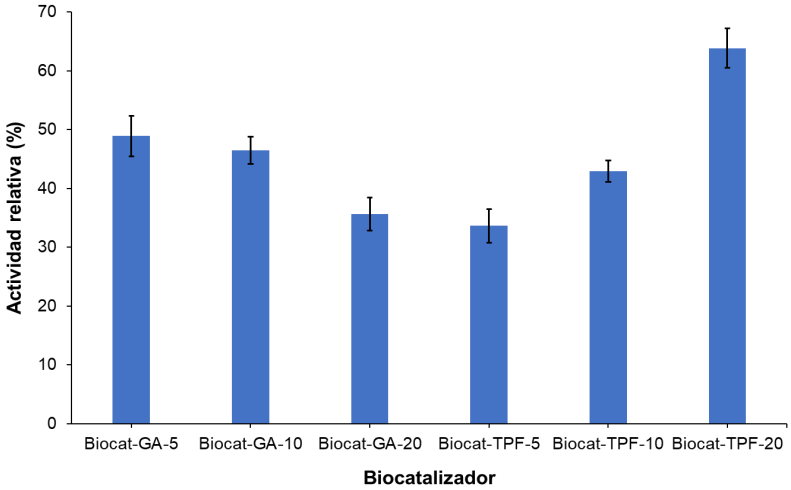


Figura 3. Actividad relativa de los diferentes biocatalizadores obtenidos a partir de modificaciones de Biocat en la reacción de esterificación de ácido levulínico y 1-octanol con respecto a Biocat sin modificaciones. Condiciones de reacción: relación molar acido/alcohol 8:1, 15% de biocatalizador respecto a la masa de ácido, 30 °C, 300 RPM y 5 horas.

Tal como puede observarse en la Figura 3, la actividad de los biocatalizadores obtenidos empleando GA como agente entrecruzante disminuye conforme aumenta la concentración del mismo; mientras que, la actividad de los biocatalizadores obtenidos a usando TPF aumenta

al incrementar la concentración de este entrecruzante. La máxima actividad relativa se obtuvo empleando 20% de TPF respecto a la masa de soporte; en este caso, se recuperó el 64% de la actividad de Biocat. Si bien empleando 20% de GA se alcanzó un grado de inmovilización cercano al 30%, este biocatalizador fue el menos activo, con una actividad similar a obtenida con el biocatalizador Biocat-TPF-5, donde el grado de inmovilización fue del 12%. Como se mencionó anteriormente, la naturaleza del enlace entre el entrecruzante, el soporte y las lipasas es sumamente importante. Si bien el glutaraldehído resultó más eficiente en la inmovilización de enzimas, el mismo podría unirse a aminoácido del sitio activo, o del entorno del sitio activo, afectando fuertemente a la actividad de la enzima. Además, altas concentraciones de GA conducen a una mayor formación de enlaces entre la enzima y el soporte, lo que conduce a una rigidificación de la enzima, limitando los cambios conformacionales que son necesarios para que la misma mantenga su actividad. Por otro lado, la inmovilización empleando TPF como entrecruzante resultó menos efectiva; sin embargo, los biocatalizadores obtenidos resultaron más activos. Probablemente, el entrecruzante iónico no genera una interacción tan fuerte de la enzima con el soporte (tal como el enlace covalente), lo que permite que se produzcan los cambios conformacionales y el biocatalizador sea activo.

Con base en estos resultados, se llevó a cabo una segunda etapa de inmovilización con el objetivo de incrementar la masa de lipasa inmovilizada sobre el soporte. En este caso, se alcanzó un grado de inmovilización del 65,9 ± 5,9% de las proteínas presentes en la solución de lavado de Biocat. La actividad relativa de Biocat-2TPF-20 respecto a Biocat sin modificación fue superior al 70%. De esta manera, realizar una segunda etapa de inmovilización permitió incrementar tanto la masa de lipasa inmovilizada como la actividad del biocatalizador.

Estos primeros resultados sobre modificación del biocatalizador derivado del látex de *Araujia sericifera* indican que es posible obtener nuevas preparaciones en las que la enzima que tiende a solubilizar medio acuoso se encuentre inmovilizada sobre la fracción sólida del biocatalizador. De esta manera, el biocatalizador podría ser usado, lavado y reutilizado sin perder actividad. Los reusos de los biocatalizadores obtenidos, junto con nuevas estrategias de estabilización, se encuentran bajo estudio.

Conclusiones

Un biocatalizador con alta actividad lipasa derivado del látex de *Araujia sericifera* fue modificado empleando para mejorar su estabilidad en reusos. Se evaluó el empleo de glutaraldehído como entrecruzante covalente y tripolifosfato de sodio como entrecruzante iónico.

Tanto la naturaleza del entrecruzante como su concentración influyeron en el grado de inmovilización y en la actividad de los biocatalizadores obtenidos. El tratamiento con 20% de glutaraldehído permitió el mayor grado de inmovilización, pero el biocatalizador resultó el menos activo. Por otro lado, el tratamiento con 20% de tripolifosfato permitió un grado de inmovilización del 23,4% y el biocatalizador retuvo el 64% de la actividad respecto al sólido sin tratamiento.

Finalmente, una estrategia inmovilización en dos etapas, usando 20% de tripolifosfato de sodio, permitió alcanzar un grado de inmovilización del 65,9% y la actividad relativa del biocatalizador fue superior al 70%.

Referencias

[1] D. Sánchez, G. Tonetto, M. L. Ferreira; Green Synth. Catal. (2025).
[2] S. M. Mirsalami, M. Mirsalami, A. Ghodousian; Results Chem. 7 (2024) 101486.
[3] S. Seth, D. Chakravorty, V. Dubey, S. Patra; Protein Expr. Purif. *95* (2014) 13-21.
[4] J. E. Bayona Solano, D. A. Sánchez, G. M. Tonetto; J. Biotechnol. 395 (2024) 100–109.
[5] D. Sánchez, S. Morcelle, M. Fait, G. Tonetto, and M. Ferreira; Fermentation 5 (2019). 18.
[6] J. Q. Qian, C. Y. Zhao, J. Ding, Y. Chen, H. Guo; Process Biochem. 97 (2020) 19–26.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Desarrollo de catalizadores de calcio y cobalto a partir de cáscara de huevo empleados en reacciones de oxidación.

M. de los Milagros Deharbe*, Leticia Gómez, Ramiro Serra, Alicia Boix.
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina
*mdeharbe@fiq.unl.edu.ar **

Palabras Claves: cáscaras de huevo; oxidación de tolueno; COPrOx; reutilización; química verde.

Resumen

El aprovechamiento de residuos industriales se ha consolidado como una estrategia de alto valor en el diseño de materiales catalíticos. En este contexto se desarrollaron catalizadores cobalto-calcio utilizando cáscara de huevo de gallina como fuente alternativa de calcio, mediante un método de síntesis sencillo y sustentable. Los materiales, con cargas de cobalto de 8, 12 y 16 %, fueron evaluados en las reacciones de oxidación de tolueno y oxidación preferencial de CO (COPrOx). En la oxidación de tolueno, los tres catalizadores alcanzaron el 100 % de conversión a temperaturas entre 265 y 275 °C, destacándose Co_8Ca por su alta eficiencia más allá de su menor contenido metálico. En la reacción COPrOx, se obtuvieron conversiones máximas entre 78 y 83 %, con perfiles de actividad similares. Los resultados demuestran que es posible obtener catalizadores activos, estables y de bajo costo a partir de residuos agroindustriales, favoreciendo tanto la valorización de desechos como el desarrollo de tecnologías más sostenibles.

Abstract

The utilization of industrial waste has been consolidated as a high-value strategy in the design of catalytic materials. In this context, cobalt-calcium catalysts were developed using chicken eggshells as an alternative calcium source through a simple and sustainable synthesis method. The materials, with 8, 12, and 16 % cobalt loadings, were evaluated in the reactions of toluene oxidation and preferential CO oxidation (COPrOx). In toluene oxidation, all three catalysts reached 100 % conversion at temperatures between 265 and 275 °C, with Co_8Ca standing out for its high efficiency despite its lower metal content. In the COPrOx reaction, maximum conversions between 78 and 83 % were obtained, with similar activity profiles. The results demonstrate that it is possible to obtain active, stable, and low-cost catalysts from agro-industrial waste, favoring both the valorization of waste and the development of more sustainable technologies.

Introducción

La valorización de residuos agroindustriales como materia prima para la síntesis de materiales catalíticos constituye una estrategia prometedora en el marco de la economía circular. En este contexto, la cáscara de huevo, compuesta principalmente por carbonato de calcio, ha despertado un creciente interés como precursor alternativo de bajo costo, sostenible y con propiedades fisicoquímicas favorables para la obtención de nuevos materiales funcionales [1].

Entre los desafíos ambientales actuales, la emisión de gases contaminantes como hidrocarburos no quemados y monóxido de carbono (CO), provenientes de fuentes industriales y del transporte, representa un problema crítico tanto para la salud humana como para la calidad del aire. Para su mitigación, la catálisis heterogénea ofrece rutas efectivas mediante reacciones de oxidación. En este sentido, la oxidación total de hidrocarburos se utiliza principalmente para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en efluentes gaseosos industriales, mientras que la oxidación preferencial de CO (COPrOx) se aplica en la purificación de corrientes ricas en hidrógeno, como etapa clave previa a su uso en celdas de combustible, donde incluso trazas de CO pueden envenenar los catalizadores electrocatalíticos [2,3].

En este trabajo se presentan catalizadores de cobalto-calcio sintetizados a partir de cáscara de huevo de gallina, como fuente alternativa de calcio. El cobalto, por su parte es un metal de transición cuyos óxidos han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades redox en reacciones de oxidación. En trabajos previos del grupo [3] fueron evaluaron catalizadores basados en Co y Ca calcinados a diferentes temperaturas para la oxidación de tolueno, determinándose una temperatura optima de calcinación de 450 °C. Por esta razón, en el presente trabajo se adoptó dicha temperatura de calcinación. Además se estudió la variación del contenido de Co en los catalizadores, con el objetivo de lograr una reducción en los costos de síntesis. El desempeño de estos materiales fue evaluado en la oxidación catalítica de tolueno y en la oxidación preferencial de CO. Asimismo los catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como ICP, DRX y TPR, con el fin de conocer la naturaleza de sus centros activos.

Experimental

Síntesis de los catalizadores: en primer lugar, se acondicionaron las cáscaras de huevo, comenzando el procedimiento con la remoción de la membrana testácea presente en su parte interna. Luego las cáscaras se sumergieron en agua destilada y se llevaron a un equipo de ultrasonido durante 1 hora para eliminar las impurezas. A continuación, se secaron en estufa a 100°C durante 1 hora y posteriormente se trituraron y tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula uniforme de aproximadamente 180 µm. De esta forma se obtuvo la muestra denominada (C).

Los catalizadores Co_xCa se prepararon por el método de impregnación, empleando tres soluciones de acetato de cobalto de concentraciones 0.1, 0.075 y 0.05 M, con el fin de obtener diferentes cargas de Co. Cada solución fue puesta en contacto con 200 mg de la muestra (C) y la mezcla se mantuvo en agitación durante 12 h. Luego se aumentó la temperatura a 80 °C y se llevó a sequedad. A continuación, cada muestra se secó en estufa a 100 °C por 4 horas. Por último, las muestras fueron calcinadas en mufla a 450 °C durante 8 h y los catalizadores resultantes se denominaron Co_xCa, donde x indica la carga nominal (% en peso) de cobalto ($Co_{16}Ca$, $Co_{12}Ca$ y Co_8Ca). De la misma forma, la muestra C también fue calcinada, resultando en el material C-450.

Por otro lado, también se sintetizó mediante el mismo método un material de referencia de cobalto, Co_{16}Silice, con una carga de 16 % (P/P), utilizando un soporte de sílice inerte en lugar de cáscara de huevo.

Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP): la composición química de los catalizadores se determinó mediante ICP (ICP-OES Optima 2100 DV, Perkin Elmer).

Difracción de rayos X (DRX): los catalizadores se midieron en un equipo de DRX PANalytical, con radiación CuKα, un voltaje de 40 kV y una corriente de 45 mA. El rango de análisis fue de 5° a 80° y la velocidad de barrido fue de 2 $°min^{-1}$.

Reducción programada por temperatura (TPR): la caracterización se llevó a cabo utilizando una corriente de 5% de H_2 en Ar. La rampa de calentamiento fue de 10 °C min^{-1} desde 50 °C hasta 900 °C para todas las muestras. Antes de la reducción, la muestra se calentó en gas inerte hasta 200 °C.

Evaluación catalítica: para el estudio de las reacciones de oxidación se utilizó un sistema de flujo continuo acoplado a un cromatógrafo de gases, GC-2014 SHIMADZU. En el caso de la reacción de oxidación de tolueno, la corriente de alimentación contenía 1000 ppm de tolueno, 15% O_2 y balance en He, mientras que para la reacción de oxidación preferencial se empleó una corriente compuesta por 1 % CO, 1 % O_2, 40 % H_2 y balance en He.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica

Con el objetivo de confirmar que las cargas reales de cobalto incorporadas en los catalizadores se correspondieran con los valores nominales establecidos durante la síntesis, se realizó un análisis de composición elemental mediante ICP-OES.

Los resultados obtenidos muestran contenidos de cobalto de 8.4, 12.0 y 15.6 % (P/P) para las muestras Co_8Ca, $Co_{12}Ca$ y $Co_{16}Ca$, respectivamente. Estos valores son muy cercanos a los valores teóricos, lo que indica que el método de impregnación utilizado permitió una incorporación controlada de Co en la síntesis del catalizador.

Para estudiar las fases presentes en los materiales, los mismo fueron caracterizados mediante DRX (Figura 1). Los tres catalizadores Co_xCa (Co_8Ca, $Co_{12}Ca$ y $Co_{16}Ca$) presentaron difractogramas prácticamente idénticos, lo cual sugiere que la variación en la carga de cobalto no generó diferencias significativas en las fases cristalinas presentes.

En todos los casos, las señales principales observadas corresponden a los picos característicos del $CaCO_3$ (2θ = 22.9; 29.3; 35.8; 43.1; 47.3 y 48.5°) [4], principal componente de la cáscara de huevo. Adicionalmente, se identificaron señales de difracción en 2θ = 31.4° y 36.8°, asociadas a los planos cristalográficos (220) y (311) de la espinela Co_3O_4, respectivamente (PDF 00-228-042-1467).

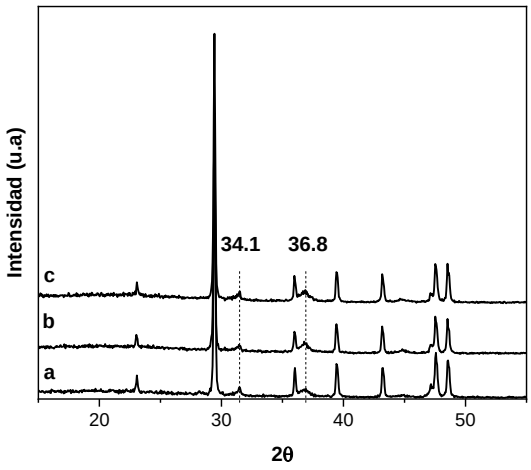


Figura 1. A DRX de los catalizadores Co_xCa, (a) Co_8Ca, (b) $Co_{12}Ca$ y (c) $Co_{16}Ca$.

Para estudiar la interacción entre cobalto-calcio y las propiedades redox, los materiales fueron analizados por TPR. El perfil de reducción de la cáscara de huevo calcinada a 450 °C (perfil a, Figura 2) presentó un único pico de reducción a 750 °C, que puede atribuirse a la descomposición del carbonato de calcio. Si bien el $CaCO_3$ no presenta un comportamiento

redox, al descomponerse térmicamente libera CO_2 que luego reacciona con el hidrógeno de la atmosfera reductora, dando como posibles productos CO y/o CH_4 [5].

Por otro lado, los perfiles de reducción de los catalizadores Co_8Ca, $Co_{12}Ca$ y $Co_{16}Ca$ se presentan en la Figura 2 y corresponden a los perfiles b, c y d respectivamente. En ellos es posible distinguir dos regiones de reducción, una por debajo de 500 °C y otra a temperaturas más elevadas, ésta última asociada a la descomposición del carbonato de calcio. Por otro lado, en la región por debajo de 500 °C los perfiles mostraron dos picos que corresponden a la reducción casi completa de la fase espinela Co_3O_4. En todos los casos, la relación molar H_2/Co resultó cercana a 1.3. Además, pudo observarse que en todos los catalizadores el consumo de hidrógeno del primer pico, atribuido a la reducción de Co^{3+} a Co^{2+}, representa aproximadamente un tercio del segundo. Este hecho confirma que la fase presente es la espinela de cobalto Co_3O_4, compuesta por especies de Co^{3+} y Co^{2+}. La intensa interacción entre las especies de cobalto y calcio permitió definir claramente las dos fases de reducción del óxido de cobalto, según la estequiometría (reacciones 1 y 2).

$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3\ CoO + H_2O$ (reacción 1)

$3\ CoO + 3\ H_2 \rightarrow 3\ Co° + 3\ H_2O$ (reacción 2)

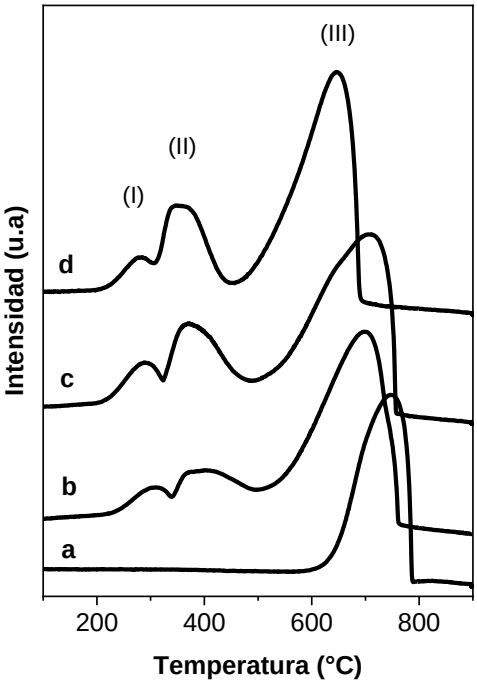


Figura 2. Perfiles TPR de la cáscara calcinada a 450 °C y los catalizadores Co_xCa. (a) C-450, (b) Co_8Ca, (c) $Co_{12}Ca$ y (d) $Co_{16}Ca$.

Además, al aumentar la concentración de cobalto, se observó un leve desplazamiento de los máximos de reducción hacia temperaturas más bajas.

Asimismo, el máximo del pico asignado a la descomposición del carbonato en la región de altas temperaturas se desplazó a temperaturas más bajas, de 746 °C a 644 °C, a medida que aumentaba la concentración de cobalto. Este hecho indicaría que la mayor carga de cobalto reducido podría favorecer la activación de moléculas de H_2, promoviendo la descomposición del carbonato a temperaturas más bajas.

Evaluación catalítica

La Figura 3 muestra las curvas de conversión de tolueno en función de la temperatura para los catalizadores Co_8Ca, $Co_{12}Ca$ y $Co_{16}Ca$, sintetizados a partir de cáscara de huevo, así como para la cáscara calcinada a 450 °C (C-450) y el material de referencia Co_{16}Silice.

Puede observarse que los tres catalizadores Co_xCa presentaron un desempeño catalítico notablemente superior en comparación con el de cáscara (C-450) y el material de referencia. Por un lado, la cáscara calcinada mostró una baja conversión en todo el rango de temperaturas, mientras que el catalizador Co_{16}Silice alcanzó la conversión total a temperaturas más altas. Estos resultados resaltan el efecto sinérgico entre el cobalto y el calcio que beneficia la oxidación de COVs.

La interacción Co–Ca puede atribuirse a varios factores, dentro de los cuales la presencia de sitios básicos asociados al $CaCO_3$ favorecerían la adsorción del tolueno mediante interacciones ácido–base, facilitando la activación del enlace C–H [6]. Además, se ha reportado que el contacto íntimo entre $CaCO_3$ y Co_3O_4 promueve la formación de vacancias

de oxígeno al debilitar el enlace Co–O, lo que aumenta la disponibilidad de especies oxidantes reactivas esenciales en el mecanismo redox de oxidación [7] .

Dentro de la serie Co_xCa, a temperaturas moderadamente bajas (200–230 °C), los tres catalizadores presentaron conversiones similares (20–25 %), lo que sugiere una barrera energética común en este rango. A partir de los 250 °C, las curvas comienzan a diferenciarse: $Co_{16}Ca$ alcanza el 100 % de conversión a 265 °C, seguido por $Co_{12}Ca$ a 270 °C y Co_8Ca a 275 °C. Esta tendencia indica que una mayor carga de cobalto favorece una activación más temprana del tolueno.

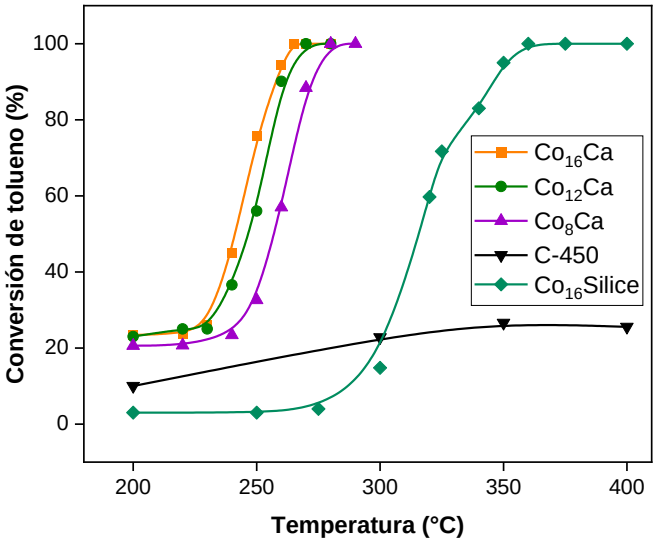


Figura 3. Actividad catalítica de los catalizadores Co_xCa, C-450 y $Co_{16}Silice$. Curvas de conversión de tolueno en función de la temperatura.

No obstante, la diferencia entre los catalizadores Co_xCa para alcanzar la conversión total no supera los 10 °C, lo que demuestra que incluso con una reducción del 50 % en la carga metálica (Co_8Ca), se mantiene una excelente actividad catalítica. Esta observación es altamente relevante desde el punto de vista económico y ambiental, ya que permite el diseño de catalizadores más sostenibles sin afectar la performance catalítica.

Por otro lado, la Figura 4 presenta las curvas de conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores Co_8Ca, $Co_{12}Ca$ y $Co_{16}Ca$, la cáscara calcinada C-450 y el material de referencia $Co_{16}Silice$.

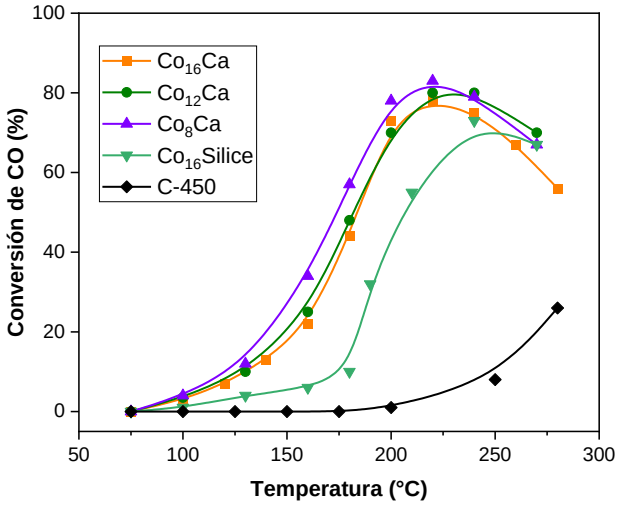


Figura 4. Actividad catalítica de los catalizadores Co_xCa, C-450 y $Co_{16}Silice$. Curvas de conversión de CO en función de la temperatura

Al igual que en la oxidación de tolueno, los catalizadores Co–Ca mostraron un desempeño catalítico superior respecto a los materiales de referencia, lo que refuerza la relevancia de la interacción entre el cobalto y el calcio. En todos los catalizadores Co_xCa, la conversión de CO aumentó progresivamente con la temperatura hasta alcanzar un máximo en torno a los 220 °C, seguido por una ligera disminución atribuida a la competencia con la oxidación del H_2 a temperaturas más elevadas.

Las conversiones máximas obtenidas fueron de 83 % para Co_8Ca, 80 % para $Co_{12}Ca$ y

78 % para $Co_{16}Ca$. Este comportamiento confirma que una disminución progresiva en la carga de cobalto no afecta la eficiencia catalítica, manteniendo un buen desempeño en condiciones COPrOx.

No obstante, en comparación con valores reportados en la literatura, donde se observan valores de conversión más elevados [2], los materiales desarrollados aquí presentan una actividad algo más limitada. Sin embargo, este desempeño cobra especial relevancia considerando que los catalizadores fueron obtenidos a partir de un residuo agroindustrial como la cáscara de huevo, lo que representa una estrategia de síntesis más sostenible y económica.

En conjunto, estos resultados demuestran que es posible diseñar catalizadores activos y ambientalmente responsables mediante la valorización de residuos y una optimización racional de la carga metálica, lo que representa un avance significativo en el desarrollo de tecnologías catalíticas sostenibles.

Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron y evaluaron catalizadores Co–Ca empleando cáscara de huevo de gallina, un residuo agroindustrial abundantemente disponible, como una alternativa sustentable para aplicaciones en reacciones de oxidación catalítica. Los materiales sintetizados mediante un método sencillo y de bajo costo demostraron una buena actividad tanto en la oxidación de tolueno como en la reacción COPrOx, con desempeños superiores a los de los materiales de referencia Co_{16}Silice y la cáscara sin impregnar (C-450).

Los resultados obtenidos revelaron que la incorporación de cobalto a la cáscara de huevo, formada principalmente por $CaCO_3$, no solo mejora significativamente la actividad catalítica, sino que también permite mantener un rendimiento elevado incluso con cargas metálicas reducidas. Este comportamiento sugiere un efecto sinérgico entre las fases Co_3O_4 y $CaCO_3$, atribuido a interacciones ácido–base que favorecen la adsorción del tolueno y a la generación de especies de oxígeno más reactivas, esenciales en los mecanismos redox involucrados en ambas reacciones.

Si bien se obtuvieron excelentes resultados catalíticos para la oxidación de tolueno, logrando conversiones totales a bajas temperaturas, el desempeño catalítico en COPrOx no alcanzó los niveles más altos reportados en la literatura. Sin embargo, se destaca el valor agregado de haber utilizado un residuo como materia prima, promoviendo la economía circular y reduciendo el impacto ambiental.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET, ANPCyT y UNL por los fondos recibidos para llevar a cabo el trabajo.

Referencias

[1] Y. Guo, Y. Sun, D.-P. Yang, J. Dai, Z. Liu, Y. Chen, J. Huang, Q. Li, ACS Appl. Mater. Interfaces 12 (2020) 2469–2480.
[2] L.E. Gómez, I.S. Tiscornia, A. V. Boix, E.E. Miró, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 14812–14819.
[3] M. de los M. Deharbe, L.E. Gómez, A. V. Boix, R.M. Serra, Appl. Catal. A Gen. 668 (2023) 119471.
[4] M. Sahadat Hossain, S.A. Jahan, S. Ahmed, Results Chem. 5 (2023) 100822.
[5] T.T. Belete, M.C.M. Van De Sanden, M.A. Gleeson, J. CO2 Util. 31 (2019) 152–166.
[6] C. Dong, H. Wang, Y. Ren, Z. Qu, J. Environ. Sci. 104 (2021) 102–112.
[7] H. Yu, X. Wang, Y. Li, Catal. Today 339 (2020) 274–280.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis y caracterización de catalizadores micromesoporosos basados en zeolita beta

Tatiana J. Aramayo[1], Pablo M. Cuesta[2] y Pablo F. Corregidor[1,3]

[1] LabEcom, Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Universidad Nacional de Salta (UNSa), Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.
[2] Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta (UNSa), Av. Bolivia 5150, 4400. Salta, Argentina.
[3] Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta (UNSa), Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina. Email: pablocorregidor@ing.unsa.edu.ar

Palabras Claves: zeolita, desilicación, tratamiento alcalino, mesoporos

Resumen

Se sintetizaron catalizadores zeolíticos micromesoporosos a partir de una zeolita Beta comercial (Si/Al=25) mediante tratamientos alcalinos controlados, orientados a la extracción selectiva de silicio de la red cristalina. Estos tratamientos, aplicados bajo diversas condiciones de tiempo (10, 30 y 60 min) y temperatura (28, 45 y 55 °C), permitieron la generación de mesoporos secundarios, conservando simultáneamente la naturaleza microporosa de la zeolita. Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) e isotermas de adsorción de N_2. Los resultados confirmaron que los tratamientos empleados favorecen el desarrollo de una estructura mesoporosa sin comprometer la microporosidad original ni la integridad parcial de la red cristalina.

Abstract

Micromesoporous zeolitic catalysts were synthesized from a commercial Beta zeolite (Si/Al=25) by controlled alkaline treatments, aimed at the selective extraction of silicon from the crystal lattice. These treatments, applied under various conditions of time (10, 30 and 60 min) and temperature (28, 45 and 55 °C), allowed the generation of secondary mesopores, simultaneously preserving the microporous nature of the zeolite. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption isotherms. The results confirmed that the treatments employed favor the development of a mesoporous structure without compromising the original microporosity or the partial integrity of the crystal lattice.

1. Introducción

Las zeolitas son silicoaluminatos cristalinos cuya estructura se encuentra formada por unidades tetraédricas de silicio y/o aluminio conectadas mediante los vértices a través de átomos de oxígeno. La presencia de aluminio en la red tridimensional genera un exceso de carga negativa que puede ser compensada por distintos cationes, entre ellos iones H^+. En tal caso, las zeolitas presentan centros ácidos de Brønsted que le confieren propiedades particulares para actuar como catalizadores heterogéneos de tipo ácido. Por otra parte, debido a su estructura, adquieren propiedades tales como: elevada superficie específica, microporosidad ordenada y definida en un rango entre 3 a 20 Å y alta estabilidad hidrotermal [1] que las hacen atractivas de ser utilizadas a escala industrial. Además, presentan selectividad ante la estructura de reactivos, al desarrollo de estados de transición y para la formación de productos, características especiales que surgen de su estructura porosa. Por estas cualidades, las zeolitas son muy usadas tanto en el ámbito industrial como en el académico como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Sin embargo, desde el punto de vista catalítico, presentan el inconveniente de que su empleo se limita a acelerar las velocidades de reacción entre sustratos que presenten un tamaño adecuado, de manera tal que puedan acceder al interior de los poros donde se encuentran los sitios catalíticos, limitando así el empleo de moléculas voluminosas. Para superar este inconveniente, varios autores han propuesto la generación de mesoporos, conservando en gran parte la red microporosa original, dando lugar a zeolitas con estructura jerárquica de poros.

En tal sentido, las zeolitas jerárquicas se pueden sintetizar a partir de los siguientes procedimientos [2]:

- Procesos bottom-up: se trabaja con plantillas como agentes generadores de mesoporosidad en una síntesis hidrotermal (se utiliza agentes surfactantes tales como el bromuro de cetiltrimetilamonio CTAB, Pluronic-123, etc.)
- Procesos top-down: interviene una dealuminación o desilicación.

En el último caso, se pueden utilizar tratamientos controlados con soluciones alcalinas que permiten la dislocación de especies de silicio de la red (desilicación), actuando específicamente sobre los enlaces Si-O-Si y manteniendo prácticamente inalterados los centros ácidos de Brønsted. A pesar que se han encontrado varios reportes que plantean este tratamiento sobre diferentes zeolitas: MOR [3], ZSM-5 [4] y Beta [5], aún existen desafíos en mantener un balance adecuado entre acidez, cristalinidad y jerarquización de la porosidad, lo cual justifica la necesidad de estudios adicionales orientados a comprender mejor la relación entre la estructura modificada y el desempeño catalítico. Por tal motivo, en el presente trabajo se estudia la generación de mesoporos y la variación de los caracteres texturales en zeolitas de la familia BEA, mediante la implementación de tratamientos alcalinos controlados en diferentes condiciones (tiempo y temperatura), con la finalidad de optimizar la generación de mesoporos en zeolitas con una elevada relación Si/Al. Este estudio resulta fundamental para continuar con estudios de actividad catalítica que permitan relacionar el comportamiento catalítico con los caracteres texturales y la acidez del catalizador.

2. Experimental

2.1 Materiales

Se utilizó una zeolita beta comercial en su forma NH_4^+ y con una relación Si/Al de 25 de la empresa Zeolyst. Se utilizaron soluciones acuosas 0,2 M de NaOH (Biopack) y 0,1 M de NH_4Cl (Purest).

2.2 Tratamiento alcalino

Los tratamientos alcalinos se realizaron en el interior de un reactor de teflón mantenido a temperatura constante y agitación continua en un sistema termostatizado, siguiendo la metodología propuesta por Perez-Ramirez y col [5]. Aproximadamente, por cada 166 mg de la zeolita beta comercial se utilizaron 5 mL de una solución acuosa 0,2 M de NaOH para realizar los tratamientos alcalinos a diferentes temperaturas (28, 45 y 55°C) durante 10, 30 y

60 minutos, frenando la reacción en un baño de hielo. Posterior a este tiempo, los sólidos fueron separados de la solución alcalina y lavados con abundante agua desionizada hasta obtener líquidos de lavados con valores de pH cercanos a la neutralidad.

2.3 Intercambio iónico

Posteriormente, los sólidos fueron sometidos a sucesivos intercambios iónicos (3 veces) durante 1 h a 90°C, empleando en cada ocasión soluciones de NH_4Cl 0,1 M, siendo renovadas en cada ciclo de intercambio. Los líquidos fueron separados del material sólido y estos últimos se dejaron secar toda la noche en estufa a 68°C. Luego, los sólidos fueron pulverizados y calcinados en mufla a 550°C durante toda la noche. Los catalizadores así obtenidos fueron denominados ZB-xx-yy, donde xx representa el tiempo del tratamiento (10, 30 o 60 min) e yy la temperatura del mismo (28, 35, 45, 55 y 65°C). La zeolita comercial (sin modificar) es designada como ZB_0.

2.4 Caracterización textural

La caracterización textural de los sólidos porosos se determinó mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 en un sorptómetro de la marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. Para ello, se utilizó nitrógeno gaseoso (N_2) a la temperatura de -196ºC (77 K) como adsorbato para la fisisorsión. La muestra previamente se desgasificó a una presión de $6*10^{-3}$ mmHg, programando el inicio a 100°C durante 60 minutos para luego alcanzar los 150°C, manteniéndose durante 600 minutos. La superficie específica se determinó mediante el método BET, la cual se utilizó para fines comparativos. El método α-plot se implementó para calcular el volumen de los microporos y la superficie externa de los mesoporos usando la isoterma de LiChristopher como referencia. La distribución de tamaño de los mesoporos se determinó con el método BJH, aplicado sobre la rama de desorción y corregido con el método VBS [6], debido a su mejor capacidad para estimar el tamaño de poros en materiales cuyos diámetros de poros es inferior a 10 nm.

2.5 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR se determinaron en un equipo de la marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 3, haciendo uso de la técnica de pastillas de muestras diluidas en KBr, en un rango de números de onda comprendidos entre 4000 y 350 cm^{-1}.

2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los caracteres morfológicos de las partículas se estudiaron mediante microscopia electrónica de barrido. Previo a la observación microscópica, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de metalización con oro debido a la naturaleza no conductora de la zeolita. Las muestras se colocaron en un portamuestras de aluminio y se adhirieron a la misma mediante una cinta grafitada de doble faz.

Las microfotografías se obtuvieron en un equipo SEM marca JEOL, modelo JSM-6480 LV y operando a una diferencia de potencial de 10 kV.

2.7 Difracción de rayos X (DRX)

La cristalinidad de la muestra se estudió mediante difracción de rayos X en un difractómetro de la marca Panalytical, modelo Emp3 con una emisión CuKα de 40V (λ=0,15415 nm) en un rango de 2θ entre 5 y 55°, con un paso de 0,013°.

3. Resultados y discusión

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Fig. 1) se puede apreciar que los materiales pertenecen a la clasificación tipo I según lo propuesto por la IUPAC (para presiones relativas bajas, menores a 0,4) y de tipo IV (para presiones relativas por arriba de 0,4) con un ciclo de histéresis de tipo H4, indicando que los catalizadores son sólidos micromesoporosos.

Para la aplicación del método BET se trabajó en un rango de P/P0 menor a 0,1 debido a la naturaleza netamente microporosa de los materiales [7]. Por tal motivo, este método solo es utilizado con fines comparativos.

Se puede apreciar que la zeolita comercial sin tratar (ZB_0), además de tener microporos, presenta poros intercristalinos en su estructura, los cuales son considerados por algunos autores como mesoporosidad secundaria [8]. Debido a la forma poco pronunciada que presenta el loop de histéresis, el valor calculado para V_{meso} debe ser adjudicado a mesoporos de la superficie externa, el cual es producto de los espacios entre partículas y no a mesoporos en el interior de las mismas. Por otra parte, las zeolitas sometidas a tratamiento alcalino presentan un incremento en la superficie específica, un aumento en el volumen de mesoporos y también en la superficie externa de los mismos. Se puede observar que el cambio más notable se presenta en las muestras ZB-60-45 y ZB-30-55, las cuales fueron sometidas a los tratamientos alcalinos por mayor tiempo y mayor temperatura, respectivamente. Además, se evidencia que los resultados obtenidos son comparables con aquellos obtenidos por el grupo de Pérez Ramírez. [5] Se observa además que a partir de una temperatura de 55 °C el tiempo de tratamiento influye poco en la variación de los caracteres texturales, considerando entonces que la temperatura óptima de trabajo debería ser 45 °C para permitir cambios apreciables debidos al tiempo del tratamiento. A esta temperatura, se evidencia que a 60 min se produce la mayor variación en la superficie específica. Sin embargo, en algunos reportes se ha propuesto una excesiva degradación de la red cristalina, por lo que el tiempo óptimo de tratamiento debería rondar entre los 10 y 30 min. [5]

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	S_{BET} [a] (m^2/g)	S_{ext} [b] (m^2/g)	V_{micro} [b] (cm^3/g)	V_{meso} [c] (cm^3/g)	V_{total} [d] (cm^3/g)
ZB_0	-	-	551	215	0,14	0,69	0,83
ZB-30-28	28	30	601	265	0,14	0,76	0,90
ZB-10-45	45	10	625	270	0,15	0,79	0,94
ZB-30-45	45	30	550	272	0,12	0,80	0,92
ZB-60-45	45	60	845	400	0,19	1,07	1,26
ZB-10-55	55	10	688	316	0,15	0,89	1,04
ZB-30-55	55	30	685	350	0,14	0,81	0,95
ZB-60-55	55	60	685	338	0,14	0,82	0,96

[a] Método BET, [b] Método *alpha*-plot, [c] $V_{meso}= V_{total}- V_{micro}$, [d] Método de Gurvich (p/p_0=0,985).

A partir de lo reportado en la Figura 1, se puede apreciar que la zeolita ZB-30-55 presenta la mayor población de poros, con diámetros de 13 nm, seguido por poros con tamaño superiores a 50 nm (macroporos).

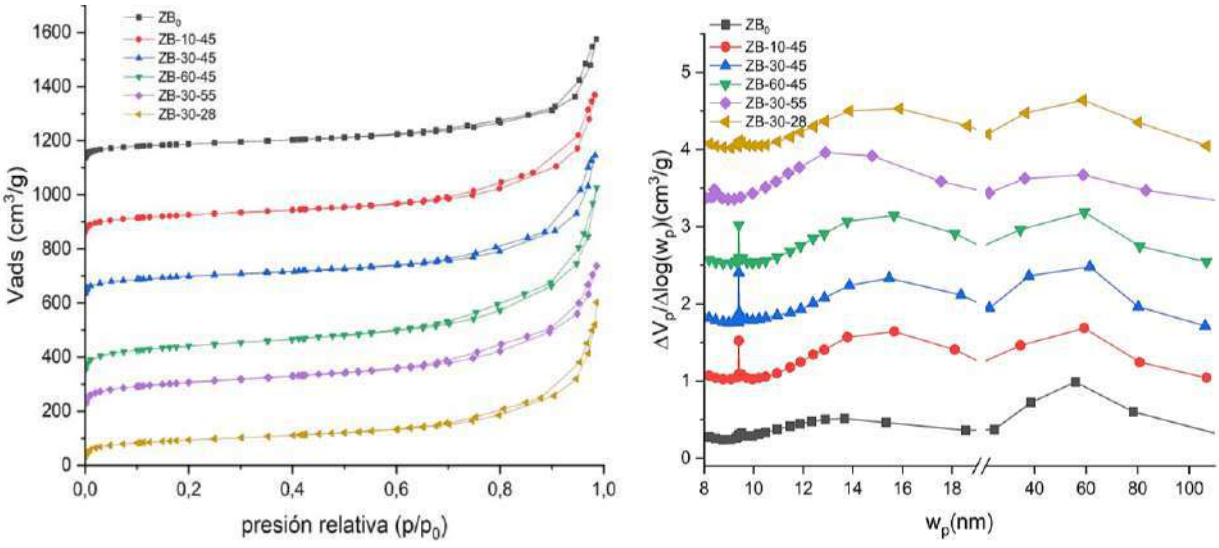


Figura 1. Isotermas de sorción con N_2 (izquierda) y distribución de tamaño de poros (derecha) de los diferentes catalizadores preparados.

Esta tendencia se repite en todas las muestras estudiadas, razón por la cual se concluye que el tratamiento realizado aporta una mesoporosidad heterogénea a las muestras.

A partir de los espectros FTIR, se obtuvieron las siguientes señales que corresponden a vibraciones características de las zeolitas:

- 1631 cm^{-1}: banda relacionada a la flexión fuera del plano de los enlaces O-H.
- 1220 cm^{-1}: banda relacionada con los estiramientos asimétricos entre los enlaces externos de los tetraedros TO_4 (T=Si o Al).
- 1080 cm^{-1}: banda correspondiente a los estiramientos asimétricos por vibraciones internas entre los tetraedros TO_4.
- 948 cm^{-1}: banda relacionada a la deformación del enlace T-OH.
- 796 cm^{-1}: banda relacionada a estiramientos simétricos entre los tetraedros TO_4.
- 560 cm^{-1}: presencia de dobles anillos presentes en los tetraedros.
- 466 cm^{-1}: deformaciones (vibraciones de flexión) de los tetraedros T-O. [9]

El análisis de los espectros FTIR se realizó en la zona comprendida entre 1600 y 360 cm^{-1}. Como se puede observar, no se aprecian cambios notables en los espectros, manteniendo las señales características de las vibraciones correspondientes a anillos de 5 y 6 miembros presentes a 525 y 575 cm^{-1}. Por otra parte, la señal en 1220 cm^{-1} es indicativa de la presencia de puentes siloxanos tensionados, cuyo pico presenta una forma característica que se mantiene en todos los espectros, lo cual se correlaciona con longitudes de enlace similares. Estas observaciones indican que las zeolitas conservaron la estructura de enlace de la red.

Por otra parte, la microscopia electrónica de barrido (Fig. 2) permite evidenciar varios aglomerados de partículas, poniendo de manifiesto la naturaleza higroscópica de los materiales, en donde además se observa que todas las muestras se encuentran formadas por cristales muy pequeños, del orden nanométrico.

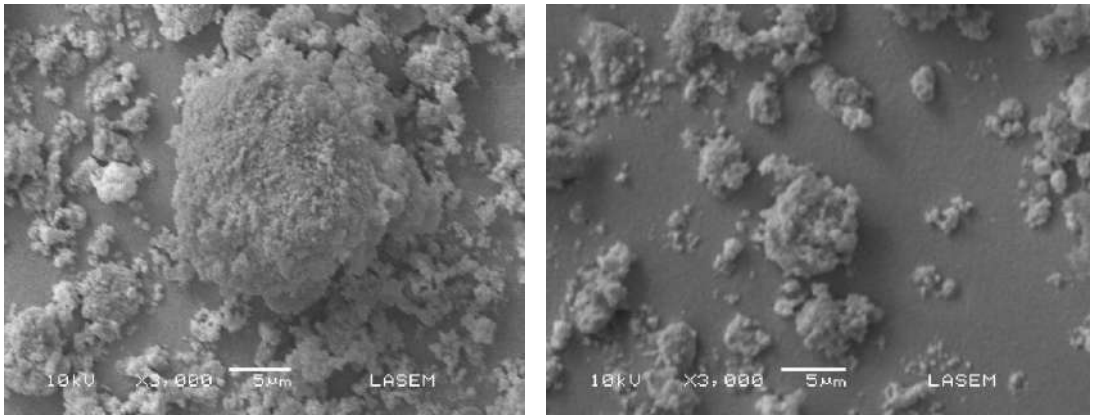
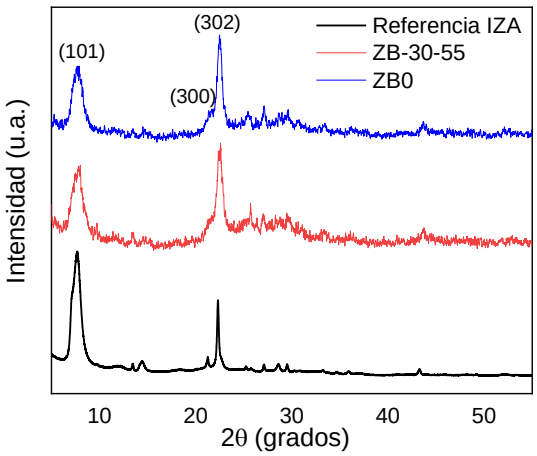


Figura 2. Microfotografías SEM de: zeolita ZB_0 (izquierda) y ZB-30-55 (derecha), con una resolución de x3000.

Según la base de datos de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [10], las reflexiones más importantes para la red BEA son:

- (101) → alrededor de $2\theta \approx 7{,}6–7{,}8°$;
- (302)/(303) → alrededor de $2\theta \approx 22{,}4–22{,}6°$ y
- (304)/(305) → alrededor de $2\theta \approx 25{,}4–25{,}6°$;

En la práctica, el pico presente a valores de ángulo bajo (~7,6°) se considera la huella de la estructura BEA (distingue a la zeolita Beta de otras como ZSM-5 o MOR). Los picos amplios y fuertes entre 21 y 25° confirman la presencia de la estructura BEA y se utilizan para estimar la cristalinidad relativa al compararla con una referencia.



En los patrones de difracción de rayos X obtenidos experimentalmente (Fig. 3), se observan picos relevantes a valores de 2θ de 6,5-8,5°; 21,8° y 22,6° que se corresponden con señales para los planos cristalinos (101), (300) y (302), respectivamente. Complementando esta técnica con los resultados anteriores, se puede confirmar que el tratamiento alcalino no generó modificaciones de la estructura cristalina de la red de la zeolita. Cabe resaltar que la presencia de picos anchos, de baja intensidad y la presencia de ruido que se observa en los difractogramas podrían deberse a la estructura nanocristalina de los catalizadores.

Figura 3. Patrones de difracción de RX de la muestra ZB-30-55 (rojo), ZB_0 (azul) y referencia [10] (negro).

4. Conclusiones

Se lograron sintetizar catalizadores micromesoporosos a partir de zeolita beta comercial mediante tratamientos alcalinos controlados, evidenciando un incremento en la superficie específica y en el volumen de mesoporos en comparación con la zeolita sin modificar. Los análisis de DRX, FTIR y SEM confirmaron que la desilicación no comprometió la integridad estructural de la red ni la microporosidad original, preservando así las propiedades características del material. Las condiciones de tratamiento de 60 min a 45 °C y 30 min a 55 °C resultaron ser las más efectivas para generar mesoporosidad adicional, manteniendo un balance adecuado entre cristalinidad y desarrollo de caracteres texturales mejorados. Estos resultados destacan el potencial de los materiales obtenidos para aplicaciones catalíticas con moléculas de mayor volumen, constituyendo la base para estudios posteriores en reacciones de valorización de biomasa, como la cetalización de glicerol hacia solketal.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (CIUNSa) por los recursos brindados bajo la forma de subsidios de los proyectos tipo A N° 2717/0 y 2719/0 que hicieron posible el desarrollo de este trabajo. Pablo M. Cuesta y Pablo F. Corregidor son miembros de la Carrera de Investigador Científico de CONICET.

6. Referencias

[1] A. Corma; *Journal of Catalysis* 216, (2003) 298–312.
[2] J. Xicheng, W. Khan, Wasim, Z. Wu, J. Choi; *Advanced Power Technology* 30 (2018) 467- 484.
[3] J. Groen, T. Sano, J. Moulijn, y J. Perez Ramirez; *Journal of Catalysis* 251 (2007) 21-27.
[4] J. C. Groen, L. a. A. Peffer, J. A. Moulijn, y J. Pérez-Ramírez; *Chemistry - a European Journal* 11 (2005) 4983–4994.
[5] J. C. Groen, S. Abelló, L. A. Villaescusa, y J. Pérez-Ramírez; *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008) 93–102.
[6] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, J. J. Arroyo-Gómez, y K. Sapag en New Developments in Adsorption/ Separation of Small Molecules by Zeolites; S. Valencia, F. Rey (Eds.). Structure and Bonding (2020). Vol. 184: 31-55.
[7] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, y M. Thommes; *Chemical Society Reviews* 46. (2016) 389–414.
[8] P. F. Corregidor, D. E. Acosta, y H. A. Destéfanis; *Science of Advanced Materials* 6 (2014) 1203–1214.
[9] J. Colmenares-Zerpa y col; *Avances En Química* 15 (2020) 41–47.
[10] Pagina web de Asociación Internacional de zeolitas: https://www.iza-structure.org/databases/

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Hidrogenación selectiva de benzonitrilo a imina secundaria sobre catalizadores de Ni soportados en sílice: efecto del método de preparación

Milton Agüero, Darío Segobia, Nicolás Bertero, Andrés Trasarti*

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC) / Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET, RN 168 Km 0, 3000, Santa Fe, Argentina. Email: trasarti@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: nitrilos, iminas, níquel soportado, hidrogenación.

Resumen

Se prepararon catalizadores de Ni/SiO_2 por tres métodos: impregnación a humedad incipiente, quimisorción-hidrólisis y adsorción. Estos catalizadores fueron utilizados en la hidrogenación catalítica en fase líquida de benzonitrilo a N-bencilidenbencilamina, utilizando ciclohexano como solvente, a una temperatura de 373 K y 10 bar de presión total (H_2). En esas condiciones de reacción se obtuvieron N-bencilidenbencilamina, bencilamina y dibencilamina como productos principales en todos los casos. La actividad catalítica y la distribución de productos fueron afectadas por el método de preparación empleado. El Ni/SiO_2 preparado por el método de adsorción permitió alcanzar una mayor acumulación de imina secundaria en la mezcla reactiva, con un rendimiento máximo del 79 %, frente a los rendimientos de 75 % y 48 % alcanzados por los catalizadores obtenidos por quimisorción-hidrólisis e impregnación a humedad incipiente respectivamente. La diferencia en la distribución de productos obtenida en cada caso podría explicarse teniendo en cuenta los distintos tamaños medios de partículas de Ni que se alcanzaron, así como también por la presencia o ausencia de filosilicatos de Ni en los precatalizadores.

Abstract

Ni/SiO_2 catalysts were prepared by three methods: incipient wetness impregnation, chemisorption-hydrolysis, and adsorption. These catalysts were used in the catalytic hydrogenation of benzonitrile to N-benzylidenebenzylamine in liquid phase, using cyclohexane as solvent at 373 K and a total pressure of 10 bar (H_2). Under these reaction conditions, N-benzylidenebenzylamine, benzylamine, and dibenzylamine were obtained as major products in all cases. The catalytic activity and product distribution were influenced by the preparation method employed. The Ni/SiO_2 prepared by the adsorption method allowed a higher accumulation of secondary imine in the reaction mixture, with a maximum yield of 79%, compared to yields of 75% and 48% achieved by the catalysts obtained by chemisorption-hydrolysis and incipient wetness impregnation, respectively. The difference in product distribution obtained in each case could be explained by considering the different average particle sizes of Ni achieved, as well as the presence or absence of Ni phyllosilicates in the precatalysts.

Introducción

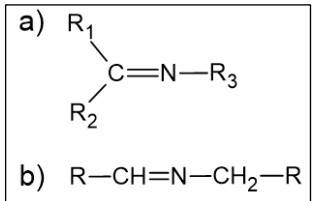


Figura 1. (a) Estructura general de iminas secundarias, (b) Iminas secundarias simétricas obtenidas por hidrogenación de nitrilos

Las iminas secundarias y sus derivados son intermediarios en la síntesis de productos valiosos como fragancias, fungicidas, agroquímicos y tintas, entre otros [1]. Su estructura general se muestra en la Figura 1(a), donde R_1 y R_2 son sustituyentes alquílicos, arílicos o H, mientras que R_3 es un sustituyente alquílico o arílico. Los métodos de obtención actualmente en uso requieren la utilización de aminas primarias como material de partida [2]. No obstante, otra ruta posible que permite obtener iminas secundarias es la hidrogenación de nitrilos, cuyo costo generalmente es menor al de las aminas primarias. Durante esta reacción, se llevan a cabo no sólo etapas de hidrogenación propiamente dicha sino también de condensación, lo que permite obtener una variedad de productos [3]. Por este método pueden obtenerse iminas secundarias "simétricas" (Figura 1(b)). Esta reacción se ha llevado a cabo en fase líquida utilizando tanto catalizadores bajo la forma de complejos metálicos [4–9] como con catalizadores de metales soportados [10–14]. Si bien los complejos metálicos han permitido alcanzar rendimientos a imina secundaria superiores al 90 %, los catalizadores de metales soportados presentan la ventaja de ser mucho más económicos y poder separarse fácilmente de la mezcla reaccionante por medio de decantación/filtración. A pesar de que se han logrado muy buenos rendimientos a imina secundaria con catalizadores de metales soportados, aún persiste el desafío de lograrlo con catalizadores de bajo costo y métodos de síntesis sencillos.

En este trabajo se plantea llevar a cabo la hidrogenación catalítica de benzonitrilo a la imina simétrica N-bencilidenbencilamina en fase líquida, empleando un catalizador de níquel soportado. De acuerdo al esquema general de hidrogenación de nitrilos propuesto por Von Braun-Greenfield [3] presentado en la Figura 3, en una primera etapa el nitrilo se hidrogena para dar lugar a una aldimina (benzaldimina). Esta aldimina no se ha observado en fase líquida cuando se utiliza un catalizador de metal soportado, posiblemente por presentar gran reactividad o bien por permanecer adsorbida a la superficie del catalizador [15]. La aldimina puede hidrogenarse para dar lugar a la formación de amina primaria (bencilamina) o sufrir un ataque nucleofílico por parte de una amina primaria ya formada para formar un intermediario 1-amino-dialquilamina. Dicho intermediario puede deaminarse para formar imina secundaria (N-bencilidenbencilamina), que por hidrogenación posterior permite obtener amina secundaria (dibencilamina). La amina secundaria también puede obtenerse por hidrogenólisis directa del intermediario 1-amino-dialquilamina. Finalmente, la aldimina puede sufrir un ataque nucleofílico por parte de una amina secundaria para dar lugar a un intermediario 1-amino-trialquilamina, que por hidrogenólisis permite obtener amina terciaria (tribencilamina).

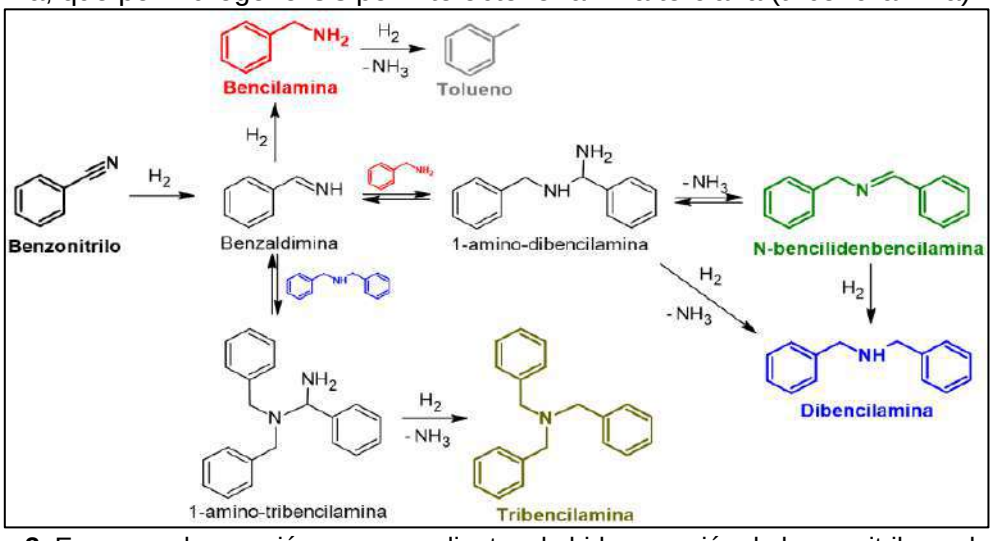


Figura 3. Esquema de reacción correspondiente a la hidrogenación de benzonitrilo, en base al mecanismo de Von Braun-Greenfield [3]

En trabajos previos del grupo se observó que los catalizadores de Ni soportados permiten lograr un rendimiento elevado a imina secundaria por medio de la hidrogenación de benzonitrilo. Se ha realizado un estudio de la influencia del soporte en la distribución de productos de hidrogenación de benzonitrilo [16], sin observar una diferencia significativa en el rendimiento máximo a imina secundaria alcanzado. En este trabajo se estudiará la influencia del método de preparación de catalizadores de Ni/SiO_2 tanto en la actividad catalítica como en la distribución de productos.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores de níquel soportado en sílice (Aldrich, 60-200 mesh) a través de los métodos de impregnación a humedad incipiente (Ni/SiO_2-IWI), quimisorción-hidrólisis (Ni/SiO_2-QH) y adsorción (Ni/SiO_2-Ads). En todos los casos el precursor metálico fue una solución acuosa de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (EMSURE, pro-análisis ACS). Los tres métodos de síntesis empleados difirieron en la etapa de impregnación. En el método de impregnación a humedad incipiente, el soporte calcinado se impregnó con solución del precursor de concentración previamente calculada hasta el punto de humedad incipiente. En el método de quimisorción-hidrólisis, el soporte calcinado se agregó a una solución de precursor y NH_4OH a pH 10, se mantuvo en agitación durante 15 minutos, se diluyó a un volumen final de 3 litros con agua destilada, se mantuvo en agitación durante 1 hora y se filtró en vacío lavando con agua destilada. En el método de adsorción, el soporte calcinado se agregó a una solución de precursor y NH_4OH a pH 10, se mantuvo en agitación 1 hora manteniendo el pH y luego se filtró en vacío, lavando con solución amoniacal de pH 10.

En cada caso, una vez realizada la impregnación, el soporte impregnado con precursor se secó durante 12 horas en estufa a 373 K, seguido por calcinación en flujo de aire (60 cm^3/min) a una temperatura de 673 K durante 1 hora, utilizando una rampa de calentamiento de 10 K/min. Al momento de realizar los ensayos de actividad catalítica, los óxidos soportados resultantes fueron reducidos ex-situ en flujo de H_2 a diferentes temperaturas dependiendo del método de preparación (1h a 673 K para impregnación a humedad incipiente, 1h a 823 K para adsorción y 2 hs a 823 K para quimisorción-hidrólisis). Posteriormente, se transfirieron los catalizadores activados al reactor bajo atmósfera inerte de N_2.

Caracterización de los catalizadores

Por sortometría con adsorción física de N_2 a 77 K, se determinó el área específica (S_{BET}) del soporte calcinado y de cada muestra calcinada. Se empleó para esto una unidad Micromeritics Accusorb 2100E. Por difracción de rayos X (XRD) se determinó la presencia de estructuras cristalinas en las muestras, usando un difractómetro Panalytical Empyrean y radiación de Cu Kα filtrada con Ni. La carga de Ni de las muestras fue determinada utilizando espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), mediante una unidad Perkin-Elmer Optima 2100. Por otro lado, los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron empleando un reactor de flujo con detección por espectrómetro de masas HIDEN Analytical QGA. Estos experimentos permitieron establecer las condiciones de reducción de las muestras previas a los ensayos de actividad catalítica. Pretratando las muestras en esas condiciones de reducción y realizando un nuevo ensayo TPR, se determinó la reducibilidad del níquel en cada muestra. Se determinó también la dispersión metálica y el tamaño de partícula de Ni a través de un equipo volumétrico por quimisorción de H_2 a 298 K, asumiendo una estequiometría H:M = 1.

Ensayos de actividad catalítica

Se llevó a cabo la hidrogenación de benzonitrilo en fase líquida en un reactor tanque comercial (Parr) operando en forma discontinua a una temperatura de 373 K y 10 bar de presión total (H_2). Se utilizó ciclohexano como solvente y n-dodecano como estándar interno cromatográfico. Para realizar los ensayos de actividad catalítica, el reactor se cargó con 147

mL de ciclohexano (Cicarelli, ACS) y 1 mL de dodecano (Aldrich). Luego, bajo atmósfera inerte, se cargaron 500 mg de catalizador activado ex situ. El sistema se calentó hasta la temperatura de trabajo a razón de 2,5 K/min, luego se agregaron 2 mL de benzonitrilo (Aldrich) e inmediatamente se admitió hidrógeno hasta alcanzar la presión de trabajo.

Se determinaron los perfiles de concentración de reactivos y productos en función del tiempo a través de análisis cuantitativos empleando un cromatógrafo gaseoso (GC Agilent 6850) y utilizando el método del estándar interno. En cada muestra obtenida se calculó la conversión de benzonitrilo (x_{BN}) como:

$$x_{BN}(\%) = \frac{C_{BN}^0 - C_{BN}}{C_{BN}^0} \times 100 \qquad (1)$$

donde C_{BN}^0 es la concentración inicial de benzonitrilo y C_{BN} es la concentración al tiempo en el cual se tomó la muestra. El rendimiento a cada producto i, llamado η_i, se calculó como:

$$\eta_i(\%) = \frac{n_i C_i}{n_{BN} C_{BN}^0} \times 100 \qquad (2)$$

donde n_i y n_{BN} son el número de átomos de carbono en la molécula de producto y la de benzonitrilo, respectivamente. Se calculó también el balance de carbono como:

$$BC(\%) = \frac{\sum_i n_i C_i}{n_{BN} C_{BN}^0} \times 100 \qquad (3)$$

Finalmente, se determinó la velocidad de reacción inicial por unidad de masa de níquel extrapolando al origen la derivada de la conversión de nitrilo vs el parámetro Wt/n_{BN}^0:

$$r_0 = \left.\frac{dx_{BN}}{d(Wt/n_{BN}^0)}\right]_{t=0} \qquad (4)$$

donde W es la masa de níquel en el catalizador utilizado, t es el tiempo de reacción y n_{BN}^0 es el número de moles iniciales de benzonitrilo.

Resultados y discusión

Caracterización de las muestras preparadas

En la Tabla 1 se muestran resultados de caracterización del soporte y las muestras preparadas. La carga metálica resultó ser menor para el Ni/SiO_2-IWI y mayor para el Ni/SiO_2-Ads. En cada caso, la superficie específica (S_g) del soporte calcinado disminuyó luego de la impregnación con Ni. Para los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR), se informa el rango de temperaturas correspondiente al pico de reducción del Ni observado. Se adoptó una temperatura dentro de ese rango para realizar la reducción de las muestras previa a los ensayos de actividad catalítica. En esas condiciones, la reducibilidad del Ni no es total para Ni/SiO_2-QH y Ni/SiO_2-Ads. Los análisis de quimisorción de hidrógeno permitieron estimar el tamaño medio de las partículas de Ni^0 (L_p), que resultó ser mayor para la muestra de Ni/SiO_2-IWI y menor para Ni/SiO_2-Ads. Con dicho análisis, se estimó también la dispersión metálica (D_M) en las muestras reducidas, siendo esta mayor para el Ni/SiO_2-Ads y menor para el Ni/SiO_2-IWI. Notablemente, el Ni/SiO_2-Ads, de mayor carga de Ni, tuvo menor dispersión. Lo contrario ocurrió con el Ni/SiO_2-IWI.

Los análisis por DRX de las muestras calcinadas (Figura 4) permitieron observar que, en la muestra de Ni/SiO_2 preparada por impregnación, hay partículas de NiO (ASTM 4-835). En cambio, en las muestras de Ni/SiO_2 preparadas por quimisorción-hidrólisis y por adsorción, se observan picos de difracción correspondientes a filosilicatos de Ni, de estructura $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ (JCPDS 49-1859). Se puede afirmar, por lo tanto, que el método de preparación ha afectado a la naturaleza del depósito de Ni.

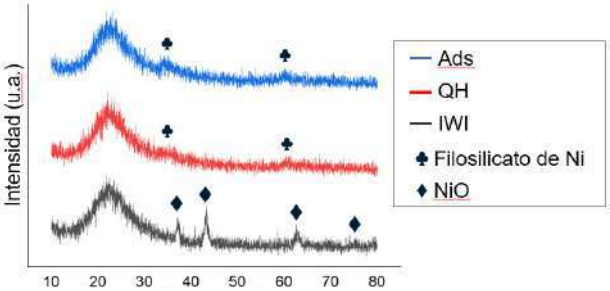


Figura 4. Perfiles de DRX de las muestras de Ni/SiO_2 calcinadas

Tabla 1. Resultados de caracterización de los catalizadores.

Muestra	Carga de Ni (% en peso)	S_g [m^2/g]	Rango $T_{reducción}$ [K]	Reducibilidad (%)	L_p Ni [nm]	D_M (%)
SiO_2 calcinada	-	248	-	-	-	-
Ni/SiO_2-IWI	3,0	235	573-713	100	24	3,7
Ni/SiO_2-QH	3,7	237	773-1023	91	4,1	8,5
Ni/SiO_2-Ads	5,3	230	723-913	78	2,5	10,0

Ensayos de actividad catalítica

Las muestras de Ni/SiO_2 reducidas resultaron ser catalíticamente activas en la hidrogenación de benzonitrilo en fase líquida a 373 K y 10 bar de presión total (H_2), utilizando ciclohexano como solvente. En la Figura 5 se muestran los perfiles de conversión de benzonitrilo y los perfiles de rendimientos a los diferentes productos en función del tiempo. En todos los casos se produjo una acumulación inicial de imina secundaria, que alcanzó un valor máximo de rendimiento y luego se consumió. Como se muestra en la Tabla 2, en el caso del Ni/SiO_2-IWI, esa acumulación fue menor y el rendimiento máximo a imina secundaria fue de 48 %, mientras que en los casos de Ni/SiO_2-QH y Ni/SiO_2-Ads la acumulación fue mayor, con valores de rendimientos máximos de 75 % y 79 %, respectivamente. En dicha tabla también se observa que la velocidad de reacción inicial por unidad de masa de Ni es menor para el catalizador de Ni/SiO_2-IWI que para los otros dos. Esto puede deberse principalmente a que dicho catalizador tiene una menor dispersión de Ni.

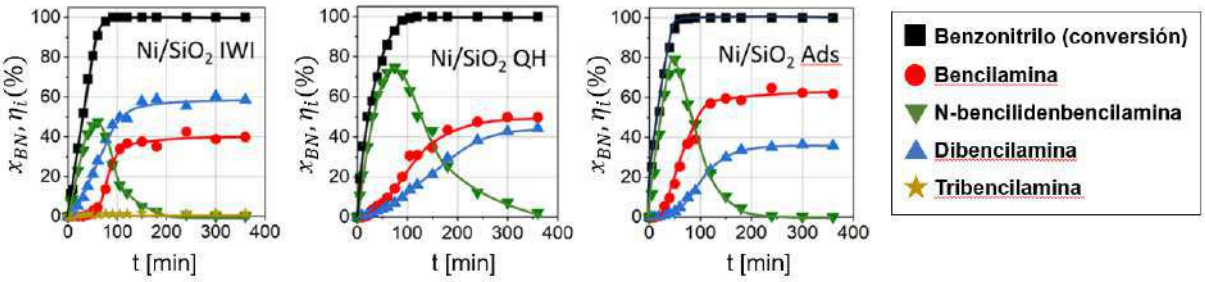


Figura 5. Perfiles de conversión de benzonitrilo y rendimientos a distintos productos.

Tabla 2. Ensayos de actividad catalítica. Datos calculados.

Muestra	r_0 [mol/g Ni h]	$\eta_{IS}^{máx}$ (%)	η_{AP}^{final}	η_{AS}^{final}	η_{AT}^{final}	BC_{final} (%)
Ni/SiO_2-IWI	1,31	48	40	58	2	100
Ni/SiO_2-QH	2,38	75	50	45	0	95
Ni/SiO_2-Ads	2,16	79	62	36	0	98

IS: imina secundaria, AP: amina primaria, AS: amina secundaria, AT: amina terciaria

A tiempo final, el Ni/SiO_2-IWI permitió acumular más amina secundaria (58%), mientras que con Ni/SiO_2-Ads se acumuló principalmente amina primaria (62%) y con Ni/SiO_2-QH los rendimientos finales de amina primaria y secundaria fueron similares (50 y 45% respectivamente). Al utilizar Ni/SiO_2-IWI se obtuvo además una pequeña cantidad de amina terciaria (2%), algo que no ocurrió con los otros catalizadores. Esto se asocia al hecho de que con Ni/SiO_2-IWI se acumuló más amina secundaria al inicio de la reacción, pudiendo ésta atacar a la aldimina para formar así la amina terciaria.

El hecho de que con Ni/SiO_2-IWI se haya acumulado más amina secundaria que en los otros casos, tanto al inicio como a tiempo final, permite inferir que en este caso se lleva a cabo una hidrogenación más rápida de la imina secundaria a amina secundaria. Teniendo en cuenta los tamaños de partícula estimados por quimisorción de H_2, se puede postular que las partículas de Ni más grandes presentes en Ni/SiO_2-IWI llevan a cabo la hidrogenación de la imina secundaria N-bencilidenbencilamina más rápidamente que las partículas más pequeñas presentes en Ni/SiO_2-QH y Ni/SiO_2-Ads. Por otra parte, en Ni/SiO_2-QH y Ni/SiO_2-Ads los rendimientos máximos a imina secundaria exceden a los rendimientos finales a amina secundaria, por lo que resulta evidente que en estos dos catalizadores un porcentaje de la imina secundaria se ha convertido en amina primaria. De acuerdo a lo indicado en la Figura

3, la conversión de imina secundaria en amina primaria puede llevarse a cabo si la imina secundaria reacciona con amoníaco formado previamente, según el esquema detallado en la Figura 6. Esta posibilidad está favorecida en los catalizadores de Ni/SiO_2-Ads y Ni/SiO_2-QH, debido a la presencia de filosilicatos no reducidos adyacentes a los sitios activos, con carácter ácido y consecuentemente capacidad de adsorber NH_3 y promover la reacción en la superficie del catalizador.

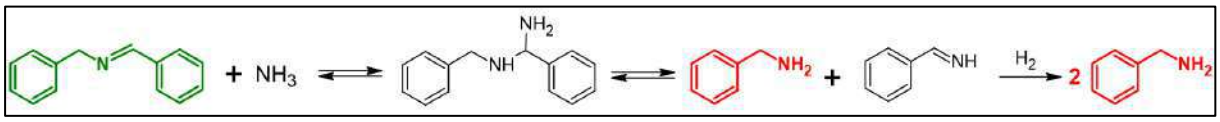


Figura 6. Etapas de reacción en la formación de amina primaria a partir de imina secundaria.

Conclusiones

Es posible llevar a cabo la hidrogenación de benzonitrilo a N-bencilidenbencilamina en fase líquida usando ciclohexano como solvente, a una presión total de 10 bar (H_2), temperatura de 373 K y empleando catalizadores de Ni soportado en SiO_2 preparados por impregnación a humedad incipiente (IWI), quimisorción-hidrólisis (QH) y adsorción (Ads), con rendimientos máximos al producto deseado de 48 % para Ni/SiO_2-IWI, 75 % para Ni/SiO_2-QH y 79 % para Ni/SiO_2-Ads, respectivamente.

En base a los análisis de caracterización de los precatalizadores y los perfiles de reacción obtenidos en los ensayos de actividad catalítica, se puede inferir que las partículas de Ni más pequeñas llevan a cabo una hidrogenación de imina secundaria más lenta que las partículas de mayor tamaño. Además, la imina secundaria no sólo se consume por hidrogenación para dar lugar a la amina secundaria, sino que también puede producir amina primaria, reacción que requiere la presencia de amoníaco y que se ha visto favorecida en aquellos catalizadores que presentaban filosilicatos de Ni en su superficie antes de la activación en H_2.

Agradecimientos

Los autores agradecen a UNL (CAID-2020-50620190100066LI), CONICET (PIP-1494) y ANPCyT (PICT 02834) por el soporte financiero brindado a este proyecto.

Referencias

[1] J.P. Adams, Imines, Enamines and Oximes, 2000.
[2] R.D. Patil, S. Adimurthy, Asian J Org Chem 2 (2013) 726–744.
[3] H. Greenfield, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 6 (1967) 142–144.
[4] P. Zerecero-Silva, I. Jimenez-Solar, M.G. Crestani, A. Arévalo, R. Barrios-Francisco, J.J. García, Appl Catal A Gen 363 (2009) 230–234.
[5] R. Reguillo, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, J Am Chem Soc 132 (2010) 7854–7855.
[6] J.H. Choi, M.H.G. Prechtl, ChemCatChem 7 (2015) 1023–1028.
[7] S. Chakraborty, D. Milstein, ACS Catal 7 (2017) 3968–3972.
[8] S. Chakraborty, H. Berke, ACS Catal 4 (2014) 2191–2194.
[9] H. Li, A. Al-Dakhil, D. Lupp, S.S. Gholap, Z. Lai, L.C. Liang, K.W. Huang, Org Lett 20 (2018) 6430–6435.
[10] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, Organometallics 19 (2000) 2433–2444.
[11] Y. Cao, L. Niu, X. Wen, W. Feng, L. Huo, G. Bai, J Catal 339 (2016) 9–13.
[12] Y. Nishida, C. Chaudhari, H. Imatome, K. Sato, K. Nagaoka, Chem Lett 47 (2018) 938–940.
[13] R. Konrath, F.J.L. Heutz, N. Steinfeldt, N. Rockstroh, P.C.J. Kamer, Chem Sci 10 (2019) 8195–8201.
[14] S. Zhang, Z. Xia, Y. Zou, M. Zhang, Y. Qu, Nat Commun 12 (2021).
[15] J. Krupka, J. Pasek, Curr Org Chem 16 (2012) 988–1004.
[16] M. Agüero, D.J. Segobia, N.M. Bertero, A.F. Trasarti, en XXIII Congreso Argentino de Catálisis, Salta, 2023.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Obtención de iminas por hidrogenación de benzonitrilo seguida de aminación de alcoholes sobre Co/SiO_2 en proceso one-pot: influencia de las condiciones operativas

Milton Agüero, Darío Segobia, Nicolás Bertero, Andrés Trasarti*

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC) / Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET, RN 168 Km 0, 3000, Santa Fe, Argentina. Email: trasarti@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: nitrilo, cobalto soportado, hidrogenación, one-pot.

Resumen

Se llevó a cabo la hidrogenación de benzonitrilo en fase líquida a 130 °C, utilizando alcohol isopropílico como solvente y Co/SiO_2 como catalizador, con el objetivo de obtener la imina secundaria N-isopropilidenbencilamina. En esas condiciones fue posible obtener el producto deseado, aunque también se obtuvieron productos no deseados de condensación simétrica como N-bencilidenbencilamina y dibencilamina, productos de hidrogenólisis como tolueno y productos de hidrogenación de anillo aromático. Se analizó la influencia de diferentes condiciones operativas en la distribución de productos: presencia o ausencia de hidrógeno gaseoso, agregado de KOH en la mezcla reactiva y agregado de acetona. La reacción ocurrió tanto en presencia como en ausencia de H_2 gaseoso, pero en este último caso se obtuvo una mayor cantidad de productos no deseados de condensación simétrica. Por otro lado, el agregado de KOH disminuyó la formación de productos de condensación simétrica pero no permitió alcanzar un mayor rendimiento al producto deseado. Por último, el agregado de acetona favoreció la formación de N-isopropilidenbencilamina aunque disminuyó la velocidad de la reacción. El mejor resultado se obtuvo con el agregado de acetona y en presencia de H_2 gaseoso, donde se alcanzó un rendimiento de 46,5 % al producto deseado.

Abstract

The liquid-phase hydrogenation of benzonitrile was carried out at 130 °C on Co/SiO_2 using isopropyl alcohol as a solvent, to obtain the secondary imine N-isopropylidenebenzylamine. Under these conditions, it was possible to obtain the desired product, although undesired symmetric condensation products such as N-benzylidenebenzylamine and dibenzylamine, hydrogenolysis products such as toluene, and aromatic ring hydrogenation products were also obtained. The influence of different operating conditions on the product distribution was analyzed: presence or absence of hydrogen, addition of KOH in the reaction mixture, and the addition of acetone. The reaction occurred both in the presence and absence of H_2, but in the latter case, a greater amount of undesired symmetric condensation products was obtained. On the other hand, the addition of KOH decreased the formation of symmetric condensation products but did not allow achieving a higher yield of the desired product. Finally, the addition of acetone favored the formation of N-isopropylidenebenzylamine, although it decreased the reaction rate. The best result was obtained with the addition of acetone in the presence of H_2, where a 46.5% yield of the desired product was achieved.

Introducción

En diversas aplicaciones industriales, tales como la síntesis de productos valiosos como fragancias, fungicidas, agroquímicos y tintas, las iminas secundarias se utilizan como materiales de partida [1]. Su estructura general se muestra en la Figura 1, donde R_1 es un sustituyente alquílico o arílico, mientras que R_2 y R_3 son sustituyentes alquílicos, arílicos o H. Estos compuestos pueden obtenerse a través de diversos métodos que requieren la utilización de aminas primarias como material de partida [2]. Entre ellos, resulta de particular interés la aminación de aldehídos o cetonas. En la Figura 2 se presenta esta reacción tomando una amina primaria y una cetona como reactivos. En una primera etapa se lleva a cabo un ataque nucleofílico de la amina primaria hacia el carbono carbonílico del aldehído o cetona, obteniéndose un intermediario hemiaminal que por deshidratación forma la imina.

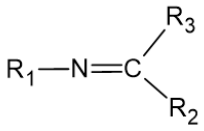


Figura 1. Estructura general de iminas secundarias

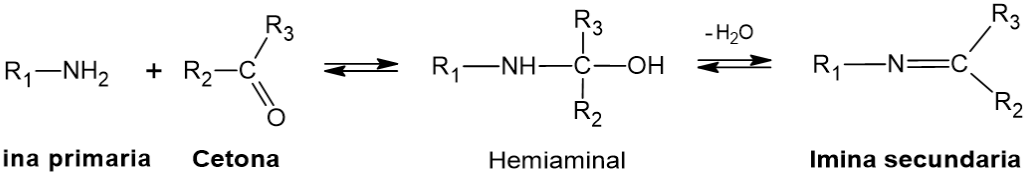


Figura 2. Formación de imina secundaria a partir de una amina primaria y una cetona.

En experiencias previas del grupo se estudió la posibilidad de obtener iminas secundarias a través de la hidrogenación de nitrilo en fase líquida empleando catalizadores de metales soportados [3–5]. Las iminas secundarias obtenidas por este método son iminas “simétricas”, pues las cadenas carbonadas a ambos lados del átomo de N provienen de la condensación de dos moléculas derivadas del nitrilo. A diferencia de esto, en la Figura 2 la imina secundaria obtenida presenta cadenas carbonadas diferentes a ambos lados del N, dado que una de ellas proviene de la amina primaria y otra de la cetona. Con el propósito de ampliar las posibilidades de síntesis de iminas secundarias, en este trabajo se pretende combinar la hidrogenación de nitrilos con la condensación de aminas con cetonas (Figura 2). Si bien hay antecedentes bibliográficos donde se estudia esta ruta tanto con catalizadores en fase homogénea [6–8] como con metales soportados [9,10], el análisis ha apuntado a la obtención de aminas secundarias, sin detenerse en el estudio de la selectividad a iminas secundarias.

De acuerdo a experiencias previas del grupo, el Co/SiO_2 es capaz de llevar a cabo simultáneamente la hidrogenación de nitrilos, la deshidrogenación de alcoholes y la condensación de amina primaria con aldehídos y cetonas [11]. Por lo tanto, este catalizador podría permitir lograr la formación de imina secundaria mixta a partir de la hidrogenación de nitrilos en presencia de alcoholes, aldehídos o cetonas.

En particular, en este trabajo se analiza la posibilidad de obtener iminas secundarias mixtas a través de la hidrogenación de benzonitrilo en fase líquida, empleando alcohol isopropílico como solvente y utilizando Co/SiO_2 como catalizador. Se estudia además la influencia que ejerce el agregado de acetona y de una base mineral a la distribución de productos. En la Figura 3 se presenta el esquema de reacción completo, que combina las etapas de reacción relacionadas con la hidrogenación del benzonitrilo, de acuerdo al mecanismo de Von Braun-Greenfield [12] con la condensación de bencilamina y acetona que se presentó en la Figura 2. Se incluye además la posibilidad de obtener la acetona por medio de la deshidrogenación catalítica del alcohol isopropílico. Como puede verse, la obtención selectiva de la imina mixta N-isopropilidenbencilamina supone un problema de quimioselectividad, dado que la hidrogenación del nitrilo podría conducir a la formación de productos no deseados de condensación simétrica, tales como N-bencilidenbencilamina, dibencilamina y tribencilamina, en tanto que la N-isopropilidenbencilamina podría sufrir una hidrogenación posterior para formar la amina secundaria N-isopropilbencilamina.

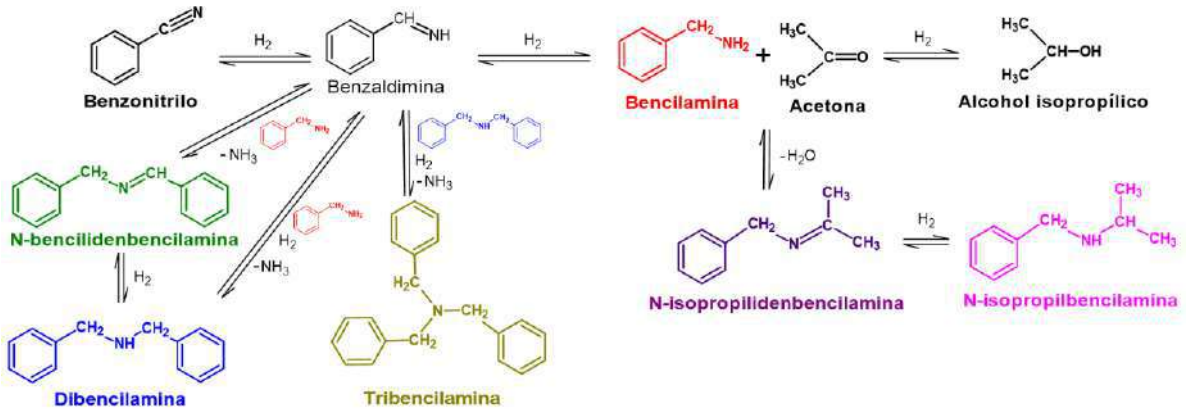


Figura 3. Esquema de reacción completo, combinando la hidrogenación de benzonitrilo con la condensación entre bencilamina y acetona.

Experimental

Preparación del catalizador

El catalizador de Co soportado en sílice fue preparado por impregnación a humedad incipiente. En primer lugar, se calcinó el soporte de sílice (Aldrich, 60-200 mesh) a 400 °C durante 1 hora. A continuación, una solución acuosa de $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (Merck, pro-análisis ACS) de concentración calculada para lograr una carga nominal del 10 % de Co, se mezcló gota a gota con el soporte hasta el punto en el cual se comenzó a observar un líquido sobrenadante. El sólido color violeta resultante se secó durante 12 horas en estufa a 100 °C, seguido de calcinación en flujo de aire (60 cm^3/min) a 400 °C durante 1 hora, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Al momento de realizar los ensayos de actividad catalítica, el óxido soportado resultante se redujo ex-situ en flujo de H_2 a 400 °C. Posteriormente, se transfirió el catalizador activado al reactor bajo atmósfera inerte de N_2.

Caracterización del catalizador

Empleando una unidad Micromeritics Accusorb 2100E, se realizó un análisis por sortometría con adsorción física de N_2 a 77 K para el soporte y la muestra preparada, lo que permitió determinar la superficie específica (S_{BET}) de la sílice calcinada y la impregnada. Con un difractómetro Paranalytical Empyrean y radiación de Cu Kα filtrada con Ni se realizó el análisis de Difracción de Rayos X (XRD) de la muestra calcinada, a fin de determinar la presencia de estructuras cristalinas. Con una unidad Perkin-Elmer Optima 2100 se determinó por espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) la carga metálica de Co en la muestra preparada. Por otra parte, se realizó un experimento de reducción a temperatura programada (TPR) de la muestra calcinada empleando un reactor de flujo con detección de la corriente de salida con un espectrómetro de masas HIDEN Analytical QGA. Utilizando un equipo volumétrico de quimisorción de hidrógeno a 25 °C, se determinó el volumen de hidrógeno quimisorbido por gramo de muestra de Co/SiO_2 reducida.

Ensayos de actividad catalítica

Se llevó a cabo a hidrogenación de benzonitrilo en fase líquida en un reactor tanque comercial (Parr) operando en forma discontinua a una temperatura de 130 °C y 10 bar de presión total de H_2 o N_2 según el caso. Se empleó alcohol isopropílico como solvente y n-dodecano como estándar interno cromatográfico. En determinados casos, además, se adicionaron acetona o hidróxido de potasio a la mezcla reactiva. Para realizar los ensayos de actividad catalítica, el reactor se cargó con 149 ml de alcohol isopropílico (Cicarelli, ACS), o 149 ml de mezclas de alcohol isopropílico-acetona o alcohol isopropílico-KOH. A dicha mezcla se le adicionó también 1 ml de dodecano (Aldrich). Luego, bajo atmósfera inerte, se cargaron 500 mg de catalizador activado ex situ. El sistema se calentó hasta la temperatura de trabajo

a razón de 2,5 °C/min, luego se agregaron 0,5 ml () de benzonitrilo (Aldrich) y se admitió hidrógeno o nitrógeno hasta alcanzar la presión de trabajo.

Empleando un cromatógrafo gaseoso (GC Agilent 6850), a través del método del estándar interno se determinaron los perfiles de concentración de las distintas sustancias en función del tiempo. Siendo C_{BN}^0 la concentración molar inicial de benzonitrilo y C_{BN} la concentración a determinado tiempo, se calculó para cada muestra la conversión de benzonitrilo (x_{BN}) como:

$$x_{BN}(\%) = \frac{C_{BN}^0 - C_{BN}}{C_{BN}^0} \times 100 \quad (1)$$

Llamando n_i y n_{BN} al número de átomos de C en la molécula de producto y de benzonitrilo, respectivamente, se calculó luego el rendimiento a cada producto i, denotado por η_i, como:

$$\eta_i(\%) = \frac{n_i C_i}{n_{BN} C_{BN}^0} \times 100 \quad (2)$$

Se calculó también el balance de carbono como:

$$BC(\%) = \frac{\sum_i n_i C_i}{n_{BN} C_{BN}^0} \times 100 \quad (3)$$

Finalmente, siendo W la masa de catalizador utilizado, t el tiempo de reacción y n_{BN}^0 el número de moles iniciales de benzonitrilo, se calculó la velocidad de reacción inicial por unidad de masa de catalizador extrapolando al origen la derivada de x_{BN} vs el parámetro Wt/n_{BN}^0:

$$r_0 = \left.\frac{dx_{BN}}{d(Wt/n_{BN}^0)}\right]_{t=0} \quad (4)$$

Resultados y discusión

Caracterización de la muestra preparada

La muestra preparada presentó una carga de 12,2 % de Co. Como consecuencia de la impregnación del soporte con el precursor, la superficie específica (S_g) del mismo disminuyó de 248 m^2/g a 194 m^2/g. El análisis por difracción de rayos X permitió confirmar la presencia de Co_3O_4 (ASTM 9-418) en las muestras calcinadas (Figura 4a). Al realizar el perfil de reducción a temperatura programada (Figura 4b) se determinó que una temperatura de 400 °C es adecuada para llevar a cabo la activación del catalizador por reducción en flujo de H_2. Además, el análisis por quimisorción de hidrógeno en la muestra reducida permitió ver que el Co/SiO_2 quimisorbe un volumen de H_2 de 0,11 cm^3 STP por gramo de catalizador.

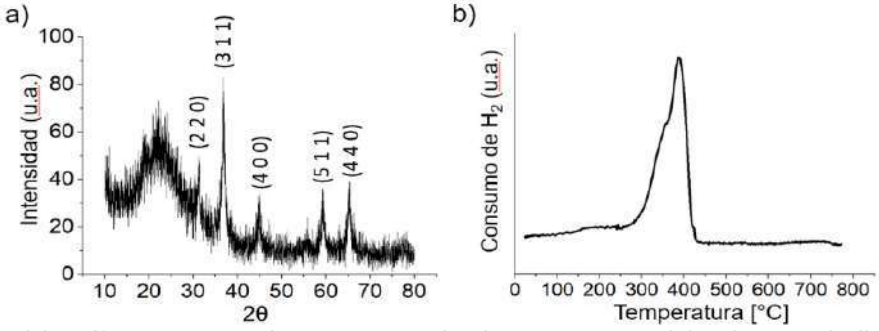


Figura 4. (a) Difractograma de rayos X de la muestra calcinada, se indican los picos correspondientes a los planos cristalinos del Co_3O_4. (b) Perfil TPR de la muestra preparada.

Ensayos de actividad catalítica

En primer lugar, se llevó a cabo la hidrogenación catalítica de benzonitrilo en fase líquida, utilizando alcohol isopropílico como solvente a 130 °C y 10 bar de presión total (H_2). Se observa en la Figura 5a que el Co/SiO_2 resultó ser catalíticamente activo en esta reacción, obteniéndose productos de condensación simétrica como N-bencilidenbencilamina y dibencilamina, como así también productos de condensación mixta como N-isopropilidenbencilamina, N-isopropilbencilamina y productos de hidrogenación de anillo aromático como la N-ciclohexilmetil-2-propanamina. Por hidrogenólisis de las aminas se

obtuvo también una pequeña cantidad de tolueno. Como se indica en la Tabla 1, se alcanzó un rendimiento máximo a la imina secundaria mixta de 13,2 %.

A continuación, se adicionó KOH a la mezcla reactiva previo al inicio de la reacción. De acuerdo a la literatura [13,14], el agregado de una base mineral debería desfavorecer la formación de productos de condensación, puesto que la base se adsorbe sobre la superficie catalítica y así dificulta la adsorción inmediata de especies procedentes del nitrilo. En las Figuras 5b y 5c se muestra la distribución de productos obtenida para agregados de KOH de 46 µmol y 244 µmol. Se produjo el efecto previsto y se acumuló al principio de la reacción una gran cantidad de amina primaria. Sin embargo, el rendimiento máximo a imina secundaria mixta no mejoró significativamente respecto al caso sin base. Un agregado de KOH de un orden superior (2000 µmol) inhibió la condensación no sólo simétrica, sino también mixta.

En la Figura 5d se muestra el perfil obtenido al agregar 20 ml de acetona a la mezcla reactiva previo al inicio de la reacción, manteniendo constantes las demás condiciones operativas respecto del experimento de la figura 5a. Se obtuvo una mayor acumulación de imina secundaria mixta, con un rendimiento máximo de 46,5 %. Además, respecto al caso de la Figura 5a, se obtuvo un menor rendimiento a productos de condensación simétrica.

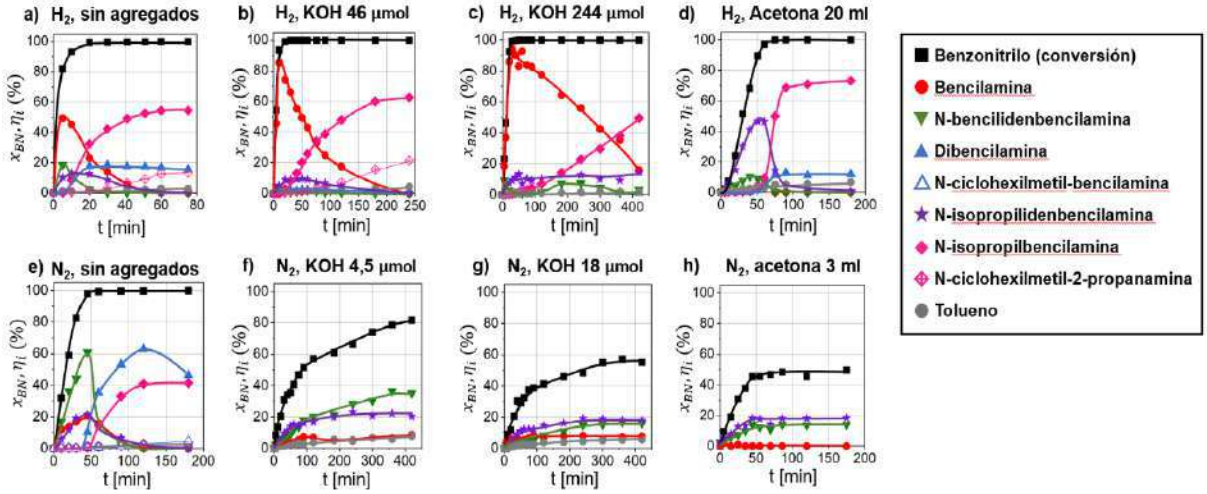


Figura 5. Perfiles de conversión y rendimiento obtenidos en la hidrogenación de benzonitrilo utilizando alcohol isopropílico como solvente, catalizador de Co/SiO_2 y en atmósfera de H_2 o N_2, según el caso. Condiciones: C^0_{BN}= 32 mmol/L, T = 130 °C, P = 10 bar (H_2), m_{cat} = 500 mg, V_{Total} = 150 ml.

Tabla 1. Ensayos de actividad catalítica.

Atmósfera	Sustancia agregada	$r_0\ [mmol\ g^{-1}h^{-1}]$	$\eta^{max}_{IS\ mixta}(\%)$	$BC_{final}\ (\%)$
H_2	Ninguna	91	13,2	98
H_2	KOH (46 µmol)	61	9,9	95
H_2	KOH (244 µmol)	26	14,4	91
H_2	Acetona (20 ml)	9,5	46,6	94
N_2	Ninguna	20	21,5	96
N_2	KOH (4,5 µmol)	9,6	23,1	91
N_2	KOH (18 µmol)	5,2	20,3	89
N_2	Acetona (3 ml)	5,3	19,6	87

Se realizó también la hidrogenación del benzonitrilo en ausencia de H_2 gaseoso. En ese caso, el hidrógeno necesario se obtendría por deshidrogenación del alcohol isopropílico a acetona, reacción que ocurre sobre la superficie metálica del Co/SiO_2. Por lo tanto, se produciría una hidrogenación por transferencia capaz de favorecer la condensación mixta por proximidad de los precursores. En la Figura 5e se muestra el perfil de conversión y rendimientos obtenido al llevar a cabo la hidrogenación de benzonitrilo utilizando alcohol isopropílico como solvente a 130 °C y 10 bar de presión total (N_2). El rendimiento máximo a imina secundaria mixta fue de 21,5 %, valor superior al alcanzado al utilizar H_2 gaseoso en iguales condiciones. No obstante, se obtuvo un mayor rendimiento a productos de condensación simétrica que en ese caso. El agregado de KOH permitió disminuir la formación

de estos productos (Figuras 5f y 5g), pero redujo drásticamente la velocidad de reacción y no mejoró significativamente el rendimiento máximo a imina mixta, como se muestra en la Tabla 1. Agregados de KOH del orden de los 100 μmol inhibieron completamente la hidrogenación por transferencia. El agregado de acetona (Figura 5h) provocó una disminución en la velocidad de reacción, e incluso no se llegó a alcanzar la conversión completa de benzonitrilo ni a mejorar el rendimiento máximo a imina secundaria mixta.

Conclusiones

Es posible obtener N-isopropilidenbencilamina a través de la hidrogenación de benzonitrilo en fase líquida a 130 °C, empleando alcohol isopropílico como solvente y un catalizador de Co/SiO_2. A fin de obtener un elevado rendimiento a esta imina secundaria, se debe evitar su hidrogenación a N-isopropilbencilamina, así como también la existencia de reacciones laterales que dan lugar a la formación de productos de condensación simétrica como N-bencilidenbencilamina y dibencilamina, diferentes productos de hidrogenación de anillo aromático y productos de hidrogenólisis como el tolueno.

En las condiciones de trabajo utilizadas, la hidrogenación de benzonitrilo puede ocurrir tanto en presencia como en ausencia de H_2 gaseoso. Sin embargo, la ausencia de H_2 gaseoso da lugar a una mayor formación de productos de condensación simétrica y menores velocidades de reacción. Por otra parte, el agregado de una base mineral como el KOH a la mezcla reactiva permite reducir la formación de productos de condensación simétrica, pero no se logra mejorar significativamente el rendimiento máximo alcanzado a la imina mixta. Por último, el agregado de acetona permite obtener una mayor acumulación del producto deseado: con un agregado de 20 ml de acetona y en presencia de H_2 gaseoso, se alcanzó un rendimiento de 46,5 % a la imina mixta en la hidrogenación de benzonitrilo. Como trabajo futuro, se estudiará esta última alternativa para encontrar condiciones óptimas de operación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a UNL (CAID-2020-50620190100066LI), CONICET (PIP-1494) y ANPCyT (PICT 02834) por el soporte financiero brindado a este proyecto.

Referencias

[1] J.P. Adams, Imines, Enamines and Oximes, 2000.
[2] R.D. Patil, S. Adimurthy, Asian J Org Chem 2 (2013) 726–744.
[3] M. Agüero, D.J. Segobia, N.M. Bertero, A.F. Trasarti, en 11th World Congress of Chemical Engineering, Buenos Aires, Argentina, 2023.
[4] M. Agüero, D.J. Segobia, N.M. Bertero, A.F. Trasarti, en XXIII Congreso Argentino de Catálisis, Salta, Argentina, 2023.
[5] M. Agüero, D.J. Segobia, N.M. Bertero, A.F. Trasarti, en XXIII Congreso Argentino de Catálisis, Salta, 2023.
[6] X. Cui, Y. Zhang, F. Shi, Y. Deng, Chemistry - A European Journal 17 (2011) 2587–2591.
[7] S. Liu, R. Chen, G.J. Deng, Chem Lett 40 (2011) 489–491.
[8] S. Werkmeister, C. Bornschein, K. Junge, M. Beller, European J Org Chem (2013) 3671–3674.
[9] T. Schönauer, S.L.J. Thomä, L. Kaiser, M. Zobel, R. Kempe, Chemistry - A European Journal 27 (2021) 1609–1614.
[10] V.M. Mokhov, A.O. Panov, D.N. Nebykov, Yu. V. Popov, IZVESTIA VOLGOGRAD STATE TECHNICAL UNIVERSITY (2021) 56–60.
[11] D.J. Segobia, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, J Catal 380 (2019) 178–185.
[12] H. Greenfield, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 6 (1967) 142–144.
[13] S.N. Thomas-Pryor, T.A. Manz, Z. Liu, T.A. Koch, S.K. Sengupta, W.N. Delgass, Chemical Industries - New York - Marcel Dekker (1998) 195–206.
[14] C. De Bellefon, P. Fouilloux, Catalysis Reviews 36 (1994) 459–506.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Hidrogenación de aldehídos insaturados sobre centros de Cu^{+}/Cu^{0} altamente dispersos

José F. Miranda[1]*, Pablo M. Cuesta[1], Victoria Wierna[1], Elio E. Gonzo[2], Norberto A. Bonini[1]

[1]INIQUI, Universidad Nac. de Salta, Fac. de Cs. Exactas, Av. Bolivia 5150, CP 4400, Salta, Argentina.
[2]INIQUI, Universidad Nac. de Salta, Fac. de Ingeniería, Av. Bolivia 5150, CP 4400, Salta, Argentina.

Palabras Claves: Cu/SiO_2, Hidrogenación, Citral, Cinamaldehído, Benzaldehído.

Resumen

Catalizadores de Cu/SiO_2 fueron sintetizados por el método de intercambio iónico (II) y de impregnación húmeda (IH) usando Silicagel-60 (S_{BET} = 500 $m^2 g^{-1}$) como soporte. Estudios de DRX y RDUV-Vis muestran que el material sintetizado por II expone especies aisladas de Cu^{2+}, dímeros SiO-CuOCu-OSi y especies oligoméricas superficiales del tipo SiO-$(Cu\text{-}O)_n$-Cu-OSi, mientras que el sintetizado por IH se compone principalmente de CuO cristalino. Los resultados de TPR muestran que el material obtenido por II se reduce formando especies de Cu^{+} y agregados de Cu^{0} altamente dispersos; mientras que el obtenido por IH se reduce formando aglomerados de Cu^{0}. Las pruebas de actividad catalítica revelan que la hidrogenación depende del efecto sinérgico entre sitios de Cu^{+} y Cu^{0}, y que la reactividad de los enlaces C=C y C=O depende de su conjugación. En la hidrogenación de cinamaldehído, el catalizador obtenido por II es el de mayor actividad al crear centros de Cu^{0} próximos a los de Cu^{+}, mientras que el de IH forma grandes aglomerados de Cu^{0} aislados de los sitios de Cu^{+}.

Abstract

Cu/SiO_2 catalysts were synthesized by ion exchange (II) and wet impregnation (IH) methods using Silicagel-60 (S_{BET} = 500 m^2 g^{-1}) as support. XRD and UV-Vis studies show that the material synthesized by II is composed of isolated Cu^{2+} species, dimers SiO-CuOCu-OSi, and surface oligomeric species of the SiO-$(Cu\text{-}O)_n$-Cu-OSi type. In contrast, the one synthesized by WI is mainly composed of crystalline CuO. TPR results show that the material obtained by II is reduced, forming highly dispersed Cu^{+} and Cu^{0} species, while the one prepared by IH is reduced, forming large Cu^{0} agglomerates. Catalytic activity tests reveal that the hydrogenation reaction depends on the synergistic effect between Cu^{+} and Cu^{0} sites, and that the reactivity of the C=C and C=O bonds depends on their conjugation. In the hydrogenation of cinnamaldehyde, the catalyst obtained by II is the most active because it forms Cu^{0} centers close to those of Cu^{+}, while that of IH forms large agglomerates of Cu^{0} isolated from the Cu^{+} sites.

Introducción

La hidrogenación selectiva de aldehídos α,β-insaturados es un proceso de gran importancia industrial. Los productos son altamente demandados por las industrias farmacéutica, cosmética y de aromatizantes. Actualmente, su producción industrial enfrenta grandes desafíos debido a sus costos y al impacto ambiental. Esto deriva en la necesidad de desarrollar procesos alternativos económicamente viables y sustentables. En este contexto, por su reciclabilidad y menor costo, los catalizadores soportados de metales de transición emergen como una alternativa prometedora para su aplicación industrial [1].

Los catalizadores de Cu/SiO_2 han demostrado ser activos en diversas reacciones de hidrogenación en fase líquida. Su desempeño catalítico (actividad y selectividad), ha sido vinculado a la formación de sitios constituidos por especies de Cu^+ y Cu^0. Su eficiencia depende, fundamentalmente, de la proporción y estabilidad de las mismas en un ambiente reductor. A su vez, estos factores están directamente influenciados por la dispersión del metal y la fortaleza de su interacción con el soporte [2, 3].

Considerando lo anterior, el método de intercambio iónico se presenta como una estrategia adecuada para la preparación de catalizadores de Cu/SiO_2 destinados a reacciones de hidrogenación. Este método permite obtener, por un lado, iones aislados de Cu^{2+} que interactúan fuertemente con el soporte y pueden reducirse a especies de Cu^+; y por otro, especies oligoméricas superficiales, SiO-Cu-(O-Cu)$_n$-OSi, que pueden reducirse formando pequeños agregados de Cu^0. Se ha demostrado que la proporción y estabilidad de estas especies están influenciadas por las condiciones de preparación [4]; por lo que se hace indispensable investigar los procesos químicos que rigen la síntesis para lograr una optimización del rendimiento catalítico y la estabilidad de los catalizadores obtenidos.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar y caracterizar catalizadores de Cu/SiO_2 empleando los métodos de intercambio iónico y de impregnación húmeda. Se buscó evaluar comparativamente la estructura química, la dispersión, la fortaleza de interacción con el soporte y la capacidad de reducción de los iones de Cu^{2+} fijados. Se investigó el desempeño catalítico de ambos materiales en la hidrogenación de cinamaldehído. Finalmente, se evaluó la actividad del catalizador de intercambio iónico en la hidrogenación de citral y benzaldehído.

Experimental

Síntesis de catalizadores

La síntesis de Cu/SiO_2 por intercambio iónico se llevó a cabo suspendiendo 5 g de sílice, Silicagel-60 Merck (SG60), en 300 mL de una solución amoniacal (pH = 11-11,5), bajo agitación vigorosa. Posteriormente, se adicionaron lentamente 20 mL de una solución amoniacal (NH_3(c):H_2O :: 1:2) de $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$. El sólido resultante se filtró al vacío, se lavó con solución amoniacal y, luego, con agua desionizada hasta pH neutro. Finalmente, el material filtrado se secó a 110 °C. Este catalizador se identificó como SG60-II.

La cantidad de cobre intercambiada se limitó a la capacidad máxima de intercambio iónico (CMII) del soporte para evitar la precipitación de cobre en forma de hidróxidos u óxidos. Este valor se calculó considerando una estequiometría de dos grupos hidroxilos por cada ion Cu^{2+} intercambiado y una densidad teórica de hidroxilos superficiales de 4 OH/nm^2. Para la sílice SG60, la CMII correspondió a 0,106 g de cobre por cada gramo de sílice.

Con el objetivo de obtener un material de referencia que contenga óxido cúprico, se preparó un catalizador de CuO/SiO_2 mediante el método de impregnación húmeda. La síntesis se realizó impregnando 5g de SG60 con una solución acuosa de $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ con la concentración necesaria para obtener un contenido de cobre del 6% p/p. Posteriormente, el material se secó a 110 °C y se calcinó a 450 °C. Este catalizador se identificó como SG60-IH.

Caracterización de catalizadores

Las técnicas de caracterización empleadas fueron: adsorción-desorción de N_2 (77 K), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de absorción atómica (AA), espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (RDUV-Vis), y reducción a temperatura programada (TPR). Los estudios de TPR se llevaron a cabo en un sistema provisto de: un controlador de flujo másico,

reactor tubular de cuarzo, trampa de agua y detector de conductividad térmica. Previo a la medición, el catalizador (50 mg. aprox.) se trató con 35mL/min de mezcla H_2(5%)/N_2 a 80ºC hasta estabilización de la señal. Inmediatamente después, se calentó hasta 480ºC a una velocidad de calentamiento de 10ºC/min con monitoreo constante del consumo de H_2. Para cuantificar el consumo de H_2 se prepararon patrones de CuO/SiO_2.

Actividad catalítica

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en un sistema de reacción compuesto por: 1) un reactor tipo batch armado con un frasco de vidrio pyrex autoclavable (100 mL) con tapa de teflón equipada con una sonda de acero inoxidable para medición de la temperatura, un capilar de polietileno (para la extracción de muestra) y un manómetro; 2) un sistema de calefacción y control de la temperatura con agitación magnética; y 3) un generador de hidrógeno (99,999%) marca Perkin-Elmer. Las condiciones de reacción fueron: 110 °C, 6 bar de presión parcial de H_2, 1600 rpm de velocidad de agitación, 250 mg de catalizador y 30mL de solución 0,3M de aldehído (Benzaldehído, Cinamaldehído o Citral) y 0,042M de tetradecano en 1-butanol. Previo al iniciar la reacción, el catalizador fue reducido ex-situ con 30 mL/min de H_2 a 350°C durante 1 hora, y la solución fue purgada con H_2.

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores

La Tabla 1 presenta el contenido de cobre (%, p/p) y las características texturales de los materiales sintetizados y del soporte. Se observa que el tratamiento del soporte con solución amoniacal (pH = 11-11,5) resulta en una disminución de aproximadamente el 20% de su superficie específica (S_{BET}), mientras que el volumen total de poros (V_{TP}) y el diámetro medio de poros (D_{MP}) aumentan. Este comportamiento sugiere el colapso de microporos y el reordenamiento superficial por disolución parcial de los enlaces -Si-O-Si- en medio básico.

Tabla 1.

Material	% Cu p/p	S_{BET} (m^2/g)	V_{TP} (cm^3/g)	D_{MP} (Å)
SG60	-	510	0,65	50
SG60-0	-	400	0,68	67
SG60-IH	5,7	320	0,54	70
SG60-II	5,8	280	0,57	80

Los catalizadores SG60-II y SG60-IH exhibieron características texturales similares. En ambos casos, se observa una disminución de la S_{BET} y del V_{TP}, mientras que el D_{MP} aumenta en comparación con los del soporte (SG60). En el catalizador SG60-II, la S_{BET} disminuye 45% aproximadamente, porcentaje significativamente mayor al atribuible únicamente al colapso de los microporos. Esta reducción más pronunciada, sumada a la disminución del V_{TP} y al incremento del D_{MP}, sugiere que los cambios texturales inducidos por el método de intercambio iónico no se deben únicamente al colapso de los microporos, sino también al bloqueo de mesoporos pequeños. Este bloqueo es, probablemente, provocado por la deposición de agregados hidroxo-amoniacales de Cu^{2+} durante la etapa de secado [4].

El análisis por DRX del catalizador SG60-II, tanto secado en aire a 110 °C como calcinado a 450 °C (SG60-II-C450), no reveló la presencia de especies cristalinas (Figura 1A); lo que sugiere la existencia de especies de Cu^{2+} altamente dispersas en fuerte interacción con el soporte, y/o la formación de pequeños agregados de hidróxidos u óxidos amorfos. En contraste, el difractograma del material SG60-IH evidenció la presencia de especies cristalinas de CuO (Tenorita) tras su calcinación a 450 °C.

El espectro de RDUV-Vis del catalizador SG60-II (Figura 1B) reveló la presencia de tres señales principales: una banda a 223 nm, asignada a la transferencia de carga ligando-metal en iones Cu^{2+} aislados; otra a 300 nm, atribuida a dímeros SiO-Cu-O-Cu-OSi y cuyo ensanchamiento hacia mayores longitudes de onda indica la formación de especies oligoméricas del tipo SiO-Cu-$(O\text{-}Cu)_n$-OSi (n>1) con puentes oxo y/o hidroxo; y finalmente, una señal a 738 nm, correspondiente a transiciones d-d en iones Cu^{2+} aislados [4].

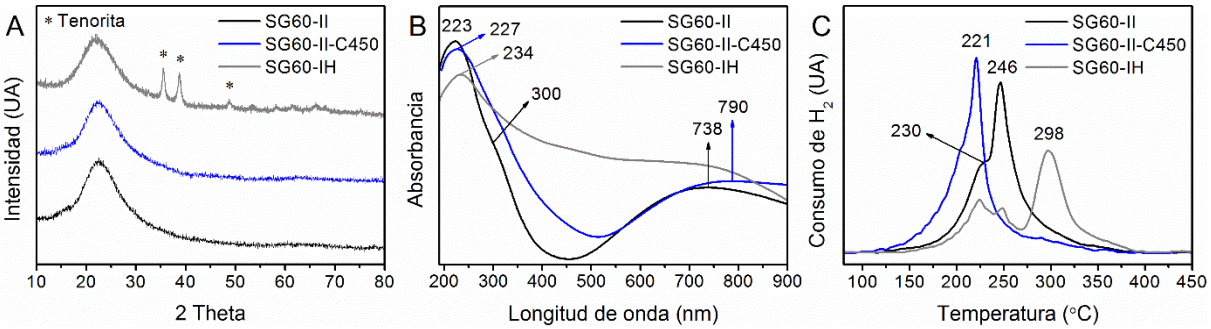


Figura 1. Resultados de (A) DRX, (B) RDUV-Vis, y (C) TPR, para SG60-II, SG60-II-C450 y SG60-IH.

La calcinación a 450°C del catalizador preparado por intercambio iónico (SG60-II-C450), desplaza levemente el máximo de la señal a 223 nm hacia mayores longitudes de onda, lo que se atribuye a un cambio en la simetría de coordinación de los iones Cu^{2+} aislados. Además, se observa un ensanchamiento de la señal a 300 nm hacia mayores λ, resultado del crecimiento (n>>1) de las especies oligoméricas durante la calcinación [4, 5]. De manera similar, se detecta un desplazamiento (50 nm aprox.) de la señal a 738 nm. Este desplazamiento se asocia con cambios tanto en la simetría de coordinación como en el tipo de ligandos en las especies de Cu^{2+}. A pesar del crecimiento de las especies oligoméricas, no se observó por DRX la formación de especies cristalinas de CuO luego de la calcinación, lo que sugiere una fuerte interacción de los iones Cu^{2+} con el soporte.

Contrariamente, el espectro de RDUV-Vis del catalizador SG60-IH es característico de un material que contiene partículas cristalinas de CuO. La absorción observada en todo el intervalo de λ estudiado resulta de la combinación de tres bandas de absorción: una entre 230 y 350 nm, asignada a especies aisladas de Cu^{2+}; otra entre 400 y 600 nm, atribuida a oligómeros del tipo -Cu-(O-Cu)$_n$- (n>>1); y una tercera entre 550 y 800 nm, la más intensa, asignada a partículas de CuO, tanto cristalinas como amorfas [5].

El análisis de los perfiles de TPR reveló que en todos los materiales el consumo total de H_2 (SG60-II = 670 μmol/g, SG60-IH = 620 μmol/g) fue inferior al requerido para la reducción completa de Cu^{2+} a Cu^0 (913 y 897 μmol/g en los materiales II e IH, respectivamente) confirmando la presencia de especies parcialmente reducidas, aún a 450 °C.

El perfil de TPR de SG60-II exhibió dos picos de reducción situados a 230 °C y 246 °C (Figura 1C). En concordancia con los resultados de RDUV-Vis, el primer pico puede atribuirse a la reducción, de Cu^{2+} a Cu^+, de especies aisladas (SiO-Cu-OSi y SiO-Cu-OH) y dímeros SiO-Cu-O-Cu-OSi. El segundo pico, por su parte, se asigna a la reducción, de Cu^{2+} a Cu^0, de especies oligoméricas SiO-(Cu-O)$_n$-Cu-OSi (n>2).

En contraste, el perfil de TPR de SG60-IH mostró dos picos de reducción entre 150 y 275 °C, similares a los observados en SG60-II, y un tercer pico intenso a 298 °C. Basado en los resultados de DRX y RDUV-Vis, el tercer pico se asocia a la reducción de CuO cristalino a Cu^0. Los dos primeros picos, por su parte, pueden atribuirse a la reducción (de Cu^{2+} a Cu^+) de especies aisladas y dímeros, y de especies oligoméricas (de Cu^{2+} a Cu^0), respectivamente.

Los cambios inducidos por la calcinación en SG60-II son evidentes en el perfil de TPR de SG60-II-C450. En este último, se observa un desplazamiento del pico de reducción hacia menores temperaturas. De acuerdo a los resultados de RDUV-Vis, la calcinación favorece el crecimiento de los oligómeros SiO-(Cu-O)$_n$-Cu-OSi, cuya reducción ocurre a menores temperaturas.

Hidrogenación de cinamaldehído – Efecto del método de síntesis

Los únicos productos de la reacción fueron alcohol cinámico, fenil-propanal y fenil-propanol (Figura 2C). En el catalizador SG60-II el cinamaldehído se consume rápidamente, ($-r^0_{cinamaldehido}$ = 0,120 moles.L^{-1}.h^{-1}), logrando conversión total a las 5 h de reacción (Figura 2B).

La producción de alcohol cinámico y fenil-propanal se llevan a cabo a velocidades iniciales similares, 0,055 moles L^{-1} h^{-1}, indicando una reactividad semejante de los enlaces C=C y C=O.

Se observa, además, que la formación de alcohol cinámico alcanza un máximo ($X_{cinámico}$= 12,2%) y luego disminuye, mientras la concentración de fenil-propanal continúa aumentando. Cuando la concentración de alcohol cinámico se aproxima a cero, la concentración de fenil-propanal alcanza un máximo ($X_{fenilpropanal}$ = 40,3%) y luego disminuye, mientras aumenta la concentración de fenil-propanol. Este comportamiento sugiere la competencia de ambos intermediarios por un mismo "sitio" de reacción; siendo más rápida la hidrogenación del doble enlace C=C conjugado con el anillo aromático que la del enlace C=O no conjugado. El periodo de inducción observado en la formación de fenil-propanol indica que éste se forma por reducción en dos pasos, esto es: a partir del alcohol cinámico y del fenil-propanal.

En el catalizador SG60-IH (Figura 2A), el cinamaldehído se consume lentamente, ($-r_{cinamaldehido}$ = 0,030 mol.L^{-1}.h^{-1}), alcanzando una conversión máxima del 45% a las 12 horas de reacción. Por su parte, la hidrogenación de alcohol cinámico y fenil-propanal es muy lenta, produciendo sólo un 3% fenil-propanol al cabo de 12 horas.

La actividad de los catalizadores de Cu/SiO_2 en reacciones de hidrogenación se adjudica a un efecto sinérgico entre especies de Cu^+ y Cu^0, próximas entre sí, donde los sitios de Cu^+ actúan fijando al sustrato a través de los enlaces C=O y/o C=C; mientras, los aglomerados de Cu^0 promueven la disociación del H_2 [1, 2]. La diferencia de actividad entre los catalizadores SG60-II y SG60-IH se explica por su capacidad de formación de estos centros Cu^+--Cu^0. De acuerdo a los resultados de TPR, SG60-II se reduce en especies de Cu^+ y Cu^0 altamente dispersas, por lo que ambas especies están próximas formando un gran numero sitios de Cu^+--Cu^0 dispersos y activos. En cambio, SG60-IH, compuesto mayoritariamente por CuO, se reduce formando grandes aglomerados de Cu^0 que ocluyen las especies de Cu^+, lo que disminuye su capacidad de formar estos sitios activos.

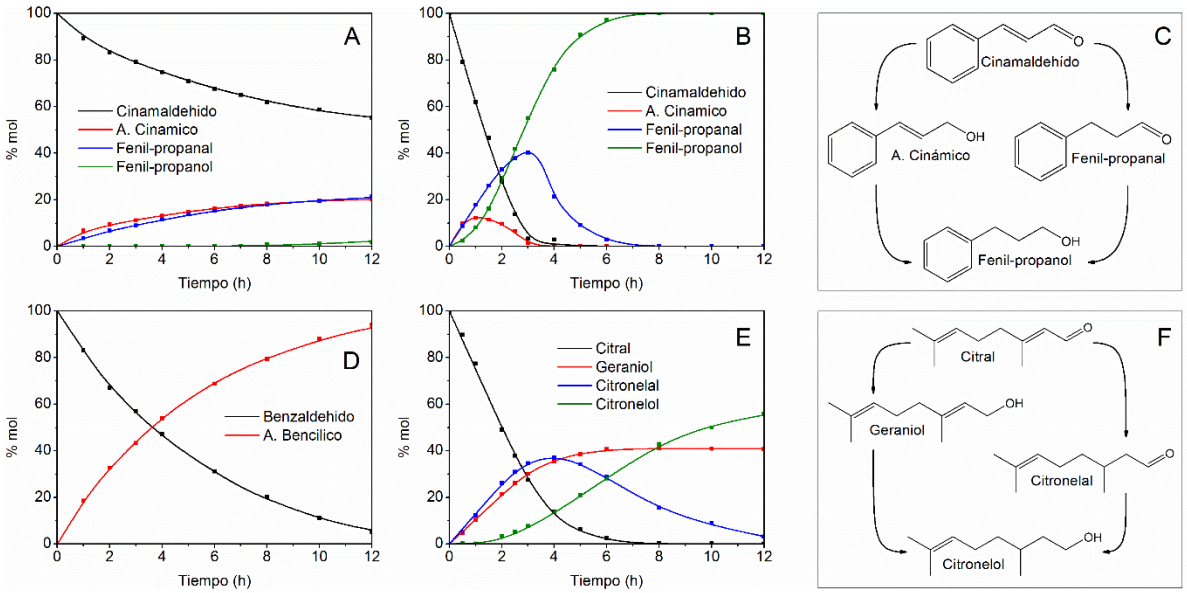


Figura 2. Porcentaje en moles de reactivos y productos vs tiempo de reacción para: hidrogenación de cinamaldehído sobre SG60-IH (A) y SG60-II (B), hidrogenación de benzaldehído (D) y citral (E) sobre SG60-II. Esquemas de reacción: hidrogenación de cinamaldehído (C) y citral (F).

Hidrogenación de Citral

Como productos se obtuvieron geraniol (*E* y *Z*), citronelal y citronelol (Figura 2F). En la figura 2E se observa que la velocidad inicial de reducción del citral (0,070 mol.L^{-1}.h^{-1}) es menor que la del cinamaldehído (0,12 mol.L^{-1}.h^{-1}), alcanzando un 100% de conversión a las de 8 h de reacción. El geraniol y citronelal aparecen con velocidades iniciales de 0,030 y 0,040 mol.L^{-1}.h^{-1}, respectivamente, lo que indica que el enlace C=C es ligeramente más reactivo que el enlace C=O; aunque ambos enlaces son menos reactivos que sus análogos en el cinamaldehído. El periodo de inducción en la formación de citronelol indica, nuevamente, un proceso de reducción en dos etapas.

En la figura 2E se observa que la producción de geraniol alcanza un máximo ($X_{geraniol}$ = 40%) y se mantiene constante hasta finalizar la reacción. La máxima concentración de geraniol se alcanza cuando la concentración de citral se aproxima a cero, de modo que éste deja de producirse debido a la ausencia del precursor. Por su parte, el citronelal pasa por un máximo ($X_{citronelal}$ = 37%) y luego disminuye mientras la concentración de citronelol aumenta. Este comportamiento sugiere que el citronelol se produce por hidrogenación del enlace C=O del citronelal y no a partir de la hidrogenación del enlace C=C no conjugado del geraniol. Esto contrasta con lo observado en la hidrogenación de cinamaldehído, en donde la hidrogenación del doble enlace C=C es mucho más rápida que la del aldehído.

Hidrogenación de Benzaldehído

El benzaldehído se hidrogena ($-r^0_{benzaldehido}$ = 0,050 $mol.L^{-1}.h^{-1}$) más lentamente que el cinamaldehído y el citral, sin llegar al 100% de conversión luego de 12 horas de reacción (Figura 2D). Como el único producto de reacción es el alcohol bencílico, la velocidad inicial a la que se produce es igual a la que se consume el benzaldehído: 0,050 $mol.L^{-1}.h^{-1}$. Este valor es semejante al obtenido para la producción de alcohol cinámico, 0,055 $mol.L^{-1}.h^{-1}$, pero superior al valor obtenido para la producción de geraniol, 0,030 $mol.L^{-1}.h^{-1}$. Esto último refleja el efecto de la conjugación con el anillo aromático en la reactividad del enlace C=O.

Estas diferencias de reactividad entre los diferentes sustratos deberían atribuirse a la mayor estabilidad de los intermediarios bencílicos (benzaldehído, alcohol cinámico) y alílicos (citral) comparada con la de los intermediarios alquílicos (fenil propanal o citronelal) que se forman en la superficie del catalizador. Esta situación se visualiza claramente en la hidrogenación del citral y de su producto intermedio el geranial, en los que los enlaces C=C aislados no fueron hidrogenados mientras que si lo fueron los conjugados.

Conclusiones

El método de II produce materiales de Cu/SiO_2 compuesto por especies aisladas de Cu^{2+} y dímeros SiO-Cu-O-Cu-OSi, en fuerte interacción con el soporte y reducibles a especies de Cu^+ altamente dispersas; y por oligómeros superficiales del tipo $SiO\text{-}Cu\text{-}(OCu)_n\text{-}OSi$ ($n > 2$) reducibles a Cu^0. Por otro lado, el método de IH produce catalizadores compuestos, principalmente, por agregados cristalinos de CuO que se reducen formando aglomerados de Cu^0 pocos dispersos; además de especies aisladas de Cu^{2+} que se reducen a Cu^+.

La hidrogenación de cinamaldehído es dependiente de la presencia de especies de Cu^+ y Cu^0 y de su distribución superficial, mostrando la existencia de un efecto sinérgico entre ellas. Así, SG60-II, con centros de Cu^0 próximos a los de Cu^+, resultó ser más activo que el catalizador obtenido por IH que forma grandes aglomerados de Cu^0, aislados de los sitios Cu^+.

La actividad hidrogenante del catalizador SG60-II mostró ser altamente sensible a la estructura de los reactivos. Así, los enlaces conjugados, tanto C=C como C=O, resultaron más reactivos que los aislados. A su vez, los enlaces C=O conjugados (citral, cinamaldehído, benzaldehído) fueron más reactivos que los enlaces C=C conjugados.

Por su parte, el catalizador SG60-IH fue menos activo, limitando su actividad hidrogenante prácticamente a los dobles enlaces conjugados.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Investigaciones de Universidad Nacional de Salta (CIUNSa), al Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI) y al CONICET.

Referencias

[1] K. Patil, P. Manikanta, P. Srinivasappa, A. Jadhav, B. Nagaraja; J. Environ. Chem. Eng. 11 (2023) 109168.
[2] F. Li, L. Wang, X. Han, Y. Cao, P. He, H. Li; Int. J. Hydrog. Energy 42 (2017) 2144-2156.
[3] D. To, Y. Lin; Catalysts 11 (2021) 255.
[4] S. Yashnik, Z. Ismagilov; Appl. Catal. B: Environ. 70-171 (2015) 241-254.
[5] V. Vaschetti, A. Cánepa, D. Barrera, K. Sapag, G. Eimer, S. Casuscelli; Mol. Catal. 481 (2020) 110234.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Reformado de etanol, y sus subproductos, con vapor de agua sobre Ni/CeO_2: Impacto sobre la Estabilidad Catalítica

Esteban L. Fornero[1,2*], Ignacio Barbagelata[2], Julia Vecchietti[1,2], Adrian L. Bonivardi[1,3]

[1]Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.

[2]Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Ruta Nacional N° 168 - Km 472,4, 3000 Santa Fe, Argentina.

[3]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

**elfornero@santafe-conicet.gov.ar*

Palabras Claves: bioetanol, hidrógeno, ceria, níquel, carbón, estabilidad.

Resumen

Se estudió el comportamiento catalítico de un sistema Ni/CeO_2 y del soporte CeO_2 en condiciones de reformado de etanol con vapor de agua (ESR) y de subproductos típicos del proceso (acetaldehído, etileno y acetona), con el fin de evaluar su contribución a la formación de depósitos carbonosos y a la desactivación del catalizador. Los ensayos se realizaron a 500 °C durante 4 h, empleando una relación molar H_2O/reactivo de 6/1 y 0,14 g_{Ni}·h/$mol_{reactivo}$ (1550 m^2·h/$mol_{reactivo}$). Los resultados revelan que el etileno no genera acumulación de carbón apreciable. En cambio, el acetaldehído se acumula en ambas superficies (soporte y catalizador), aunque sin afectar significativamente su desempeño. Por otro lado, la acetona, pese a formar menos depósitos carbonosos que el acetaldehído, induce una desactivación severa del sistema Ni/CeO_2. Estos resultados resaltan el rol diferencial de los subproductos en la pérdida de actividad catalítica durante el ESR.

Abstract

The catalytic performance of a Ni/CeO_2 system and the CeO_2 support was evaluated under steam reforming (ESR) conditions of ethanol and of typical reaction byproducts (acetaldehyde, ethylene, and acetone), with the aim of assessing their contribution to carbon deposition and catalyst deactivation. The experiments were carried out at 500 °C for 4 h, using a H_2O/reactant molar ratio of 6:1 and a contact time of 0.14 g_{Ni}·h/$mol_{reactant}$ (1550 m^2·h/$mol_{reactant}$). The results reveal that ethylene does not cause appreciable carbon accumulation. In contrast, acetaldehyde accumulates on both the support and the catalyst surface, though without significantly affecting their performance. On the other hand, acetone induces severe deactivation of the Ni/CeO_2 system, despite forming less carbonaceous deposits than acetaldehyde. These results highlight the differential role of byproducts in the loss of catalytic activity under ESR conditions.

Introducción

La transición desde una economía basada en combustibles fósiles hacia una sustentada en fuentes renovables constituye uno de los principales desafíos actuales. En ese marco, el reformado de (bio)etanol, un compuesto derivado de biomasa, no tóxico y de fácil manipulación, con vapor de agua (ESR, por sus siglas en inglés) se presenta como una vía promisoria para la producción sostenible de hidrógeno, debido a su alta relación H/C y elevado rendimiento teórico [1]. Los catalizadores de Ni soportados sobre óxidos con propiedades redox y básicas, como CeO_2, han mostrado buen desempeño. Sin embargo, la formación de subproductos como etileno, acetaldehído y acetona puede promover la deposición de carbono y, con ello, la desactivación del catalizador [2]. Además, el (bio)etanol suele contener impurezas residuales como el acetaldehído, difíciles de eliminar por completo [3].

Comprender cómo las propiedades fisicoquímicas del catalizador influyen en su estabilidad frente a estos compuestos resulta fundamental para orientar el diseño de materiales más resistentes a la formación de carbono. En este trabajo se evalúa el desempeño de un catalizador Ni soportado sobre CeO_2 policristalino bajo condiciones de ESR, así como durante el reformado individual de los principales subproductos generados en la reacción. Este enfoque permite identificar el impacto relativo de cada especie sobre la estabilidad catalítica y correlacionar la desactivación observada con la cantidad de carbono depositado.

Experimental

Preparación de los catalizadores

El soporte óxido de cerio policristalino (CeO_2) se sintetizó a partir de $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ mediante precipitación en solución acuosa amoniacal (pH 8,5). El área superficial específica (S_{BET}) del CeO_2 (calcinado a 450 °C) fue de 60 m^2/g. El Ni se incorporó por impregnación a humedad incipiente, utilizando una solución acuosa de la sal de nitrato. Los precursores obtenidos se secaron (120 °C, 12 h) y calcinaron (450 °C, 4 h). Se preparó un catalizador con baja carga nominal de níquel (0,9 at_{Ni}/nm^2_{sop}): 0,5 %p/p Ni/CeO_2.

Medidas de desempeño catalítico

El desempeño catalítico se evaluó en un microrreactor tubular de cuarzo (d_{int} = 6 mm) empleando partículas <125 µm diluidas con cuarzo (1:4 p/p). Una mezcla líquida de agua y reactivo se evaporaron a 230 °C, y los reactivos fueron arrastrados del evaporador con una corriente de Ar. Se utilizaron dos cromatógrafos de gases (Shimadzu GC-9A) para la detección analítica y cuantificación de los reactivos y productos de la reacción. El primero (Porapak QS, detectores FID y TCD) se utilizó para cuantificar C_2H_5OH, CH_4, C_2H_4, C_2H_4O, CH_3COCH_3 y $CH_3CHOHCH_3$ (2-propanol). El segundo (Carbosieve SII, detector TCD) permitió la cuantificación de H_2, CO y CO_2. Se utilizó un condensador entre los dos cromatógrafos y se calefaccionaron todas las líneas de gases para evitar condensaciones.

Se evaluó el desempeño de Ni/CeO_2 y CeO_2 en las reacciones de reformado de etanol, acetaldehído, acetona y etileno con vapor de agua (H_2O/reactivo = 6/1 mol/mol, T = 500 °C, tiempo = 4 h). Los caudales de reactivos se ajustaron a 0,14 $g_{Ni}.h/mol_{reactivo}$ (1550 $m^2_{sop}.h/mol_{C2H5OH}$). Previo a las medidas de actividad catalítica, el material se activó in situ bajo flujo de H_2 puro a 450 ºC (60 min), para obtener una reducción parcial del catalizador sin inducir sinterización ni alteraciones estructurales, seguido de una corriente de Ar (30 min) a la misma temperatura. En todos los experimentos el reactor operó bajo control cinético.

La reducción de datos se realizó utilizando las siguientes ecuaciones:

Conversión de reactivo (%): $X_r = \frac{(m_r^{en} - m_r^{sal})}{m_r^{in}} * 100$

Rendimiento a hidrógeno (%): $R_{H_2} = \frac{m_{H_2}^{sal}}{C_e * m_r^{en}} * 100$

Rendimiento a producto (i) con contenido de carbón (%): $R_i = \frac{n_{C_i} * m_i^{sal}}{n_{C_r} * m_r^{en}} * 100$

donde: m_r^{in} = moles de reactivo a la entrada del reactor, m_r^{out} = moles de reactivo a la salida del reactor, $m_{H_2}^{sal}$ = moles de hidrógeno a la salida del reactor, C_e = coeficiente estequiométrico que relaciona los moles de hidrógeno con respecto al reactivo en la reacción de reformado, n_{C_i} = cantidad de carbonos del producto formado, n_{C_r} = cantidad de carbonos en el reactivo, m_i^{sal} = moles de producto a la salida del reactor.

Posteriormente, se realizó la oxidación a temperatura programada (TPO) para cuantificar las especies carbonáceas depositadas sobre el catalizador. Se utilizó 100 cm^3/min de 20% O_2/Ar y una rampa de calentamiento de 10 °C/min de 30 a 700 °C. La composición de los gases a la salida del reactor fue monitoreada continuamente por espectrometría de masas, registrando las siguientes señales de masa/carga (m/e): 18 (H_2O), 28 (CO), 32 (O_2), 40 (Ar) y 44 (CO_2).

Resultados y discusión

Reformado de etanol con vapor de agua (ESR)

La Figura 1 muestra los resultados de ESR sobre Ni/CeO_2 y CeO_2. El catalizador metálico alcanza una conversión de etanol cercana al 100% durante las primeras 2,5 horas, con una leve disminución a ~90% hacia el final de las 4 h de reacción. El rendimiento a H_2 inicia en ~90%, y se estabiliza en torno al 70% a partir de la primera hora de reacción. Los principales productos con contenido de carbono son CO_2 (60–70%) y CO (20 %), en concordancia con la capacidad del Ni para favorecer la ruptura de enlaces C-C y C-H. Otro aspecto a considerar es la relación H_2/CO_2 a la salida del reactor, que presenta un valor aproximado de 3,3, es decir muy cercano al valor teórico esperado, lo que evidencia una predominancia hacia la reacción de reformado ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$).

En contraste, el soporte desnudo mantiene una conversión constante del 90%, es decir no es inerte y no muestra signos de desactivación, aunque con un rendimiento a H_2 significativamente menor (~20%) respecto del catalizador metálico. En este caso, los principales productos con contenido de carbón son etileno (40%) y acetona (20-30 %), lo que sugiere rutas de deshidratación y condensación. En trabajos previos se propuso que el etanol se adsorbe disociativamente sobre CeO_2 formando especies etoxi monodentadas, preferentemente en configuración "acostada", liberando hidrógeno que reacciona con grupos OH superficiales para formar agua. Estas especies se descomponen térmicamente, generando etileno y nuevos grupos OH [4]. Por otro lado, la formación de acetona se atribuye a rutas de condensación entre especies acetato, generadas por oxidación de etoxi o acetaldehído. En particular, se ha sugerido que la condensación de dos acetatos puede originar acetona y CO_2, incluso sin sitios metálicos [5].

Finalmente, tanto para el catalizador metálico como el soporte, la suma de los rendimientos a productos con contenido de carbón es similar a la X_{C2H5OH} (balance de carbón), dentro del error experimental, lo que indica una baja acumulación de carbón sobre los materiales. Sin embargo, si bien el acetaldehido se detecta a nivel de trazas sobre ambos materiales, dicho subproducto puede tener un impacto significativo en la estabilidad catalítica.

Reformado de acetaldehído con vapor de agua

La Figura 2 muestra los resultados del reformado de acetaldehído con vapor de agua. Sobre Ni/CeO_2, la conversión se mantiene estable entre 75 y 80%, mientras que el rendimiento a H_2 disminuye gradualmente de 20% a 10% en 4 h. La producción de CO_2 (10–20%) acompaña esta tendencia, en concordancia con la evolución de H_2.

En el caso de CeO_2, la X_{C2H4O} inicial (~90%) disminuye levemente hasta ~80% luego de 4 h. El rendimiento a H_2 se mantiene en torno al 10%. En este sistema, se observa la formación de acetona (30–10%) y CO_2 (~10%), productos asociados a condensación aldólica y reacción con oxigeno superficial proveniente de descomposición del agua [6] o de la red [7], seguido de deshidrogenación y descarbonilación [6,7].

Se puede concluir que, sobre ambos materiales, el reformado de acetaldehido es considerablemente menos eficiciente para la producción de H_2 y CO_2 que el reformado de etanol. Además, la suma de los rendimientos a productos con contenido de carbón es considerablemente inferior a la X_{C2H4O}, lo que evidencia una significativa acumulación de carbón o especies carbonaceas sobre la superficie del catalizador.

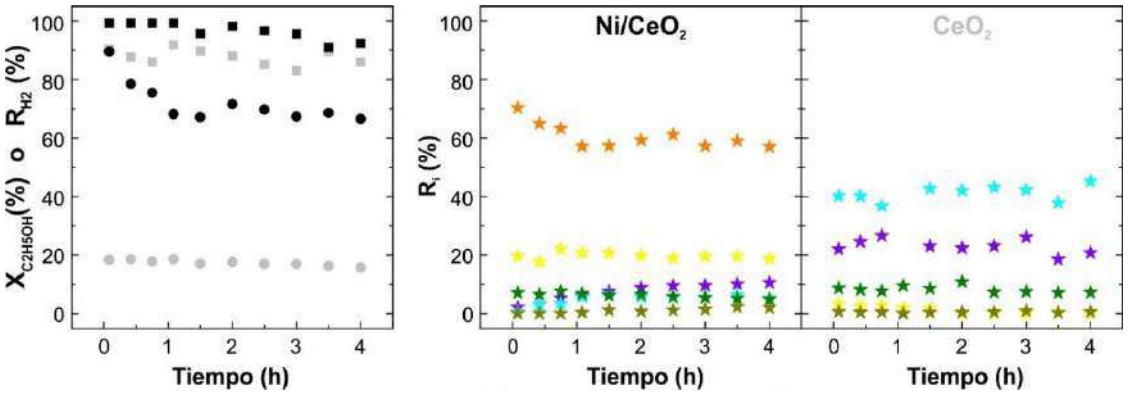


Figura 1: Conversión de etanol (cuadrado), rendimiento de hidrógeno (círculo) y rendimiento a productos (R_i) bajo condiciones de ESR (ver texto) sobre Ni/CeO_2 (negro) y CeO_2 (gris). Código de color: CO_2 - naranja; CO - amarillo; CH_4 - verde; C_2H_4 - azul claro; CH_3COCH_3 - violeta; C_2H_4O – verde oliva; $CH_3CHOHCH_3$ – magenta.

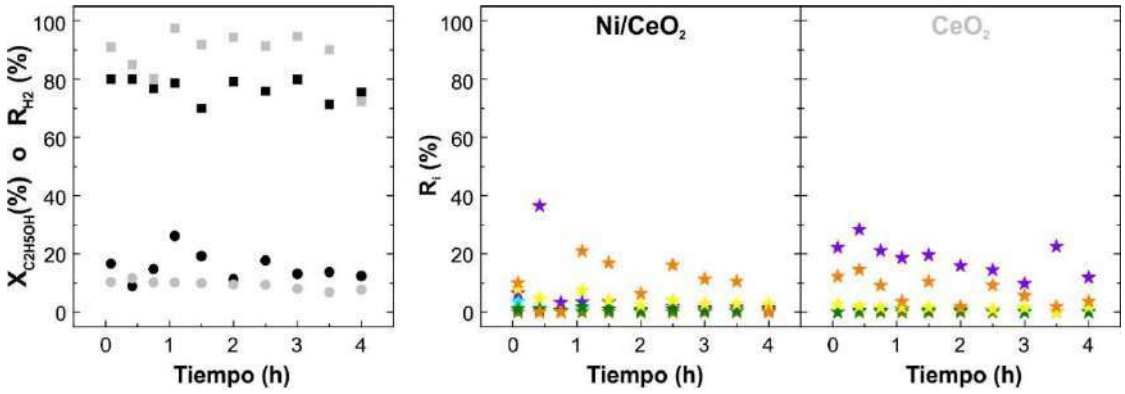


Figura 2: Conversión de acetaldehído (cuadrado), rendimiento de hidrógeno (círculo) y rendimiento a productos (R_i) bajo condiciones de reformado de acetaldehído (ver texto) sobre Ni/CeO_2 (negro) y CeO_2 (gris). Código de color: CO_2 - naranja; CO - amarillo; CH_4 - verde; C_2H_4 - azul claro; CH_3COCH_3 - violeta; $CH_3CHOHCH_3$ – magenta.

Reformado de acetona con vapor de agua

La Figura 3 presenta los resultados del reformado de acetona sobre Ni/CeO_2 y CeO_2. En el caso del catalizador metálico, la conversión inicial del 60% cae abruptamente hasta ~10% en 1,5 h, acompañada por una disminución del rendimiento a H_2 de 35% a 2%, lo que indica una fuerte desactivación catalítica. Durante las primeras dos horas se detectan CO_2 (30–6%) y CO (10–3%), lo que indica que en ese período ocurren reacciones de reformado.

Sobre el soporte solo, la conversión inicial (~70%) decrece de manera progresiva, sugiriendo una desactivación moderada. Los productos principales son C_2H_4O (~70% al inicio de la reacción), y CO_2 y CH_4 en menores proporciones (rendimientos < al 20%). De acuerdo con el principio de reversibilidad microscópica, la formación de acetaldehído a partir de acetona puede explicarse por el mecanismo inverso al mencionado en la sección anterior: condensación aldólica, oxidación, deshidrogenación y descarbonilación. Por su parte, se propone que las reacciones de reformado ($C_3H_6O + 5H_2O \leftrightarrow 3CO_2 + 8H_2$) e hidrogenación ($C_3H_6O + 4H_2 \leftrightarrow 3CH_4 + H_2O$) pueden explicar la presencia de los otros productos detectados.

Por último, durante el reformado de acetona se destaca la falta de cierre del balance de carbón tanto empleando el soporte como el catalizador, y una marcada desactivación de

Ni/CeO_2. Lo anterior sugiriere la afectación tanto de sitios activos de la fase metálica como del soporte.

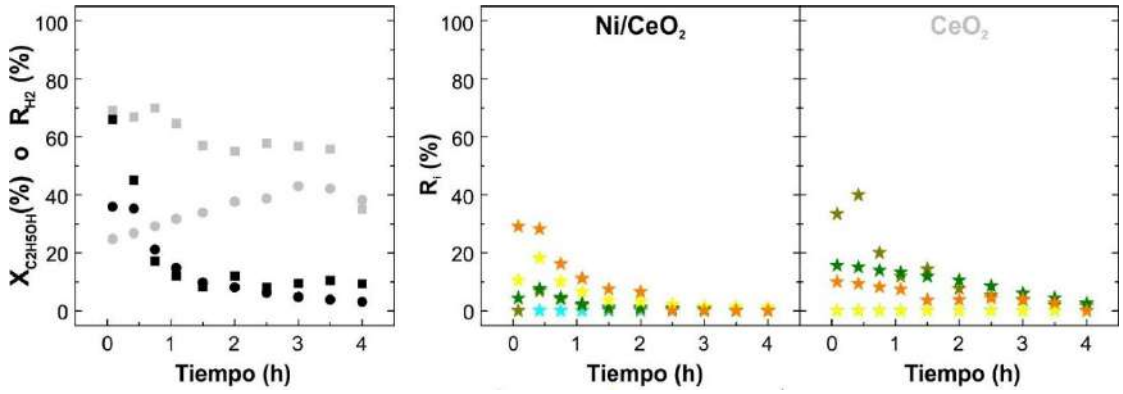


Figura 3: Conversión de acetona (cuadrado), rendimiento de hidrógeno (círculo) y rendimiento a productos (R_i) bajo condiciones de reformado de acetona (ver texto) sobre Ni/CeO_2 (negro) y CeO_2 (gris). Código de color: CO_2 - naranja; CO - amarillo; CH_4 - verde; C_2H_4 - azul claro; C_2H_4O – verde oliva; $CH_3CHOHCH_3$ – magenta.

Reformado de etileno con vapor de agua

La Figura 4 muestra el desempeño de los materiales bajo condiciones de reformado de etileno. En Ni/CeO_2, la conversión inicial de 100% cae hasta ~30%, mientras que el rendimiento a H_2 disminuye de 70% a 30%, evidenciando una fuerte desactivación. El principal producto es CO_2, acompañado de CO en menor proporción (20–10%) y algo de CH_4 al inicio de la reacción. En contraste, el CeO_2 no muestra actividad catalítica bajo estas condiciones.

Estos resultados indican que el Ni es activo para el reformado de C_2H_4, mientras que la ceria -que puede favorecer la formación de etileno por deshidratación del etanol- no contribuye a su conversión ni parece inducir reacciones secundarias, como la polimerización, al menos en las condiciones evaluadas.

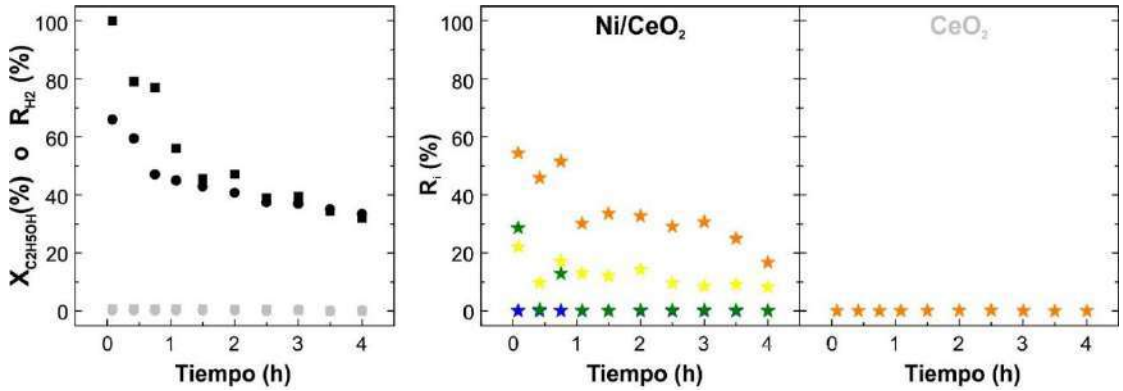


Figura 4: Conversión de etileno (cuadrado), rendimiento de hidrógeno (círculo) y rendimiento a productos (R_i) bajo condiciones de reformado de etileno (ver texto) sobre Ni/CeO_2 (negro) y CeO_2 (gris). Código de color: CO_2 - naranja; CO - amarillo; CH_4 - verde; CH_3COCH_3 - violeta; C_2H_4O – verde oliva; $CH_3CHOHCH_3$ – magenta.

Cuantificación del carbón acumulado durante las reacciones

La acumulación de depósitos carbonosos se evaluó mediante oxidaciones a temperatura programada (Figura 5 y Tabla 1). En Ni/CeO_2 se detectó un único evento de combustión tras cada reacción, con máximos a 250, 264 y 296 °C para el reformado de acetaldehído, acetona y etanol, respectivamente. La cantidad de carbono fue notablemente mayor con C_2H_4O (tres veces) y C_3H_6O (el doble) respecto del ESR, mientras que el etileno no generó residuos considerables. En CeO_2, el reformado de acetaldehído mostró acumulación similar a la del catalizador metálico, con mayor temperatura de oxidación (338 °C). Para acetona, se observó menor acumulación que en Ni/CeO_2, pero a una temperatura más elevada (455 °C).

Estos resultados indican que la desactivación catalítica no se relaciona directamente con la cantidad de carbono depositado. El acetaldehído forma más depósitos sin comprometer significativamente la conversión, mientras que la acetona provoca una pérdida rápida de actividad pese a una menor carbonización, lo que sugiere mecanismos asociados a especies inhibidoras o envenenamiento superficial. El etileno, aunque genera desactivación moderada, no produce depósitos significativos sobre Ni/CeO_2. Estudios complementarios mediante TEM permitirían abordar el tipo de especie acumulada, así como la posible sinterización de las partículas de Ni; y el uso de espectroscopía infrarroja in situ y operando junto con cálculos DFT sería clave para profundizar en los mecanismos de desactivación a nivel molecular.

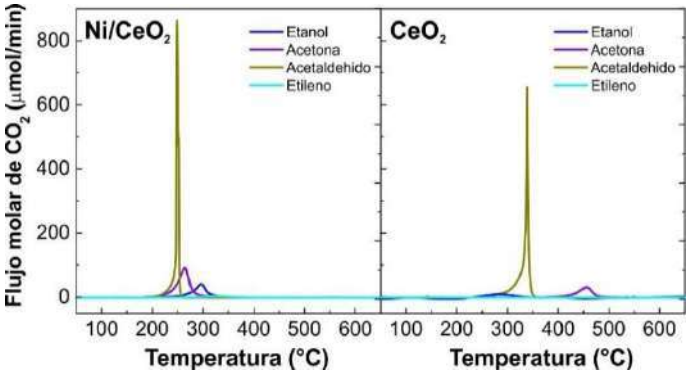


Figura 5: CO_2 liberado durante el TPO post-reacción.

Tabla 1: Carbón acumulado ($\mu moles_C/g_{cat}$).

Reactivo	**CeO_2**	**Ni/CeO_2**
C_2H_5OH	46	1561
CH_3COCH_3	1087	3105
C_2H_4O	5124	4849
C_2H_4	0	296

Conclusiones

Los resultados muestran que, bajo las condiciones evaluadas, el acetaldehído genera depósitos carbonosos tanto en CeO_2 como en Ni/CeO_2, sin afectar significativamente la actividad. En contraste, la acetona, aunque produce menos depósitos, induce una desactivación severa del catalizador metálico. El etileno, por su parte, no se transforma sobre ceria pero sí sobre Ni/CeO_2, con baja acumulación de carbono y desactivación moderada. Estos hallazgos revelan mecanismos de desactivación distintos para cada subproducto, y destacan a la acetona como el más perjudicial para la estabilidad catalítica durante el reformado de etanol con vapor de agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido por la UNL (85520240100109L), UNL y Agencia Santafesina de Ciencia Tecnología e Innovación (Santa Fe proyectos CTI en Red), la ANPCyT (PICT-2020-SERIEA-00836 y PICT-2020-SERIEA-03720), y el CONICET (PIBAA 28720210100434CO y PIP-11220200100731CO).

Referencias

[1] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai; Renew. Sustain. Energy Rev. 44 (2015) 132–148.
[2] F.M.B. Kontchouo, Y. Shao, S. Zhang, M. Gholizadeh, X. Hu; Chem. Eng. Sci. 265 (2023) 118257.
[3] N. Sánchez, R. Ruiz, V. Hacker, M. Cobo; Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 11923–11942.
[4] J. Vecchietti, P. Lustemberg, E.L. Fornero, M. Calatayud, S.E. Collins, S. Mohr, et al.; Appl. Catal. B: Environ. 277 (2020) 119103.
[5] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss; J. Catal. 186 (1999) 279–295.
[6] T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, W.J. Shen, et al.; Appl. Catal. A: Gen. 279 (2005) 273–277.
[7] A.F.F. de Lima, C.R. Moreira, O.C. Alves, R.R. de Avillez, F.M.Z. Zotin, L.G. Appel; Appl. Catal. A: Gen. 611 (2021) 117949.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Captura eficiente de CO_2 mediante absorción reactiva con sólidos: Integración energética y estrategias de compresión en aplicaciones postcombustión

Pablo S. Belzunce*[1], Javier Francesconi[2], Fabiana Gennari[3], María Laura Rodríguez[1]

1 Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-UNSL/CONICET), Almirante Brown 1450, 5700 San Luis, Argentina.
2 Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES-UBA/CONICET), Intendente Güiraldes 2160 - Ciudad Universitaria- C1428EGA, Buenos Aires, Argentina.
3 Centro Atómico Bariloche (CNEA) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.
E-mail: psbelzunce@unsl.edu.ar

Palabras Claves: CAPTURA CO_2, CICLOS COMBINADOS, INTEGRACION ENERGÉTICA.

Resumen

Las plantas de energía a gas natural son responsables del 26.6% de las emisiones de CO_2 y requieren sistemas avanzados de captura para mitigar su impacto ambiental de manera efectiva. El ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) surge como un absorbente prometedor para la captura de CO_2 postcombustión debido a su fácil integración, alta estabilidad, gran capacidad de captura y bajo impacto ambiental. Sin embargo, la separación del CO_2 depende de la termodinámica gas-sólido, por lo que la evaluación del desempeño del proceso bajo diferentes condiciones de presión resulta importante. Este trabajo explora el rendimiento del proceso cuando se combina inyección de gases fríos en la etapa de absorción con intercambiadores de calor de múltiples corrientes, para reducir la demanda de energía externa. Los resultados muestran una reducción de más del 50% sustancial en las necesidades de calefacción y refrigeración. Por su parte, presiones operativas más bajas mejoran el ahorro energético, manteniendo tasas de captura de CO_2 cercanas al 85%, con una penalización energética del 11%. Estos hallazgos resaltan el potencial de los sistemas basados en Li_4SiO_4 para una captura eficiente de CO_2 en plantas de energía a gas natural.

Abstract

Natural gas power plants are responsible for 26.6% of CO_2 emissions and require advanced capture systems to effectively mitigate their environmental impact. Lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) is emerging as a promising sorbent for post-combustion CO_2 capture due to its easy integration, high stability, high capture capacity and low environmental impact. However, CO_2 separation depends on gas-solid thermodynamics, so the evaluation of the process performance under different pressure conditions is important. This work explores the performance of the process when combining cold gas injection in the absorption stage with multi-stream heat exchangers to reduce the external energy demand. The results show a more than 50% substantial reduction in heating and cooling requirements. In turn, lower operating pressures improve energy savings, maintaining CO_2 capture rates close to 85%, with an energy penalty of 11%. These findings highlight the potential of Li_4SiO_4-based systems for efficient CO_2 capture in natural gas-fired power plants.

Introducción

La generación de energía eléctrica depende en gran medida de las centrales térmicas basadas en combustibles fósiles. En Argentina, durante 2024, estas centrales aportaron el 58 % del suministro energético nacional [1], generando el 26.6 % de las emisiones totales de CO_2. En este contexto, la captura postcombustión de CO_2 surge como una tecnología prometedora para mitigar el impacto ambiental de estos procesos [2].

Los sistemas de captura postcombustión se basan principalmente en ciclos de absorción/desorción química. Las tecnologías más difundidas utilizan aminas líquidas, como MEA y MDEA [3], que si bien se encuentran cercanas a su implementación comercial [4], presentan desventajas significativas: baja capacidad de captura, degradación química por componentes del gas de escape (SO_2, NO_2, O_2), corrosión del equipo, altos consumos de absorbente y un elevado requerimiento energético para su regeneración [5].

Como alternativa, los procesos basados en sorbentes sólidos han demostrado ser especialmente atractivos en aplicaciones a alta temperatura, como las asociadas a turbinas de gas [6]. En particular, el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) se destaca por su alta capacidad de captura de CO_2 (hasta 36.7 % en peso), menor temperatura de regeneración (~700 °C frente a ~950 °C del carbonato de calcio) y buena estabilidad térmica [7], lo que lo convierte en una opción energéticamente eficiente y tecnológicamente viable. No obstante, su principal limitación es que la carbonatación es termodinámicamente desfavorable a presiones parciales de CO_2 típicas de los gases de escape (~0.04 atm) bajo condiciones atmosféricas [8]. Para superar esta limitación, se ha propuesto la compresión de los gases de combustión con el fin de aumentar la presión parcial de CO_2, lo que mejora tanto la cinética como la termodinámica del proceso de absorción [9]. Además, la recirculación de gases de escape (EGR) en proporciones del 20 % al 50 % permite incrementar la concentración de CO_2 y reducir el caudal total a tratar, mejorando el desempeño global del sistema [10].

Este trabajo simula la captura de CO_2 en una planta de ciclo combinado de gas natural (CCGN) de 420 MWe. Se analiza el efecto de la compresión de los gases de combustión, el empleo de una turbina de recuperación y la integración energética, evaluando indicadores como eficiencia de captura, penalización energética, SEW y SPECCA.

Experimental

La planta de energía CCGN de triple presión está compuesta por un compresor (C), una cámara de combustión (CC) y una turbina de gas (GT) (ciclo Brayton), bombas de agua de alta, intermedia y baja presión (HPP, IPP y LPP), turbinas de vapor de alta, intermedia y baja presión (HPST, IPST, LPST) y un condensador de vapor (SC) (ciclo Rankine). Finalmente, un generador de vapor por recuperación de calor (HRSG). Se considera una central térmica de ciclo combinado de 420 MW_e de potencia. Se propone una recirculación parcial del 40% de la corriente de gases de combustión hacia la entrada del compresor de aire de la turbina de gas de la planta de generación de energía. Antes de ingresar al compresor, la corriente de gases de combustión (línea roja discontinua en la Fig. 1) es sometida a un enfriamiento (HE1, intercambiador de calor 1) y a una deshidratación en un separador gas-líquido (GLS).

La corriente de gases de combustión se dirige a un sistema de compresión en tres etapas con enfriamiento intermedio, alcanzando la presión de operación deseada. Tras cada etapa de enfriamiento (HE1 a HE3), se separa el agua condensada mediante unidades GLS. El tren de compresión eleva la presión de 1 atm hasta 5, 10 o 15 atm, según se requiera.

El calor adicional requerido para elevar la temperatura de los gases de combustión hasta la temperatura de absorción (550 °C) se suministra mediante calentamiento directo en una cámara de oxicombustión (CC2) alimentada a gas natural, lo que incrementa el caudal másico total a tratar y también la concentración de CO_2 en la corriente que entra a la columna. El calor removido de las columnas durante la etapa de absorción para mantener una operación isotérmica se representa mediante la corriente de energía Q_{Abs}.

La energía necesaria para elevar la temperatura del sólido carbonatado (tras la absorción) hasta la temperatura de regeneración, así como para llevar a cabo el proceso de desorción

de CO_2 (endotérmico) es suministrada por gases calientes de oxicombustión provenientes de una cámara de combustión (CC3).

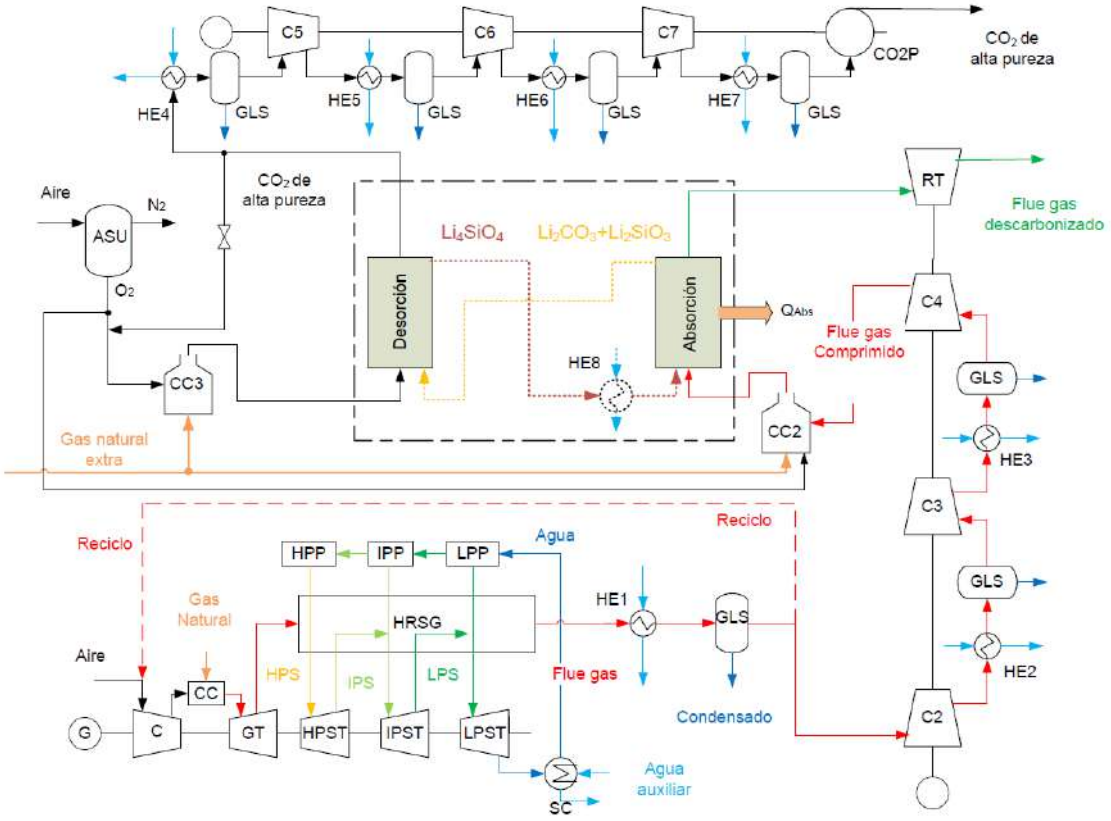


Figura 1. Diagrama de flujo de la planta de captura de CO_2, incluyendo las etapas de pretratamiento de los gases de combustión, los ciclos de absorción/desorción de CO_2 y las etapas de postratamiento del gas de combustión descarbonizado y de la corriente de CO_2 de alta pureza.

Una unidad convencional de separación de aire (ASU) provee oxígeno puro para ambas cámaras de oxicombustión (CC2 y CC3), con un consumo estimado de 200 kWh/tO_2 [11]. En la CC3, la temperatura de combustión por oxicombustión se modera diluyendo la corriente de oxígeno puro con una fracción de la corriente de CO_2 de alta pureza proveniente del regenerador. Tras la absorción reactiva de CO_2, el venteo de gases descarbonizados se descomprime en una turbina de recuperación (RT), recuperando parte de la energía usada en la compresión. Finalmente, la corriente de CO_2 de alta pureza entra en un sistema de compresión de cuatro etapas con enfriamiento intermedio donde es deshidratada y comprimida hasta 108.5 atm para su posterior utilización o almacenamiento [11].

Se consideran los siguientes supuestos: - el proceso de absorción de CO_2 ocurre en condiciones isotérmicas e isobáricas, a 550 °C y 5, 10 o 15 atm, respectivamente; - el proceso de desorción de CO_2 ocurre en condiciones adiabáticas e isobáricas, a 730 °C y 1 atm; - las etapas de absorción y desorción de CO_2 se simulan en estado estacionario utilizando reactores de equilibrio: cada etapa representa globalmente la operación cíclica y paralela, en estado no estacionario, de los lechos fijos que las componen; - las corrientes de sólidos entre el absorbedor y el desorbedor (ver Fig. 1) se incluyen para representar esquemáticamente los balances globales de masa y energía; - la reacción de absorción ocurre en una proporción equimolar entre CO_2 y Li_4SiO_4. Además, se considera un exceso del 10 % de material sin reaccionar.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se resumen las potencias eléctricas de funcionamiento para la planta de CCGN sin captura y para la planta de CCGN con un 40% de recirculación de gases de escape

y captura de CO_2, a las tres presiones de funcionamiento propuestas para la etapa de absorción: P = 5, 10 y 15 atm.

En estas condiciones, la potencia bruta generada se mantiene casi sin cambios. Las ligeras variaciones se atribuyen a modificaciones en la composición de los gases de entrada a la turbina de gas (GT) debido a la recirculación, que dan lugar a diferencias en la temperatura de salida de la GT.

La potencia neta (WNet) resulta de restar a la potencia bruta las demandas energéticas de procesos auxiliares, como la compresión en la turbina de gas, el bombeo de agua en ciclos de vapor, la captura de CO_2, el funcionamiento de la ASU, la compresión de gases de combustión y la presurización del CO_2 de alta pureza.

La compresión de los gases de combustión a 5, 10 y 15 atm aumenta significativamente el consumo de energía a medida que aumenta la presión, lo que conlleva una reducción de la potencia neta. En el proceso de captura propuesto, la mayor parte de la energía consumida para la compresión de los gases de combustión se recupera en la turbina RT aguas abajo de la etapa de absorción, con recuperaciones superiores al 84% en todos los casos. A presiones de funcionamiento más bajas, la energía recuperada supera la demanda de energía de compresión. Esto se debe a la diferencia de eficiencias en el tren de compresión a las diferentes presiones.

Tabla 1. Potencias de la planta CCGN sin captura y con 40% de recirculación de gases de combustión y captura de CO_2 a diferentes presiones.

Parámetro	**CCGN**	**R40-P5**	**R40-P10**	**R40-P15**	**Unidades**
Entrada de energia térmica en la turbina	711.4	711.4	711.4	711.4	MW_{th}
Potencia bruta de CCGN	694.4	696.0	696.0	696.0	MW_e
Consumo de compresores y bombas en CCGN	276.0	283.6	283.6	283.6	MW_e
Consumo por compresión de flue gas	-	79.3	116.6	141.2	MW_e
Consumo por compresión de CO_2	-	21.9	23.0	22.9	MW_e
Consumo del ASU	-	22.5	21.1	19.3	MW_e
Producción de la turbina de recuperación	-	85.6	110.4	122.6	MW_e
Potencia neta de salida, W_{Net}	418.4	374.4	362.2	351.6	MW_e

La planta sin captura alcanza una eficiencia del 58%. La incorporación del proceso de captura reduce la potencia neta, esto pone de relieve la importancia de desarrollar estrategias para minimizar las penalizaciones eléctricas y aplicar una integración energética eficaz.

Requisitos térmicos del proceso de captura de CO_2

La central de CCGN de referencia requiere una capacidad de refrigeración instalada de 231.8 MW_{th}, para la condensación de agua en los ciclos de vapor. El proceso de captura de CO_2 introduce demandas adicionales de refrigeración, que aumentan con la presión debido a la necesidad de condensación del vapor de los gases de combustión y la reducción de la temperatura en los trenes de compresión, tanto antes como después de las etapas de absorción/desorción. Tal requisito asciende hasta 1.85 veces la capacidad instalada de la central de CCGN. En cuanto a los requisitos de calefacción implican el precalentamiento de los gases de combustión comprimidos hasta la temperatura de absorción de 550 ºC, suministrado por CC2 y el calentamiento y regeneración del sólido carbonatado, suministrado por CC3. El aumento de la presión eleva la temperatura de salida del compresor final, reduciendo así la necesidad de energía externa. En consecuencia, la energía requerida disminuye de 200 MW_{th} para 5 atm a aproximadamente 150 MW_{th} a 15 atm. Claramente la integración energética del proceso es de interés debido a la magnitud de las energías involucradas.

Integración energética del proceso

La propuesta de integración energética a ser implementada surge del análisis *pinch*. Se adopta como temperatura mínima de aproximación 25 ºC. Se recupera energía mediante un

intercambiador de calor de corrientes múltiples (MSHE, *multiple stream heat exchanger*) y se utiliza una estrategia de *cold-shot* para mantener invariante la temperatura del absorbedor. El esquema de integración propuesto se ilustra en la figura 2.

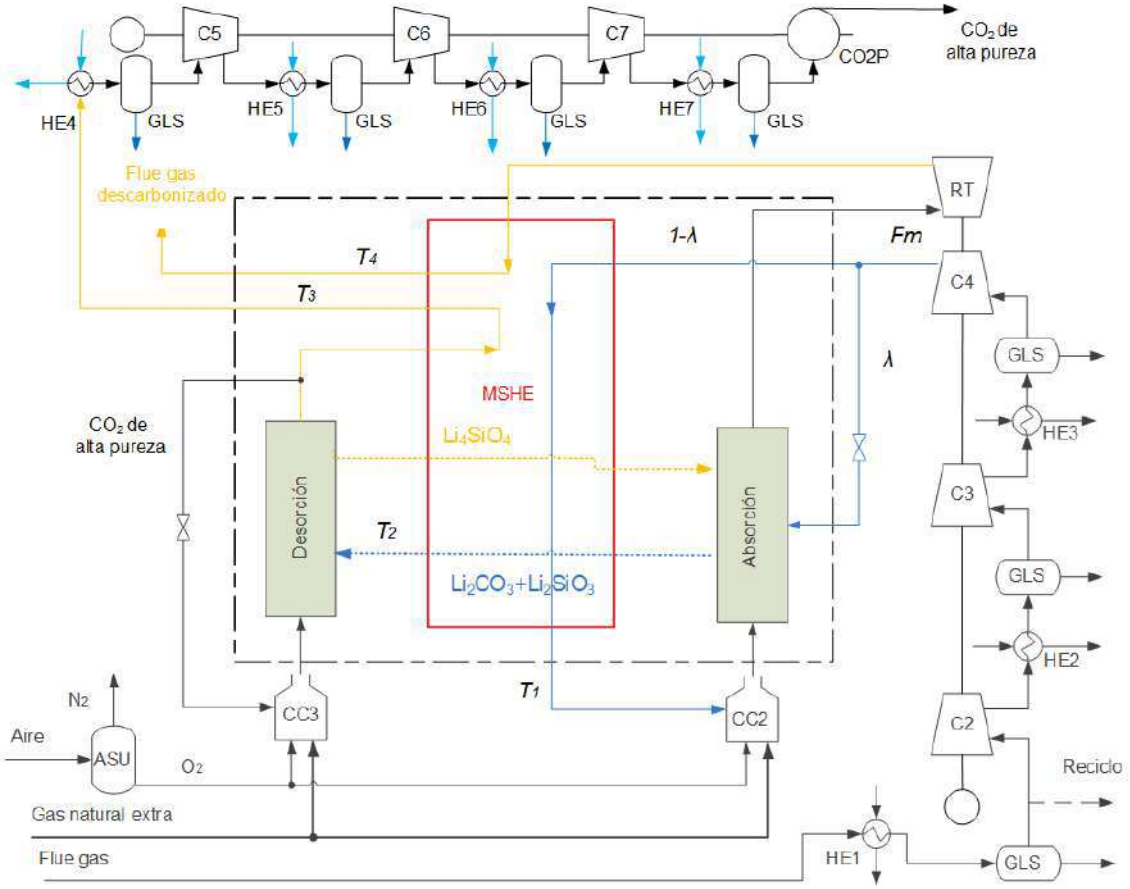


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de captura de CO_2 integrado energéticamente.

El aumento de la presión de trabajo mejora la captura en cuanto a su eficiencia (termodinámica y cinética) alcanzando valores de 94% para 15 atm, pero implica mayores requerimientos energéticos (ver tabla 2).

La integración energética reduce sustancialmente la necesidad de refrigeración en todas las estrategias de compresión, aprovechando el calor de absorción (QAbs), del sólido calcinado (HE8) y de la corriente caliente de desorción (HE4). El calor de los intercambiadores HE1-HE3 y HE5-HE7, al estar por debajo de la temperatura de integración, no puede aprovecharse.

Para la presión de 5 atm se consigue una reducción superior de la necesidad de refrigeración y calefacción recortando la necesidad de suministro adicional de gas natural en más de un 50% tras la integración energética. A pesar de ello, las necesidades adicionales netas de refrigeración siguen siendo altas, alcanzando los 225.4 MW_{th} de enfriamiento y el suministro extra de calor alcanza los 126.6 MW_{th}. La disminución del rendimiento energético de la planta con captura de CO_2 se traduce en una penalización eléctrica del 11%. En la tabla 2 se muestran los principales indicadores de desempeño.

Tabla 2: Indicadores de desempeño de captura de CO_2 con integración energética.

	R40-P5-I	**R40-P10-I**	**R40-P15-I**	**Unidades**
Rendimiento eléctrico	47	45	43	%
SEW	7.31	6.91	7.10	GJ_{el}/tCO_2 capturado
SPECCA	5.74	6.09	6.74	$MJ/kgCO_2$ evitado
Eficiencia de captura de CO_2	84	92	94	%

$$SEW = \dot{W}_{el} + \frac{\dot{Q_{th}}}{\eta_{REF}} \qquad SPECCA = \frac{\frac{1}{\eta_{CCS}} - \frac{1}{\eta_{REF}}}{\overline{E_{REF}} - \overline{E_{CCS}}} \text{x} 3600$$

El consumo específico de energía primaria por CO_2 evitado (*SPECCA*) más bajo se obtiene para la menor presión, donde el consumo de energía eléctrica por kg de CO_2 evitado es menor, principalmente por un tren de compresión más eficiente. El menor trabajo específico equivalente (*SEW*) se obtiene para la presión de 10 atmósferas donde si bien existe una disminución del rendimiento eléctrico, este es compensado por una menor demanda de energía térmica por tonelada de CO_2 capturado en la etapa de regeneración.

Conclusiones

El proceso de captura de CO_2 en centrales térmicas de gas natural es un proceso intensivo en energía lo que obliga a utilizar estrategias de reducción de efluentes como la recirculación parcial de gases de escape y proponer proceso integrados energéticamente. La potencia eléctrica requerida en la compresión de los gases se recupera en gran medida en la turbina de recuperación (RT), el diseño de trenes de compresión eficientes para este proceso puede ser de gran aporte disminuyendo la penalización. La integración energética mediante estrategia de inyección de corriente fría a la columna de absorción e intercambiador de corrientes múltiples permite un ahorro mayor al 50% de la potencia térmica. El aumento de la presión de absorción permite lograr eficiencias de captura tan altas como 94% para 15 atmósferas, que vienen acompañadas de un aumento de los costes energéticos, lo que plantea el compromiso entre la obtención de corrientes más limpias o menor consumo de energía.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del MINCyT, a través del Programa Redes Federales de Alto Impacto (CapCO2 0738), de la ANPCyT (PICT 2021 - 1270), de la UNSL (PROICO 14-1623) y del CONICET (Beca Posdoctoral RESOL-2023-1018-APN-DIR#CONICET).

Referencias

[1] CAMMESA, Resumen anual 2024
[2] International Energy Agency, Energy Technology Perspective 2020, Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage, CCUS in clean energy transitions, 2020, IEA, Paris.
[3] Cachola, C. da S.; Ciotta, M.; Azevedo dos Santos, A.; Peyerl, D. Carbon Capture Science & Technology 2023 7,100102.
[4] Yu, C.H.; Huang, C.H.; Tan, C.S. Aerosol Air Qual. Res. 2012 12: 745-769.
[5] Han R, Wang Y, Xing S, Pang C, Hao Y, Song C, Liu Q. Chemical Engineering Journal, 2022 450, Part 2 137952.
[6] Chen J., Duan L., Ma Y., Jiang Y., Huang A., Zhu H., Jiao H., Li M., Hu Y., Zhou H., Xu Y., Donat F., Naeem M. A., Kröcher O. Fuel, 334, 1, 2023, 126630.
[7] Chowdhury M.B.I.; Quddus M.R.; de Lasa H.I. Chem. Eng. J. 2013 232 139–148.
[8] López Ortiz, A,; Escobedo Bretado, M.A.; Guzmán Velderrain, V. ;Meléndez Zaragoza, M.; Salinas Gutiérrez, J. ;Lardizábal Gutiérrez, D.; Collins-Martínez, V. Int. J. of Hydrogen Energy (2014) ,39, 29, 2, 16656-16666.
[9] Osman M., Khan M. N., Zaabout M., Cloete A., Amini S. Fuel Processing Technology, Volume 214, 2021, 106684,
[10] Hu Y, Ahn H. Appl Energy 2017;187:480–8.
[11] Anantharaman R., Bolland O., Booth N., van Dorst E., Ekstrom C., Sanchez Fernandes E., Franco F., Macchi E., Manzolini G., Nikolic D., Pfeffer A., Prins M., Rezvani S., Robinson L. CAESAR Consortium 2008-2011.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de catalizadores de alúmina soportados en espumas de circonia para la conversión de almidón-glucosa en un reactor discontinuo agitado

Jesús A. Mizger.*, Lucas E. Retamar, Inés S. Tiscornia, Soledad G. Aspromonte

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero, 2829, CP 3000, Santa Fe, Argentina. E-mail: jmizger@ful.unl.edu.ar.

Palabras Claves: Estructurados, biomasa, espumas, sacáridos, regeneración.

Resumen

En este trabajo, se sintetizó una serie de catalizadores estructurados mediante la metodología washcoating. Se utilizó calcinación en mufla como método de fijación de la alúmina a la espuma de circonia variando la temperatura en 300, 600 y 900 °C. La fase activa depositada sobre la superficie de la espuma alcanzó un espesor entre 3 - 4 µm. Los catalizadores sintetizados se evaluaron catalíticamente en la conversión de sacáridos del grupo C6 para la obtención de fructosa y 5-HMF. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo agitado a 180 °C con glucosa, almidón comercial y extracto sólido de almidón de trigo como reactivos. El catalizador calcinado a 600 °C alcanzó conversiones del 85 % partiendo de glucosa, mientras que, al emplear almidón comercial, la máxima conversión fue de 95 % con la muestra calcinada a 900 °C. En particular, cuando se utilizó un extracto sólido de almidón de trigo, se obtuvo una conversión de 86 % con el sólido tratado a 900 °C. Los catalizadores fueron regenerados tras la reacción con glucosa y demostraron ser eficientes después de 3 ciclos de reacción, alcanzando en promedio rendimientos y selectividades de 9 y 12 % para fructosa, y 40 y 53 % para 5-HMF, respectivamente.

Abstract

In this work, a series of structured catalysts were synthesized by washcoating methodology. Muffle calcination was used as a method to fix the alumina to the zirconia foam by varying the temperature in 300, 600 and 900 °C. The active phase deposited on the foam surface reached a thickness between 3 - 4 µm. The synthesized catalysts were catalytically evaluated in the conversion of C6 group saccharides to fructose and 5-HMF. The experiments were carried out in a stirred batch reactor at 180 °C with glucose, commercial starch and wheat starch solid extract as reactants. The catalyst calcined at 600 °C achieved conversions of 85 % starting from glucose, whereas, when using commercial starch, the maximum conversion was 95 % with the sample calcined at 900 °C. In particular, when a solid extract of wheat starch was used, a conversion of 86 % was obtained with the solid treated at 900 °C. The catalysts were regenerated after reaction with glucose and proved to be efficient after 3 reaction cycles, reaching on average yields and selectivities of 9 and 12 % for fructose, and 40 and 53 % for 5-HMF, respectively.

Introducción

La producción de moléculas plataformas a partir de residuos lignocelulósicos ha tomado mayor interés en la actualidad, debido a la disponibilidad de materias primas y a su bajo costo. La glucosa como molécula plataforma, se isomeriza a fructosa y posteriormente se deshidrata a compuestos de alto valor como el ácido láctico (AL) y furanos como el hidroximetilfurfural (5-HMF) y furfural (FF), de los cuales se pueden obtener bio-combustibles, bio-plásticos, productos farmacéuticos y cosméticos.

Por otro lado, la celulosa como uno de los constituyentes principales de la biomasa lignocelulósica y formada principalmente por polisacáridos como el almidón, puede deshidratarse a 5-HMF por hidrolisis, descomponiéndose inicialmente en celobiosa y luego en glucosa, donde esta última puede seguir el mecanismo tradicional o deshidratarse en un solo paso hacia ácido fórmico, AL, 5-HMF y FF [1]. La hidrolisis por vía catalítica puede ser homogénea o heterogénea.

La conversión selectiva de estos polisacáridos requiere sintetizar catalizadores apropiados con capacidad de recuperación y regeneración, resistentes a condiciones extremas de temperatura, presión y agitación. En este sentido, los catalizadores de alúmina han demostrado ser materiales idóneos y efectivos por su estabilidad térmica y propiedades ácido – base [2], lo que promueve la hidrolisis ácida catalítica. Sin embargo, cuando se utiliza el catalizador en polvo, su reutilización es difícil debido a que la biomasa sólida queda suspendida en el medio dificultando la separación de la fase sólida catalítica. Para resolver este inconveniente se propone la deposición del catalizador sobre soportes estructurados. El método más empleado para la obtención de estos materiales es el washcoating, permitiendo controlar la cantidad de fase activa depositada.

Por otro lado, se ha reportado el uso de circonia (ZrO_2) para la conversión de monosacáridos, por lo que, las espumas cerámicas de circonia representan una estrategia de interés como soporte debido a su alta porosidad, estabilidad química y resistencia mecánica [3].

En este trabajo se expone la síntesis y caracterización fisicoquímica de catalizadores de alúmina soportados en espumas de circonia, su evaluación catalítica en la conversión de glucosa, almidón comercial y extracto de almidón de trigo en un reactor discontinuo agitado.

Se estudio el rendimiento hacia fructosa y 5-HMF. Los catalizadores más promisorios fueron regenerados y evaluados en tres reciclos de reacción.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

La síntesis empleada para la preparación de los catalizadores estructurados siguió la metodología de washcoating. Se utilizó Nyacol AL20DW (Nyacol Nano Technologies Inc., 23,5 % p/p) como precursor de alúmina coloidal y una espuma de circonia estabilizada con magnesio comercial (Medemet) como soporte estructurado. La relación másica espuma/catalizador fue de 12,5, aproximadamente. Las espumas fueron cortadas en cubos con un torno (Dremel 3000, 120 W) con área transversal de 0,8 cm x 1,0 cm y 3,0 cm de largo. Estas se lavaron en ultrasonido con acetona por 30 min, seguido de agua desionizada durante el mismo tiempo. Luego las espumas se sumergieron en la suspensión del catalizador por 30 seg y se eliminó el exceso mediante soplado con bomba mecánica de aire por 30 seg adicionales. Después, se secaron a 120 °C por 4 h, repitiendo el ciclo hasta alcanzar la carga de catalizador deseada. Por último, los catalizadores se calcinaron en mufla a 300, 600 y 900 °C con una rampa entre 1-2 °C/min durante 4 h.

Caracterización fisicoquímica del catalizador

La espuma de circonia fue caracterizada con un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía, marca Shimadzu modelo EDX-720. La carga de catalizador durante cada ciclo de impregnación-secado fue monitoreada por Microscopia Óptica.

Los catalizadores también fueron analizados mediante el uso de imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDS) en un microscopio marca Carl Zeiss y modelo Crossbeam 350 y por Tomografía computarizada por rayos X, el tomógrafo utilizado de marca General Electric y modelo Phoenix v|tome|x S. Las fases de la espuma de circonia y la alúmina fueron verificadas mediante Difracción de Rayos X en un equipo PANalytican Empyrean y la pérdida de masa de los catalizadores se determinó por un análisis termogravimétrico con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un equipo marca Shimadzu y modelo DTG-60.

Evaluación catalítica

Materias primas utilizadas: Se utilizó una solución de glucosa comercial (99,7 %), una suspensión de almidón de maíz marca Maizena (99,8 %) y un extracto sólido de almidón de trigo, obtenido por tamizado con un tamaño de partícula menor a 420 µm.

Reacción: Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor discontinuo agitado de acero inoxidable con capacidad de 200 mL. En un experimento normal, se cargó el reactor con 600 mg de reactivo y el catalizador (200 mg de alúmina soportado en una espuma de circonio). Las condiciones de operación del reactor empleadas se establecieron teniendo en cuenta investigaciones previas del grupo [4]. El reactor fue purgado y presurizado hasta 15 atm con N_2 de alta pureza. Después, se llevó hasta una temperatura de 180 °C con una rampa de 5 °C/min, presión de 30 atm, y con agitación mecánica (1000 rpm). Para el análisis se tomaron muestras de 2 mL cada 30 min. La conversión, rendimiento y selectividad se determinaron teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones:

$$X_i = 100\left(1 - \frac{C_i}{C_i^0}\right); \qquad Y_p = 100\frac{C_P/PM_P}{\sum C_i^0/PM_i}; \qquad S_P = 100\frac{X_i}{Y_p}$$

Donde Xi: conversión de reactivo i (G: glucosa, A: almidón o AR: extracto sólido de almidón), Yp: rendimiento molar de producto p (F: fructosa, 5-HMF: hidroximetilfurfural, AL: ácido láctico, AF: ácido fórmico, A: arabinosa), Sp: selectividad de productos, Ci: concentración final (g/L), Ci^0: concentración inicial (g/L), PM: peso molecular (g/mol).

Análisis de reactivos y productos: Los productos de la reacción se analizaron por Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC) utilizando un equipo Shimadzu CBM-40 dotado con una columna de intercambio iónico Carbomix H-NP10, un detector UV-vis y uno de índice de refracción, con los cuales se calibraron compuestos como: glucosa, arabinosa, ácido láctico, ácido fórmico, fructosa, hidroximetilfurfural y furfural.

Resultados y discusión

Propiedades de los catalizadores

En la Fig. 1 se presentan las imágenes obtenidas por tomografía para un catalizador sin impregnar y sin ningún tipo de tratamiento (espuma sin nyacol-fresca, ESN-f), mientras que, la Fig. 1 b) muestra la espuma impregnada con Nyacol de alúmina y calcinada a 900 °C (ECN-900). La estructura ESN-f presenta un espesor de pared menor que el del catalizador impregnado, esta característica se logra evidenciar en la tonalidad de colores, donde el color naranja es asociado a espesores de

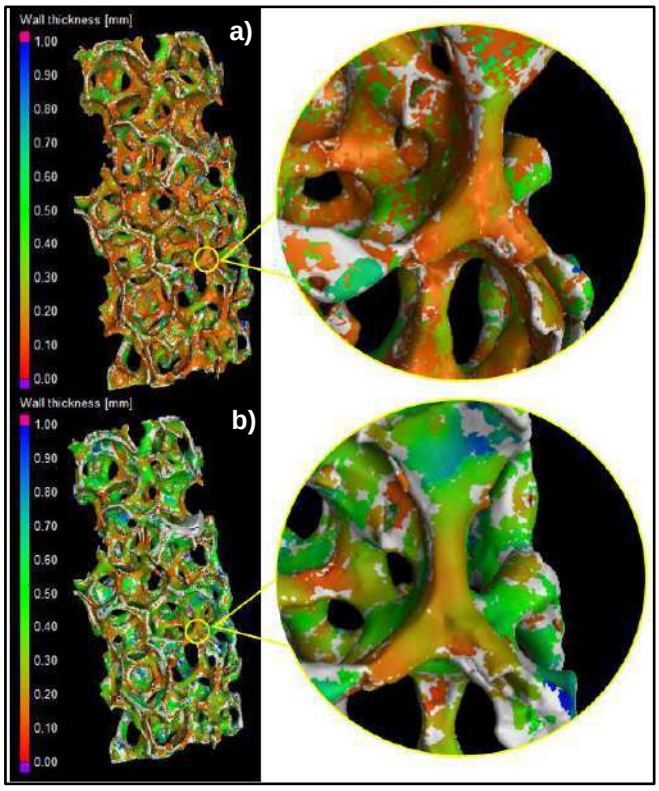


Figura 1. Tomografías a) ESN-f b) ECN-900

pared menores y en la escala ascendente el verde exhibe un aumento, como consecuencia de la capa catalítica depositada. Se puede distinguir también que la espuma es recubierta en su totalidad dejando pequeñas áreas sin cubrir. Esto se confirma con las imágenes SEM-EDS (Fig. 2) adquiridas con el catalizador después de depositar la alúmina. En la Fig. 2 a) se observa la superficie de la espuma y la capa de catalizador, el soporte con una apariencia rugosa probablemente permita que la capa depositada se sujete eficientemente a la estructura y a pesar de los surcos ocasionados por el tratamiento la fase catalítica no logra desprenderse. Por otro lado, en el SEM-EDS (Fig. 2 b) se aprecia la distribución del catalizador sobre la espuma, donde la alúmina permanece en la superficie y penetra por algunos orificios y canales del estructurado, mientras que los componentes de la espuma como circonio, magnesio y silicio no migran a hacia la superficie. Se aprecia también que el mayor constituyente del soporte es ZrO_2, seguido de SiO_2, Al_2O_3 y MgO, resultados que fueron corroborados por fluorescencia.

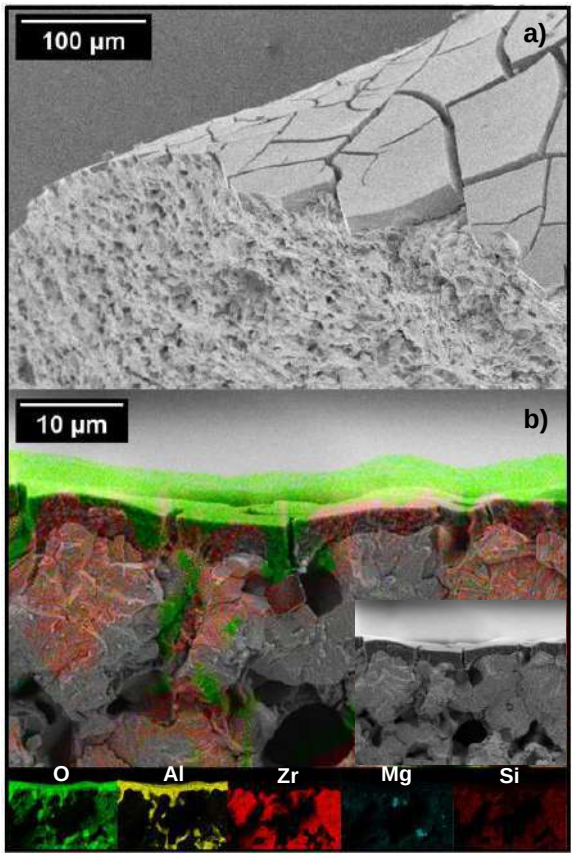


Figura 2. Imágenes SEM a) Dentro los canales de la espuma b) SEM-EDS corte transversal.

Por otro lado, los difractogramas (no se muestran) obtenidos revelaron la mezcla de fases tetragonal – monoclínica para circonia en los catalizadores fresco y calcinados a 300 y 900 °C, no obstante, los catalizadores analizados no presentan cambio de fase producto de los tratamientos térmicos, ya que las señales permanecen en el mismo ángulo.

Los termogramas (no se muestran) de los catalizadores sintetizados no mostraron pérdida de masa considerables.

De este modo, luego de analizar diversas técnicas de caracterización fisicoquímica, se concluye parcialmente que mediante washcoating, se logró depositar de manera uniforme y homogénea una capa de 3 – 4 µm de alúmina sobre los canales de la espuma de ZrO_2, sin evidenciar cambio de fases apreciable.

Comportamiento catalítico

Glucosa: En la Fig. 3 se observan los resultados de la evaluación de todos los catalizadores obtenidos. A modo de comparación, también se evaluaron el medio sin catalizador y alúmina en polvo. Se muestran la espuma sin impregnar (ESN-f), espuma sin impregnar y con tratamiento (ESN-600), e impregnado y con tratamiento a 300, 600 y 900 °C (ECN-300, ECN-600 y ECN-900). Todos los catalizadores estudiados presentaron conversiones de glucosa crecientes con el tiempo, obteniéndose valores superiores al 60 % cuando el tiempo

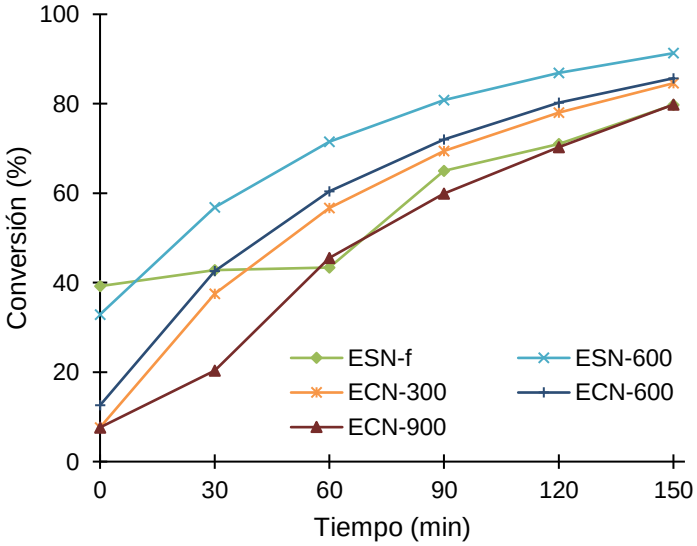


Figura 3. Conversión de glucosa.

de reacción fue de 150 min. Además, todos los estructurados presentaron un comportamiento catalítico superior al nyacol en polvo. Los productos obtenidos varían entre fructosa, arabinosa, ácido láctico e hidroximetilfurfural, siendo el ECN-900, ECN-600 y ECN-300, los que presentaron mayor rendimiento hacia 5-HMF (26 %, 36 % y 37 %, respectivamente). Por lo tanto, estos catalizadores fueron seleccionados para pruebas con almidón comercial.

Almidón comercial: Utilizando almidón comercial como materia prima, se produce en forma simultánea la extracción de glucosa, y su consecuente conversión en productos como fructosa, hidroximetilfurfural, ácido láctico y ácido fórmico. El almidón de maizena se fraccionó siguiendo el procedimiento NREL [5] obteniéndose un 95 % de glucosa, valor utilizado para los cálculos de conversión. Los catalizadores seleccionados fueron evaluados en las condiciones establecidas. La Tabla 1 presenta los valores de conversión y rendimientos hacia F, 5-HMF, AL y AF obtenidos con los catalizadores ECN calcinados. Se logró convertir más del 70 % del almidón comercial después de 210 min, alcanzando un valor de 95 % para aquel calcinado a 900 °C. Los resultados también indican que los materiales con tratamientos a 300 y 900 °C exhiben los mayores valores de conversión, pero también los de mejores rendimientos hacia fructosa y 5-HMF producto de la deshidratación del isómero de glucosa, por lo que, se seleccionaron para los ensayos con extracto sólido de almidón de trigo.

Tabla 1. Conversión y rendimientos de almidón comercial.

Catalizador	% X	% Y F	% Y 5-HMF	% Y AL	% Y AF
ECN-300	87,2	5,4	20,4	4,9	11,4
ECN-600	72,2	4,4	14,4	3,4	11,7
ECN-900	95,5	6,5	21,9	6,1	20,5

X: conversión de almidón Y: rendimiento F: fructosa AL: ácido láctico AF: ácido fórmico.

Extracto sólido de almidón de trigo: Los materiales sintetizados elegidos, ECN-300 y ECN-900, se evaluaron con un extracto sólido de almidón de trigo obtenido como residuo de la industria del salvado obteniéndose los resultados condesados en la Tabla 2. Se alcanzaron conversiones cercanas al 75 % después de 210 min, donde el catalizador calcinado a 900 °C logró un valor de aproximadamente el 86 % de conversión. El catalizador ECN-900 exhibe los mayores rendimientos a F y 5-HMF.

Tabla 2. Conversión y rendimientos de extracto sólido de almidón de trigo.

Catalizador	% X	% Y F	% Y 5-HMF	% Y AL	% Y AF
ECN-300	74,9	4,0	8,8	12,3	17,7
ECN-900	85,8	4,2	10,1	5,5	16,6

X: conversión de almidón Y: rendimiento F: fructosa AL: ácido láctico AF: ácido fórmico.

De acuerdo con los resultados, en la reacción con glucosa, las altas temperaturas de calcinación favorecen la conversión del reactivo, pero disminuye la selectividad del producto de interés (5-HMF), mientras que a bajas temperaturas tanto la conversión como la selectividad muestran mejores resultados. La Al_2O_3 promueve el rendimiento a 5-HMF, mientras que la ZrO_2 aumenta el rendimiento a productos segundarios (arabinosa y ácido láctico). Por otro lado, conforme la reacción avanza en el catalizador se aprecia una coloración marrón como consecuencia de la deposición de huminas, como se ha observado en trabajos previos del grupo [4].

Para el almidón comercial, las altas temperaturas de calcinación generan mayores conversiones del reactivo, pero aumenta la selectividad hacia productos secundarios como el ácido láctico y fórmico, mientras que cuando se trabaja a temperaturas bajas se beneficia la conversión permaneciendo menor la selectividad hacia los productos secundarios. Por otro lado, la alúmina genera altos rendimientos de 5-HMF, mientras que la circonia aumenta el rendimiento de los productos secundarios. Nuevamente se observa la deposición de huminas en el transcurso de la reacción.

En el caso del extracto sólido de almidón de trigo, las altas temperaturas de calcinación benefician la conversión del almidón, mientras que a bajas temperaturas esta disminuye. Por

otro lado, las selectividades hacia productos secundarios como el ácido fórmico y láctico aumentan para ambos catalizadores.

Reciclo de los catalizadores

Los catalizadores usados en la reacción de conversión de glucosa mostraron desactivación fruto de la rehidratación de algunos productos como 5-HMF, dando origen a huminas, esta información se corroboró gracias al termograma obtenido de uno de los catalizadores después de reacción, donde se encontró una pérdida de masa inferior al 5 % asociada a este compuesto en el rango de temperaturas de 200 – 400 °C. Esto permitió verificar la temperatura mínima de regeneración de los catalizadores usados, que para este caso fueron las mismas de la síntesis del material. Los diferentes reciclos se ilustran en la Fig. 4 donde se puede observar que la conversión de glucosa no sufre cambios considerables, demostrando así que la regeneración logra eliminar las huminas adheridas al material. Las pérdidas de masa después de cada ciclo reacción – regeneración podrían estar relacionadas con las temperaturas de calcinación, presentando valores por debajo del 10 % para los catalizadores tratados a temperaturas bajas. A pesar de las pérdidas de masa, las conversiones se mantienen por encima del 70 %.

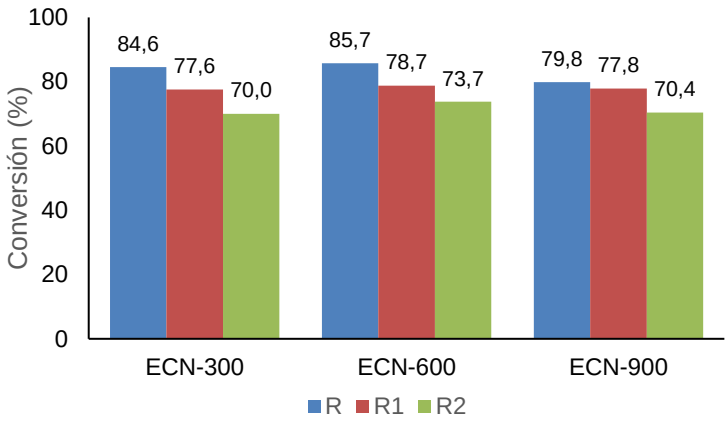


Figura 4. Conversión de glucosa después de 3 reciclos.

Conclusiones

Se lograron sintetizar catalizadores estructurados de circonia e impregnados con alúmina mediante washcoating a diferentes temperaturas de calcinación y con un espesor de fase activa entre 3 – 4 µm. Los catalizadores fueron evaluados en la conversión catalítica de glucosa, almidón comercial y extracto sólido de almidón de trigo. La temperatura de calcinación del catalizador es una variable condicional para la conversión de almidón y glucosa y por ende para el rendimiento de los productos de interés. La alúmina favorece el rendimiento a productos como el 5-HMF, mientras que la circonia el rendimiento de productos secundaros como el ácido láctico y fórmico. Los materiales regenerados demostraron ser eficientes después de 3 reciclos de reacción con conversiones superiores al 70 %.

Agradecimientos

Se agradece por la ayuda económica recibida a UNL y CONICET. Al Ing. Matías Peralta (INTI Centro Litoral Rafaela) por las medidas de tomografía.

Referencias

[1] H. Baniamerian, M. Høj, M. Beier, A. Jensen; Appl. Catal B: Environmental (2023) 122-650.
[2] R. Prins; J Catal (2020) 336-346.
[3] B. Sollier, L. Gómez, A. Boix, E. Miró; Appl Catal A: Gen (2017) 65–76.
[4] F. Piovano, S. Aspromonte, A. Boix, Biomass Conversion and Biorefinery (2022).
[5] National Renewable Energy Laboratory. Biomass research. U.S. Department of Energy (2023).

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Heteroestructuras porosas de arcilla (PCH) como soporte catalítico en procesos Fenton para eliminar contaminantes emergentes

Noelia Méndez, Andrea De León*

Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Área Fisicoquímica, Facultad de Química, Universidad de la República. Av. Gral. Flores, 2124, CP 11800, Montevideo, Uruguay. adeleon@fq.edu.uy.

Palabras Claves: heteroestructura porosa de arcilla, Fenton heterogéneo, amoxicilina.

Resumen

Se sintetizó una heteroestructura porosa de arcilla (PCH) a partir de montmorillonita natural mediante intercalación de surfactantes catiónicos, polimerización de sílice y calcinación a 650 °C, obteniéndose un sólido mesoporoso con un área superficial de 373 m^2 g^{-1}. A continuación, la PCH se impregnó con $Fe(NO_3)_3$ por humedad incipiente y se trató térmicamente a 300 °C para obtener la Fe/PCH, con un contenido de hierro de 2,19% m/m y manteniendo una estructura estable con una ligera disminución del área específica y de los volúmenes de microporos y mesoporos. La caracterización incluyó análisis termogravimétrico, fluorescencia de rayos X, isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido. La Fe/PCH se probó como catalizador en el proceso tipo Fenton heterogéneo aplicado a la degradación de amoxicilina (50 mg L^{-1}), alcanzando remociones del 90% a pH 3 y del 75% a pH 6, lo que demuestra su eficacia incluso en condiciones cercanas a la neutralidad. La lixiviación de hierro fue escasa, lo que confirma su estabilidad y viabilidad de reutilización. Estos resultados posicionan a Fe/PCH como una alternativa eficiente y sostenible para el tratamiento de aguas residuales contaminadas.

Abstract

A porous clay heterostructure (PCH) was synthesized from natural montmorillonite through the intercalation of cationic surfactants, silica polymerization, and calcination at 650 °C, yielding a mesoporous solid with a surface area of 373 m^2 g^{-1}. The PCH was then impregnated with $Fe(NO_3)_3$ using the incipient wetness method and thermally treated at 300 °C to obtain Fe/PCH. The resulting material had an iron content of 2.19 wt% while maintaining a stable structure, with only a slight reduction in surface area and micro- and mesopore volumes. The materials were characterized by thermogravimetric analysis, X-ray fluorescence, nitrogen adsorption-desorption isotherms, and scanning electron microscopy. Fe/PCH was tested as a catalyst in the heterogeneous Fenton-like process for the degradation of amoxicillin (50 mg L^{-1}), achieving removal efficiencies of 90% at pH 3 and 75% at pH 6, demonstrating high catalytic activity even under near-neutral conditions. Iron leaching was low, confirming the catalyst's stability and reusability. These findings position Fe/PCH as an efficient and sustainable alternative for the treatment of wastewater.

Introducción

En las últimas décadas, la contaminación del agua ha generado gran preocupación debido a la presencia de contaminantes emergentes que pueden generar efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente [1]. Entre estos compuestos, los antibióticos han cobrado especial relevancia debido a su uso extendido en medicina y veterinaria, lo que ha contribuido a su presencia en ecosistemas acuáticos [2]. La amoxicilina (Amx), un antibiótico semisintético de amplio espectro representa una preocupación particular debido a que el 80% de la dosis administrada se excreta sin metabolizar. Esta característica, junto con su alta solubilidad en agua y su limitada degradación mediante tratamientos convencionales de aguas residuales [3], favorece su acumulación en cuerpos de agua y contribuye al desarrollo de resistencia bacteriana [4].

Frente a esta problemática el proceso Fenton ha sido ampliamente estudiado como una alternativa para la eliminación de microcontaminantes en medios acuosos, gracias a su alta eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos mediante la generación de radicales hidroxilos altamente reactivos. No obstante, el método convencional presenta la necesidad de un control estricto del pH y la gestión de los residuos generados. Para superar estas limitaciones, se ha desarrollado el proceso Fenton heterogéneo, en el que se emplean catalizadores sólidos que contienen hierro, lo que permite la recuperación y reutilización del material catalítico [5].

En este contexto, el uso de arcillas como soporte catalítico ha despertado un creciente interés debido a su abundancia, bajo costo y facilidad de modificación [6]. En particular, las heteroestructuras porosas de arcilla (PCH) han demostrado un gran potencial en aplicaciones catalíticas, gracias a su elevada área específica y su capacidad para incorporar especies metálicas, lo que facilita la difusión de reactivos y el acceso a los sitios activos [7-9]. Su síntesis consiste en la intercalación de surfactantes catiónicos en el espacio interlaminar de la arcilla, seguida de la polimerización de sílice a partir de tetraetoxisilano (TEOS), lo que da lugar a una estructura porosa ordenada. Posteriormente, un tratamiento térmico permite eliminar los surfactantes, estabilizando la red porosa y mejorando sus propiedades texturales [10]. La funcionalización con hierro puede potenciar la generación de radicales hidroxilos, lo que favorecería la degradación de contaminantes y reduciría los impactos ambientales asociados a los tratamientos convencionales, posicionando a estos materiales como una alternativa eficiente en el proceso Fenton heterogéneo [11].

En este trabajo se sintetizó una PCH a partir de una montmorillonita natural, la cual fue funcionalizada con hierro mediante el método de impregnación. El material obtenido fue caracterizado y evaluado como catalizador en el proceso Fenton heterogéneo, aplicado a la degradación de amoxicilina en solución acuosa. Este estudio busca contribuir al desarrollo de soluciones sostenibles para el tratamiento de aguas contaminadas, mediante el aprovechamiento de un recurso mineral abundante y de fácil acceso.

Experimental

Preparación de materiales

Para la síntesis de la PCH se utilizó una montmorillonita cálcica con escasas impurezas, recolectada en Bañado de Medina, Cerro Largo, Uruguay. La montmorillonita se dispersó en una solución acuosa de cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC) 0.2 mol L^{-1} y se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 20 h. Posteriormente, el sólido se recuperó por centrifugación, se lavó con agua destilada y etanol, y se suspendió nuevamente bajo agitación magnética en una solución etanólica 0.1 mol L^{-1} de hexadecilamina (HDA) durante 1 h a 30 °C.

A continuación, se agregó TEOS a la suspensión, manteniendo la agitación por 20 h. El sólido resultante se separó por centrifugación, se lavó con etanol, se secó a temperatura ambiente y calcinó a 650 °C durante 6 h, con una rampa de calentamiento de 2 °C min^{-1}, obteniendo así la PCH.

Finalmente, el hierro se incorporó en la PCH mediante impregnación por humedad incipiente con una solución acuosa de $Fe(NO_3)_3$, seguida de un tratamiento térmico en aire a 300 °C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de 2 °C min^{-1}, dando lugar a la Fe/PCH.

Caracterización de los materiales

Los sólidos se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) utilizando un equipo Shimadzu TGA-50, en atmósfera de aire con un flujo de 50 mL min^{-1} y una velocidad de calentamiento de 2 °C. La composición química se determinó por fluorescencia de rayos-X, empleando un equipo Shimadzu EDX-7200. Las propiedades texturales se evaluaron a partir de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C, obtenidas con un equipo Micromeritics ASAP 2020. La morfología de los materiales se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un equipo JEOL JSM-5900LV operando a 20 kV.

Ensayos catalíticos

Los ensayos se realizaron en un reactor batch de vidrio encamisado, cuya temperatura se mantuvo constante a 25 °C mediante la recirculación de agua desde un baño termostatizado. Durante las pruebas, el medio de reacción se agitó magnéticamente para mantener el catalizador en suspensión y el reactor se cubrió para evitar la exposición a la luz.

En los ensayos Fenton, se colocaron en el reactor 300 mL de una solución acuosa de Amx con una concentración de 50 mg L^{-1}, ajustando el pH inicial a 3 o 6. A continuación, se añadieron simultáneamente 0,3 g de catalizador y H_2O_2 hasta alcanzar una concentración inicial de 10 mmol L^{-1}, estableciendo este momento como el inicio del ensayo.

Asimismo, se realizaron ensayos complementarios del Fenton a pH 3: uno de adsorción (sin la adición de H_2O_2) y otro blanco (sin la adición de catalizador).

Técnicas analíticas

La concentración de Amx se determinó por HPLC (Shimadzu, detector de arreglo de diodos SPD-M30A) empleando una columna Nuclosil 100-5 C18 y una fase móvil acetonitrilo:agua (5:95, v/v), con un flujo de 0.5 mL min^{-1} a 40 °C; la detección se realizó a 222 nm. El carbono orgánico total se determinó en un analizador Shimadzu TOC-L CSN. La concentración de hierro disuelto se cuantificó mediante el método colorimétrico con 1,10-fenantrolina, previa reducción con ácido ascórbico, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1900i.

Resultados y discusión

Los resultados de los TGA de la arcilla y del precursor de la PCH (p-PCH) se presentan en la Figura 1. La arcilla muestra una pérdida de masa del 15% entre temperatura ambiente y 200 °C, atribuida al agua fisisorbida en la superficie o asociada a las esferas de solvatación de los iones intercambiables [12]. Además, se observa una pérdida menor (2%), evidenciada por un pico en la DrTGA centrado en 617 °C, debida a la deshidroxilación de la estructura [13].

El perfil TGA del p-PCH presenta una pérdida de masa del 8 % entre temperatura ambiente y 140 °C, atribuida a la eliminación de agua. La menor cantidad de agua retenida, así como su volatilización a menor temperatura, se deben a la presencia del surfactante en el espacio interlaminar, que reduce la energía de enlace superficial de la arcilla y modifica su naturaleza hidrofílica hacia organofílica [14]. Entre 160 °C y 400 °C se observa una segunda pérdida de masa (13%), correspondiente a la descomposición de la materia orgánica incorporada mediante el surfactante (CTAC) y el co-surfactante (HDA). Además, se detecta un pico en la DrTGA centrado en 523 °C, atribuible a la descomposición de residuos carbonosos originados por la combustión incompleta de los agentes orgánicos a menor temperatura [14,15] y otro centrado en 611 °C debido a la deshidroxilación de la arcilla.

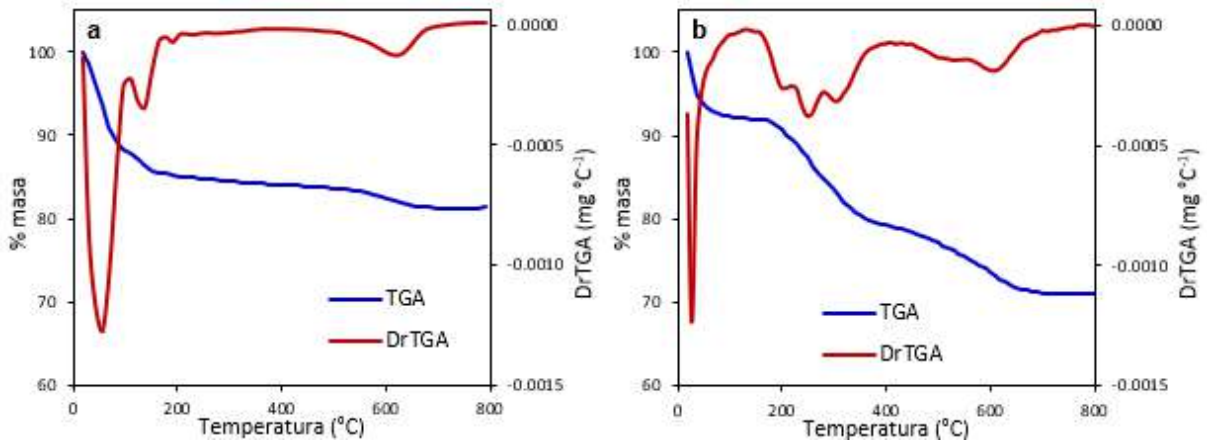


Figura 1. Análisis termogravimétrico de la arcilla (a) y del precursor de la PCH (b).

Los resultados de los análisis por FRX se presentan en la Tabla 1. La arcilla presenta un contenido significativo de calcio, característico de una montmorillonita cálcica, y bajo contenido de hierro estructural [16]. En la PCH, el contenido de calcio disminuye notablemente debido a que los iones Ca^{2+} fueron intercambiados por CTAC durante la síntesis, mientras que el silicio aumenta, confirmando la incorporación de TEOS. En Fe/PCH, el hierro se incrementa significativamente respecto a PCH, evidenciando su incorporación por impregnación.

Tabla 1. Resultados de FRX

Elemento	Composición (% en masa)		
	Arcilla	PCH	Fe/PCH
Al	8.34	6.06	6.09
Si	28.84	36.07	35.56
K	0.11	0.08	0.09
Ca	1.69	0.27	0.02
Mn	0.14	0.10	0.13
Fe	1.08	0.85	2.19

En la Figura 2 se presentan las imágenes obtenidas por MEB para los distintos materiales. La arcilla exhibe la estructura laminar característica de la montmorillonita. En el p-PCH y la PCH se observa una superficie rugosa e irregular, con orientación aleatoria y agregados de partículas más pequeñas que en la arcilla, lo que refleja el efecto del autoensamblaje de la sílice sobre la montmorillonita [17]. El catalizador Fe/PCH presenta una morfología similar a la de la PCH, lo que indica que la incorporación de hierro no altera significativamente la estructura superficial del material.

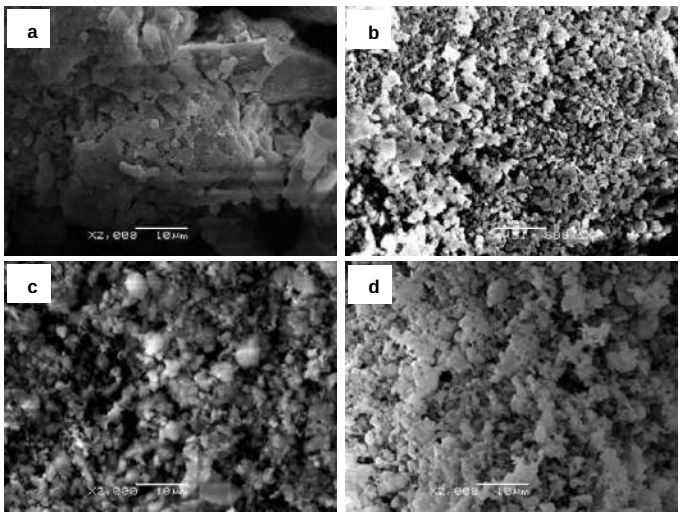


Figura 2. Imágenes de los materiales obtenidas por SEM

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se muestran en la Figura 3, y las propiedades texturales correspondientes se resumen en la Tabla 2. La isoterma de la arcilla se clasifica como tipo II, con un ciclo de histéresis tipo H4, característico de poros estrechos en forma de hendidura formados entre agregados de partículas planas de montmorillonita [18]. En cambio, la PCH exhibe una isoterma tipo IV, típica de materiales mesoporosos, con histéresis tipo H3 [18]. En relación con la arcilla de partida, este material muestra un aumento sustancial en la adsorción en todo el rango de presiones relativas, acompañado por un marcado incremento del área específica y del volumen de poros. Este comportamiento se atribuye a la formación de la red de sílice entre las láminas de la montmorillonita durante la síntesis [7].

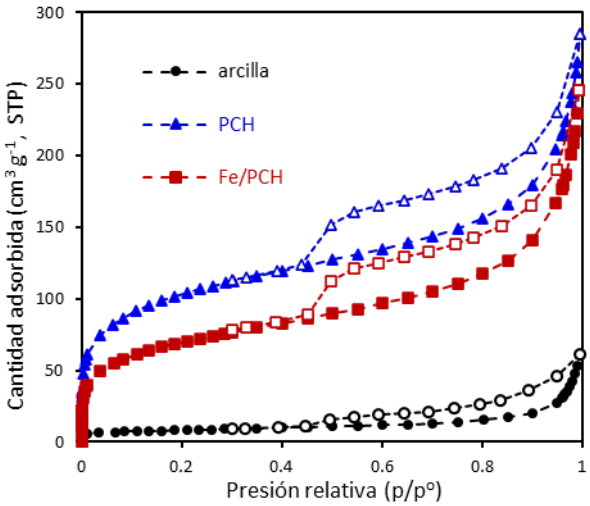


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N_2.

Por otra parte, el catalizador Fe/PCH presenta una disminución de la adsorción respecto a la PCH, reflejada en la reducción de todos los parámetros texturales. En particular, ocurre una disminución del 32% en el volumen de microporos y del 8% en el de mesoporos, atribuible a la incorporación de hierro por impregnación. Estos resultados sugieren que la difusión de iones férricos hacia los poros, seguida de la formación de óxidos, produce un bloqueo parcial de los poros, afectando principalmente a los microporos [19,20].

Tabla 2. Propiedades texturales de los materiales

Material	S_{BET} (m^2 g^{-1})	$V_{\mu p}$ (cm^3 g^{-1})	V_T (cm^3 g^{-1})	V_{mp} (cm^3 g^{-1})
Arcilla	29	0.013	0.049	0.036
PCH	373	0.137	0.319	0.182
Fe/PCH	252	0.093	0.260	0.167

La Figura 4 muestra los resultados de los ensayos catalíticos realizados con el catalizador Fe/PCH. El ensayo de adsorción indicó que no se produjo una remoción apreciable de amoxicilina (Amx), mientras que el ensayo blanco (realizado en ausencia de catalizador), permitió evaluar la posible degradación de Amx por efecto del medio de reacción (solución acuosa de Amx y H_2O_2). Como se observa, la concentración de Amx se mantuvo constante a lo largo del ensayo, lo que permite descartar su degradación en ausencia de catalizador en el intervalo de tiempo evaluado.

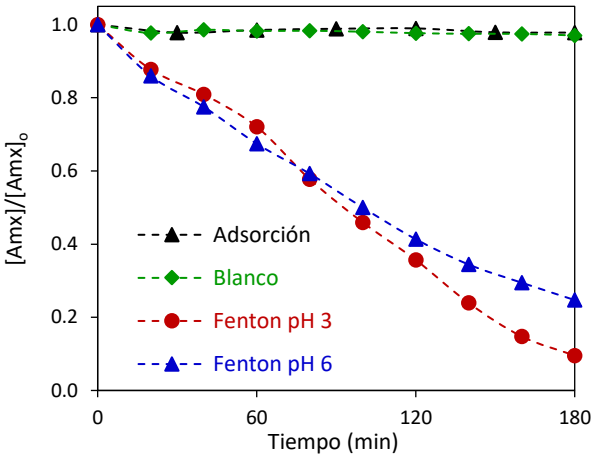


Figura 4. Resultados de los ensayos catalíticos.

El ensayo Fenton a pH 3 demostró que Fe/PCH presenta actividad catalítica, logrando una degradación del 90% de la Amx inicial. A pH 6, el sistema también mostró actividad, alcanzando una eliminación del 75%. Estos resultados son alentadores, ya que evidencian un desempeño eficiente incluso en condiciones menos ácidas, lo cual es ventajoso desde el punto de vista operativo y ambiental. No obstante, en el ensayo más eficiente (pH 3), la evaluación de la mineralización de la Amx mostró una reducción del carbono orgánico total del 28% al final del ensayo. Esto indica que, si bien la Amx se degrada en gran medida, su mineralización u oxidación completa es limitada.

Por otra parte, se observó lixiviación de hierro desde el catalizador hacia la solución en ambos ensayos Fenton. Sin embargo, la concentración final de hierro disuelto no superó 1 mg L^{-1}, lo que corresponde a una pérdida inferior al 4,4% del contenido total de hierro del catalizador fresco. Este bajo nivel de lixiviación indica que el material posee buena estabilidad y resulta prometedor para su reutilización.

Conclusiones

Se logró sintetizar una heteroestructura porosa de arcilla (PCH) a partir de montmorillonita natural, obteniendo un material mesoporoso con un área superficial de 373 m^2 g^{-1}, muy superior a la de la arcilla original (29 m^2 g^{-1}). Este aumento confirma la formación de una red de sílice entre las láminas de arcilla. Mediante impregnación por humedad incipiente, se incorporó hierro en la PCH, elevando su contenido desde 0,85% hasta 2,19% en el material Fe/PCH. Este proceso produjo una leve disminución en el área superficial y en el volumen de poros, sin comprometer la estructura del soporte.
La Fe/PCH mostró muy buena actividad catalítica en la degradación de amoxicilina en solución acuosa. A pH 3 se alcanzó una remoción del 90% de la concentración inicial de Amx, y al trabajar a pH 6, la remoción fue del 75%, lo que evidencia un buen desempeño incluso en condiciones cercanas a la neutralidad, facilitando su aplicación en el tratamiento de aguas residuales. La lixiviación de hierro fue baja: la concentración final en solución no superó 1 mg L^{-1}. Este bajo nivel de pérdida sugiere una alta estabilidad del material y sugiere su posible reutilización sin afectar significativamente la actividad catalítica.

Agradecimientos

Agradecemos a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) por el financiamiento de este trabajo, a través del Proyecto de Investigación Fundamental Fondo Clemente Estable FCE_3_2022_1_3172649 y a la Dra. Mariela Pistón por su colaboración en la realización de los análisis de FRX.

Referencias

[1] M. Verma, A. Haritash; J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 102886.
[2] X. Weng, W. Cai, S. Lin, Z. Chen; Appl. Clay Sci. 147 (2017) 137-142.
[3] I. Gozlan, A. Rotstein, D. Avisar; Chem. 91 (2013) 985-992.
[4] A. Elizalde-Velázquez, L. Gómez-Oliván, M. Galar-Martínez, H. Islas-Flores, O. Dublán-García, N. SanJuan-Reyes en Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species, M. Larramendy y S. Soloneski (Ed.) InTech (2016) 247-267.
[5] Z. Liu, Y. Zhang, J. Lee, L. Xing; J. Environ. Chem. Eng. 12 (2024) 112152.
[6] J. Baloyi, T. Ntho, J. Moma; RSC Advances 8 (2018) 5197-5211.
[7] A. Voicu, S. Gârea, A. Ghebaur, C. Nistor, A. Sarbu, E. Vasile, A. Ghebaur; Microporous Mesoporous Mater. 328 (2021) 111434.
[8] R. Sanchis, J. Cecilia, M. Soriano, M. Vázquez, A. Dejoz, J. López Nieto, E. Rodríguez Castellón, B. Solsona; Chem. Eng. J. 334 (2018) 1159-1168.
[9] M. Soriano, J. Cecilia, A. Natoli, J. Jiménez-Jiménez, J. Nieto, E. Rodríguez-Castellón; Catal. Today 254 (2015) 36-42.
[10] H. Çiftçi, M.D. Arpa, İ.M. Gülaçar, L. Özcan, B. Ersoy; Microporous Mesoporous Mater. 303 (2020) 110253.
[11] B. Dincer, S. Balcı, F. Tomul; Microporous Mesoporous Mater. 305 (2020) 110342.
[12] M.A. De León, M. Rodríguez, S.G. Marchetti, K. Sapag, R. Faccio, M. Sergio, J. Bussi; J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 4742-4750.
[13] N. Horri, E.S. Sanz-Pérez, A. Arencibia, R. Sanz, N. Frini-Srasra, E. Srasra; Adsorption 26 (2020) 793–811.
[14] Y. Wang, P. Zhang, K. Wen, X. Su, J. Zhu, H. He; Microporous Mesoporous Mater 224 (2016) 285-293.
[15] B. Zidelkheir, M. Abdelgoad; J. Therm. Anal. Calorim. 94 (2008) 181–187.
[16] M. Sergio, S. Cardozo, C. Froche, M. Bentancor, M. Musso, W. Diano; A Clay Odyssey, Elsevier, Nederland (2003) 639–646.
[17] J.A. Cecilia, C. García-Sancho, E. Vilarrasa-García, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodriguez-Castellón; The Chemical Record, 18 (2018) 1085-1104.
[18] K.S.W. Sing; Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
[19] F. Lai, F. Yan, Y. Wang, C. Li, J. Cai, Z. Zhang; J. Clean. Prod. 314 (2021) 128072.
[20] M. Zimowska, J. Gurgul, H. Pálková, Z. Olejniczak, K. Łątka, L. Lityńska-Dobrzyńska, L. Matachowski; Microporous Mesoporous Mater. 231 (2016) 66–81.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Valorización de cáscara de huevo mediante molienda de alta energía. Síntesis de soportes catalíticos basados en polimorfos de $CaCO_3$

Matías G. Rinaudo[1*], Sebastián E. Collins[2, 3], Luis E. Cadús[1] y M. Roxana Morales[1]

[1]Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455 (5700) San Luis – Argentina

[2]Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET, UNL), Güemes 3450, Santa Fe 3000, Argentina; sebas.collins@gmail.com

[3]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (UNL), Santiago del Estero 2829, Santa Fe 3000, Argentina

E-mail: matirinaudo@gmail.com

Palabras Claves: Valorización de cáscara de huevo; polimorfos de carbonato de calcio; soportes catalíticos; molienda de alta energía

Resumen

Se sintetizaron soportes catalíticos de $CaCO_3$ mediante distintas condiciones de molienda de alta energía, tanto seca como semi húmeda, empleando residuos de cáscara de huevo como material de partida. La molienda seca generó el esperado refinamiento de las partículas, logrando una disminución del tamaño de cristalita y manteniendo la pureza de la estructura calcita original propia de la matriz inorgánica de la cáscara. Por su parte, el agregado de una mínima proporción de agua y 60 min de molienda permitió la transformación polimórfica hasta alcanzar un 20% de aragonita y un 80% de calcita, mientras que el agregado de ácido acético diluido no logró condiciones favorables para la transición en el mismo tiempo. Por otro lado, 120 min de molienda semi húmeda en agua produjo una composición del 70% aragonita y 30% calcita, mientras que en ácido acético un 13,2% aragonita y un 86,8% calcita. Las condiciones de molienda aquí reportadas permiten alcanzar la relación de equilibrio del 70:30 (aragonita:calcita) en un menor tiempo y costo energético que lo reportado en la literatura. A partir de este estudio preliminar, los soportes obtenidos serán exhaustivamente caracterizados y utilizados para la síntesis de catalizadores ricos en sitios básicos.

Abstract

$CaCO_3$ catalytic supports were synthesized by different conditions of high-energy ball milling, both dry and semi-wet, using eggshell waste as starting material. Dry milling provoked the expected particle refinement, achieving a decrease in crystal size and maintaining the purity of calcite structure, characteristic of the original eggshell inorganic matrix. On the other hand, the addition of a small amount of water and 60 min of milling allowed the polymorphic transformation to reach a 20% aragonite and 80% calcite, while the addition of dilute acetic acid did not generate suitable conditions for the transition under the same period of time. Moreover, 120 min of semi-wet milling with water produced a composition 70% aragonite and 30% calcite while 13.2% aragonite and 86.8% calcite with acetic acid. Milling condition reported herein allow approaching the equilibrium ratio of 70:30 (aragonite:calcite) in less time and lower energy costs than reported in the literature. From this preliminary study, obtained supports will be thoroughly characterized and used for the synthesis of catalysts rich in base sites.

Introducción

Para el año 2025 se estima una producción global de residuos sólidos urbanos (RSU) de 4,3 billones de toneladas, lo cual representa un riego para los seres vivos, el medio ambiente y la gestión sustentable de los mismos [1]. La mayor parte de los RSU (aproximadamente un 60%) se compone de residuos orgánicos, de los cuales un 50% corresponde a residuos alimentarios, compuestos en una considerable fracción por cáscaras de huevo [1]. En este contexto, la valorización de los residuos domésticos se ha convertido en los últimos años en una alternativa prometedora para la síntesis de nuevos materiales, promoviendo así el desarrollo sustentable y la protección del medio ambiente [2–4]. Globalmente, se producen 65,5 millones de toneladas anuales de huevos de gallina, mercado liderado por China con un 45% de la producción [3]. Si bien la Argentina no es un productor significativo a nivel mundial, en 2019 ocupó el cuarto puesto en el ranking de producción de huevos en Latinoamérica [5]. La cáscara representa un 11% del peso total del huevo, lo que se traduce en 7,2 millones de toneladas anuales de este residuo; los cuales son directamente dispuestos en basurales, convirtiéndose en una fuente de contaminación, producción de olores y crecimiento microbiano [6,7]. La cáscara de huevo es biodegradable, biocompatible y reciclable [8]. Además, al estar compuesta en más de un 90% por $CaCO_3$ (matriz inorgánica), puede convertirse fácilmente en materiales ricos en calcio, con aplicaciones tales como aditivo alimentario, material dieléctrico, fertilizante, sustituto de hueso (hidroxiapatita), adsorbente de contaminantes de agua, aditivo de construcción ($CaCO_3$), material catalítico, entre otros [2,6,9–11]. Sin embargo, las bajas áreas superficiales alcanzadas en estos materiales por tratamientos térmicos, limitan su performance. Así, la molienda de alta energía surge como una alternativa simple, eficiente y amigable con el medio ambiente, capaz de sintetizar nuevos materiales y mejorar sus propiedades intrínsecas, tales como el área superficial, tamaño de partícula y movilidad iónica, provocando incluso transformaciones polimórficas gracias a la incorporación de defectos estructurales y superficiales en la matriz sólida [12–14].

Por esta razón, el objetivo del presente trabajo consiste en la valorización de residuos de cáscara de huevo de gallina, mediante molienda de alta energía, para la obtención de soportes catalíticos básicos compuestos por $CaCO_3$ y sus polimorfos.

Experimental

Preparación de los soportes

Las cáscaras de huevo de gallina, provenientes de residuos domésticos, fueron en primer lugar lavadas con agua corriente para eliminar impurezas y luego se les retiró la membrana interna (matriz orgánica) de forma manual. Las cáscaras de huevo (matriz inorgánica) fueron seguidamente secadas en estufa a 80 °C por 24 h para eliminar la humedad. Las cáscaras secas fueron sometidas a molienda de alta energía en un molino planetario de bolas (Fritsch Pulverisette 6) equipado con un vial cilíndrico de carburo de tungsteno de 80 cm^3 y 5 bolas de 15 mm de diámetro también de WC. Durante el proceso de molienda seca se empleó una relación masa de bolas:masa de polvo (BPR) de 70:1, velocidad de rotación de 400 rpm, tiempo de molienda de 5, 15, 30, 60, 120 y 360 minutos. Para el caso de la molienda semi húmeda se adicionaron a la muestra de polvo agua milliQ o ácido acético (5% v/v, vinagre comercial) en una proporción de 5 g de polvo por mL de agente. Los soportes sintetizados fueron denominados: ES (cáscara secada sin moler); ES-X, donde X = tiempo de molienda en min y ES-XW (agua como agente) o ES-XA (ácido acético como agente).

Caracterización

Las muestras fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractómetro Rigaku Ultima IV operado a 20 mA y 30 kV con una lámpara de radiación de Cu Kα (λ=0,15405 nm), en un rango de 10 a 80 grados, en continuo y a un paso de 0,02.

Resultados y discusión

Para conocer la estructura cristalina de los soportes obtenidos por molienda de alta energía, las muestras fueron sometidas a DRX. Como puede observarse en la Figura 1, la cáscara de huevo de partida (ES) mostró lineas de difracción atribuidas a $CaCO_3$ con estructura tipo calcita (PDF 00-005-0586), como era de esperarse debido a la composición mayoritaria del mismo (alrededor del 94%) presente habitualmente en la cáscara de huevo de gallina [3,6,11]. Además, pudo observarse una señal incipiente a los 26,8 grados correspondiente a $MgCO_3$ (PDF 96-900-2913), componente minoritario de la matriz inorgánica de la cáscara [3,14]. Con el progreso de la molienda seca desde los 5 hasta los 360 min, no lograron obtenerse transformaciones polimórficas de la fase calcita, por lo que los parámetros de molienda seleccionados no fueron capaces de alcanzar condiciones que favorezcan la transición [13,14]. Por su parte, el refinamiento de partículas provocado por la molienda logró disminuir el tamaño de cristalita promedio, desde los 46 nm hasta los 12 nm (Tabla 1), con un valor de 13 nm entre los 15 y los 240 min de molienda. Dichos valores fueron calculados a partir de la ecuación de Scherrer [15], empleando la línea de difracción más intensa de calcita (104) indicada con ícono violeta. Los difractogramas también mostraron el ensanchamiento y disminución de la intensidad de las reflexiones asociadas a la calcita, debido al refinamiento y al grado de amorfización producto de la molienda, mientras que la reflexión asignada a magnesita desapareció luego de los 5 min [14]. Este comportamiento puede atribuirse a la migración de la magnesita hacia la calcita debido a la incorporación de defectos estructurales durante el proceso de activación mecánica, como lo han reportado otros autores [14,16,17]. Seguidamente, se procedió a realizar la molienda semi húmeda bajo las mismas condiciones que a 60 y 120 min pero con el agregado de agua y ácido acético. Como puede observarse en la Figura 2A, con el agregado de agua y 60 min de molienda se logró la transformación de parte de la fase calcita en aragonita (PDF 00-041-1475), como lo señalan la aparición de las reflexiones asociadas a esta estructura, mientras que la adición de ácido acético no permitió transición alguna. Estos resultados indicarían que una pequeña proporción de agua permitiría la disolución parcial de la fase calcita y/o entornos locales propicios para la tranformación polimórfica de la calcita en aragonita [14,16]. Según Baláz y col. [14], la transformación de calcita en aragonita puede beneficiarse gracias a la presencia de impurezas. La disolución parcial de las mismas sería capaz de mejorar el contacto con los bordes de grano de calcita, formándose aragonita en estas regiones, gracias a los defectos estructurales generados por la molienda. Se realizó además una estimación *a priori* de la composición de ambas fases haciendo uso de las reflexiones más intensas de cada una, (104) para calcita y (200) para aragonita (indicadas con íconos violeta), y las ecuaciones reportadas en la bibliografía [18], obteniéndose un 80% de calcita (C) y un 20% de aragonita (A) (Tabla 1). Por su parte, el tamaño de cristalita promedio se ubicó en torno a los 25 nm para ES-60W y 28 nm para ES-60A, comparado a los 13 nm calculado para ES-60, como era de esperarse debido a las condiciones más suaves de molienda. Del mismo modo se procedió para la molienda semi húmeda a 120 min, observándose un mayor progreso de la transformación polimórfica en ES-120W (Figura 2B), alcanzando un 70% de aragonita. Cabe destacarse que

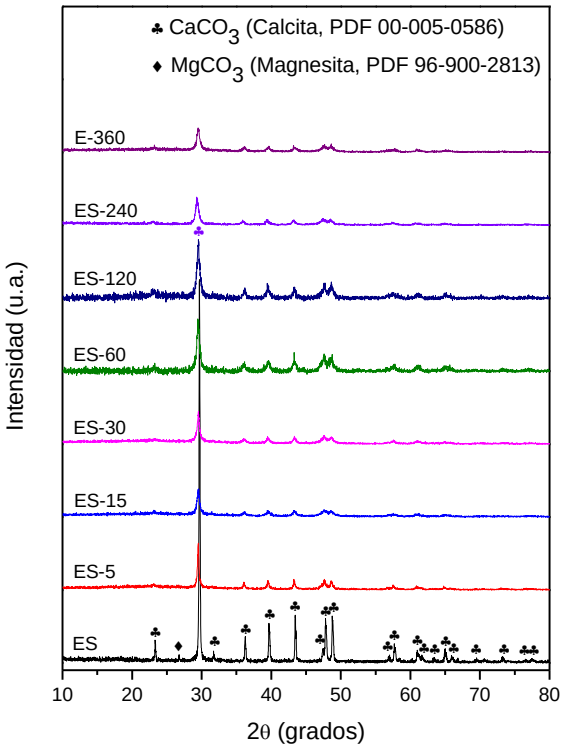


Figura 1. Difractogramas de los soportes obtenidos por molienda seca

según la bibliografía esta relación máxima de equilibrio de 70:30 se ha obtenido en condiciones de molienda seca más severas, con tiempos mayores a los 360 min, o bien con la molienda conjunta de la membrana interna (matriz orgánica) y la cáscara a los 240 min y 500 rpm [13,14]. Los parámetros operativos utilizados en este trabajo, permitirían la síntesis de estos soportes catalíticos en un menor tiempo y costo energético, representando una mejora significativa en el método de preparación [14].

Tabla 1: Composición de fases y tamaño de cristalita promedio

Soporte	Fases cristalinas (%p/p)	Tamaño de cristalita promedio (nm)
ES	C: 100	46
ES-5	C: 100	26
ES-15	C: 100	13
ES-60	C: 100	13
ES-120	C: 100	13
ES-240	C: 100	13
ES-360	C: 100	12
ES-60W	C: 80 A: 20	25
ES-60A	C: 100	28
ES-120W	C: 30 A: 70	29
ES-120A	C: 86,8 A: 13,2	29

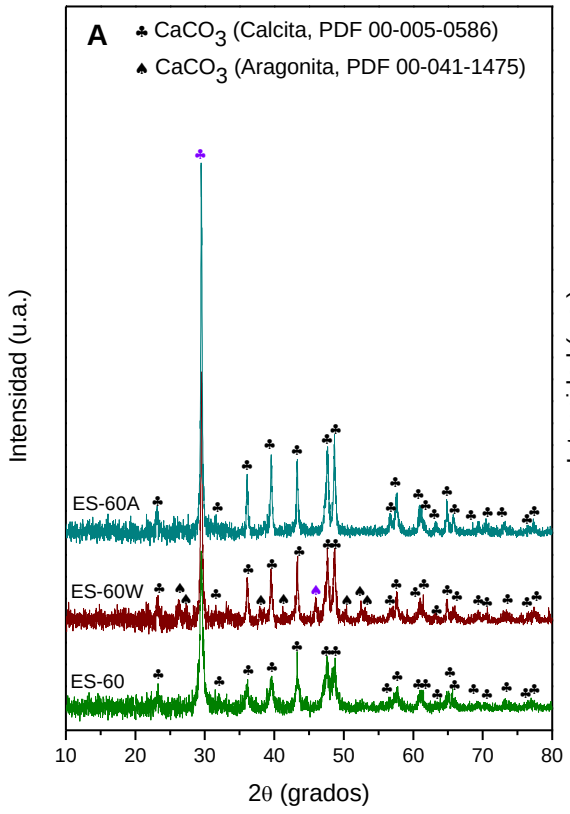


Figura 2A. Difractogramas de los soportes sometidos a molienda seca y semi húmeda por 60 min

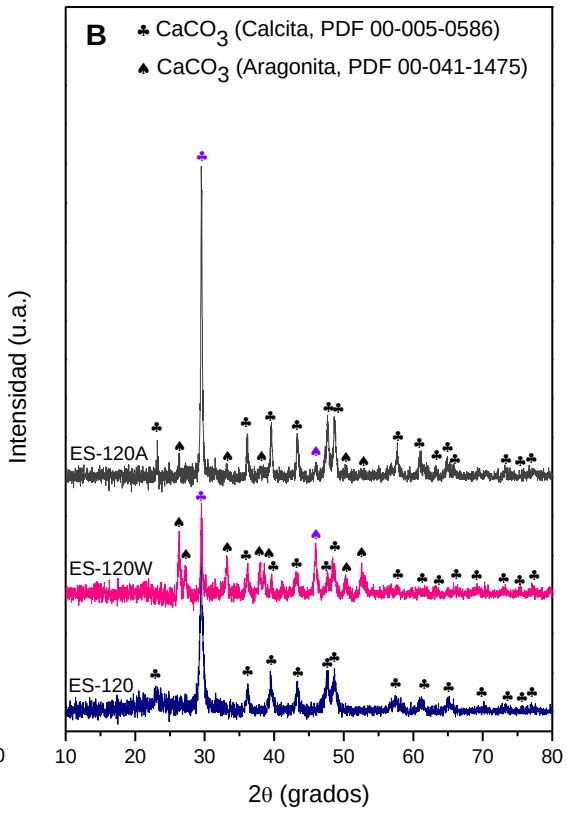


Figura 2B. Difractogramas de los soportes sometidos a molienda seca y semi húmeda por 120 min

Por otro lado, y a diferencia de ES-60A donde no se observó aparición de señales de aragonita, ES-120A experimentó condiciones propicias para la transformación, alcanzando un 13,2% de aragonita y un 86,8% de calcita. En cuanto al tamaño de cristalita promedio, tanto para ES-120W como ES-120A se calculó en 29 nm, respecto a los 13 nm de ES-120 en las condiciones más agresivas de molienda seca. Nuevamente, un entorno con cierto grado de humedad generaría un menor grado de refinamiento y/o aglomeración de las partículas, logrando tamaños de cristalita mayores. Además, si bien el uso de ácido acético al 5% como agente no fue lo suficientemente efectivo para la transición de fases polimórficas, los grupos funcionales y demás características alcanzadas superficialmente (a estudiar por otras técnicas específicas) podrían jugar un rol preponderante como sitios catalíticamente activos.

Conclusiones

En el presente trabajo se empleó la molienda de alta energía como una técnica eficiente y eco-amigable para la valorización de residuos de cáscara de huevo de gallina en soportes catalíticos ricos en $CaCO_3$. La molienda seca permitió la disminución del tamaño de cristalita de la calcita de partida sin sufrir transformaciones de fase, mientras que la molienda semi húmeda con el agregado de un mínimo de agua logró alcanzar un 70% de fase aragonita en equilibrio con la fase calcita en tan solo 120 min. Los soportes de fases puras y con distintas proporciones de los polimorfos de $CaCO_3$ se encuentran actualmente bajo estudio mediante una serie de técnicas de caracterización, para luego ser empleados en la síntesis de catalizadores que requieran la presencia de sitios básicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y la Universidad Nacional de San Luis (UNSL).

Referencias

[1] S. Pradhan, P. Parthasarathy, H.R. Mackey, T. Al-Ansari, G. McKay; Carbon Research 3 (2024).
[2] Z. Wei, C. Xu, B. Li; Bioresour Technol 100 (2009) 2883–2885.
[3] V. Vandeginste; Sust Mat and Tech 29 (2021) e00317.
[4] C. Boechat, A.M. de S. Arauco, R. Duda, M.E.L. de Souza, A.C.C. Brito; InTech, 2017.
[5] L.O.P. M.C. Paolilli, B. Iglesias, S.M. Cabrini, F.A. Fillat, Informe Técnico N° 9: La cadena del huevo en Argentina, 2021.
[6] A. Laca, A. Laca, M. Díaz; J Environ Manage 197 (2017) 351–359.
[7] M. Waheed, M. Yousaf, A. Shehzad, M. Inam-Ur-Raheem, M.K.I. Khan, M.R. Khan, N. Ahmad, Abdullah, R.M. Aadil; Trends Food Sci Technol 106 (2020) 78–90.
[8] P.R. Pandit, M.H. Fulekar; J Environ Manage 198 (2017) 319–329.
[9] N. Tangboriboon, R. Kunanuruksapong, A. Sirivat; Materials Science- Poland 30 (2012) 313–322.
[10] M. Kirubakaran, V. Arul Mozhi Selvan; Bioresour Technol Rep 14 (2021).
[11] M.G. Rinaudo, S.E. Collins, M.R. Morales. Eng Proceed (2024) 36.
[12] M.G. Rinaudo, A.M. Beltrán, M.A. Fernández, L.E. Cadús, M.R. Morales; Mater Today Chem 17 (2020) 100340.
[13] T. Li, F. Sui, F. Li, Y. Cai, Z. Jin; Powder Technol 254 (2014) 338–343.
[14] M. Baláž; Adv Colloid Interface Sci 256 (2018) 256–275.
[15] G. Rajender, P.K. Giri, J Alloys Compd 676 (2016) 591–600.
[16] M. Radune, S. Lugovskoy, Y. Knop, A. Yankelevitch; Int Journ of Mech and Mat Eng 17 (2022).
[17] W.T. Tsai, J.M. Yang, C.M. Lin, K.Y. Lin, C.H. Chiu; Micro and Meso Mat 111 (2008) 379–386.
[18] C.G. Kontoyannis, N. V. Vagenas; Analyst 125 (2000) 251–255.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Desempeño de catalizadores basados en HPA soportado para su empleo en reacciones de esterificación

Ayelen Petrovich[1,4], Gabriel Bedogni[1*], María Martinez[2], Cristina Padró[3], Nora Okulik[1,4].
1 UNCAUS, Comandante Fernández 755, 3700, Pres. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina (gabriel@uncaus.edu.ar).
2 UTN. Facultad Regional Córdoba. Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC) Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina
3 Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)/INCAPE, (UNL-CONICET), Predio CCT Conicet, Paraje El Pozo, CP 3000, Santa Fe, Argentina.
4 Instituto de Investigaciones en Procesos Tecnológicos Avanzados (INIPTA), Universidad Nacional del Chaco Austral, Comte. Fernández 755, 3700, Pres. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina..

Palabras Claves: biomasa, esterificación, HPA.

Resumen

Se evaluó la actividad y selectividad de catalizadores sólidos basados en ácido tungstofosfórico (HPA) soportado sobre distintos materiales en dos reacciones de esterificación: glicerol con ácido acético y butanol con ácido cítrico. Estas reacciones forman productos mono, di y trisustituidos, los cuales fueron seleccionados para estudiar el efecto de la funcionalidad de los reactivos sobre el desempeño catalítico. Se determinaron conversiones, distribuciones de productos y las propiedades de los catalizadores mediante titulación potenciométrica y fisisorción de N_2. Los resultados indican que HPA soportado en la espuma mesoporosa presentó la mayor conversión en la reacción con glicerol, aunque con baja selectividad a monoésteres. En cambio, HPA/SiO_2 y HPA/CA lograron una mejor combinación de conversión y selectividad, en especial en el sistema con ácido cítrico, donde se favoreció la formación de monoésteres. Se evidenció que la eficiencia catalítica no depende exclusivamente de la acidez total, sino de una adecuada combinación de estructura porosa y densidad de sitios activos. Estos resultados aportan criterios para el diseño racional de catalizadores destinados a procesos de esterificación selectiva.

Abstract

The activity and selectivity of solid catalysts based on tungstophosphoric acid (HPA) supported on various materials were evaluated in two esterification reactions: glycerol with acetic acid and butanol with citric acid. These reactions yield mono-, di-, and tri-substituted products and were selected to investigate the influence of reactant functionality on catalytic performance. Conversions, product distributions, and catalyst properties were determined by potentiometric titration and N_2 physisorption. The results showed that HPA supported on mesostructured cellular foam exhibited the highest conversion in the glycerol reaction, although with low selectivity toward monoesters. In contrast, HPA/SiO_2 and HPA/CA achieved a better combination of conversion and selectivity, particularly in the citric acid system, where monoester formation was favored. The findings indicate that catalytic efficiency does not rely solely on total acidity, but rather on an appropriate combination of porous structure and acid site density. These results provide useful criteria for the rational design of catalysts intended for selective esterification processes.

Introducción

La esterificación de alcoholes y ácidos carboxílicos constituye una transformación relevante en la industria química, debido a su aplicación en la producción de aditivos alimentarios, plastificantes, biodiesel y solventes [1]. En particular, el aprovechamiento de subproductos como el glicerol o de biomasa renovable como el ácido cítrico, se alinea con los principios de la química verde. Sin embargo, la reacción de esterificación está limitada por su carácter reversible y por la baja reactividad de algunos sistemas, por lo que se requiere el uso de catalizadores eficientes.

Los heteropoliácidos (HPA), como el ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$), son sólidos ácidos de Brønsted con alta actividad y estabilidad térmica [2]. No obstante, su solubilidad en medios polares hace necesario que se soporte para su utilización como catalizador. Por ello, se ha estudiado extensamente el anclaje de HPA sobre soportes mesoporosos o inorgánicos como sílice, espumas mesoestructuradas (MCF), carbón activado (CA), óxidos metálicos o resinas, con el fin de mejorar su recuperabilidad y estabilidad operativa [3].

En el contexto de la valorización del glicerol mediante reacciones de esterificación, gran parte de los estudios se orientan a la obtención de triacetin (TAG) por su aplicación como aditivo en combustibles o plastificante. Sin embargo, en los últimos años ha cobrado

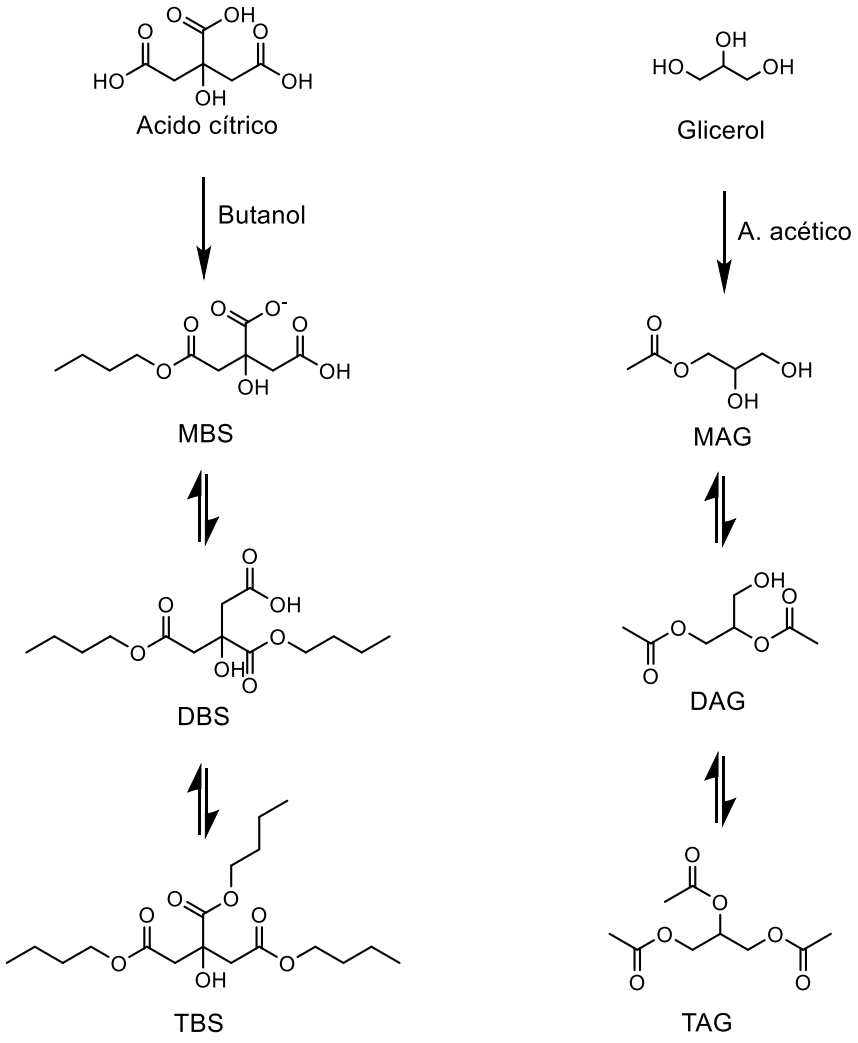


Figura 1: Esquema de la reacción de esterificación de ácido cítrico con butanol y de glicerol con ácido acético

relevancia la producción de monoésteres, como el monoacetin (MAG), debido a sus propiedades tensioactivas, humectantes y emolientes. Estos compuestos presentan un alto valor agregado y potencial de aplicación en industrias cosmética, farmacéutica y alimentaria, como componentes funcionales en formulaciones biodegradables y biocompatibles. En este marco, el diseño de catalizadores con alta selectividad hacia monoésteres adquiere importancia estratégica, permitiendo orientar la reacción hacia productos con aplicaciones específicas y facilitando su posterior recuperación, al reducir la formación de mezclas complejas de productos intermedios y finales.

El presente trabajo analiza dos reacciones modelo (Figura 1) que pueden conducir a triésteres: (I) glicerol (G) con ácido acético (AA), donde el alcohol es trifuncional y el ácido es monocarboxílico; y (II) butanol (B) con ácido cítrico (AC), con un alcohol monofuncional y un ácido tricarboxílico. Ambas reacciones representan enfoques complementarios para estudiar la influencia estructural de los reactivos y la eficiencia de catalizadores con HPA soportado.

Teniendo esto en mente, este trabajo tiene como objetivo comparar la actividad y selectividad de catalizadores con HPA soportado en dos reacciones modelo de esterificación con posibilidad de formación de triésteres: glicerol con ácido acético y butanol con ácido cítrico

Experimental

Síntesis de catalizadores

El ácido tungstofosfórico soportado tanto en MCF (HPA/MCF) como en sílice (HPA/SiO_2) y en CA (HPA/CA) se preparó mediante impregnación a humedad incipiente (IWI) utilizando una solución de HPA al 30%. Los soportes (MCF y SiO_2, Davisil Grade 62 Sigma-Aldrich) se secaron en estufa a 90 °C durante 4 hs y a 120 °C durante 2 h previo a la impregnación.

El sólido HPA/Cs se preparó agregando lentamente una cantidad predeterminada de una solución acuosa de Cs_2CO_3 sobre otra solución también acuosa de HPA [5,6]. El precipitado resultante ($Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$) se secó en estufa a 70°C hasta evaporación total del disolvente. Los cristales resultantes fueron tratados a 300°C en ambiente de nitrógeno durante 90 minutos.

La acidez se evaluó por titulación usando un titulador TitroLine® 7000. Para ello 0,02 gramos del catalizador se agitaron con 20 ml de solución de NaOH 0,1 N durante 2 h a temperatura ambiente y luego 5 ml de la solución sobrenadante fue retrotitulada con HCl 0,1N hasta pH neutro (tres réplicas).

Las superficies específicas fueron medidas por fisisorción de N_2 a -196°C en un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000.

Actividad catalítica

Las reacciones de esterificación se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de acero inoxidable marca Parr modelo 4848, con agitación y que posee un sistema de alimentación de gases y toma de muestras. Además, cuenta con una unidad de control que permite variar la velocidad de agitación y la temperatura dentro del reactor.

En una experiencia típica, el reactor fue cargado con uno de los reactivos y catalizador, luego fue purgado con un gas inerte (N_2) y calentado hasta alcanzar la temperatura deseada. En ese momento, el segundo reactivo se agregó rápidamente al reactor para comenzar la reacción. Se emplearon las siguientes relaciones molares: G:AA=1:6 y B:AC=20:1. El reactor se mantuvo en atmosfera de N_2 con una presión de 4 kg/cm^2. Se extrajeron muestras a intervalos regulares de tiempo, las cuales fueron filtradas y refrigeradas y posteriormente analizadas en un cromatógrafo gaseoso Agilent Technologies 7820A acoplado con un detector FID y una columna capilar (Agilent J&W HP-5, 30 m de largo, 0.32 mm de diámetro y 0.25 μm espesor de película). La conversión del reactivo limitante y la selectividad hacia el producto i se calculó según: $X_{RL}\% = \sum C_i / \sum C_i + C_{RL} \cdot 100$ y $S_i\% = C_i \cdot / \sum C_i \, 100$. Donde Ci es la concentración de los productos provenientes del reactivo limitante y C_{RL} es la concentración del mismo en la muestra analizada.

Resultados y discusión

Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores empleados.

El análisis de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores (Tabla 1) revela diferencias significativas que permiten interpretar parte del comportamiento catalítico observado. El catalizador HPA/CA presenta el mayor número total de sitios ácidos (2,11 mmol H^+/g), seguido por HPA/SiO_2 (1,85 mmol H^+/g) y HPA/MCF (0,98 mmol H^+/g), mientras que HPA/Cs exhibe una acidez considerablemente menor (0,11 mmol H^+/g), lo que podría estar asociado a la neutralización parcial de los sitios Brønsted por el cesio.

En términos texturales, HPA/CA y HPA/MCF muestran las mayores áreas superficiales (448 m^2/g y 371 m^2/g, respectivamente), lo que favorecería la dispersión del HPA y la accesibilidad a los sitios activos. HPA/SiO_2, a pesar de su menor área (201 m^2/g), se destaca por presentar la mayor densidad de sitios ácidos superficiales (0,0092 mmol H^+/m^2), lo que indica una concentración elevada de centros activos por unidad de superficie.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores empleados.

Catalizador	NTSA [mmol H+/gcat]†	Sg [m2/g]	Dp [Å] ‡	Dens de sitios [°C]
HPA/MCF	0.98	371	212	0.0026
HPA/CA	2.11	448‡	44‡	0.0047
HPA/Cs	0.11	110	50	0.0010
HPA/SiO_2	1.85	201‡	230‡	0.0092

†Número total de sitios ácidos (titulación potenciométrica).
‡Obtenido por fisisorción de N2 a -196°C.

El diámetro de poro (Dp) varía ampliamente entre los materiales. HPA/SiO_2 y HPA/MCF poseen poros mesoporosos amplios (230 Å y 212 Å), lo que facilita el acceso de reactivos voluminosos como el glicerol. En cambio, HPA/CA (44 Å) y HPA/Cs (50 Å) presentan estructuras más cerradas que podrían restringir la difusión y limitar la eficiencia catalítica en sistemas polifuncionales.

Estas características sugieren que la combinación de elevada accesibilidad (diámetro de poro) y adecuada densidad de sitios activos (mmol H^+/m^2) puede ser más determinante que la acidez total para alcanzar un desempeño catalítico equilibrado en términos de conversión y selectividad.

Actividad catalítica.

Los resultados experimentales muestran que la conversión (Figura 1) del reactivo limitante y la distribución de los productos de reacción (Tabla 2) están fuertemente influenciados tanto por la naturaleza del catalizador como por el sistema reactivo empleado.

En la reacción entre glicerol y ácido acético, el catalizador HPA/MCF alcanzó la conversión más alta (94,8%), aunque con una notable selectividad hacia los productos polisustituidos: 50,6% de disustituidos (DAG) y 6,5% de trisustituidos (TAG), y apenas 42,8% de selectividad a MAG. Este comportamiento puede explicarse en virtud de la alta densidad de sitios activos accesibles que favorecen múltiples sustituciones por molécula de glicerol. Por el contrario, HPA/SiO_2, con conversión elevada (86,9%) y alta selectividad a MAG (85,1%), se posiciona como un catalizador más selectivo hacia productos de reacción monosustituídos.

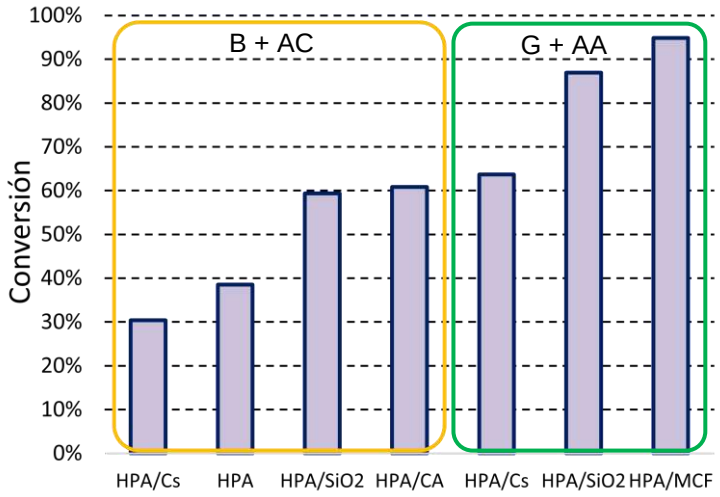


Figura 1. Conversión del reactivo limitante. Condiciones: 100°C, 800 r.p.m., C_{cat}=5,5 g/l y RM G:AA=1:6 y B:AC=20:1.

El catalizador HPA/Cs, cuya conversión llegó a un valor intermedio (63,7%), mantuvo una buena selectividad a MAG (76,0%).

En la reacción entre butanol y ácido cítrico, se observaron en general valores de conversión más bajos, con excepción de HPA/CA (60,8%) y HPA/SiO_2 (59,4%). Ambos catalizadores exhibieron altas selectividades a monoésteres (82,3% y 77,4%, respectivamente), lo que indica un control efectivo sobre la sobreesterificación, posiblemente debido a restricciones estéricas impuestas por el ácido cítrico y/o por la menor reactividad del sistema. En este contexto, el catalizador HPA/Cs, a pesar de su baja conversión (30,4%), mantuvo una selectividad aceptable hacia el monosustituído (77,3%), aunque con una mayor proporción de producto trisustituido (10,5%), posiblemente favorecida por la baja acidez global del sistema al emplear una relación molar de 20:1.

Tabla 2. Actividad catalítica.

Catalizador	Reacción	S_M	S_D	S_T
HPA/Cs	G + AA	76.0%	23.0%	1.0%
HPA/SiO_2	G + AA	85.1%	14.4%	0.5%
HPA/MCF	G + AA	42.8%	50.6%	6.5%
HPA/CA	AC + B	82.3%	14.7%	6.6%
HPA/SiO2	AC + B	77.3%	20.1%	5.2%
HPA/Cs	AC + B	77.3%	18.0%	10.5%
HPA	AC + B	75.6%	24.4%	0.0%

Condiciones de reacción: 100°C, 800 r.p.m., C_{cat}=5,5 g/l y RM G:AA=1:6 y B:AC=20:1.

El catalizador comercial HPA alcanzó la conversión más baja (38,5%) en este sistema, con una distribución más dispersa de productos: 75,6% monoéster y 24,4% diéster, sin formación detectable del producto trisustituído. Este comportamiento confirma que tanto la dispersión del HPA como el soporte juegan un papel determinante en la eficiencia catalítica.

Los resultados obtenidos muestran diferencias significativas en la distribución de productos, en función del tipo de catalizador utilizado, especialmente en lo que respecta a la formación de monoésteres. Esta observación resulta particularmente relevante si se considera la creciente demanda de MAG como insumo en formulaciones cosméticas, farmacéuticas y alimentarias, debido a su perfil biocompatible, su capacidad humectante y su acción tensioactiva. En este sentido, la selectividad del catalizador hacia monoésteres no solo condiciona el rendimiento global de la reacción, sino que también permite orientar la síntesis hacia compuestos de mayor valor agregado, con aplicaciones diferenciadas respecto de TAG. Por lo tanto, la capacidad del sistema catalítico para favorecer la formación de monoésteres

puede considerarse un criterio clave en el diseño de procesos sostenibles y funcionalmente orientados, donde la eficiencia química se combina con la especificidad del producto final.

En conjunto, los datos confirman dos cosas: lo primero es que, en sistemas con alcoholes multifuncionales como el glicerol, los catalizadores con mayor accesibilidad a los sitios activos (por ejemplo, HPA/MCF) promueven la formación de productos polisustituidos; en segundo lugar, en sistemas con ácidos polifuncionales como el ácido cítrico, la selectividad está más restringida por la estructura del ácido, y la acidez superficial moderada resulta beneficiosa para evitar la sobreesterificación.

Conclusiones

Este trabajo comparó el desempeño de catalizadores con HPA soportado en dos sistemas modelo de esterificación: glicerol con ácido acético y butanol con ácido cítrico. Se evidenció que tanto la naturaleza de los reactivos como las propiedades fisicoquímicas del catalizador influyen en la conversión y la selectividad.

HPA-MCF mostró alta conversión en el sistema con glicerol, aunque con baja selectividad a monoésteres. En cambio, HPA/SiO_2 ofreció un mejor equilibrio entre conversión y selectividad. En el sistema con ácido cítrico, HPA/CA y HPA/SiO_2 lograron elevada selectividad a monoésteres, con conversión moderada.

El análisis conjunto de los resultados catalíticos y de caracterización confirmó que la eficiencia depende no solo de la acidez total, sino también de la estructura porosa y la densidad de sitios activos. Estos hallazgos destacan la importancia de diseñar catalizadores que combinen control ácido, accesibilidad y compatibilidad estructural con los reactivos.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen a la Universidad Nacional del Chaco Austral y al CONICET por el soporte financiero.

Referencias

[1] O. M. A. El Seoud, J. Mol. Catal. A: Chem. 168 (2001) 61–76.
[2] M. N. Timofeeva, Appl. Catal. A 256 (2003) 19–35.
[3] M. A. M. El-Roz et al., Microporous Mesoporous Mater. 153 (2012) 163–170.
[4] M.E. Chimienti, L.R. Pizzio, C.V. Caceres, M.N. Blanco; Appl. Catal. A: Gen. 208 (2001) 7–19.
[5] S. Tatematsu, T. Hibi, T. Okuhara; M. Misono. Chem. Lett. (1984) 865-868.
[6] T. Okuhara; T. Nishimura; H. Watanabe; M. Misono. J. Mol. Catal. 74 (1992) 247-256.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Influencia de las propiedades morfológicas, texturales y estructurales sobre la mejora en la conductividad eléctrica de un *composite* NiO-CGO nanocristalino mesoporoso sintetizado en nuestro laboratorio con respecto al disponible en el mercado

Ramiro Dominguez[1,2*], Alejandra Montenegro-Hernández[1,3], Federico Napolitano[1,3] y Corina Chanquía[1,3]

[1] Departamento Caracterización de Materiales, Gerencia de Investigación Aplicada, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica (CAB-CNEA), San Carlos de Bariloche, Argentina.
[2] Instituto Balseiro, Av. Ezequiel Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Argentina.
[3] Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
* ramiro.dominguez@ib.edu.ar

Palabras Claves: NiO-CGO, nanocristales, electrocatálisis, conductividad, IT-SOFC

Resumen

Se obtuvo mediante el método de coprecipitación un *composite* nanocristalino mesoporoso de composición NiO:$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (NiO:CGO) en relación 60:40 en % p/p. A fines comparativos, se estudió la influencia de sus propiedades morfológicas, texturales, estructurales y eléctricas con el composite NiO:CGO de origen comercial fabricado por Fuel Cell Materials. Ambos polvos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2, microscopía electrónica de barrido (SEM), y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los patrones DRX fueron refinados mediante el método de Rietveld empleando el programa FULLPROF. Los polvos fueron posteriormente prensados y sinterizados en forma de pastillas a 1250 °C en aire. Se realizaron medidas de conductividad mediante el método de 4 puntas. El *composite* sintetizado en nuestro laboratorio exhibió conductividad un orden de magnitud mayor que el *composite* comercial, en las distintas atmósferas, lo cual lo hace un material promisorio para ser empleado como electrocatalizador en la oxidación de hidrógeno en celdas combustibles de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC).

Abstract

A mesoporous nanocrystalline NiO:$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ powder with a 60:40 wt. % relation was synthesized by biphasic coprecipitation. A comparative study of its morphological, textural, structural, and electrical properties was conducted by using a commercial NiO:GDC powder from Fuel Cell Materials. Both powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The XRD patterns were refined with the Rietveld method by using the FULLPROF program. These powders were then pressed into green pellets and sintered at 1250°C in air. The 4-wire probe method was used to measure the conductivity under different atmospheres and temperatures. The composite synthetized by us exhibited conductivity one order of magnitude higher than that of the commercial composite, which makes it a promising material for its application as an electrocatalytic oxidizer of hydrogen on intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC).

Introducción

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, del inglés *solid oxide fuel cell*) representan una de las tecnologías más prometedoras en la conversión de energía química en energía eléctrica debido a su alta eficiencia y capacidad para trabajar con diferentes combustibles, como el hidrógeno e hidrocarburos [1]. Estas celdas, en su configuración básica, se componen de un ánodo poroso, un cátodo poroso y un electrolito sólido denso entre ellos. Entre estos componentes, el ánodo poroso cumple la función de sitio de reacción en la oxidación heterocatalítica del hidrógeno y/o hidrocarburos, medio de transporte del combustible, y conductor iónico y eléctrónico. Es por esto que un ánodo eficiente tendrá una alta conductividad (iónica + electrónica) y capacidad electrocatalítica, precedida de una adecuada porosidad abierta al transporte del combustible [2].

En este contexto, la conductividad iónica de los materiales compuestos (*composites*) toma una importancia fundamental, ya que es uno de los factores influyentes sobre la eficiencia y vida útil de las celdas [1]. La actividad electrocatalítica de estos *composites*, cuando actúan como ánodo de SOFC, se ve fuertemente influenciada por la presencia de puntos triple (del inglés *triple phase boundary*, *TPB*), que son los lugares en donde se encuentran las tres fases que hacen posible la electrocatálisis: conductor electrónico, conductor iónico y combustible.

Los materiales como YSZ (zirconia estabilizada con itria) y cermets Ni-YSZ, utilizados comercialmente en este tipo de celdas de combustible, presentan buena conductividad iónica sólo a temperaturas superiores a los 800 °C, lo cual acelera los procesos de degradación y reactividad entre materiales constituyentes de las celdas. En la última década, el material $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) ha ganado interés por su buena conductividad iónica en el rango de 500 a 800 °C, contribuyendo al desarrollo y potencial empleo de materiales nanoestructurados en celdas IT-SOFC (*Intermediate Temperature* SOFC).

Una de las estrategias posibles para aumentar la cantidad de TPB en el ánodo es disminuir los tamaños de fases cristalinas y homogeneizar su distribución/contacto, identificando también el grado de porosidad abierta óptima para evitar caídas óhmicas en el cermet por falta de continuidad en/entre las fases [3]. Es por esto que un composite nanocristalino mesoporoso NiO-CGO se presenta como un buen candidato para ser utilizado como material precursor de ánodos en celdas IT-SOFC.

En este trabajo se presenta un estudio comparativo entre un *composite* nanocristalino mesoporoso NiO:CGO sintetizado mediante el método de coprecipitación bifásica en un nuestro laboratorio, y el *composite* comercial NiO:CGO disponible en el mercado. Se evalúan sus características estructurales, texturales y morfológicas, y su desempeño eléctrico bajo diferentes atmósferas y temperaturas.

Experimental

La síntesis del *composite* nanocristalino mesoporoso de composición NiO:CGO (60:40%p/p) (llamado MESO, de aquí en adelante) se realizó mediante coprecipitación bifásica [4]. Mientras que el *composite* NiOGDC-P comercial de marca Fuel Cell Materials (llamado COM, de aquí en adelante), es obtenido mediante molienda mecánica de los polvos precursores NiO-F, NiO-S, GDC10-TC, y GDC10-M [5].

La caracterización cristalográfica se realizó a través del análisis de difractogramas de rayos X por el método de Rietveld utilizando el software FullProf [6]. Los difractogramas fueron adquiridos en un difractómetro Panalytical Empyrean usando radiación Cu Kα y detector PIXCel3D. Para los refinamientos se utilizaron como estructuras de partida las informadas por las fichas Nº 28795 y Nº 9866 de la base de datos ICSD para el $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ y NiO, respectivamente, ambos con grupo espacial cúbico Fm3m (225).

El área superficial específica y la distribución de tamaño de poros de los polvos fueron determinados a partir de isotermas de fisisorción de N_2 obtenidas a 77 K, usando un equipo Micromeritics ASAP 2020. El área superficial fue determinada por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), y la distribución de tamaño de poros se obtuvo de la rama de la adsorción mediante el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

La morfología de los materiales obtenidos fue estudiada mediante SEM y EDS empleando un Microscopio Electrónico marca Zeiss Crossbeam.

Los polvos se prensaron en forma de pastillas, empleando polivinil butiral como ligante, utilizando una prensa uniaxial marca Enerpac P-391 aplicando una presión de 18 MPa durante 1min, y posteriormente se les aplicó una presión de 375 MPa durante 2 min con una prensa isostática en frío marca Fluitrón. Las pastillas verdes obtenidas se sinterizaron en aire a 1250 °C por 12 h.

Las pastillas densificadas se cortaron en barras, utilizando una sierra con borde de diamante. A cada barra se le adhirieron cuatro cables de Pt con pasta de Ag como medio de unión, y se las trató térmicamente a 500 °C por 2 h.

Las medidas de conductividad se realizaron con un escáner-multímetro Agilent 3497A, usando el método de cuatro puntas. Durante las mediciones, las muestras se calentaron en el rango de 400 a 650 °C, en un flujo continuo de aire o Ar hasta la temperatura deseada. La adquisición de los valores de conductividad se realizó mediante el software LabView.

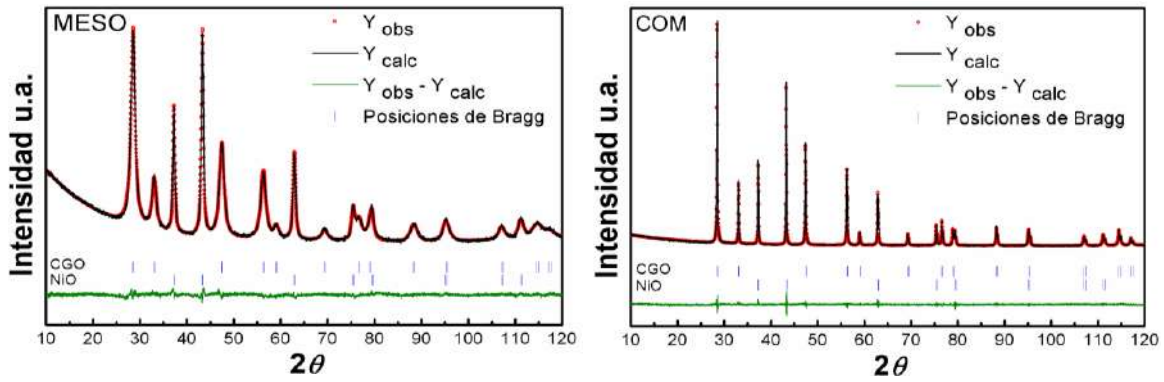


Figura 1. Patrones XRD obtenidos de los polvos MESO (χ^2 <1.83; R_{Bragg}<4,57; Rp<7,45; Rwp<6,17) y COM (χ^2 <1,69; R_{Bragg}<8,24; R_p<15,8; Rwp<10,7), con sus correspondientes resultados de los refinamientos por el método de Rietveld.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los patrones de DRX de los *composites* MESO y COM. En ambos patrones se detectaron las fases deseadas CGO y NiO, sin impurezas o productos secundarios. Los resultados obtenidos del análisis por el método de Rietveld se resumen en la Tabla 1. Estos muestran que la celda unidad de ambas fases no se ve distorsionada en ninguno de los dos casos. Sin embargo, la vía de síntesis por coprecipitación tiene un menor tamaño de cristalita, ya que el promedio en la muestra MESO es de 6nm para el CGO y de 17nm para el NiO, mientras que el polvo COM es de 79nm y 106nm, respectivamente. Esta diferencia está estrechamente relacionada con el mayor ancho de los picos de Bragg en la muestra MESO respecto a la COM.

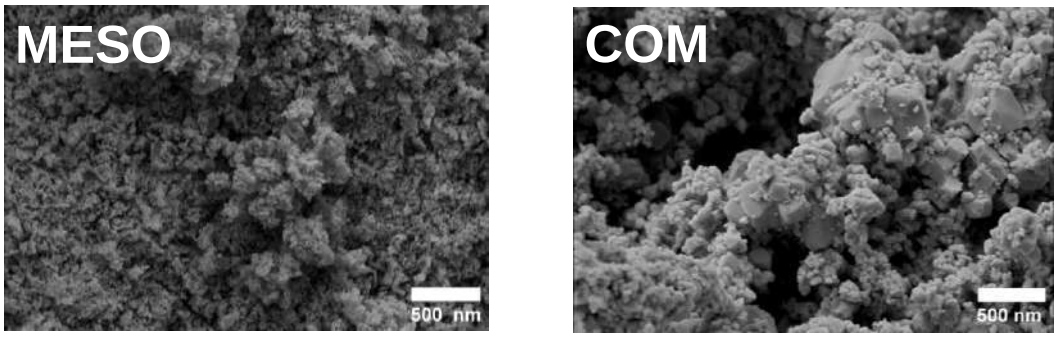


Figura 2. Imágenes SEM obtenidas con detector de electrones secundarios de los polvos NiO:CGO MESO y COM en una magnificación de 30 K X.

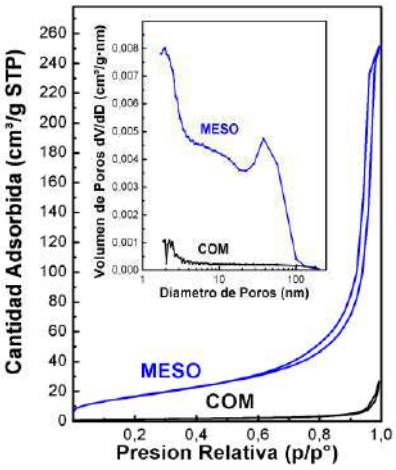


Figura 3. Isotermas de fisisorción de N2 y distribuciones de tamaños de poros (inset) de los polvos MESO y COM

En la Figura 2 se presentan las imágenes SEM de ambos polvos obtenidas con un detector de electrones secundarios. En ellas se puede observar que la muestra MESO presenta una distribución homogénea levemente aglomerada de partículas en el orden de los nanómetros, mientras que en la muestra COM se observa una distribución extendida de tamaños de partículas fuertemente agregadas entre sí.

En la Figura 3 se presentan las isotermas de fisisorción de N_2 y la distribución de tamaños de poros de los polvos MESO y COM; los parámetros texturales de los polvos están presentados en la Tabla 1. Las isotermas de fisisorción muestran una mayor cantidad de N_2 adsorbido por la muestra MESO, lo que indica grandes diferencias en la estructura interna de los materiales.

Siguiendo la clasificación establecida por la IUPAC [7], para el caso de la muestra MESO, se puede determinar que su isoterma presenta un carácter híbrido de características entre isotermas tipo IV y II. Esto sumado a la presencia de un ciclo de histéresis del tipo H1, nos indicaría que la muestra presenta estructura mesoporosa (2nm<D_{poro}<50nm) con presencia de macroporos (D_{poro}>50nm), lo que podría causar el desvío de una curva tipo IV ideal. La presencia de un ciclo de histéresis tipo I indica que la muestra presenta una estructura formada por agregados de partículas esferoidales [8]. Por otro lado, el polvo COM presenta una isoterma del tipo II con un pequeño ciclo de histéresis de tipo H3, lo que la clasifica como una muestra macroporosa (D_{poro}>50nm) con una ligera presencia de mesoporos. Estas interpretaciones de las isotermas están fuertemente correlacionadas con las distribuciones de tamaño de poros obtenidas para ambas muestras.

Tabla 1: Parámetros estructurales y texturales del polvo nanoestructurado.

		Refinamiento Rietveld			Fisisorción de N_2		
Muestra	Fase refinada	a = b = c [a] (Å)	V[b] (Å³)	D_c[c] (nm)	A_{BET}[d] (m^2/g)	Vp_{BJH}[e] (cm^3/g)	Dp_{BJH}[f] (nm)
COM	CGO	5,419	159	79	4,9199	0,0418	30,7241
	NiO	4,177	73	106			
MESO	CGO	5,417	159	6	62,9522	0,3901	20,2446
	NiO	4,177	73	17			

[a] parámetros de red; [b] volumen de celda unidad; [c] tamaño aparente de cristalita; [d] área superficial específica BET; [e] volumen de poros BJH; diámetro de poros BJH.

Como se aprecia en la Tabla I, el polvo MESO presenta A_{BET} ~ 60 m^2/g y Vp_{BJH} ~ 0.4 cm^3/g, siendo un orden de magnitud superior a los valores de la muestra COM, los cuales son valores característicos de materiales mesoporosos desordenados.

En la Figura 4 se presentan los patrones de DRX de las pastillas densas después del proceso de sinterizado a 1250 °C. Como se puede observar, dicho tratamiento térmico en aire no alteró la pureza de las fases de ambos composites, pero si favoreció el crecimiento y la coalescencia de granos, lo cual es deseable para las medidas de conductividad (ρ_{rel} > 90 %). Para calcular la ρ_{rel} se utilizó la fórmula $\rho_{rel} = {m/(\pi r^2 h)}/{\rho_0}$, donde ρ_{rel} es la densidad relativa de la pastilla, r es el radio, h es su altura, m es su masa, y ρ_0 es la densidad teórica del composite en condiciones normales de presión y temperatura. A partir del tratamiento térmico de sinterizado se obtuvo una ρ_{rel} ~ 95 % para la pastilla MESO y una ρ_{rel} ~ 91 % para la COM.

Se obtuvo un buen ajuste de estos patrones mediante Rietveld (no mostrados aquí), lo cual confirma que se conserva la estructura cúbica de las fases en las pastillas sinterizadas y las celdas unidad no se ven distorsionadas en ninguno de los casos. Los parámetros estructurales y morfológicos obtenidos son mostrados en la Tabla 2. La mayor densificación lograda en la pastilla MESO probablemente se deba a que el menor tamaño de nanocristalitas

de su polvo precursor favorece la difusión atómica por bordes de granos con su consecuente crecimiento y coalescencia de partículas durante el proceso de sinterizado. En la Figura 4 se muestran imágenes SEM tomadas con el detector de electrones retrodispersados, de las pastillas sinterizadas. Gracias a la diferencia de contraste en Z podemos observar cómo las fases están íntimamente mezcladas en un material compuesto.

Utilizando el contraste en Z, se cuantificaron y midieron las fases presentes: NiO (regiones oscuras) y CGO (regiones claras). En la Tabla 2 se presenta la distribución de tamaños de partículas de ambas fases, NiO y CGO, en los polvos MESO y COM (no mostrados aquí), empleando más de 80 mediciones de partículas por fase para cada *composite*. El ajuste se realizó mediante una función lognormal. Como se puede observar en la Tabla 2, la muestra MESO presenta un menor tamaño promedio de partícula con una estrecha distribución para ambas fases. Mientras que, en la muestra COM, hay una mayor dispersión en los tamaños de ambas fases, NiO y CGO.

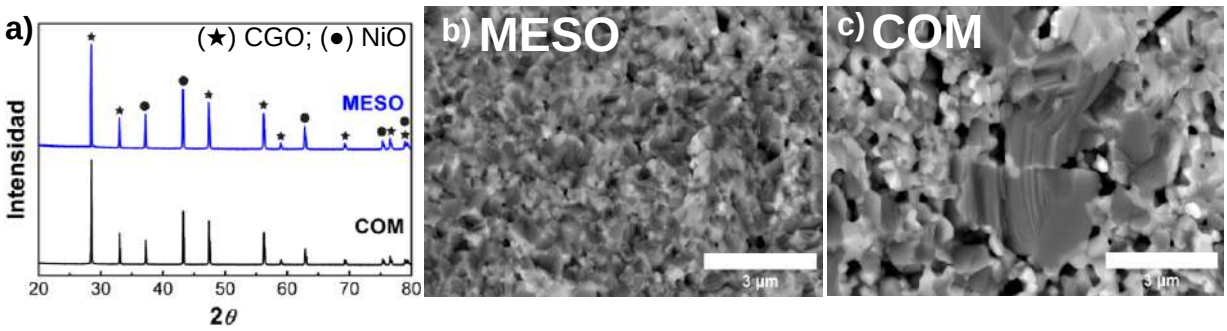


Figura 4.a) Patrones DRX adquiridos para las muestras MESO y COM sinterizadas en forma de pastilla densa, indicados están los picos de las fases. b) y c) Imágenes SEM obtenidas con el detector de electrones retrodispersados de las pastillas.

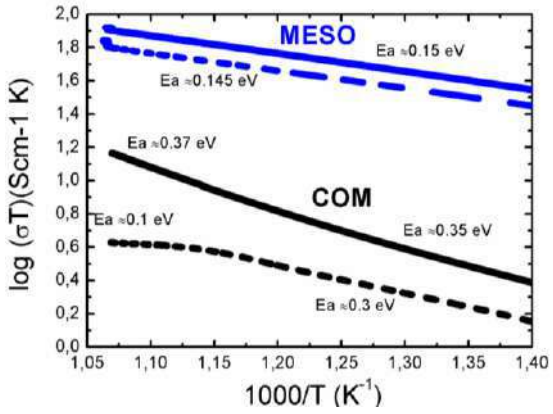


Figura 5. Valores de conductividad de las pastillas densas de los *composites* MESO y COM en diferentes atmósferas. En líneas sólidas se presentan los valores en aire, y en línea de trazos los valores en argón.

En las imágenes SEM también se puede observar que la pastilla MESO es menos porosa lo cual se correlaciona con su mayor ρ_{rel}, y el NiO se encuentra disperso fino y homogéneamente en el *composite*. Además, los resultados de EDS indican que las proporciones volumétricas de NiO con respecto al CGO son similares para ambas pastillas sinterizadas (~55% NiO para MESO y ~53% para COM).

En la Figura 5, se comparan las curvas de Arrhenius de los valores de conductividad medidos para los *composites* MESO y COM en atmósferas de aire y Ar. Se observa que, a medida que aumenta la temperatura, la conductividad también aumenta, lo que indica un comportamiento semiconductor [9]. Además, se puede notar que la conductividad en ambas atmósferas es un órden de magnitud mayor para el composite MESO, alcanzando valores de 0.074 S/cm en Ar y 0.086 S/cm en aire para MESO, y 0.005 S/cm en argón y 0.015 S/cm en aire para COM, a T = 650°C. Esto podría deberse a que presenta un tamaño de partícula más pequeño, lo que favorece una mejor interconexión entre los granos y el transporte de carga.

Por otro lado, las curvas del *composite* MESO mantienen una pendiente constante en todo el rango de temperatura, mientras que las curvas para el *composite* COM muestran un cambio de pendiente, que es más evidente en las medidas en Argón, lo que podría indicar una modificación en el mecanismo de conducción. Esta diferencia podría explicarse por la mayor homogeneidad y mejor distribución del NiO y GDC en el composite MESO, resultado del método de coprecipitación, en comparación con el proceso de molienda utilizado para obtener el composite COM, tal como se observó con SEM.

Tabla 2: Parámetros estructurales y morfológicos de la pastilla densificada.

Muestra	Fase	a = b = c [a] (Å)	V[b] (Å^3)	Tamaño medio (nm)	σ (nm)	ρ_{rel}
COM	CGO	5,418	159	178,8	87,5	91%
	NiO	4,177	73	491,5	332,4	
MESO	CGO	5,417	159	114,7	45,9	95%
	NiO	4,177	73	141,9	67,2	

[a] parámetros de red; [b] volumen de celda unidad

Para los dos *composites*, la conductividad en Ar es menor que en aire, esto se puede deber a que la presencia de O_2 de la atmosfera juega un rol importante en el proceso de conductividad eléctrica, posiblemente a través de la generación de portadores de carga adicionales. Finalmente, es importante resaltar que la energía de activación (Ea) del composite MESO (~0.15 eV) es considerablemente menor que la del *composite* COM (~0.35 eV), lo que refuerza la idea que la microestructura más homogénea y fina del MESO facilita la movilidad de los portadores de carga.

Conclusiones

Se sintetizó de forma exitosa el *composite* nanocristalino mesoporoso de composición $NiO:Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (60:40%p/p) mediante el método de coprecipitación.

Se realizó la comparación con un polvo de la misma composición de origen comercial importado, donde se pudieron indagar sobre las diferencias estructurales, texturales y morfológicas producidas por las distintas vías de síntesis. El polvo MESO tuvo menor tamaño de cristalita y mayor volumen de poros y área BET que el polvo COM.

Esta disminución del tamaño de cristalita, en conjunto con su estructura mesoporosa desordenada y abierta, favorecería el conformado de puntos de contacto triples, lo que mejoraría sus propiedades electrocatalíticas en la oxidación de hidrógeno.

Al respecto, se realizó exitosamente en aire, la densificación de pastillas verdes con las distintas composiciones para el estudio de la conductividad. Utilizando el método de cuatro puntas se determinó que las pastillas fabricadas con el polvo sintetizado en nuestro laboratorio presentan una mayor conductividad eléctrica en el rango de temperaturas de interés para IT-SOFC, en comparación con el composite comercial. Estos resultados posicionan al *composite* sintetizado en este trabajo como un buen candidato para su uso como material de ánodo en las IT-SOFC.

Agradecimientos

Ramiro Domínguez agradece al Instituto Balseiro por la beca otorgada para realizar su Maestría en Ciencias Físicas. Corina Chanquía agradece a la Dra. Fabiana Gennari por permitir el uso del equipo ASAP 2020 y a Carlos Bertoli por la operación del Microscopio Electrónico Zeiss Crossbeam. Los autores agradecen a Mario Moreno por la capacitación en el uso de la prensa isostática.

Referencias

[1] Singh, M., Zappa, D., and Comini, E. International Journal of Hydrogen Energy, (2021), 46(54), 27643–27674.
[2] Tsipis, E. V., Kharton, V. V. Journal of Solid State Electrochemistry, (2007), 12(9), 1039–1060.
[3] Emre Ucar, and Bora Timurkutluk en Anales del 8º Congreso Internacional de Tecnologías del Hidrógeno. Diyarbakir-Turquía (2024) Vol. 1: 62-65.
[4] Zanotto, F. Chanquía, C. Troiani, H. y Caneiro, A. Anales del XIX Congreso Argentino de Catálisis / VIII Congreso de Catálisis del Mercosur. Bahía Blanca (2015) Primera Edición: 439-444.
[5] Day, M. J. Swartz, S. Patent No: US 10,454,118 B2.
[6] J. Rodriguez-Caravajal; Physica B: Condensed Matter. 192(1-2) (1993) 55-69.
[7] Thommes, M. Kaneko, K. y Kenneth S. W. Sing; Pure Appl. Chem. 87(9-10) (2015) 1051–1069.
[8] Leofanti, G. Padovan, M. y B. Venturelli; Catalysis Today 41 (1998) 207-219.
[9] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, M.A.G. Aranda, P. Nuñez. Materials Research Bulletin, (2008), 43, 2441–2450.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Modelado de la desorción de CO_2 desde absorbentes a base de litio según el modelo de núcleo decreciente

Karen M. Linares[1], María J. Orozco[2,3], María L. Rodríguez[2*]

[1] Grupo de Procesos de separación no convencionales (GPS), Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de América, Avda. Circunvalar No 20-53, 110110 Bogotá, Colombia.

[2] Laboratorio de Ingeniería de Reactores y Procesos Asistidos por Computadora (LIRPAC), Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-UNSL/CONICET), Ruta Prov. N° 55 Ext. Norte, 5730 Villa Mercedes (S.L.), Argentina.

[3] Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro), Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

**mlrodri@unsl.edu.ar*

Palabras Claves: Captura de CO_2, poscombustión, absorbente sólido, desorción reactiva, regeneración.

Resumen

El ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) es un absorbente prometedor para la captura de CO_2 a altas temperaturas debido a su alta capacidad y estabilidad. Sin embargo, el proceso de regeneración sigue siendo insuficientemente comprendido, especialmente en lo que respecta a su dependencia de las condiciones operativas clave y parámetros geométricos. Este trabajo investiga estos fenómenos utilizando el modelo de núcleo decreciente para analizar la dinámica de desorción de CO_2 en partículas esférica en base a sales de litio (Li_2CO_3 y Li_2SiO_3).

Los resultados demuestran que, durante la calcinación del Li_2CO_3, la resistencia difusional y el equilibrio químico son los factores determinantes en la fase inicial de la reacción, limitando la velocidad de desorción de CO_2. A medida que avanza el proceso, la transferencia de masa mejora, acelerando la reacción debido al aumento en la diferencia entre la presión parcial de CO_2 de equilibrio y la del núcleo reactivo. Además, el incremento de la temperatura eleva la presión parcial de CO_2 de equilibrio y favorece la eficiencia del transporte de masa, lo que acelera significativamente el consumo de Li_2CO_3.

Abstract

Lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) is a promising absorbent for high-temperature CO_2 capture due to its high capacity and stability. However, the regeneration process remains insufficiently understood, particularly regarding its dependence on key operating conditions and geometric parameters. This work investigates these phenomena using the shrinking core model to analyze CO_2 desorption dynamics in spherical particles based on lithium salts (Li_2CO_3 y Li_2SiO_3).

The results demonstrate that during Li_2CO_3 calcination, diffusional resistance and chemical equilibrium are the determining factors in the initial reaction phase, limiting the CO_2 desorption rate. As the process progresses, mass transfer improves, accelerating the reaction due to an increased driving force between the equilibrium CO_2 partial pressure and that of the reactive core. Furthermore, higher temperatures increase the equilibrium CO_2 partial pressure and enhance mass transfer efficiency, significantly accelerating Li_2CO_3 consumption.

Introducción

El cambio climático, ocasionado principalmente por las emisiones de CO_2, es uno de los mayores desafíos globales. En 2024, estas emisiones alcanzaron un récord de 37.8 gigatoneladas, siendo el sector eléctrico y de calor responsable del 35 %, según la Agencia Internacional de Energía [1]. Para lograr emisiones netas cero en 2050, se requieren tecnologías eficaces, especialmente en sectores difíciles de descarbonizar. En este contexto, las tecnologías de captura, uso y almacenamiento de carbono (CCUS) son clave. Una de las alternativas más prometedoras para la captura de CO_2 poscombustión es la absorción reactiva con materiales sólidos, destacándose el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) por su capacidad de operar a altas temperaturas, su estabilidad en múltiples ciclos y su eficiencia en la regeneración [2]. La reacción reversible entre el CO_2 y el Li_4SiO_4 permite la absorción entre 500 °C y 600 °C, favorecida por alta presión, y la desorción por encima de los 650 °C a bajas presiones [4]. La reacción global puede representarse como:

$$Li_4SiO_4\,(s) + CO_2\,(g) \rightleftarrows Li_2CO_3\,(s) + Li_2SiO_3\,(s) \quad (550\text{-}600\ °C) \qquad (1)$$

Durante la desorción, el Li_2CO_3 reacciona con el Li_2SiO_3, formando una capa de Li_4SiO_4 entre ambos reactivos sólidos [5].

Qi et al. [5] y Amorim et al. [6] evaluaron distintos modelos cinéticos para describir la desorción de CO_2 desde sales basadas en litio. Estudios más recientes, como el de Chen et al. [7] aportan datos experimentales clave sobre la regeneración de Li_4SiO_4. En particular, realizaron ensayos isotérmicos entre 625 °C y 725 °C bajo presiones parciales de CO_2 entre 0 y 0.5 atm, utilizando muestras puras. El modelo propuesto incorporó una fuerza impulsora dependiente de la presión parcial de CO_2 con orden de reacción variable y dependencia con la temperatura mediante la Ley de Arrhenius.

Este trabajo tiene como objetivo ofrecer un análisis teórico del proceso de desorción de CO_2 desde absorbentes a base de litio, con especial énfasis en los mecanismos involucrados en la regeneración de Li_4SiO_4. Se emplea un modelo de núcleo decreciente aplicado a un pellet esférico bajo condiciones isotérmicas y en estado no estacionario. A partir de un caso base, se analizan los fenómenos involucrados y se evalúa el impacto de la temperatura de reacción en el comportamiento del proceso.

Modelo matemático

Modelo cinético

Para modelar la regeneración de Li_4SiO_4 se considera el modelo cinético reportado por Chen et al. [7]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\left(p^{eq}_{CO_2} - p^{c}_{CO_2}\right)^n \qquad (2)$$

Los parámetros empleados en este estudio se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 1. Parámetros cinéticos [7].

Parámetros	**Valor**	**Unidades**
Factor pre-exponencial *(k_0)*	3.12×10^{8}	$Pa^{-1}s^{-1}$
Rango de presión: 67 kPa < $p^{eq}_{CO2} - p^{c}_{CO2}$ < 97 kPa		
Energía de activación (E_a)	284.42	kJ mol^{-1}
Orden de reacción *(n)*	1	-

Modelo termodinámico

La Figura 1 presenta la curva de equilibrio de la reacción gas-sólido entre CO_2 y Li_4SiO_4 [8]. Se destaca la región en la que el proceso de regeneración es termodinámicamente favorable y se delimita la ventana operativa investigada en el estudio cinético [7] en donde es válido el modelo cinético considerado. Dado que el CO_2 es la única especie gaseosa involucrada en la reacción, la constante de equilibrio queda determinada por su presión de

equilibrio, la cual depende directamente de la temperatura. Esta relación sigue el comportamiento descrito por la ecuación de Van't Hoff. En particular, Chen et al. [7] establecieron experimentalmente una expresión que describe cómo varía la presión parcial de CO_2 con la temperatura, considerando una entalpía de reacción (ΔH^o= 119.8 kJ/mol) y una entropía de reacción (ΔS^o= 218.62 kJ/mol).

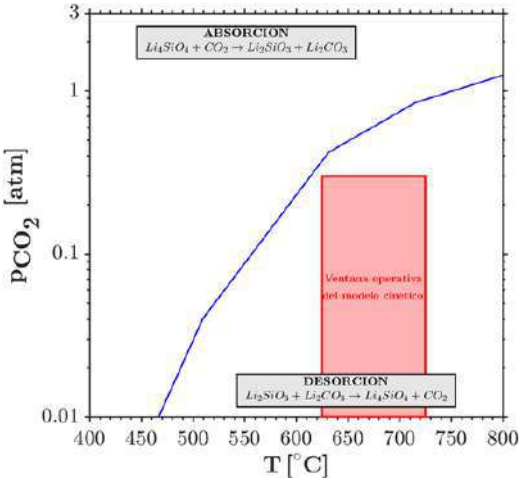


Figura 1. Equilibrio termodinámico gas-sólido (CO_2 y Li_2SiO_4) [8] ventana operativa explorada en el estudio cinético de desorción de CO_2 [7].

Hipótesis del modelo

El modelo matemático que describe la desorción de CO_2 en pellets esféricos compuestos de Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 se basa en las siguientes hipótesis:

i) estado pseudoestable: la velocidad de CO_2 es igual a la velocidad de difusión de CO_2 a través de la capa de Li_2CO_3 y en la película de gas externa, ii) las partículas esféricas mantienen un radio externo constante durante la reacción, iii) la reacción ocurre en la superficie interior de la capa de Li_2CO_3 (r_c), iv) la concentración de CO_2 en el seno de la fase gas se considera invariable y v) la partícula se considera isotérmica.

La Figura 2 es una representación esquemática de la reacción de regeneración según el modelo de núcleo decreciente. En las condiciones de reacción (700 °C y 1 atm), la desorción de CO_2, así como la formación de Li_4SiO_4 inicia en la interfaz entre Li_2SiO_3 y Li_2CO_3. Con el tiempo, Li_4SiO_4 forma una capa entre los sólidos reactivos. Los iones Li^+ y O^{2-} se liberan desde Li_2SiO_3 y se difunden a través de la capa de Li_4SiO_4 e interactúan con los iones CO_3^{2-} y Li^+ de Li_2CO_3 liberando más CO_2 y engrosando la capa de Li_4SiO_4 [5]. En el diagrama, R_s denota el radio de la partícula, r_c representa el radio interno del Li_2CO_3 (la superficie reactiva en el modelo de núcleo decreciente, que se contrae hacia la periferia de la partícula), y r_c' indica el radio del Li_2SiO_3, que se contrae hacia el centro de la partícula. El CO_2 liberado debe difundirse a través de la capa de Li_2CO_3, que disminuye progresivamente hasta la regeneración completa del Li_4SiO_4.

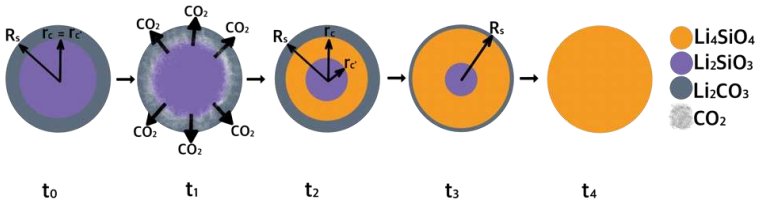


Figura 2. Esquema representativo de la desorción reactiva en una partícula esférica porosa.

La velocidad de generación de CO_2 a nivel de partícula ($mol_{CO2}/m^2_{partícula}$ s) se determina como el producto entre la velocidad de consumo de Li_2CO_3 (Ecuación 2), la concentración de Li_2CO_3, la relación variable entre el volumen del Li_2CO_3 y la superficie reactiva disponible (S', m^3_{Li2CO3}/m^2_{core}) y la relación estequiométrica entre CO_2 y Li_2CO_3.

$$r_{CO_2} = \frac{d\alpha}{dt} S' C_{Li_2CO_3} \theta \qquad (3)$$

Condición de estado pseudoestable

Se considera que el sistema opera en estado pseudoestable, esto es, los moles de CO_2 generados por unidad de tiempo debido a la reacción superficial (W_1, Ec. 4), son iguales a los transportados por difusión a través de la capa reactiva (W_2, Ec. 5) y por difusión-convección en la película gaseosa externa (W_3, Ec. 6): $W_1=W_2=W_3$. Este equilibrio garantiza que no haya acumulación de CO_2 dentro del sistema.

$$W_1 = 4\pi r_c^2 r_{CO_2} \quad (4) \qquad W_2 = 4\pi D_e \frac{C^s_{CO_2} - C^c_{CO_2}}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_S}} \quad (5) \qquad W_3 = 4\pi R_s^2 k_g (C^b_{CO_2} - C^s_{CO_2}) \quad (6)$$

La condición de estado pseudo estable permite relacionar la presión parcial de CO_2 en el núcleo con la presión parcial de CO_2 en la fase gaseosa.

$$p^c_{CO_2} - p^b_{CO_2} - r_c r_{CO_2} RT \left(\frac{1}{D_e} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_s} \right) + \frac{1}{R_s^2} \right) = 0 \quad (7)$$

La velocidad de consumo de Li_2CO_3 es proporcional tanto a la tasa de cambio de volumen del sólido no reaccionado (ver Ec. 8) como a la velocidad de producción de CO_2 (ver Ec. 9).

$$\frac{dn_{Li_2CO_3}}{dt} = \frac{\rho_{Li_2SiO_3}}{M_{Li_2SiO_3}} \frac{dV_{Li_2SiO_3}}{dt} \quad (8) \qquad \frac{dn_{Li_2CO_3}}{dt} = \frac{W_1}{\theta} \quad (9)$$

El cambio de volumen puede expresarse en función de la variación del radio, r_c (Ec. 10). La relación de estas expresiones (Ecs. 8, 9 y 10) permite establecer la ley de retracción del núcleo reactivo en función de la velocidad de consumo de Li_2CO_3 expresada en la Ec. 11:

$$\frac{dV_{Li_2CO_3}}{dt} = -4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \quad (10) \qquad \frac{dr_c}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} S'\theta \quad (11)$$

Observe que la variación (derivada) de r_c es positiva, indicando contracción del núcleo hacia la periferia. La condición inicial (r_{c0}), corresponde al valor de la posición de la interfase a t=0, que resulta de considerar el volumen de la partícula conformada en proporción estequiométrica por Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 a partir de la conversión total del Li_4SiO_4 en la absorción.

La Tabla 2 lista las condiciones de operación y las características geométricas del pellet.

Tabla 2. Condiciones operativas y parámetros geométricos.

Parámetros	Valor	Unidades
Parámetros geométricos		
Radio de partícula (R_s)	0.001	m
Radio inicial de Li_2CO_3 (r_{c0})	0.000786	m
Porosidad intrapartícula (ε)	0.3	$m^3_{gas}\ m^{-3}_{partícula}$
Densidad aparente de Li_2CO_3 (ρ_{Li2CO3})	1477	kg m^{-3}
Condiciones operativas		
Temperatura (T)	700	ºC
Presión (P)	1	atm
Concentración de CO_2 en el bulk (C^b_{CO2})	0	mol m^{-3}
Presión de equilibrio (p^{eq}_{CO2})	0.9567	atm

Resolución del modelo

El modelo matemático (Ecs. 7 y 11) se resuelve como un sistema de ecuaciones DAE, empleando la rutina ode15s de MATLAB, con el radio de reacción (r_c) y la presión parcial de CO_2 en el núcleo (p^c_{CO2}) como variables dependientes, bajo las condiciones iniciales del sistema.

Resultados y discusión

Validación del modelo matemático

La Figura 3 muestra el perfil temporal de conversión del carbonato de litio (Li_2CO_3), reportado experimentalmente por Chen et al. (2021) [7], comparado con las predicciones del modelo de núcleo decreciente simulado bajo las mismas condiciones experimentales y el modelo cinético (lineal) reportado por los autores. Se observa un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo propuesto para la partícula a lo largo de todo el dominio temporal evaluado.

Caso base

Los resultados del modelo se analizan para un caso base correspondiente a un pellet esférico constituido por metasilicato de litio y carbonato de litio. La Figura 4 presenta el perfil temporal de la presión parcial de CO_2 en tres lugares críticos durante la calcinación de metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y carbonato de litio (Li_2CO_3): el núcleo reactivo, p^c_{CO2}, esto es, la superficie interna de Li_2CO_3 (core); la superficie externa del pellet, p^s_{CO2}, y el seno de la fase gaseosa, p^b_{CO2} que es cero en condiciones de remoción total de CO_2. La generación de CO_2 en la superficie del núcleo está determinada por la concentración del sólido reactivo (C_{Li2CO3}), la velocidad de consumo del sólido ($d\alpha/dt$), dependiente de la diferencia entre la presión parcial en el núcleo y su presión de equilibrio, y la relación entre el volumen del sólido y su superficie reactiva (S').

Al inicio, p^c_{CO2} se aproxima a la presión de equilibrio (p^{eq}_{CO2}), no pudiendo superar el límite termodinámico a 700 °C (línea negra discontinua en la Fig. 4). Esto produce una baja diferencia p^{eq}_{CO2} - p^c_{CO2} y una velocidad de reacción inicial lenta (r_{CO2}).

Además, al inicio de la desorción, la resistencia difusional en la capa de Li_2CO_3 presenta su máximo espesor, restringiendo el transporte de masa y generando una ligera disminución de p^c_{CO2} durante los primeros 2500 s. A medida que la capa de Li_2CO_3 disminuye (adelgaza), r_c aumenta y mejora la transferencia de masa, aumentando p^s_{CO2} así como también la diferencia entre p^{eq}_{CO2} - p^c_{CO2}, lo que acelera la velocidad de desorción r_{CO2}. Esto favorece la contracción del núcleo y el decrecimiento de S', influido por la reducción del volumen de Li_2CO_3 y el aumento de la superficie reactiva hasta su consumo completo. Así, el radio interno de Li_2CO_3 aumenta y el radio externo de Li_2SiO_3 disminuye (Fig. 5b).

Influencia de la temperatura de operación

La Fig. 6a muestra la evolución temporal de la presión parcial de CO_2 en el núcleo reactivo, la superficie de la partícula y la fase gaseosa a 680, 700 y 720 °C. La Fig. 6b detalla los cambios en el espesor de las capas de Li_2CO_3 y Li_4SiO_4. Al aumentar la temperatura, se incrementa la presión de equilibrio del sistema CO_2 - Li_4SiO_4, lo que eleva la presión parcial de CO_2 desorbido y mejora la transferencia de masa. Aunque las velocidades iniciales de desorción son similares, temperaturas más altas aceleran el consumo de Li_2CO_3,

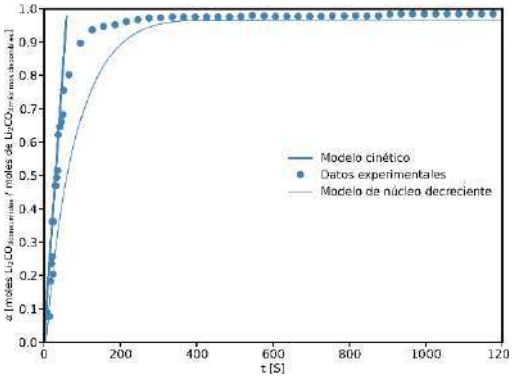


Figura 3. Perfil temporal de conversión (α). Validación del modelo de núcleo decreciente frente a datos experimentales y modelo cinético intrínseco de la desorción reactiva de CO_2 a 700 °C [7].

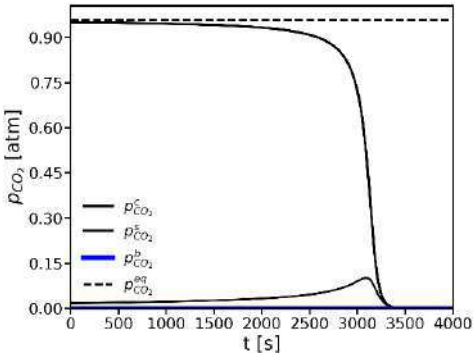


Figura 4. Perfiles temporales de presión parcial de CO_2.

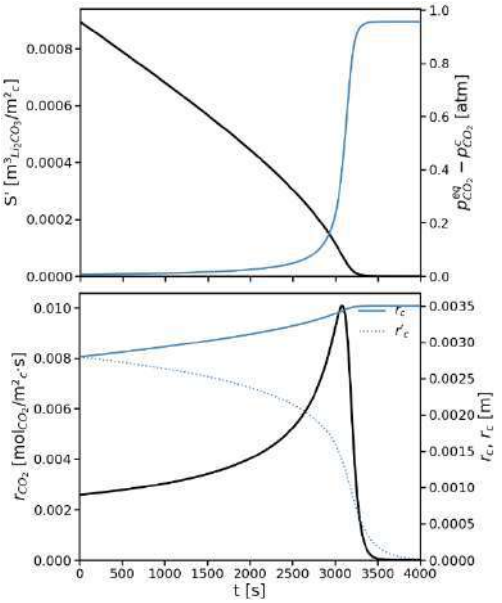


Figura 5. a) Diferencia de presión parcial de CO_2 en la superficie reactiva y en el equilibrio (p^c_{CO2} - p^{eq}_{CO2}) y relación volumen/superficie de Li_2CO_3 (S'), **b)** Disminución del radio externo de Li_2SiO_3 (r_c') aumento del radio interno de Li_2CO_3 (contracción hacia la periferia de r_c) y velocidad reacción (r_{CO2}), para el caso base.

completándose en ≈2000 s a 720 °C gracias a la activación térmica y una transferencia de masa más eficiente. En contraste, a 680 °C, la menor presión de equilibrio reduce la presión parcial de CO_2 desorbido y ralentiza la cinética de reacción, prolongando el proceso.

Conclusiones

El proceso de calcinación de Li_2CO_3 está inicialmente limitado por la resistencia difusional y el equilibrio químico, pero, conforme avanza, la transferencia de masa se incrementa, permitiendo un aumento significativo en la velocidad de reacción por incremento de diferencia entre la presión parcial de equilibrio y la presión parcial en el núcleo reactivo, que conduce a la progresiva eliminación de la capa de Li_2CO_3. El incremento de la temperatura de operación produce dos efectos clave, por un lado, aumenta la presión de equilibrio del sistema, elevando la presión parcial máxima de CO_2 que puede desorberse del sólido, así como también mejora la eficiencia de transferencia de masa, acelerando significativamente el consumo del reactivo.

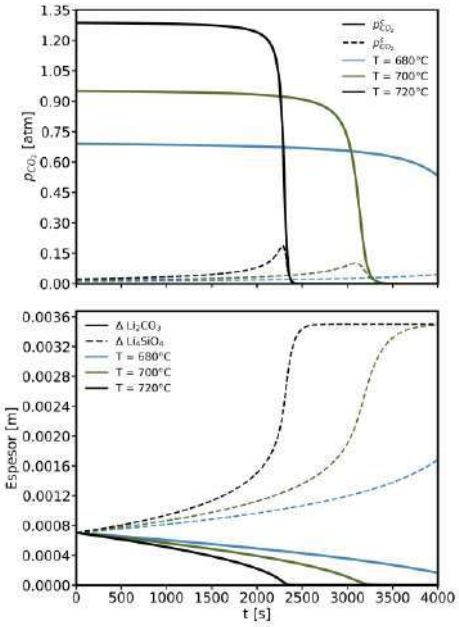


Figura 6. a) Perfiles temporales de presión parcial de CO_2, b) Cambios en el espesor de las capas de Li_2CO_3 y Li_4SiO_4

Agradecimientos

Los autores agradecen a ANPCyT, CONICET, UNSL y a la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Nación por la ayuda brindada, Proyecto Redes Federales de Alto Impacto CapCO2 N°0738.

Referencias

[1] Agencia Internacional de Energía. (2024). World Energy Outlook 2024: Trends in CO_2 Emissions, https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024
[2] M. R. Quddus, M. B. I. Chowdhury, y H. I. De Lasa, *Chem. Eng. J.,* 260 (2015) 347-356.
[3] D. Berstad, R. Anantharaman, R. Blom, K. Jordal, y B. Arstad, *Int. J. of Greenhouse Gas Control*, 24 (2014).
[4] M. J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 2407-2412.
[5] Z. Qi, H. Daying, L. Yang, Y. Qian, y Z. Zibin, *AIChE J.*, 59 (2013) 901-911.
[6] S. M. Amorim, M. D. Domenico, T. L. P. Dantas, H. J. José, y R. F. P. M. Moreira, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 388-396.
[7] S. Chen, C. Qin, W. Yuan, D. P. Hanak, J. Ran, *Fuel Proces. Tech.,* 222 (2021) 106976.
[8] A. López Ortiz, M.A. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, M. Meléndez Zaragoza, J. Salinas Gutiérrez, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, *Int. J. of Hydrogen Energy* 39, 29 (2014), 16656-16666.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Diseño de catalizadores monometálicos de Ru para la hidrogenación selectiva de benceno

Sofía Delconte[1], Mariana Busto[1], Juan Manuel Badano[1].

[1] Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (CONICET-FIQ-UNL), Colectora Ruta Nacional 168 Km 0 – Predio CCT-Conicet Dr. Alberto Cassano, Santa Fe, Argentina.

**E-mail: sdelconte@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: Hidrogenación selectiva, Benceno, Catalizadores Composites, Rutenio.

Resumen

Se sintetizaron dos soportes composites de naturaleza química mixta inorgánica-polimérica: UTAl y BTAl. Se prepararon cuatro catalizadores 1%Ru-Al_2O_3 sin calcinar y calcinado, 1%Ru-BTAl y 1%Ru-UTAl y se redujeron a distintas temperaturas para ensayarlos en la reacción de hidrogenación selectiva de benceno a ciclohexeno. El objetivo del trabajo es obtener procesos viables alternativos a los actualmente empleados, que no empleen agua ni sales agregadas al medio de reacción. Las técnicas de caracterización utilizadas son: DRX, TPR-H_2, TEM, y XPS. En las experiencias del sistema de cuatro fases, se aprecia que las mejores selectividades a ciclohexeno se logran con catalizadores que presentan átomos de Ru(III) y $Ru^{\delta+}$, por lo que bajas temperaturas de reducción mejoran el rendimiento. Esto respalda la idea de que las especies de Ru electrodeficientes adsorben el ciclohexeno más débilmente, favoreciendo su desorción antes que hidrogenaciones sucesivas. En cambio, en las condiciones de reacción trifásicas, se alcanzaron mejores selectividades con los catalizadores que presentan una alta proporción de sitios de Ru metálico coexistiendo con especies de rutenio electrodeficiente, producto de altas temperaturas de reducción. Lo que puede relacionarse con un cambio en la etapa controlante de la velocidad de reacción, por la ausencia de fase acuosa.

Abstract

Two composite supports of mixed inorganic-polymeric chemical nature were synthesized: UTAl and BTAl. Four catalysts: uncalcined and calcined 1%Ru-Al_2O_3, 1%Ru-BTAl and 1%Ru-UTAl were prepared and reduced at different temperatures to test them in the selective hydrogenation reaction of benzene to cyclohexene. The objective of the work is to obtain viable alternative processes to those currently employed, which do not use water or salts added to the reaction medium. The characterization techniques used are: XRD, TPR-H_2, TEM, and XPS. In the experiments with the four-phase system, it can be seen that the best selectivities to cyclohexene are achieved by catalysts which have atoms of Ru(III) and $Ru^{\delta+}$, so that low reduction temperatures improve performance. This supports the idea that electrodeficient Ru species adsorb cyclohexene more weakly, favouring its desorption rather than successive hydrogenations. On the other hand, in the three-phase reaction conditions, better selectivities were achieved with catalysts that present a high proportion of metallic Ru sites coexisting with electrodeficient ruthenium species, the product of high reducing temperatures. This may be related to a change in the control stage of the reaction rate, due to the absence of aqueous phase.

Introducción

La hidrogenación selectiva de hidrocarburos aromáticos es una reacción de interés debido a su gran campo de aplicaciones, como en la obtención de compuestos de alto valor agregado (Química fina, industria farmacéutica y alimenticia), la eliminación de compuestos contaminantes (Química ambiental) y la producción y purificación de commodities [1-2]. En particular, presenta gran interés la hidrogenación parcial de benceno a ciclohexeno. La importancia del ciclohexeno reside en que es un intermediario para la producción de una gran cantidad de productos de alto valor agregado (ciclohexanona, ácido adípico, nylon 6, nylon 66, fármacos, agroquímicos y otros). El proceso de obtención de ciclohexeno mediante la hidrogenación selectiva de benceno se lleva a cabo en un solo paso y presenta una ventaja energética y económica frente a la de deshidrogenación de ciclohexano [3].

La mayoría de los trabajos de investigación reportados en la bibliografía, inclusive el proceso utilizado industrialmente (Asahi) [4], son realizados en un sistema líquido-líquido-gas-sólido, en donde una de las fases líquida es de naturaleza orgánica y contiene el reactivo, la otra fase líquida es agua, la fase gas está compuesta por hidrógeno a alta presión y el sólido es el catalizador; sin embargo se obtienen selectividades de benceno a ciclohexeno de 10 al 60 % con conversiones que se pueden mover entre 10 y 70 % y rendimientos promedios entre 10 y 50 % [5-7]. Los mejores resultados en este sistema se obtuvieron utilizando soportes de óxidos metálicos hidrofílicos [5]. En esta reacción los metales más utilizados son los del grupo VIII. El uso de medios de reacción acuosos permite obtener altas selectividades, debido a la baja solubilidad de benceno y sus productos de hidrogenación en agua, y la modificación de adsorción de reactivos y productos con las sales promotoras. Lo ideal sería eliminar los aditivos promotores debido a las dificultades de operación que generan [8].

El presente trabajo propone diseñar catalizadores monometálicos de Rutenio soportados sobre Composites y Al_2O_3 y ensayarlos en reacciones de hidrogenación selectiva de benceno a ciclohexeno por el método Asahi y en forma batch trifásicas (fase líquida (orgánica) - fase gas (hidrógeno) - catalizador sólido soportado) sin la presencia de agua y sales precursoras.

Experimental

Preparación de soportes y catalizadores

Se sintetizaron dos soportes (UTAl y BTAl) de matriz mixta: adicionando partículas de γ-Al_2O_3 a una matriz polimérica preparada mezclando: peróxido de benzoílo (BPO), dimetacrilato de trietilenglicol (TEG) y dimetacrilato de diuretano (UDM) para el caso del UTAl, mientras que se reemplazó el UDMA por glicidil-dimetacrilato de bisfenol A (BGMA) en el caso del BTAl. Los detalles de la preparación de los soportes Composites se pueden consultar en el trabajo de Badano y colaboradores [9]. Para la preparación de los catalizadores, se emplearon como soportes UTAl, BTAl y γ-Al_2O_3. Para depositar el metal sobre la superficie de los soportes se utilizó el método de impregnación por humedad incipiente, empleándose una solución ácida de $RuCl_3$ para obtener una concentración final de 1% Ru m/m.

Caracterización de los catalizadores

Se utilizaron las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada con H_2 (TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM), y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), siguiendo la posición de los picos Ru 3d5/2 y 2p de Cl y Al. La energía de enlace utilizada como referencia fue Al 2p a 74,4 eV [10].

Evaluación catalítica

Las experiencias catalíticas se realizaron en un reactor tanque agitado utilizando los cuatro catalizadores preparados (los soportados en Composites BTAl y UTAl, y los del soporte comercial de Al_2O_3 sin calcinar y calcinado a 823 K por 6 horas) reducidos durante 1 hora a 398 K, 423 K y 523 K, manteniendo constantes: la temperatura (423 K), la velocidad de agitación (1000 rpm) y la presión (35 KPa) de operación del reactor. Los reactivos y productos fueron analizados mediante cromatografía gaseosa con un detector FID.

Se llevaron a cabo dos series de reacciones para estudiar el comportamiento de los distintos catalizadores reducidos a diferentes temperaturas. La primera serie se caracteriza por una masa de catalizador en polvo de 0,14 g, dos fases líquidas de agua (40 mL) y de benceno (20 mL), y la presencia del aditivo $ZnSO_4.7H_2O$ (0,35 g). La segunda serie implica una masa de catalizador en polvo de 0,28 g, una única fase líquida de benceno (40 mL) manteniendo constante la relación benceno/metal, y la ausencia de agua y aditivo. Se verificó que las condiciones de reacción seleccionadas garantizan la ausencia de limitaciones a la transferencia de materia interna y externa.

Resultados y discusión

Los espectros de DRX de los catalizadores reducidos a 523 K se incluyen en la Figura 1(a). Todos los difractogramas presentan los tres picos de máxima intensidad a 2θ=37,7º; 45,98º y 66,98º correspondientes a la estructura de la γ-Al_2O_3 [11]. También se observa la presencia de un pico en 2θ=38,6º correspondiente a la fase (100) del Ru metálico [12]. No se observa la presencia de los picos correspondientes a la especie RuO_2, lo que puede deberse a la ausencia de la especie o a un tamaño de partícula inferior al límite de detección. En los espectros de los catalizadores soportados en BTAl y Al_2O_3 calcinado, además de la fase (100) de Ru, se identifica un pico en 2θ=44,1º que corresponde a la fase (101) del Ru metálico [12].

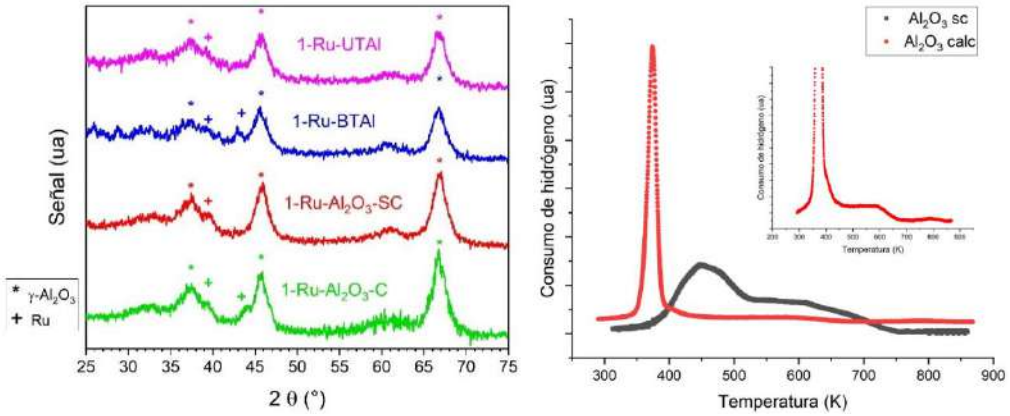


Figura 1. (a) Difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores de 1%Ru reducidos a 523 K. (b) Perfiles de TPR para los catalizadores 1%Ru-Al_2O_3 calcinado y 1%Ru-Al_2O_3 sin calcinar.

Los perfiles resultantes de H_2-TPR para los catalizadores 1%Ru-Al_2O_3 calcinado y 1%Ru-Al_2O_3 sin calcinar se presentan en la Figura 1(b). Para el caso de la muestra calcinada, se observa una señal marcada y angosta localizada a una temperatura máxima (Tm) del pico en 375 K que se puede asociar a la reducción de especies de óxidos de rutenio de débil interacción con el soporte [13] y que se superpone con otro pico de una Tm de 400 K, perceptible en el perfil ampliado a la derecha. Este pico de menor altura, en conjunto con el hombro que se solapa (hasta los 660 K), pueden vincularse con la reducción de oxicloruros de rutenio y especies de mayor interacción con el soporte [14]. Por otro lado, para el catalizador 1%Ru-Al_2O_3 sin calcinar se pueden distinguir un pico ancho cuya Tm es 450 K, que se puede adjudicar a la reducción de sales precursoras de rutenio o especies de RuOx dispersas, y un hombro a mayores temperaturas (hasta los 745 K), que corresponde a la reducción de especies de óxido de rutenio con mayor interacción con el soporte [15].

Las micrografías TEM de los catalizadores 1%Ru-BTAl y 1%Ru-UTAl reducidos a 398 K, 423 K y 523 K se presentan en la Figura 2. Para los dos catalizadores reducidos a 398 K, se pueden observar partículas pequeñas de forma circular, agrupadas sobre una textura lisa, con características similares. Al aumentar la temperatura de reducción hasta 423 K se hallaron regiones de partículas confinadas, como muestra la imagen del catalizador 1%Ru-BTAl. En el caso de los catalizadores reducidos a 523 K, el 1%Ru-BTAl presenta partículas de apariencia circular de mayor tamaño y distribuidas más homogéneamente en el soporte, mientras que para el 1%Ru-UTAl se observa una mayor diversidad de tamaños.

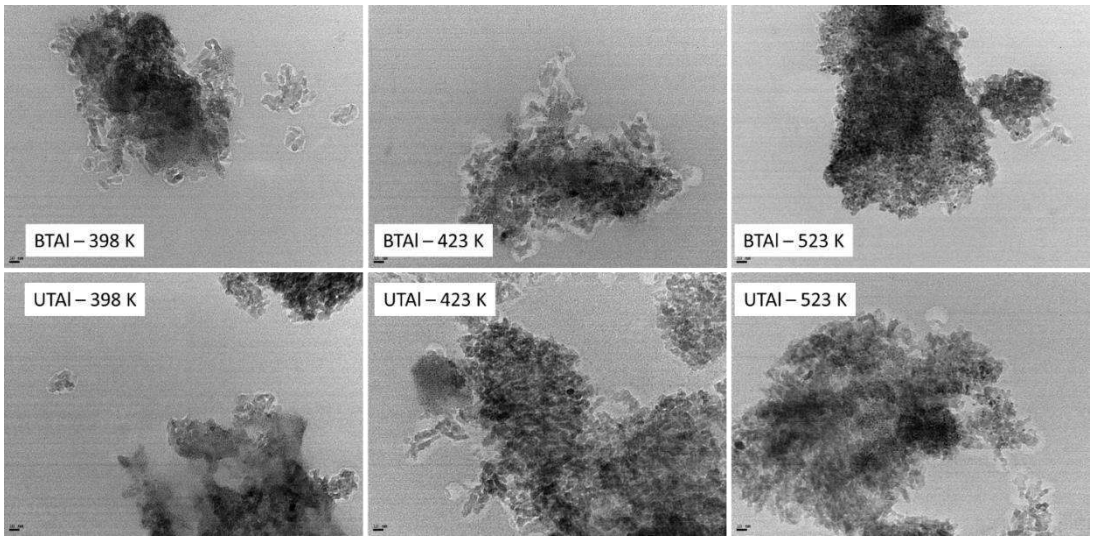


Figura 2. Micrografías TEM de los catalizadores Composite reducidos a distintas temperaturas.

En la Figura 3, se incorporan las distribuciones de tamaño de partícula de los catalizadores según sus temperaturas de reducción. La mayor dispersión de tamaños se obtuvo en las muestras reducidas a 523 K, presentando mayores tamaños promedio, lo que puede deberse a la sinterización de las partículas metálicas. Para los Composite reducidos a bajas temperaturas, el rango de diámetros de partículas es de 0,8-1,6 nm, mientras que a 523 K se observan partículas entre 1,0 y 2,6 nm en el soportado sobre UTAl.

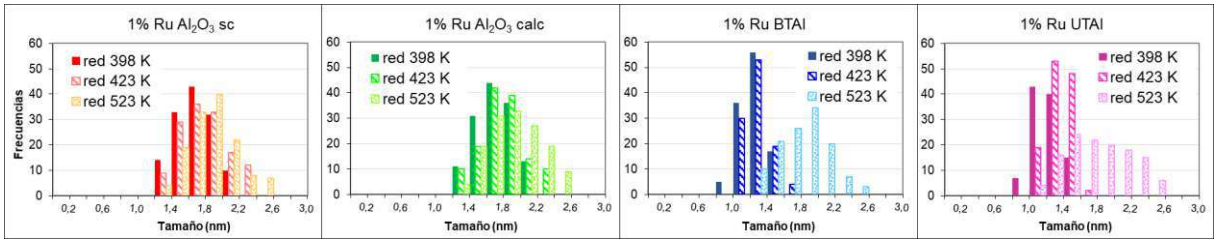


Figura 3. Distribuciones de tamaños de partícula obtenidas por TEM de los catalizadores de 1%Ru-Al_2O_3 sin calcinar y calcinado, 1%Ru-BTAl y 1%Ru-UTAl.

El estado electrónico de las especies de la superficie y sus relaciones atómicas superficiales se obtuvieron mediante XPS. La Tabla 1 incluye los resultados de los catalizadores en la región Ru 3d. Se analizan la energía de enlace de las especies Ru 3d5/2 y el porcentaje relativo de cada especie de rutenio respecto del total. También se incluye la relación atómica Ru/Cl, teniendo en consideración también el pico del fotoelectrón 2p de Cl.

Para el catalizador 1%Ru-Al_2O_3 sin calcinar reducido a 398 K se reportan dos picos correspondientes a átomos de Ru(III) proveniente de la sal precursora (en menor proporción) [16] y de $Ru^{\delta+}$, que sugiere la presencia de especies en forma de oxicloruros y óxidos [10]. Se observa que la reducción de las especies continúa hasta temperaturas mayores a 523 K, ya que no se identifica la señal característica del rutenio metálico. Esto coincide con lo reportado en TPR. En cambio, en el caso del 1%Ru-Al_2O_3 calcinado, se detectan tres picos en la muestra reducida a 398 K que corresponden a las mismas especies reportadas para el anterior y al rutenio metálico [10], producto de la reducción informada en el TPR por el pico cuya Tm es 375 K. La señal del Ru metálico puede encontrarse desplazada a mayores energías de enlace debido a una transferencia parcial de electrones del rutenio al soporte, producto de su interacción. Para este catalizador reducido a 423 K y 523 K se distingue la ausencia de la señal correspondiente al Ru de la sal precursora, debido a que su reducción se completa en el primer pico agudo del TPR, mencionado anteriormente.

Los catalizadores Composite reducidos a bajas temperaturas muestran una composición química similar al de alúmina sin calcinar, porque presentan dos señales asociadas a la

presencia de átomos de Ru(III) y $Ru^{\delta+}$, aunque su proporción de átomos de Cl disminuye. Cuando se reducen a 523 K se observa la señal del Ru metálico, desplazada a mayores energías de enlace debido a una transferencia parcial de electrones del rutenio al soporte. El catalizador 1% Ru-BTAl presenta una mayor proporción de átomos de Ru metálico, mientras que el 1% Ru-UTAl exhibe aún átomos de Ru(III).

Tabla 1. Energías de enlace para las especies Ru 3d5/2, porcentajes relativos de cada especie de rutenio y relación atómica Ru/Cl para todos los catalizadores empleados a diferentes temperaturas de reducción.

Catalizador	T_{red} = 398 K			T_{red} = 423 K			T_{red} = 523 K		
	BE [eV]	% Ru	Ru/Cl	BE [eV]	% Ru	Ru/Cl	BE [eV]	% Ru	Ru/Cl
1%RuAl$_2$O$_3$-sc	281,7	69	0,14	281,6	62	0,19	281,5	62	0,16
	283,0	31		282,6	38		283,1	38	
1%RuAl$_2$O$_3$-c	280,5	47	0,15	280,6	62	0,14	280,1	63	0,18
	281,8	21		282,2	38		281,6	37	
	283,2	32							
1% RuBTAl	282,0	73	0,28	281,9	76	0,47	280,9	65	3,33
	283,0	27		283,1	24		282,5	35	
1% RuUTAl	282,0	74	0,53	281,9	80	0,53	280,4	39	3,7
	283,3	26		283,3	20		281,3	45	
							282,9	16	

Los resultados de las experiencias catalíticas para el sistema de cuatro fases con la sal promotora disuelta se representan en la Figura 4. Las selectividades a ciclohexeno obtenidas a bajas conversiones con los catalizadores Composite reducidos a 398 K alcanzan valores de 49% y 41% para 1%Ru-UTAl y 1%Ru-BTAl respectivamente. Estos catalizadores presentan Ru metálico, bajas proporciones de oxicloruros de rutenio (por su alta relación atómica Ru/Cl) y un tamaño de partícula menor. Se resalta que el catalizador 1%Ru-Al_2O_3 calcinado no presenta actividad catalítica, lo que puede deberse cubrimiento de los sitios de Ru metálico (en alta proporción atómica) provocado por átomos de Zn del aditivo. En el caso del catalizador 1%Ru-Al_2O_3 sin calcinar, se distingue una menor disminución de la selectividad, conforme aumenta la conversión. Su comportamiento puede relacionarse con la presencia de especies electrodeficientes de rutenio con mayor interacción con el soporte, cuya reducción se completa a los 745 K aproximadamente según el análisis de TPR (ver Figura 1(b)).

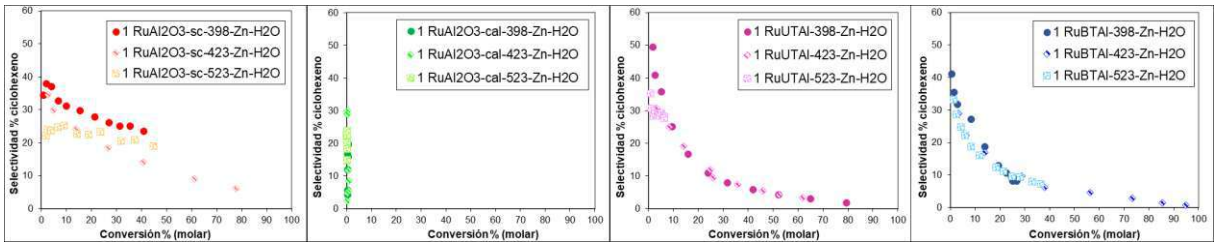


Figura 4. Selectividad % a ciclohexeno vs conversión % molar para reacciones en presencia de fase acuosa y aditivo, para los distintos catalizadores reducidos a diferentes temperaturas.

Para el caso de la reacción en tres fases, se muestran los resultados en la Figura 5. Se destaca la alta selectividad obtenida con el catalizador de alúmina calcinado y reducido a 523 K, que puede asociarse a la presencia en alta proporción de sitios de Ru metálico coexistiendo con especies de rutenio electrodeficiente. Para la misma temperatura de reducción se lograron las mejores selectividades con los catalizadores Composite, lo que puede relacionarse con la existencia de sitios de Ru metálico detectados por XPS. El catalizador 1%Ru-UTAl produce mejores selectividades que el comercial de 1%Ru-Al_2O_3 sin calcinar, para todas las temperaturas de reducción empleadas en estas condiciones de reacción. Esto podría deberse a que la proporción de sal precursora sin reducir es menor en el 1%Ru-UTAl, mostrando mayor cantidad de átomos de Ru metálico y de $Ru^{\delta+}$ en forma de oxicloruros y óxidos, lo que respalda

la idea de que las especies de Ru electrodeficientes adsorben el ciclohexeno más débilmente, favoreciendo la desorción del ciclohexeno y disminuyendo la probabilidades de hidrogenación total del núcleo aromático.

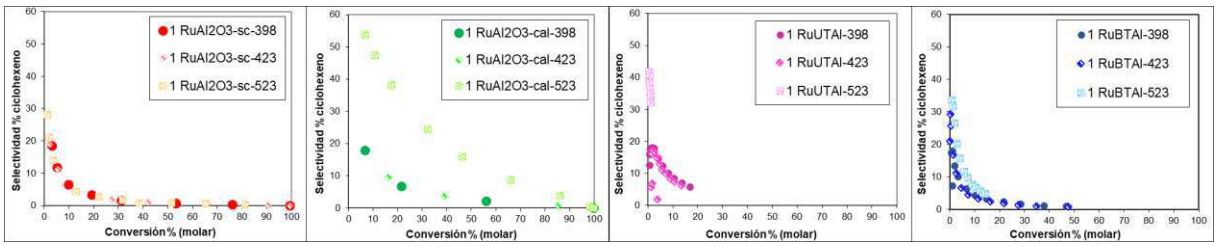


Figura 5. Selectividad % a ciclohexeno vs conversión % molar para reacciones en ausencia de fase acuosa.

Conclusiones

De los resultados de DRX se puede observar que el comportamiento en la reducción es diferente entre los catalizadores Composite de rutenio: si bien la formación de la especie Ru^0 ocurre en los dos soportes, en el caso del BTAl se obtienen señales de distintas fases.

El análisis de TPR deja en evidencia la mayor reducibilidad del rutenio proveniente de la sal precursora para el catalizador soportado en Al_2O_3 calcinado. Esta comparación se verifica por XPS. Las micrografías TEM de los catalizadores muestran que los reducidos a mayor temperatura presentan una distribución del tamaño menos homogénea y mayores tamaños promedio, lo que puede deberse a la sinterización de las partículas metálicas.

La diferencia de comportamiento en la reacción de los soportes Composite y los de alúmina puede deberse al estado electrónico de las especies en la superficie. En las experiencias del sistema de cuatro fases, se puede apreciar que las mejores selectividades a ciclohexeno se logran con catalizadores que presentan átomos de Ru(III) y $Ru^{\delta+}$, por lo que bajas temperaturas de reducción mejoran el rendimiento. Por otro lado, en las condiciones de reacción trifásicas se lograron mejores selectividades con los catalizadores que presentan átomos de Ru metálico en la superficie, producto de altas temperaturas de reducción.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento económico de ANPCyT, CONICET y UNL, y la asistencia técnica de Yohana Martínez Galeano (CPA CONICET).

Referencias

[1] Benzene in Encyclopedia of Chemical Technology. R. Kirk, D. Othmer. Weinheim, Wiley-VCH, (2001) Vol. 3: 554-561.
[2] Cyclohexene en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. F. Ullmann (7a. Ed.). Weinheim, Wiley-VCH (2004) Vol. 10: 354-362.
[3] H. Sun, Z. Chen, L. Chen, H. Li, Z. Peng, Z. Liu, S. Liu; Catalysts 8 (2018) 513-530.
[4] K. Ashida, K. Kaisha, US Patent 5,973,218 (1999).
[5] Y. Zhao, J. Zhou, J. Zhang, S. Wang; Catalysis Communications: 9 (2008) 459.
[6] L. Foppa, J. Dupont; Chem. Soc. Rev. 44, (2015) 1886.
[7] S. Haijie, G. Wei, Z. Xiaoli, C. Zhihao, L. Zhongyi, L. Shouchang. Chin. J.; Catal. 32 (2011) 1.
[8] W. da Silva, A.J.G. Cobo; Appl. Catal. A: Gen. 252 (2003) 9.
[9] J.M. Badano, et al; Appl. Catal. A: Gen. 390 (2010) 166-174.
[10] A. Gonçalves, et al.; Molecular Catalysis 483 (2020) 110710.
[11] N.M. Stuart, K. Sohlberg; Energies 14 (2021) 6472.
[12] L. Zhu, et al. J. Mater; Chem. A 5 (2017) 7869-7875.
[13] R. Lanza, S.G. Järas, P. Canu; Applied Catalysis A: General 325 (2007) 57–67.
[14] A. Quindimil, et al.; Catalysis Today 356 (2020) 419-432.
[15] K. Kousi, D. Kondarides, X. Verykios, C. Papadopoulou; Appl. Catal. A: 542 (2017) 201–211.
[16] D. Morgan; Surf. Interface Anal. 47 (2015) 1072–1079.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Hidrogenación estereoselectiva de alquinos para la obtención de Z-alquenos. Efecto del soporte en catalizadores Pd/Al_2O_3

Isabel Agudelo Jimenez[1], Misael Cordoba[2], Carolina Betti[1], Juan Badano[1], Gustavo Romanelli[3], Cecilia Lederhos[1]

[1] INCAPE, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nacional 168 Km 0 – Predio CCT-Conicet Dr. Alberto Cassano Santa Fe, Argentina.
[2] Grupo de Investigación en Catálisis, Universidad del Cauca. Calle 5 No. 4-70, 190003, Colombia
[3] Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA-CCT La Plata-CONICET-CIC-PBA), Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina
**E-mail: clederhos@fiq.unl.edu.ar.*

Palabras Claves: Hidrogenación selectiva, 3-hexino, Z-3-hexeno, nanopartículas de Pd.

Resumen

Cuatro alúminas comerciales de diferentes características fueron usadas como soportes para depositar nanopartículas de Pd por impregnación por humedad incipiente. Los catalizadores (Pd_CL200_T, Pd_CLB_T, Pd_CX90_T y Pd_CX200_T) calcinados y reducidos fueron caracterizados mediante XRF, TEM, TPD-Py, XPS y DRIFTS *in situ* y evaluados en la hidrogenación selectiva del 3-hexino. Los cuatro catalizadores mostraron resultados catalíticos satisfactorios durante la reacción. El catalizador Pd_CLB_T, soportado sobre CLB_T una alúmina de naturaleza CATAPAL, resulta ser el más adecuado, esto podría deberse a que presenta la mayor área en la región II (TPD-Py), con un gran número de sitios ácidos de Lewis que favorecen la hidrogenación de alquinos. Este catalizador también presenta mayor cantidad de especies reducidas de paladio (Pd_0) observadas por XPS, que favorecen al adsorción disociativa del H_2, por otro lado, las especies electrodeficientes de oxicloruros de Pd también presentes (XPS) permiten la adsorción de especies intermediarias di-π del alquino, señales observadas por DRIFT *in situ* con mayor intensidad en este catalizador, lo que permite una mayor selectividad al producto deseado Z-3-hexeno.

Abstract

Four commercial aluminas with different characteristics were used as supports for the deposition of Pd nanoparticles via incipient wetness impregnation. The catalysts (Pd_CL200_T, Pd_CLB_T, Pd_CX90_T, and Pd_CX200_T), after calcination and reduction, were characterized using XRF, TEM, TPD-Py, XPS, and *in situ* DRIFTS, and evaluated in the selective hydrogenation of 3-hexyne. All four catalysts showed satisfactory catalytic performance during the reaction. The Pd CLB_T catalyst, supported on CLB_T, an alumina of CATAPAL nature, turns out to be the most suitable, this could be because it presents the largest area in region II (TPD-Py), with a large number of Lewis acid sites that favor the hydrogenation of alkynes. This catalyst also presents a greater amount of reduced palladium species (Pd_0) observed by XPS, which favor the dissociative adsorption of H_2, on the other hand, the electrodeficient species of Pd oxychlorides also present (XPS) allow the adsorption of di-π intermediate species of the alkyne, signals observed by *in situ* DRIFT with greater intensity in this catalyst, which allows greater selectivity to the desired product Z-3-hexene.

Introducción

La hidrogenación selectiva de C=C y C≡C es una de las reacciones fundamentales para la síntesis de productos de la petroquímica, Química Fina y de la industria química en general. Muchos procesos en industrias se basan en reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados utilizando catalizadores específicos y selectivos. La hidrogenación alquinos ha sido ampliamente estudiada en estos últimos años debido a su interés académico e industrial [1]. Los productos obtenidos a partir de este tipo de reacciones son de gran interés en la síntesis de compuestos biológicamente activos, también son materia prima en diferentes procesos industriales tales como en la producción de plásticos, margarina, la industria de lubricantes, etc., además de ser una importante herramienta para numerosas reacciones en química fina. Los catalizadores de paladio son los más ampliamente estudiados en reacciones de hidrogenación debido a su poder altamente hidrogenante, son considerados los más activos y selectivos a bajas temperaturas. Sin embargo, se requiere minimizar la sobre-hidrogenación y por ello debe tenerse un control cuidadoso de la selectividad. Los factores que ayudan a controlar estos parámetros están relacionados con: el promotor, las aleaciones, la naturaleza de soporte, el tamaño de partícula, la dispersión, entre otros [2]. Muchos materiales han sido usados como soportes de este tipo de reacciones tales como Al_2O_3, carbón activado, materiales composites, etc. [3,4]. El objetivo del presente trabajo es estudiar la reacción de hidrogenación selectiva de 3-hexino para la obtención del isómero Z-3-hexeno utilizando catalizadores de nanopartículas de paladio soportadas sobre cuatro alúminas comerciales con diferentes características.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Cuatro alúminas comerciales (provistas por SASOL): CATAPAL-200, CATAPAL BOHEMITE, CATALOX-200 y CATALOX-90, llamadas: CL200_T, CLB_T, CX200_T y CX90_T, respectivamente; fueron usadas como soportes. Estos materiales fueron secados a 373 K por 24 h y calcinados a 773 K durante 3 h. Los catalizadores fueron preparados por impregnación por humedad incipiente, usando una solución acuosa de $PdCl_2$ a pH 1 (con HCl) de concentración 0.15 mol/L. Los catalizadores fueron secados 24 h a 393 K, calcinados 1 h a 773 K y reducidos a 573 K por 1 h en flujo de H_2 (50 mL min^{-1}), previo a su evaluación catalítica. Los catalizadores fueron nombrados: Pd_CL200_T, Pd_CLB_T, Pd_CX200_T y Pd_CX90_T.

Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados por las siguientes técnicas: XRF para determinar contenido metálico, XPS para el estudio del estado electrónico de las especies superficiales, TEM para conocer el tamaño de partículas y su distribución y TPD-Py para determinar la cantidad de sitios ácidos de los materiales. Los valores de dispersión fueron calculados usando el modelo reportado por Paryjczak and Szymura [5], asumiendo partículas esféricas.

Estudios DRIFTS In Situ

Se realizó la adsorción de 3-hexino sobre los catalizadores de Pd, lo cual permite analizar las especies adsorbidas, a través de los cambios en las frecuencias vibracionales de los enlaces moleculares en reactivos e intermediarios, proporcionando información valiosa sobre el comportamiento de los catalizadores. Se realizaron análisis de DRIFTS *In Situ* en un equipo FTIR Shimadzu Affinity-1S, acoplado a una celda DRIFTS thermal con un espejo de ZnSe. El background fue registrado y los experimentos de adsorción de las muestras fueron realizados usando 3-hexino en N_2 (8 mL min^{-1}) a 303 K y 1 atm (0,015 de fracción molar de alquino). El análisis se realizó con 30 mg de muestra previamente reducidos, cada 2 min durante 30 min

en modo transmitancia con una resolución de 4 cm^{-1}) y 64 scans. Los espectros se procesaron mediante el método de Kubelka-Munk.

Evaluación catalítica

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tipo PARR de tanque agitado semicontinuo con agitador de acople magnético. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de semihidrogenación de 3-hexino a (*Z*)-3-hexeno: a 303 K y 150 kPa de presión de H_2, 750 rpm, usando una relación molar 3-hexino/Pd=1300, 0,1 gr de catalizador, y un volumen de 50 mL de una solución al 2 % (v/v) de 3-hexino en tolueno. Reactivos y productos fueron analizados por cromatografía gaseosa con detector FID y una columna capilar GS-GAS PRO.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados de contenido metálico de Pd y Cl por XRF (% m/m), tamaño de partícula (*d*, nm), dispersión (D,%), acidez total y resultados de XPS, para los catalizadores. Se encontró que la carga de Pd varía entre 0,33 y 0,53 % m/m, mientras que contenido de Cl entre 0,64 y 0,91 % m/m, indicando que luego de los tratamientos térmicos el cloro no pudo ser eliminado completamente. El método de síntesis permitió obtener nanopartículas de Pd sobre los soportes cuyo tamaño fue entre 4,3 a 8,6 nm, siendo menor para Pd_CX90_T, el cual presentó la mayor dispersión (26 %) como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1: Análisis Elemental por XRF, tamaño de partículas (*d*) por TEM, valores de dispersión (D), resultados de TPD-Py y XPS para los catalizadores

Catalizador	Pd (%)	Cl (%)	*d* (nm)	D (%)	Acidez total ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	XPS	
						Pd $3d_{5/2}$ (eV)	**Cl/Pd**
Pd_CL200_T	0,53	0,91	6,7	17	79,6	335,5 (49%) 337,1 (51%)	1,7
Pd_CLB_T	0,33	0,73	7,3	15	71,1	334,8 (72%) 336,7 (28%)	2,3
Pd_CX90_T	0,49	0,64	4,3	26	38,6	334,8 (67%) 336,3 (33%)	1,3
Pd_CX200_T	0,46	0,76	8,6	13	17,0	335,1 (41%) 336,7 (59%)	2,7

La Figura 1 muestra las intensidades de TPD-Py de los soportes (Fig. 1.a) y de los catalizadores (Fig. 1.b). El espectro se divide en tres regiones (Región I, II y III) indicando acidez baja (tipo Lewis), media (tipo Lewis y Brönsted) y alta (tipo Brönsted). La integración del área bajo los picos permite obtener la acidez total presentada en la Tabla 1, los resultados indican que los catalizadores soportados sobre alúminas de naturaleza CATAPAL muestran mayor acidez frente a los de naturaleza CATALOX. A partir de la Figura 1.a se destaca las diferentes características ácidas de los soportes: (i) en las Al_2O_3 CATAPAL: (#) CL200_T muestra una tendencia a tener más sitios Brönsted y pocos Lewis, mientras que (#) CLB_T muestra una mayor cantidad de sitios Lewis; (ii) en las Al_2O_3 CATALOX: tanto CX90_T como CX200_T la cantidad de sitios Brönsted y Lewis son relativamente similares, abarcando las tres regiones del espectro. Claramente se observa que la adición de Pd modifica la acidez de todos los soportes (Fig. 1.b), debido a la presencia de diferentes especies metálicas en la superficie de los catalizadores. Los catalizadores soportados en alúminas CATAPAL (Pd_CL200_T y Pd_CLB_T) muestran su mayor intensidad en las regiones I y II. La cantidad de sitios ácidos en estos dos catalizadores es bastante similar, siendo Pd_CLB_T el que presenta la mayor área en la región II, con un gran número de sitios ácidos de Lewis que favorecen la hidrogenación de alquinos. Las alúminas CATALOX presentan trazas en las regiones II y III, lo que permite observar una concentración de sitios ácidos de Brönsted.

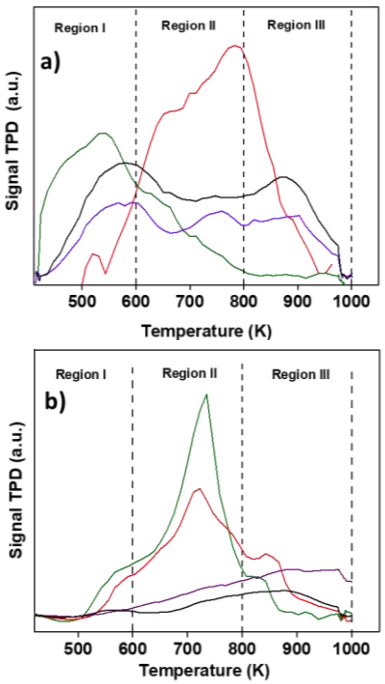


Figura 1. a) Perfil de TPD-Py de los soportes y **b)** Perfil de TPD-Py de los catalizadores.

Los resultados de XPS para los cuatro catalizadores calcinados y reducidos a 573 K se resumen en la Tabla 1, se detalla la posición del pico Pd $3d_{5/2}$ así como también la relación atómica superficial Cl/Pd. En todos los catalizadores se observa la presencia de dos tipos diferentes de especies de Pd sobre la superficie de los catalizadores. Los catalizadores Pd_CLB_T, Pd_CX90_T y Pd_CX200_T, muestran dos picos para el Pd $3d_{5/2}$ a 334,8-335,1 y 336,3-336,7 eV, que pueden ser atribuidos a especies de Pd totalmente reducidas (Pd°) y especies de oxicloruros de paladio $Pd_xO_yCl_z$ ($Pd^{\delta+}$), respectivamente [6,7]. Pd_CL200_T muestra dos picos para el Pd $3d_{5/2}$ a: 335,5 eV asignada a $Pd^{\eta+}$ ($\eta+ \cong 2$) atribuida a especies PdO; y a 337,1 eV atribuida a especies $PdCl_xO_y$,[6,7]. Las relaciones atómicas superficiales Cl/Pd indican que el cloro no fue completamente eliminado luego de los tratamientos térmicos, siendo mayor para Pd_CX200_T. El catalizador Pd_CX90_T presentó la menor cantidad de Cl superficial.

Estudios DRIFTS In Situ

La Figura 2 muestra los espectros DRIFTS *in situ* de 3-hexino adsorbido sobre Pd_CLB_T, Pd_CL200_T, Pd_CX90_T y Pd_CX200_T a diferentes tiempos de adsorción (izquierda) y comparativo a 32 min (derecha). Para cada catalizador, las señales (Fig. 2, izquierda) muestran las vibraciones características del 3-hexino adsorbido, las cuales aumentan con el tiempo de contacto. Los picos principales están relacionados con: vibración de ν(-C≡C-) a 2130-2120 cm^{-1}, vibraciones de grupos CH_3 y CH_2 ν(H-C), ν(C-C≡C-C) y especies intermedias di-π/σ a 1500-1200 cm^{-1}, vibraciones de grupos CH_3 y CH_2 de la cadena alifática n(C-H) a 3000-2800 cm^{-1}. El gran número de picos es acorde con la presencia de 3-hexino en la superficie de los catalizadores [7].

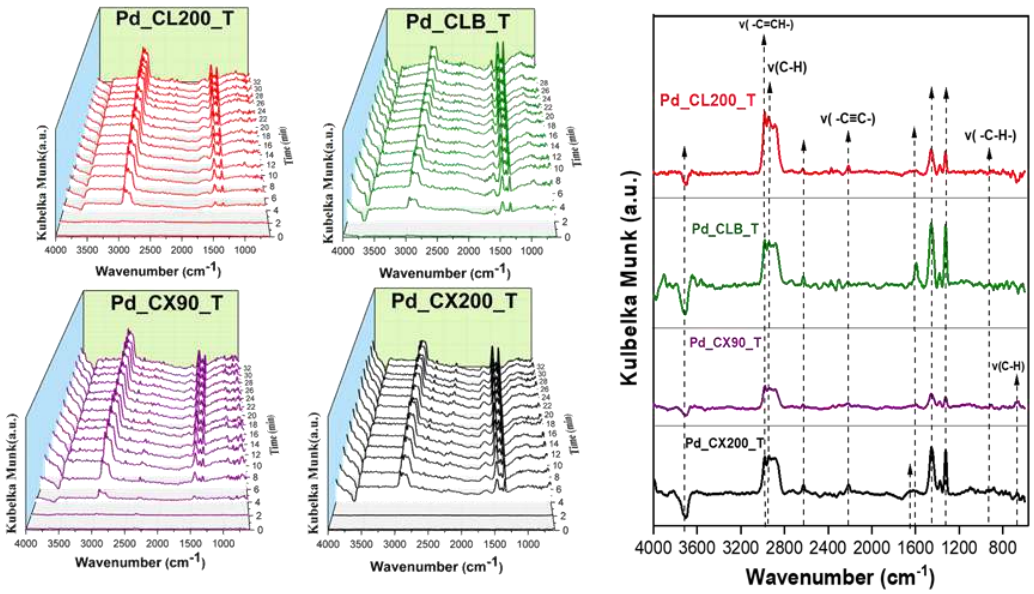


Figura 2. Análisis DRIFTS *in situ* de los catalizadores a diferentes tiempos de adsorción del 3-hexino (izquierda) y comparativo a los 32 min (derecha).

Para todos los catalizadores se observan vibraciones con longitudes de onda 2922, 2972 y 648 cm^{-1} correspondientes a cadenas alifáticas. La vibración del 3-hexino se observa a 2286 cm^{-1}, este enlace suele ser muy débil y proporciona poca información sobre la presencia de 3-hexino sin reaccionar, la primera huella empieza a ser visible en un tiempo de 14 minutos. Se evidencia una señal negativa de los grupos -OH de los catalizadores a 3700 cm^{-1} en los catalizadores, que se atribuye a la formación de enlaces de hidrógeno con el 3-hexino con grupos OH. Además, esta señal se observa con mayor intensidad en Pd_CLB_T y Pd_CX200_T. Como se ha observado en trabajos anteriores, este pico indica la formación de un complejo entre los grupos OH y el alquino [8]. Por otro lado, se observan especies intermedias de 3-hexino di/σ adsorbidas entre 1500 y 1200 cm^{-1} interaccionando con la superficie de la alúmina de los catalizadores soportados.

La Figura 3 muestra los resultados de conversión total (X) de 3-hexino y el rendimiento (Y) de los productos en función del tiempo de reacción. Puede decirse que todos los catalizadores son activos y selectivos en las condiciones de funcionamiento elegidas (150 KPa y 303 K). Los productos obtenidos a partir de 3-hexino fueron: Z-3-hexeno, E-3-hexeno, n-hexano y otros subproductos (isómeros por migración del doble enlace denominados “otros”, los cuales fueron menos del 10%).

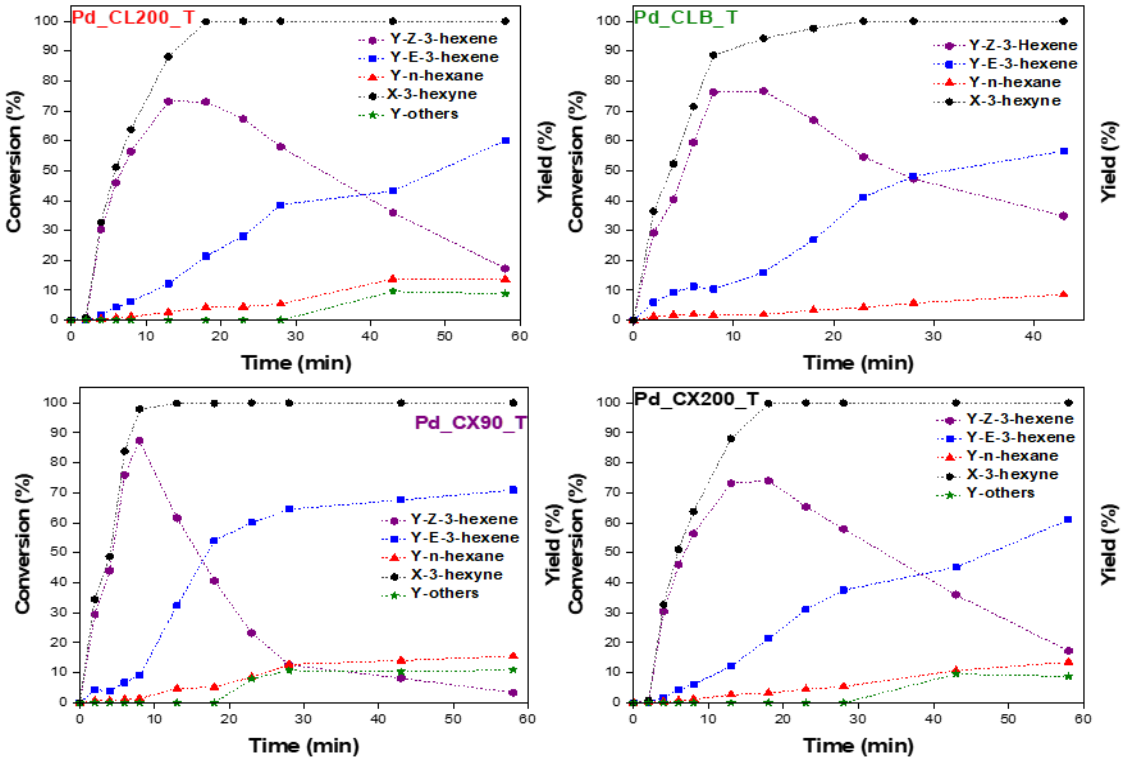


Figura 3. Conversión total (%) (●) y rendimiento de productos (Y) (%) en función del tiempo (min) para la reacción de hidrogenación del 3-hexino [$Y_{Z\text{-}3\text{-}hexeno}$: (●); $Y_{E\text{-}3\text{-}hexeno}$: (■); $Y_{n\text{-}hexano}$: (▲); Y_{otros}: (*)]

En la Tabla 2 se presentan los resultados catalíticos resumidos a valores de isoconversión (X = 99,8%) entre los que se presentan el tiempo a isoconversión, el rendimiento al producto deseado (Yz), isómero Z-3-hexeno y la velocidad inicial de reacción (r°).

Todos los catalizadores llegan al valor de isoconversión rápidamente, de 13 a 18 min. Observando los resultados podemos ver que los catalizadores soportados sobre alúminas de naturaleza CATAPAL logran mayores rendimientos al producto deseado. Estos catalizadores

Tabla 2: Resultados catalíticos a isoconversión

Catalizador	t (min)	Y_z (%)	r° [(a)]
Pd_CL200_T	14	74,9	1,5
Pd_CLB_T	18	73,0	3,3
Pd_CX90_T	18	59,7	2,2
Pd_CX200_T	13	56,5	2,4

[(a)] Unidades de r° : $mol.g_{Pd}^{-1}.min^{-1}$

[(b)] Isoconversión X= 99,8 %

se destacan por presentar la mayor acidez total y del tipo acidez media (sitios ácidos de Lewis y Brönsted). Ambos sitios ácidos necesarios para favorecer la reacción de hidrogenación. La mayor velocidad de reacción se observa para el catalizador Pd_CLB_T, nuevamente el soporte más favorecido para esta reacción de naturaleza CATAPAL.

Se puede concluir que el catalizador más favorecido para la reacción de hidrogenación de 3-hexino para la obtención de Z-3-hexeno es Pd_CLB_T. Este catalizador, si bien tiene el menor contenido de Pd, se encontró por XPS que la mayor cantidad de paladio se encuentra totalmente reducido Pd°, sitio que favorece la adsorción disociativa del H_2. Por otro lado, en este catalizador las especies electrodeficientes de oxicloruros de Pd permiten la adsorción favorecida de especies intermediarias di-π del alquino, señales observadas por DRIFT *in situ* con mayor intensidad en este catalizador, lo que permite una mayor selectividad al producto deseado Z-3-hexeno.

Conclusiones

Se prepararon cuatro catalizadores monometálicos de Pd de baja carga metálica, sobre diferentes tipos de alúminas comerciales como soportes. Los resultados de XPS, TEM, dispersión y TPD-Py indican: a) presencia de diferentes especies superficiales: especies de paladio reducidas (Pd°), especies electrodeficientes $Pd_xO_yCl_z$ ($Pd^{\delta+}$) y especies PdO; b) la dispersión aumenta con la disminución del tamaño de partícula; c) la acidez total de los soportes varia con el agregado de Pd.

El estudio de DRIFT *in situ* permitió detectar las especies intermediarias adsorbidas de 3-hexino sobre los catalizadores, las cuales resultan acordes a los resultados catalíticos.

Los resultados de evaluación catalítica obtenidos muestran que todos los catalizadores son altamente activos y selectivos en las condiciones de operación elegidas (150 KPa y 303K). El mejor catalizador resulta ser Pd_CLB_T, donde el Pd fue soportado sobre un soporte denominado CATAPAL de naturaleza bohemite, calcinado, con mayor porcentaje de Pd° sobre la superficie y especies electrodeficientes con contenido de cloro. Este catalizador permite una adsorción del alquino intermediario en posición di-π, lo que conduce a una mayor selectividad al producto buscado.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Fernando Coloma-Pascual por los resultados de XPS y el apoyo económico del CONICET, UNL y ANPCyT

Referencias

[1] L. Zhang, M. Zhou, A. Wang, T. Zhang; Chem. Rev. 120 (2020) 683–733.
[2] P. Mäki-Arvela, D.Y. Murzin; Appl. Catal. A: General 451 (2013) 251-281.
[3] N. Carrara, C. Betti, F. Coloma-Pascual, C. Almansa, L. Gutierrez, C. Miranda, M. Quiroga, C. Lederhos; Int. J. Chem. Eng. (2018) ID 4307308
[4] M. Cordoba, F. Coloma-Pascual, M. Quiroga,C. Lederhos; Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019) 17182−17194.
[5] T. Paryjczac, J.A. Szymura; Z. Anorg. Allg. Chem. 449 (1979) 105-114.
[6] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20), Version 5.0 (Web version). in: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2023
[7] M. Cordoba, L. García, L. Martinez Bovier, J. Badano, C. Betti, F. Coloma Pascual, M. Quiroga, C. Lederhos; Topic in Catal. 65 (2022) 1347-1360.
[8] M. Cordoba, L. García, J. Badano, C. Betti, F. Coloma-Pascual, M. Quiroga, C. Lederhos; ChemPlusChem (2023) e202300344

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Reducción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO_2 soportado sobre partículas de magnetita recubiertas con óxidos SiO_2 – TiO_2

Juan Paulo Montañez[1,2*], Néstor Alberto Altamirano[2], Elsa Mònica Farfán Torres[1,2]

1. INIQUI-CONICET, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta, 4400, Argentina.

*2. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta, 4400, Argentina. * juanpaulomontanez@exa.unsa.edu.ar*

Palabras Claves: Reducción de Cr(VI); remediación; magnetita; TiO_2 soportado; SiO_2 – TiO_2

Resumen

Cr(VI) es un conocido agente cancerígeno y se puede eliminar mediante reducción fotocatalítica con TiO_2; adicionalmente, el Cr(III) generado es menos tóxico y considerado un oligoelemento esencial para la vida humana. El TiO_2 no debe liberarse al medio ambiente porque podría causar daños significativos. Para evitarlo, se puede soportar sobre un material que facilite su eliminación posterior. En este trabajo se sintetizó TiO_2 mediante un proceso sol-gel y posteriormente se lo inmovilizó sobre partículas de magnetita recubiertas con una mezcla de óxidos SiO_2- TiO_2 para evitar la reducción de sus propiedades fotocatalíticas; este soporte facilitó su remoción posterior mediante atracción magnética. Este catalizador, denominado CM-2, ha sido evaluado en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) bajo diferentes condiciones de reacción, demostrando que es más eficiente que TiO_2 sin soportar. También pudo observarse que los aniones Cr(VI) se adsorben significativamente sobre CM-2 y TiO_2 sin soportar a pH = 5, y que las especies de Cr(III) generadas pueden depositarse sobre la superficie del catalizador permaneciendo en solución sin afectar su fotoactividad. CM-2 es una alternativa eficiente para eliminar Cr(VI) de soluciones acuosas, de acuerdo a las condiciones evaluadas y sin el agregado de agentes reductores auxiliares como EDTA, por ejemplo.

Abstract

Cr(VI) is a known carcinogen and can be removed by photocatalytic reduction with TiO_2. Additionally, the generated Cr(III) is less toxic and an essential trace element for human life. TiO_2 should not be released into the environment because it could cause significant damage. To avoid this, it can be supported on a material that facilitates its removal. In this work, TiO_2 was synthesized using a sol-gel process and subsequently immobilized on magnetite particles coated with a mixture of SiO_2- TiO_2 oxides to avoid reduction of its photocatalytic properties; this support facilitated its subsequent removal by magnetic attraction. This catalyst, called CM-2, has been evaluated in the photocatalytic reduction of Cr(VI) under different reaction conditions, demonstrating that it is more efficient than unsupported TiO_2. It was also observed that Cr(VI) anions adsorb significantly onto unsupported CM-2 and TiO_2 at pH = 5. The generated Cr(III) species can be deposited on the catalyst surface, remaining in solution without affecting its photoactivity. CM-2 is an efficient alternative for removing Cr(VI) from aqueous solutions, according to the conditions evaluated and without adding auxiliary reducing agents such as EDTA.

Introducción

Los metales pesados se encuentran naturalmente en el medio ambiente, pero sus múltiples aplicaciones industriales, domésticas, agrícolas, médicas y tecnológicas promueven su presencia en cantidades que pueden ser tóxicas [1]. En particular, el cromo hexavalente es un conocido agente cancerígeno que puede provocar múltiples daños a la salud humana, ya sea por inhalación o ingestión a través de agua de red [2, 3, 4]. Está presente principalmente en ambientes industriales tales como curtiembres, fundiciones, soldadura y cromado de metales, mientras que en las ciudades forma parte del humo de cigarrillos (tradicionales y electrónicos) y de los gases de escape de los automóviles [2]. Por lo expuesto anteriormente, la eliminación de este metal pesado (y de los restantes) se vuelve una actividad prioritaria que merece atención inmediata.

La eliminación de cromo hexavalente de medios acuosos se puede llevar a cabo mediante diferentes métodos [5, 6, 7, 8, 9, 10], entre los cuales la reducción fotocatalítica con un material semiconductor, TiO_2 en la mayoría de los casos, es la más usada [11, 12, 13, 14]. En este proceso redox se producen especies de Cr(III), las cuales son significativamente menos tóxicas a bajas concentraciones; por otro lado, el Cr(III) es considerado como un oligoelemento esencial para la vida humana [15]. Además, si el proceso redox se lleva a cabo en medios acuosos con pH cercanos a la neutralidad, el Cr(III) puede precipitar como $Cr(OH)_3$ insoluble, lo cual facilita enormemente su separación. Sin embargo, en la gran mayoría de los trabajos publicados no se contempla la posterior remoción del TiO_2, lo que podría originar serios inconvenientes al medio ambiente si se liberan las aguas tratadas con TiO_2 en suspensión [16, 17, 18, 19, 20]. Para evitar este problema se puede soportar TiO_2 sobre un material que facilite su eliminación posterior, por ejemplo, partículas de magnetita (Fe_3O_4) recubiertas con una mezcla de óxidos SiO_2 – TiO_2 para evitar la reducción de sus propiedades fotocatalíticas [21]. Mediante la aplicación de un campo magnético externo se puede remover todo el catalizador del medio de reacción. Este catalizador, denominado CM-2, ha sido probado exitosamente en la degradación de un colorante sintético [21], y en este trabajo se evaluó su actividad en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) bajo diferentes condiciones de reacción.

Experimental

Reactivos

Síntesis de CM-2: Tetraetil ortosilicato (TEOS, Merck), etanol absoluto (Biopack), hidróxido de amonio (Cicarelli), ácido acético (Cicarelli), magnetita (Alfa Aesar), tetraisopropóxido de titanio (TIPT, Aldrich), isopropanol (Cicarelli) y ácido nítrico (Anedra). Fuente de Cr(VI): Cromato de potasio (Timper). Agente acomplejante: sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (Na_2EDTA). El TiO_2 P25 fue donado por Evonik Degussa Argentina S.A.

Síntesis del sol de TiO_2

10 mL de una solución de TIPT 1 M en isopropanol se adicionaron lentamente a 20 mL de agua a pH = 2 (acidificada con HNO3), bajo constante agitación magnética. El sol de titania obtenido se dejó envejecer bajo reflujo a 75 ºC durante 5 hs, para promover la cristalización del TiO_2 a fase anatasa [21].

Síntesis del catalizador CM-2

Esta síntesis se describe detalladamente en una Tesis Doctoral [21]. Brevemente, una vez obtenidas las partículas de magnetita encapsuladas en SiO_2- TiO_2 (soporte denominado FTS-10), 0,5 g de ellas se adicionaron al sol de TiO_2 y se llevó a agitación ultrasónica durante 1 hora. Luego se inmovilizó TiO_2 sobre este soporte mediante evaporación del isopropanol a presión reducida, con un evaporador rotatorio Buchi R114 con baño térmico y conectado a una bomba de alto vacío con trampa de tamices moleculares. Finalmente, los sólidos

obtenidos (CM-2) fueron lavados varias veces con agua destilada para eliminar el TiO_2 no adherido, y secados a 100 ºC durante 24 hs.

Evaluación de la actividad fotocatalítica

Los experimentos fueron llevados a cabo por duplicado en un reactor cilíndrico abierto, provisto de agitación mecánica e iluminación vertical directa con lámpara Osram Ultra Vitalux de 300 W, cuyas intensidades de emisión son, según el fabricante, las siguientes: UVB (280-315 nm) 2,2 W/m2; UVA (315-400 nm) 5,1 W/m2; rango visible (400-780 nm) 12 W/m2. Este reactor fue recubierto por un lienzo húmedo y refrigerado mediante circulación de aire.

A partir de una solución patrón de 400 mg/L de K_2CrO_4 en agua destilada se obtuvieron las soluciones utilizadas en los ensayos fotocatalíticos, con una concentración inicial de 25 mg/L y 12 mg/L. Debido a que el punto isoeléctrico de CM-2 es 5,3, el pH inicial de la solución de K_2CrO_4 se llevó a 5 en todos los experimentos con una solución diluida de HNO_3. En estas condiciones la superficie del catalizador está cargada positivamente y atrae fuertemente a los aniones CrO_4^{2-}. 2,5 g/L de CM-2, 500 mg/L (cantidad equivalente presente en CM-2 [21]) y 1000 mg/L de TiO_2 se usaron en los experimentos respectivos. El soporte FTS-10 se empleó en un experimento de adsorción con una relación de 2 g/L (lo que corresponde al 80% del catalizador CM-2 [24]). En todos los casos, el catalizador (o el soporte magnético) y las soluciones de Cr(VI) se mantuvieron en contacto durante 20 minutos en oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción previo a la irradiación con la fuente UV. Luego las soluciones se irradiaron (o se mantuvieron en completa oscuridad en los experimentos de adsorción) durante 200 minutos tomándose muestras cada 20 minutos, y los sólidos en suspensión presentes en cada muestra fueron sedimentados por acción de un campo magnético externo (partículas magnéticas) o separados por filtración mediante una membrana de acetato de celulosa Sartorius con un tamaño de poro de 0,2 µm (TiO_2 en suspensión). En ningún experimento se observó lixiviación de partículas de TiO_2 del catalizador CM-2.

La variación de la concentración de aniones Cr(VI) fue evaluada mediante espectrometría UV a λ = 370 nm en un espectrómetro UV-Visible de simple haz modelo Beckman DU-530.

Los estudios de caracterización de este catalizador están detallados en una Tesis Doctoral [21].

Resultados y discusión

Reducción y adsorción de Cr(VI) sobre CM-2

En la Figura 1 se puede observar la adsorción y reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre CM-2. Durante el tiempo previo de equilibrio un 90% de la concentración inicial de estos aniones se adsorbió sobre este catalizador en ambos casos, debido a que el TiO_2 soportado posee carga superficial positiva y atrae fuertemente a los aniones Cr(VI). También puede observarse que la máxima adsorción de este anión ocurre rápidamente dentro del tiempo de equilibrio y se mantiene constante hasta el final del tiempo de reacción.

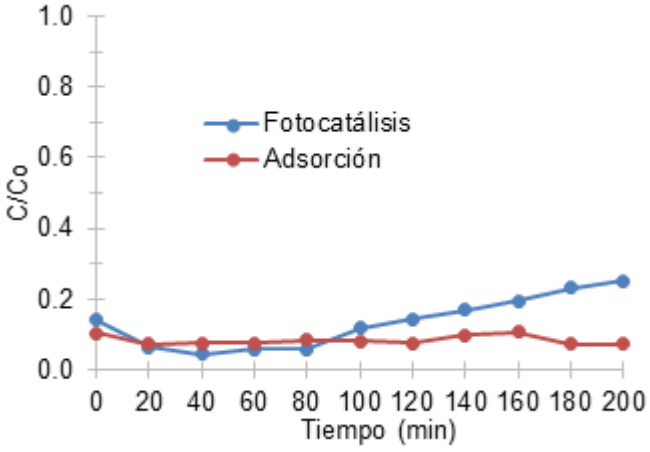


Figura 1: Reducción y adsorción de Cr(VI) sobre CM-2. [CM-2]= 2,5 g/L. pH = 5. C y C0: [CrO_4^{2-}] en solución e inicial (25 mg/L).

Bajo irradiación la [CrO_4^{2-}] disminuye levemente con el tiempo sin diferencias significativas con el estudio de adsorción. A partir del minuto 80 se observa un aumento en la concentración debido a la evaporación de agua del medio de reacción (ocasionada por el calor de la lámpara UV a pesar de contar con un sistema refrigerante), y la interferencia espectral ocasionada por el Cr(III) formado. Este ion presenta, entre

otros, un máximo de absorción a 410 nm, muy cercano al pico del Cr(VI) usado para detectar su presencia (370 nm).

Adsorción de Cr(VI) sobre FTS-10 y TiO_2 sin soportar

Dado que CM-2 está compuesto por un 80% del soporte magnético FTS-10 y un 20% de TiO_2 [21], también se evaluó la adsorción de Cr(VI) a igual pH sobre cantidades equivalentes de ambos sólidos. Los resultados se presentan en la Figura 2.

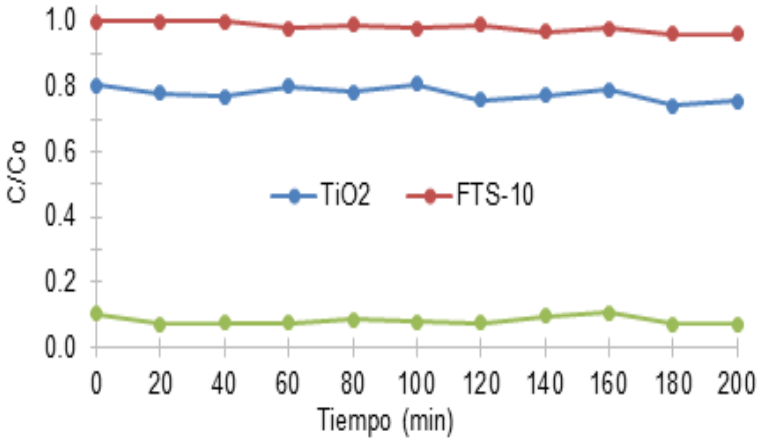


Figura 2: Adsorción de Cr(VI) sobre FTS-10, TiO_2 y CM-2 (curva verde). [CrO_4^{2-}] = 25 mg/L y pH = 5. [TiO_2] = 500 mg/L, [FTS-10] = 2 g/L y [CM-2]= 2,5 g/L.

Durante el tiempo previo de equilibrio el FTS-10 no adsorbe al contaminante, mientras que el TiO_2 adsorbe sólo un 20% de la concentración inicial de Cr(VI). Esta adsorción se mantiene sin variaciones significativas hasta el final del experimento. A pesar que la superficie del TiO_2 se encuentra cargada positivamente y atrae a los aniones, en suspensión sus partículas pueden tener un tamaño mayor que el que adquieren cuando se encuentran soportadas (como en el CM-2), presentando así menor superficie de contacto. Posiblemente ésta sea la razón por la cual se observa esta diferencia en el grado de adsorción de los aniones Cr(VI) entre TiO_2 y CM-2.

Reducción de Cr(VI) con TiO_2 en suspensión

A fin de comparar la actividad del TiO_2 soportado (CM-2) con la correspondiente a su cantidad equivalente de TiO_2, se llevó a cabo el experimento que se muestra en la Figura 3.

Desde el principio la cantidad de Cr(VI) adsorbido sobre el TiO_2 sin soportar es similar a la obtenida en la experiencia de adsorción de la sección anterior (20%), y posteriormente no se observan variaciones significativas. Esto indica que no hubo fotorreducción debido a que el catalizador ha adsorbido la máxima cantidad de aniones en estas condiciones, su superficie se bloqueó y no pudo activarse bajo luz UV. Este hecho también se observó macroscópicamente en la fuerte coloración amarilla del TiO_2, y por este motivo se modificó la concentración de TiO_2 y de aniones Cr(VI) en los experimentos bajo irradiación, y los resultados se muestran en la Figura 4.

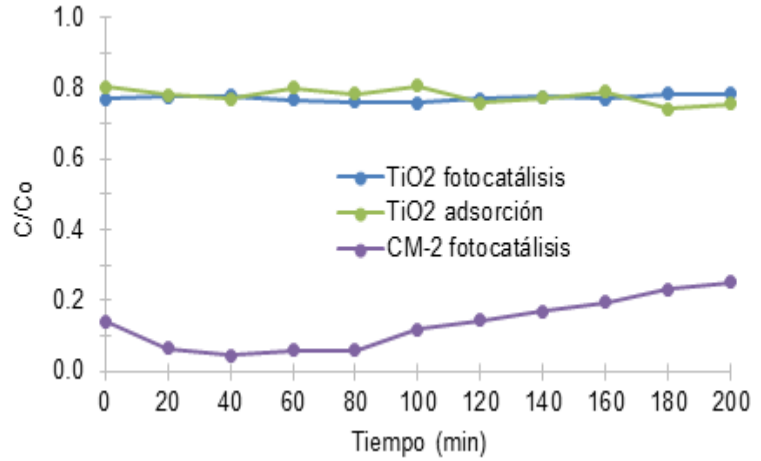


Figura 3: Reducción de Cr(VI) con la cantidad equivalente de TiO_2 presente en CM-2. Las curvas de CM-2 y de adsorción sobre TiO_2 se agregaron a fines comparativos. [CrO_4^{2-}] = 25 mg/L, pH = 5, [TiO_2] = 500 mg/L y [CM-2] = 2,5 g/L.

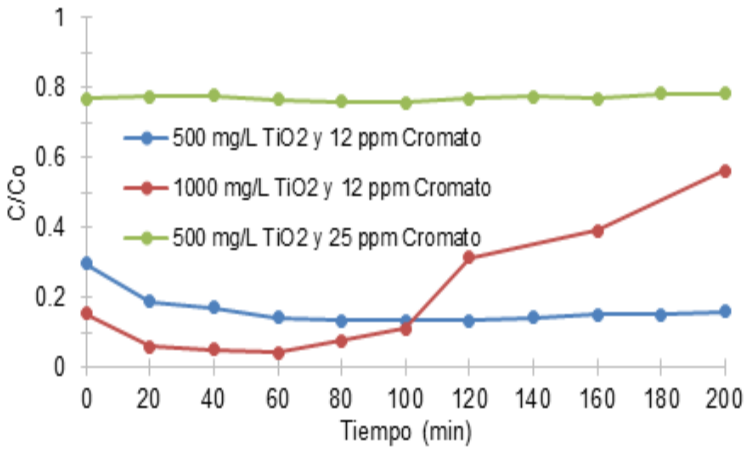


Figura 4: Reducción de Cr(VI) con TiO_2 sin soportar en distintas concentraciones. [CrO_4^{2-}] = 25 mg/L, pH = 5.

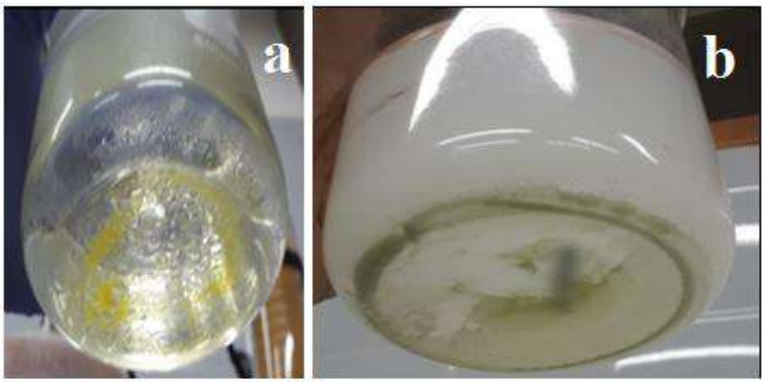


Figura 5: a) fijación de aniones de Cr(VI) sobre TiO_2 y b) Fijación de Cr_2O_3 sobre TiO_2.

La curva azul muestra que la presencia de aniones Cr(VI) en solución disminuye con el tiempo de irradiación, observándose al final que las partículas de TiO_2 están teñidas de amarillo (Figura 5a). Esto indica que, aun a esta concentración menor, estos aniones se adsorben fuertemente sobre el catalizador y lo inactivan, de manera similar al experimento anterior (curva verde). Este efecto es anulado cuando se duplica la cantidad de TiO_2 presente en el medio de reacción (curva roja): con el incremento de los sitios de adsorción la cantidad de Cr(VI) inicialmente adsorbido es mayor, al igual que la cantidad de Cr(III) generado, lo cual indica que en estas condiciones la fotorreducción de aniones Cr(VI) se lleva a cabo sin problemas. Este hecho es respaldado por la coloración verde del TiO_2 debido al Cr_2O_3 generado y adsorbido sobre él (Figura 5b) [22].

La elevación final de la curva roja se debe a la interferencia espectral del Cr(III), lo cual se comprobó con el agregado de EDTA a las alícuotas extraídas, de la misma manera que se hizo en el experimento siguiente.

Reducción de aniones Cr(VI) con CM-2

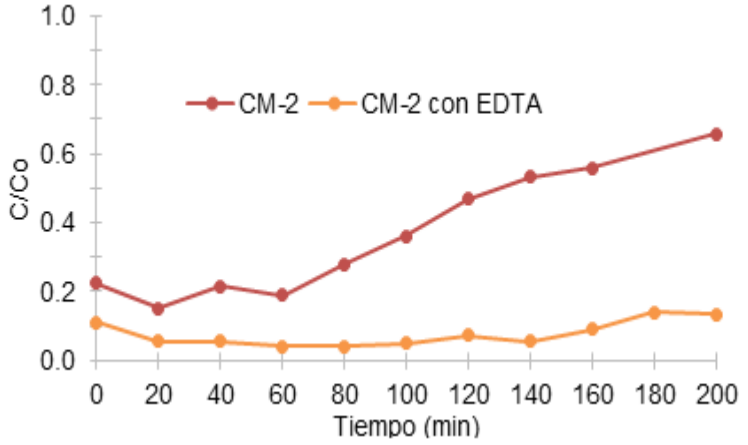


Figura 6: Reducción de Cr(VI) con y sin agregado de EDTA. [CrO_4^{2-}] = 12 mg/L, [CM-2] = 2,5 g/L y pH = 5 en ambos experimentos.

La Figura 6 muestra la reducción de Cr(VI) con CM-2, antes y después del agregado de EDTA a las alícuotas extraídas, y los resultados obtenidos son similares a cuando se utiliza TiO_2 sin soportar. La curva naranja se sitúa muy por debajo de la roja, indicando la formación del complejo Cr(III)EDTA. Al comparar esta Figura con los resultados observados en la Figura 4, claramente se puede observar que el TiO_2 es mucho más eficiente para reducir Cr(VI) cuando se encuentra soportado sobre partículas magnéticas que

cuando se encuentra en suspensión, en las condiciones experimentales ensayadas. El soporte magnético facilita la remoción del TiO_2 soportado, lo que constituye una ventaja respecto del TiO_2 sin soportar.

Conclusiones

Se ha evaluado la actividad catalítica de TiO_2 soportado sobre partículas de magnetita recubiertas con una mezcla de óxidos SiO_2-TiO_2 (catalizador CM-2) sobre la reducción de aniones Cr(VI) en solución, bajo diferentes condiciones de reacción. Comparando cantidades equivalentes, el TiO_2 soportado presente en el catalizador CM-2 es más eficiente que el TiO_2 sin soportar para reducir Cr(VI). Las especies de Cr(III) generadas pueden depositarse sobre la superficie del catalizador y también permanecer en solución sin afectar su fotoactividad. CM-2 se presenta como una alternativa eficiente para eliminar Cr(VI) de soluciones acuosas, de acuerdo a las condiciones evaluadas y sin el agregado de agentes reductores auxiliares.

Referencias

[1] P. Tchounwou, C. Yedjou, A. Patlolla, D. Sutton en Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, A. Luch (Ed.). Springer, Berlin (2012) 133–164.
[2] Q. Chen, A. Murphy, H. Sun, M. Costa; Toxicol. Appl. Pharmacol. (2019) 114636.
[3] A. VonHandorf, F. Sánchez-Martín, J. Biesiada, H. Zhang, X. Zhang, M. Medvedovic, A. Puga; Epigenetics 13 (2018) 363–375.
[4] H. Sun, J. Brocato, M. Costa; Curr. Environ. Health Rep. 2 (2015) 295–303.
[5] Y. Yu, Q.-W. Cheng, C. Sha, Y.-X Chen, S. Naraginti, Y.-C. Yong; Chem. Eng. J. 379 (2020) 122404.
[6] V. Kumar, S. Dwivedi; Chemosphere 237 (2019) 124567.
[7] H. Liu, Y. Wang, H. Zhang, G. Huang, Q. Yang, Y. Wang; Sci. Total Environ. 687 (2019) 34-40.
[8] L. Zhang, Y. Zhang, X. Gao, C. Xu; Chem. Eng. J. 378 (2019) 122115.
[9] Y. Xu, J. Chen, R. Chen, S. Guo, X. Wang; Water Res. 160 (2019) 148-157.
[10] Y. Zhang, M. Li, J. Li, Y. Yang, X. Liu; Appl. Surf. Sci. 484 (2019) 189-196.
[11] V. Loryuenyong, N. Jarunsak, T. Chuangchai, A. Buasri; Adv. Mater. Sci. Eng. (2014) 348427.
[12] M. Malakootian, F. Mansuri; Int. J. Environ. Health Eng. 4 (2015) 19.
[13] M. Litter; Curr. Opin. Green Sustain. Chem 6 (2017) 150-158.
[14] J.B Islam, M. Furukawa, I. Tateishi, H. Katsumata, S. Kaneco; ChemEngineering 3 (2019) 33-41.
[15] J. Ramírez Hernández, M. Bonete, R. Martínez-Espinosa; Nutrición Hospitalaria 31 (2015) 1020-1033.
[16] D. Brown, P. Danielsen, R. Derr, N. Moelijker, P. Fowler, V. Stone, G. Hendriks, P. Møller, A. Kermanizadeh; Toxicol. in Vitro 61 (2019) 104594.
[17] J. Wang, Y. Liu, Y. Nie, B. Si, T. Wang, A. Waqas, G. Zhao, M. Wang, A. Xu; J. Environ. Sci. 85 (2019) 94-106.
[18] S. Liu, P. Zeng, X. Li, D. Thuyet, W. Fan; Ecotoxicol. Environ. Saf. 181 (2019) 292-300.
[19] X. Liu, J. Wang, Y. Huang, T. Kong; Sci. Total Environ. 686 (2019) 246-253.
[20] V. Thiagarajan, M. Pavani, S. Archanaa, R. Seenivasan, N. Chandrasekaran, G. Suraishkumar, A. Mukherjee; Chemosphere 233 (2019) 363-372.
[21] C. Heredia en Síntesis, caracterización y aplicaciones de fotocatalizadores magnéticos. Tesis Doctoral (2015), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta.
[22] J. Meichtry, C. Colbeau-Justin, G. Custo, M. Litter; Catal. Today 224 (2014) 236-243.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Modelado y simulación de un reactor de membrana para la síntesis de amoníaco

Juan Francisco Díaz Mendivil[1], María Esperanza Adrover[2,3], Pablo Daniel Giunta[1,*]

[1] Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES, UBA - CONICET), Intendente Guiraldes 2160, 1428, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

[2] Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avenida Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

[3] Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS – CONICET), Camino La Carrindanga km 7, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

**pgiunta@fi.uba.ar*

Palabras Claves: Reactor de membrana, amoníaco, MFI, difusión, convección.

Resumen

El amoníaco puede almacenar el hidrógeno cuyo rol es fundamental en un escenario de transición energética. La producción convencional de amoníaco se realiza mediante el proceso Haber-Bosch, que requiere altas presiones y temperaturas, generando un alto consumo energético y contribuyendo a las emisiones de dióxido de carbono. En este sentido, los reactores de membrana ofrecen una estrategia para reducir la presión de operación e intensificar su producción. En este trabajo, se modela y simula un reactor de membrana para la síntesis de amoníaco. Se compara la operación del reactor de membrana con la operación de un reactor convencional siendo la presión de trabajo la variable operativa a estudiar. En este estudio se compara la operación con el permeado en vacío (vac) y en condiciones atmosféricas (atm). También se analizan una membrana con selectividad infinita (S_∞) a amoníaco, así como una membrana que permita la permeación de todos los componentes (S_{ref}). Los resultados muestran que $\chi_{vac}^{S_\infty} > \chi_{vac}^{S_{ref}} > \chi_{atm}^{S_{ref}} > \chi_{atm}^{S_\infty} > \chi_{HB}$.

Abstract

Ammonia can store hydrogen, which plays a key role in an energy transition scenario. Ammonia production is carried out through the conventional Haber-Bosch process, which requires high pressures and temperatures, generating high energy consumption and contributing to dióxido de carbono emissions. In this sense, membrane reactors offer a strategy to reduce the operating pressure and intensify its production. In this work, a membrane reactor for ammonia synthesis is modeled and simulated. The operation of the membrane reactor is compared with that of a conventional reactor, with the working pressure being the operational variable to be studied. This study compares operation with permeate under vacuum (vac) and atmospheric conditions (atm). A membrane with infinite selectivity (S_∞) to ammonia is also analyzed, as well as a membrane that allows the permeation of all components (S_{ref}). The results show that $\chi_{vac}^{S_\infty} > \chi_{vac}^{S_{ref}} > \chi_{atm}^{S_{ref}} > \chi_{atm}^{S_\infty} > \chi_{HB}$.

Introducción

Actualmente, el mundo se encuentra en un periodo de transición en su matriz energética, impulsando la necesidad de adoptar fuentes de energías renovables. Sin embargo, pese a que las fuentes de energías renovables son un pilar fundamental para el desarrollo de un futuro sostenible, presentan ciertos desafíos intrínsecos, entre los cuales se puede destacar su intermitencia. La generación de energía eléctrica depende de condiciones ambientales que son variables a lo largo del tiempo. En este contexto, el hidrógeno se posiciona como una alternativa atractiva en su rol de vector energético. Hoy en día existen diversos métodos para almacenar el hidrógeno, dependiendo de su uso. Dentro de las tecnologías y medios disponibles, el amoníaco se presenta como una alternativa interesante debido a sus características de alta densidad de hidrógeno (17.7 %m/m), alta densidad energética (3 kWh/kg), gran estabilidad con una tecnología e infraestructura madura. Otro aspecto singular del NH_3, sobre todo en países como Argentina con un modelo económico fuertemente dependiente de la agricultura, es que es un insumo esencial para la fabricación de fertilizantes, convirtiéndolo en el segundo producto químico más producido en el planeta. En este sentido, solo un 15% de todos los derivados del amoníaco en el mundo no son fertilizantes [1]. Así, el amoníaco podría convertirse en un producto químico clave en términos de agricultura y energía [2,3].

Actualmente, el amoníaco se produce a gran escala mediante el proceso Haber – Bosch. En este proceso, el nitrógeno reacciona con el hidrógeno para sintetizar amoníaco a temperaturas entre 400°C y 530°C, empleando catalizadores basados en hierro [4]. Como es una reacción con disminución en el número de moles que está limitada por el equilibrio, es necesario operar a presiones elevadas (130-330 atmósferas). A pesar de la madurez tecnológica de este proceso, la operación consume grandes cantidades de energía, y es el responsable de un 1.2% del total de las emisiones de dióxido de carbono antropogénicas en el mundo [5]. En este contexto, los reactores de membrana representan una alternativa prometedora, ya que la remoción selectiva de NH_3 permite desplazar el equilibrio de la reacción, y esto permite operar a menores presiones requiriendo un menor consumo energético.

En la actualidad, la producción de amoníaco empleando reactores de membrana sigue siendo un tema de estudio. Richard y col. [6] consideraron un reactor de membrana catalítica multi-tubular de lecho fijo, donde asumieron un modelo unidimensional de flujo pistón. Los autores obtuvieron selectividades amoníaco/hidrógeno mayores a 10-20 y concluyeron que la conversión y la recuperación de amoníaco resultan independientes de la selectividad de la membrana. El reactor de membrana catalítica aumentó la eficiencia del sistema en torno a un 8% con respecto al reactor tradicional. Wakimoto y col. [7] estudiaron un reactor + separador de membrana en serie, empleando catalizadores de Ru y membranas de Aquivion/cerámica. El modelo empleado es unidimensional de flujo pistón isotérmico, obteniendo un aumento de la fracción de amoníaco desde 0.01 del estado de equilibrio a 0.1-0.45 en la corriente del permeado. Zhang y col. [8] simularon un reactor de membrana empleando un catalizador de hierro. Emplearon un modelo unidimensional de flujo pistón, en condiciones isotérmicas e isobáricas y estudiaron la conversión, la recuperación y la pureza de amoníaco en el permeado en función de la selectividad para distintas permeancias de amoníaco. Si bien relevan membranas existentes, fijan valores de permeancias que no se encuentran en la literatura y analizan el efecto de la presión y temperatura. Los autores concluyeron que para que haya un beneficio significativo de la utilización de membranas, las permeancias deben superar los100 GPU.

En este trabajo, se modela y simula un reactor de membrana para llevar a cabo la reacción de producción de amoníaco que incluya la remoción selectiva del amoníaco generado empleando una membrana MFI. Se considerará la ley de Stefan-Maxwell para el modelo de flujo difusivo en el permeado y una ley del tipo $k_j\left(P_j^R - P_j^P\right)$ para el flujo a través de la membrana. Se estudia la influencia de la presión de operación del retenido y se compara la operación del reactor de membrana con la operación de un reactor convencional.

Modelo matemático

El reactor adoptado en este trabajo consiste en un tubo de membrana dentro del cual se aloja el catalizador (retenido). La alimentación de mezcla reactiva se realiza en $z = 0$. A su vez, dicho tubo está contenido una carcasa, quedando un volumen entre el tubo de membrana y la carcasa (permeado). Se optó por colocar una tapa ciega en el permeado en $z = 0$. A continuación, se plantean los balances de masa y cantidad de movimiento, bajo las siguientes hipótesis: 1) gradientes de composición y temperatura en la dirección radial desestimables en retenido y permeado, 2) factor de efectividad unitario de acuerdo con Zhang y col. [8], y sin resistencias externas a la transferencia de masa en el catalizador, 3) gases ideales, 4) condiciones isotérmicas y estado estacionario, 5) modelo de Stefan-Maxwell para el flujo difusivo en el permeado, 6) el flujo en la membrana es del tipo $k_j\left(P_j^R - P_j^P\right)$, 7) la velocidad en el permeado sigue el modelo de Hagen-Poiseuille.

A continuación, se presentan las ecuaciones utilizadas para modelar el reactor:

Lado reacción (retenido):

$$\frac{dN_{jz}^R}{dz} = \eta\ \alpha_j\ r - N_{jr}^R\ \frac{\vartheta^R}{A^R} \qquad \text{(Ec. 1)}$$

en donde ϑ^R y A^R son el perímetro y el área de la sección del retenido, respectivamente, $N_{jz}^R = c_j^R v_z^R$ es el flujo convectivo de la especie j en el retenido, y N_{jr}^R es el flujo de la especie j a través de la membrana (lado retenido). Las variaciones de velocidad y presión son:

$$\frac{dv_z^R}{dz} = \frac{1}{c_T^R}\left(\eta\ \alpha_T\ r - N_{Tr}^R\ \frac{\vartheta^R}{A^R} - v_z^R\ \frac{dc_T^R}{dz}\right) \qquad \text{(Ec. 2)}$$

$$\frac{dP_T^R}{dz} = -150\,\frac{\mu^R\ v_z^R}{\left(2\ r_p\right)^2}\,\frac{(1-\epsilon_b)^2}{\epsilon_b^3} - 1.75\,\frac{\rho^R\ {v_z^R}^2}{2\ r_p}\,\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b^3} \qquad \text{(Ec. 3)}$$

donde la Ec. 2 se obtuvo sumando los flujos sobre todas las especies, y la Ec. 3 es la ecuación de Ergun.

Lado carcasa (permeado):

$$\frac{dN_{jz}^P}{dz} = N_{jr}^P\ \frac{\vartheta^P}{A^P} \qquad \text{(Ec. 4)}$$

donde ϑ^P y A^P son el perímetro del permeado y el área del permeado, respectivamente, $N_{jz}^P = c_j^P v_z^P + J_{jz}^P$ es el flujo de la especie j en el permeado y N_{jr}^P es el flujo de la especie j en la membrana del lado permeado, que se relaciona con el lado del retenido a través de $N_{jr}^R = N_{jr}^P\ \frac{\vartheta^P}{\vartheta^R}$.

La variación de la fracción molar está dada por la ley de Stefan-Maxwell $\frac{d\overline{y^P}}{dz} = -\frac{1}{c_T^P}\,\overline{\overline{B}} \cdot \overline{J_z^P}$

La velocidad se obtiene a partir de la ley de Hagen-Poiseuille

$$v_z^P = \frac{\ln\left(\frac{d_1+2e}{d_2}\right)\ \frac{d_2^2 + (d_1+2e)^2}{4} + \frac{d_2^2 - (d_1+2e)^2}{4}}{-8\,\mu\ \ln\left(\frac{d_1+2e}{d_2}\right)}\,\frac{dP_T^P}{dz} \qquad \text{(Ec. 5)}$$

Si se deriva la expresión del flujo neto N_{jz}^P con respecto a z y se realiza la sumatoria para todas las especies, teniendo en cuenta que $\sum_{j=1}^n J_{jz}^P = 0$, entonces se llega a:

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{dN_{jz}^P}{dz} = \frac{d(c_T^P v_z^P)}{dz} = \sum_{j=1}^{n} N_{jr}^P\ \frac{\vartheta^P}{A^P}$$

de donde se puede obtener la variación de la concentración total.

Se utilizó la expresión de la velocidad de reacción global propuesta por Sehested et al. [9] y el flujo molar a través de la membrana describe mediante la siguiente expresión:

$$N_{jr} = k_j\left(P_j^R - P_j^P\right) \qquad \text{(Ec. 6)}$$

El hecho de considerar difusión en el permeado requiere de condiciones de contorno a ambos lados del permeado. Como el esquema empleado resuelve problemas de valores iniciales, se utilizó un algoritmo del tipo método de tiro, suponiendo todas las condiciones necesarias desconocidas en $z = 0$ y verificando las conocidas en $z = L$.

En la Tabla 1 se presentan los valores adoptados en las simulaciones para realizar los distintos análisis presentados en este estudio.

Tabla 1. Valores empleados para la simulación.

Membrana con selectividad infinita			
$k\ \left[\frac{mol}{m^2 s\ Pa}\right]$	Nitrógeno	Hidrógeno	Amoníaco
	0	0	2.14 x 10^{-7}
Membrana con selectividad de referencia [10]			
$k\ \left[\frac{mol}{m^2 s\ Pa}\right]$	Nitrógeno	Hidrógeno	Amoníaco
	1.52 x 10^{-8}	2.34 x 10^{-8}	2.14 x 10^{-7}
Condiciones operativas			
Temperatura (T) $[K]$: 673	Presión de entrada al retenido (P_o^R) $[atm]$ 60		Velocidad de entrada al retenido (v_o^R) $\left[\frac{m}{s}\right]$: 0.05
Composición de alimentación al retenido [%]	Nitrógeno	Hidrógeno	Amoníaco
	25	75	0
Dimensiones			
Longitud del reactor $[cm]$: 20	Diámetro del retenido $[cm]$: 1	Diámetro externo de la carcasa $[cm]$: 2.6	Espesor de la membrana $[mm]$: 2

Resultados y discusión

En la Figura 1, se muestra la conversión en función de la presión de operación del retenido con el permeado operando en condiciones de vacío para la membrana con selectividad de referencia, con selectividad infinita y el proceso Haber – Bosch. Puede apreciarse que el reactor de membrana, con ambas opciones de selectividades, duplica aproximadamente la conversión del proceso de Haber-Bosch. Esto se debe a que, al remover selectivamente un producto de la reacción química, según el principio de Le Chatelier el equilibrio se desplazará hacia los productos. La Figura 2 muestra el efecto del desplazamiento de la reacción por transferencia de masa sobre los perfiles de presiones parciales en el retenido para 60 atm y 673 K. Es posible observar que la presión parcial de amoníaco es mayor en el caso del reactor Haber-Bosch y menor en el caso de la selectividad infinita, poniendo de manifiesto el efecto beneficioso de la remoción sobre la cinética y el equilibrio.

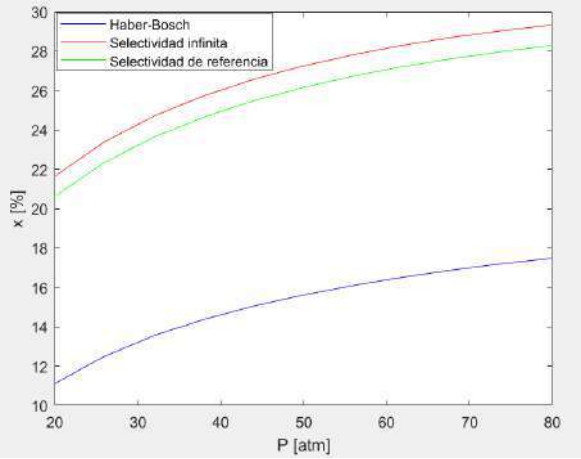


Figura 1. Conversión vs. presión de alimentación del retenido. Permeado en vacío.

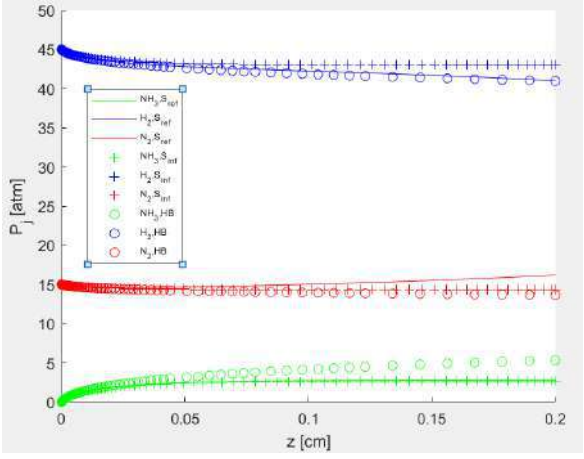


Figura 2. Perfiles de presiones parciales en el retenido. Permeado en vacío.

La conversión para selectividad infinita se mantiene siempre por encima de la de selectividad de referencia dado que en el primer caso se está removiendo únicamente un producto de la zona de reacción. En cambio, al operar con la membrana con la selectividad de referencia, también existe un flujo molar a través de la membrana para los reactivos.

La Figura 3 muestra la conversión alcanzada en función de la presión de entrada al retenido bajo condiciones atmosféricas en el permeado. El perfil de composiciones en el permeado dependerá de las condiciones que se fijen en $z = L$. En este trabajo se considerará el caso en el que el amoníaco se obtiene al 100% de pureza en el permeado para $z = L$. Al contrario de lo que sucede en el caso del permeado en vacío, la conversión con la selectividad de referencia es mayor que aquella con la selectividad infinita. Esta tendencia inversa a la anterior se debe a que hay una mayor transferencia de amoníaco para la selectividad de referencia. Es posible observar que, para bajas presiones, el reactor Haber – Bosch alcanza mayores conversiones que el reactor de membrana con selectividad infinita dado que cuando la presión en el retenido es baja, la presión parcial promedio en el reactor es mayor en el permeado, produciéndose un flujo neto inverso al deseado.

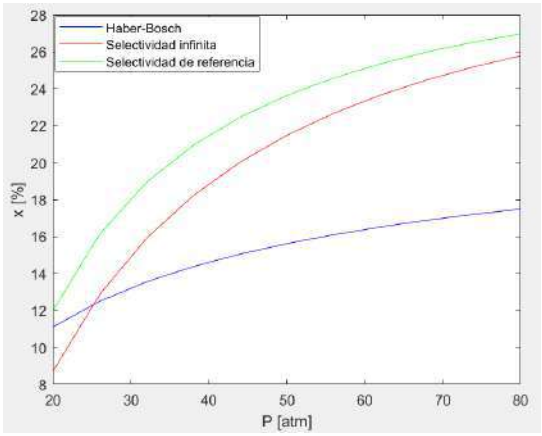


Figura 3. Conversión vs. presión de alimentación del retenido. Permeado en condiciones atmosféricas.

En las Figuras 4.a y 4.b, se presentan los perfiles de presión parcial de amoníaco a lo largo del reactor en el retenido y permeado para la selectividad infinita y la selectividad de referencia, respectivamente. En la Figura 4.a, se observa una menor fuerza impulsora que en el caso de la selectividad de referencia (Figura 4.b), y por ende una menor transferencia de materia para el caso de selectividad infinita. A su vez, la menor presión parcial en el permeado para la selectividad de referencia responde al hecho de que, al permear todos los compuestos, el amoníaco estará más diluido, aumentando así la fuerza impulsora para la transferencia del amoníaco hacia el permeado. De este modo, al removerse más amoníaco del retenido, la reacción puede desplazarse más hacia productos, aun a pesar de perder reactivos por permeación.

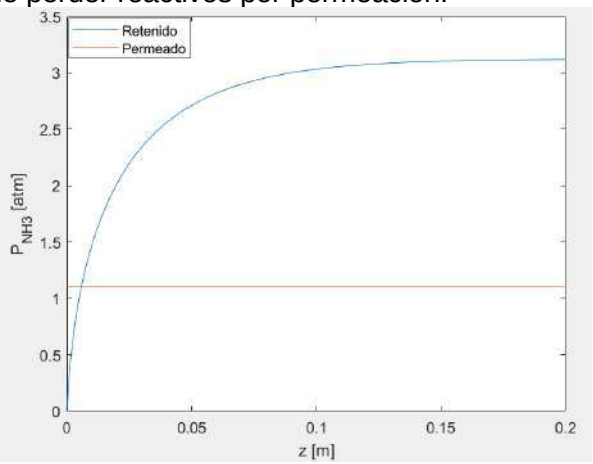


Figura 4.a. Perfil de presión parcial del amoníaco, selectividad infinita. Permeado en condiciones atmosféricas.

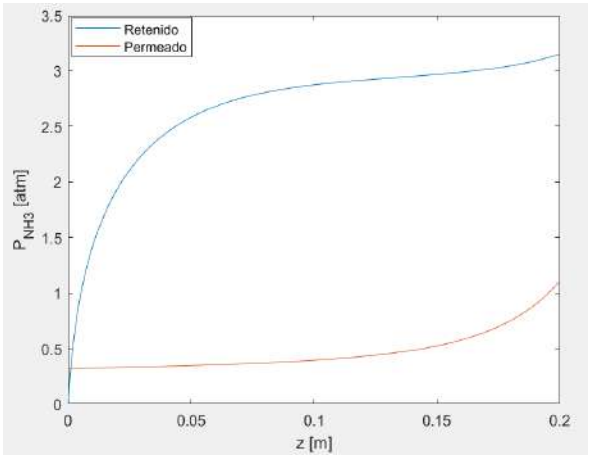


Figura 4.b. Perfil de presión parcial del amoníaco, selectividad de referencia. Permeado en condiciones atmosféricas.

Al comparar la Figuras 1 y 3, podemos observar que para el rango de presiones mayores a 23 atm explorado $\chi_{vac}^{S\infty} > \chi_{vac}^{S_{ref}} > \chi_{atm}^{S_{ref}} > \chi_{atm}^{S\infty} > \chi_{HB}$. Puede observarse que ambas operaciones en vacío son mejores que las operaciones a presión atmosférica. A su vez, como

con la selectividad infinita solo se removerá el producto, mientras que con la selectividad de referencia se removerán todas las especies, para el primer caso la tendencia es claramente ventajosa, y para el segundo hay efectos contrapuestos. Cabe asimismo destacar que para vacío las fuerzas impulsoras son máximas e independientes del permeado. Sin embargo, para la operación atmosférica del permeado, la selectividad infinita no resulta beneficiosa. Al permear solo amoníaco, su fracción molar en el permeado no sólo es 100% en $z = L$, sino también a lo largo de todo el reactor, obteniéndose la menor fuerza impulsora posible. En cambio, para la selectividad de referencia, la fracción molar de amoníaco ya no será del 100% a lo largo del permeado, lo que resulta en un aumento de la fuerza impulsora respecto del caso de selectividad infinita, logrando un mayor desplazamiento de la reacción hacia productos, aun a pesar de estar removiendo reactivos.

Conclusiones

En el presente trabajo se estudió el efecto de la presión de operación del retenido sobre la conversión. Se comprobó que, salvo para bajas presiones en la operación atmosférica del permeado, la conversión en un reactor de membrana mejora notablemente respecto del proceso convencional de Haber-Bosch. Se observó la influencia del desplazamiento de la reacción por remoción de amoníaco a través de una membrana selectiva. A su vez, se analizó el efecto de las fuerzas impulsoras para la transferencia de materia, y se concluyó que cuando se opera en vacío, donde la fuerza impulsora es máxima e independiente de las condiciones del permeado, la conversión es mayor con la selectividad infinita debido a que se remueve exclusivamente el amoníaco.

Sin embargo, para la operación atmosférica, en la que la fuerza impulsora sí depende de las condiciones del permeado, se observó que la tendencia era inversa al caso en vacío. Se concluyó que esto se debe a que para la membrana con selectividad infinita sólo hay amoníaco en el permeado, lo cual disminuye la fuerza impulsora, mientras que, para la membrana con selectividad de referencia, al permitir la presencia de todas las especies, la presión parcial de amoníaco será más baja y las de reactivos será más alta, mejorando y empeorando respectivamente los flujos y, en consecuencia, produciéndose una mayor conversión para la selectividad de referencia.

Finalmente, los resultados mostraron que para presiones suficientemente bajas el reactor de membrana opera de forma menos eficiente que el proceso convencional Haber-Bosch.

Referencias

[1] A.I. Amhamed, S. Shuibul Qarnain, S. Hewlett, A. Sodiq, Y. Abdellatif, R.J. Isaifan, O.F. Alrebei, Fuels. 3 (2022) 408–435. https://doi.org/10.3390/fuels3030026.

[2] A.E. Yüzbaşıoğlu, C. Avşar, A.O. Gezerman, Curr. Res. Green Sustain. Chem. 5 (2022). https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100307.

[3] N. Lin, H. Wang, L. Moscardelli, M. Shuster, J. Clean. Prod. 469 (2024) 143188. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.143188.

[4] K.H.R. Rouwenhorst, A.G.J. Van der Ham, G. Mul, S.R.A. Kersten, Renew. Sustain. Energy Rev. 114 (2019). https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109339.

[5] F. Bird, A. Clarke, P. Davies, E. Surkovic (2020). https://royalsociety.org/-/media/policy/projects/green-ammonia/green-ammonia-policy-briefing.pdf.

[6] S. Richard, V. Verde, N. Kezibri, C. Makhloufi, A. Saker, I. Garguilo, F. Gallucci, Int. J. Hydrogen Energy. 73 (2024) 462–474. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.041.

[7] K. Wakimoto, W.W. Yan, M. Hattori, M. Hara, N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Chem. Eng. J. 496 (2024) 153754. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153754.

[8] Z. Zhang, J.D. Way, C.A. Wolden, AIChE J. 67 (2021) 1–11. https://doi.org/10.1002/aic.17259.

[9] J. Sehested, C.J.H. Jacobsen, E. Törnqvist, S. Rokni, P. Stoltze, J. Catal. 188 (1999) 83–89. https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2628.

[10] O. Camus, S. Perera, B. Crittenden, Y.C. van Delft, D.F. Meyer, P.P.A.C. Pex, I. Kumakiri, S. Miachon, J.-A. Dalmon, S. Tennison, P. Chanaud, E. Groensmit, W. Nobel, AIChE J. 59 (2012) 215–228. https://doi.org/10.1002/aic.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

CO-PROX en un milireactor fabricado por impresión 3D: diseño del reactor y prueba de concepto

Oddi, J.[1,2], Izurieta, E.[1,2], López, E.[1*]

[1]PLAPIQUI, Universidad Nacional del Sur-CONICET, Camino la Carrindanga km 7, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

[2]Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Avenida Alem 1253, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

**elopez@plapiqui.edu.ar*

Palabras Claves: CO-PROX, impresión 3D, milireactor

Resumen

En este trabajo se presenta el diseño, fabricación y prueba de concepto de un milireactor de placas paralelas impreso en 3D, destinado a la reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono (CO-PrOx) en corrientes ricas en hidrógeno. Se utilizó modelado matemático unidimensional y datos de transferencia de calor obtenidos experimentalmente para diseñar el canal de reacción. La fabricación se realizó mediante impresión 3D con tecnología FDM utilizando filamento de nylon, optimizando parámetros para asegurar la estanqueidad del sistema. El canal fue cargado con un catalizador $Au/Fe_2O_3/Al_2O_3$ y ensayado en un baño termostático para representar la refrigeración del reactor. Se obtuvieron muy altas conversiones de CO y O_2, con una selectividad a CO_2 superior al 30 %, en buena concordancia con la simulación. Este desarrollo constituye un paso inicial hacia la intensificación de procesos mediante dispositivos impresos en 3D para aplicaciones catalíticas de alta exigencia térmica.

Abstract

This work presents the design, fabrication, and proof of concept of a 3D-printed parallel-plate millireactor intended for the preferential oxidation of carbon monoxide (CO-PrOx) in hydrogen-rich streams. A one-dimensional mathematical model and experimentally derived heat transfer coefficients were used to guide the design of the reaction channel. The reactor was fabricated using FDM 3D printing technology with nylon filament, optimizing parameters to ensure a proper seal of the system. The channel was loaded with an $Au/Fe_2O_3/Al_2O_3$ catalyst and tested in a thermostatic bath. Very high CO and O_2 conversions were achieved, with CO_2 selectivity exceeding 30 %, in good agreement with the model predictions. This development represents an initial step toward process intensification using 3D-printed devices for thermally demanding catalytic applications.

Introducción

Los reactores químicos de placas paralelas, desarrollados a partir de los intercambiadores de calor del mismo tipo, buscan incrementar las tasas de transferencia de calor en sistemas de reacción química con elevados calores de reacción. Estos equipos están incluidos entre las unidades químicas multifuncionales, donde se lleva a cabo más de una operación unitaria en un mismo equipo. Los sistemas multifuncionales son de manufactura dificultosa, además de costosa [1]. Los milireactores de placas paralelas (con dimensiones características del orden del milímetro) son ejemplos conocidos de aplicación, donde se procura disminuir la distancia entre el lugar donde ocurre la reacción (i.e., punto de generación de calor) y donde circula el refrigerante. El espesor de la placa que separa el refrigerante del sitio de reacción influye en consecuencia.

Las tecnologías de impresión 3D, en particular las del tipo FDM, se presentan como una alternativa atractiva para la manufactura de estas unidades dada su disponibilidad, versatilidad y bajo costo. Sin embargo, en estos sistemas pueden presentarse defectos estructurales propios del FDM que atenten contra la estanqueidad del reactor. Es por esto que se deben optimizar las condiciones de impresión, entre otros, para asegurar una buena fusión entre capas de material [2].

La purificación de hidrógeno por oxidación preferencial de CO (CO-PrOx) es un sistema que se ha implementado en milireactores de placas paralelas [3]. Se trata de dos reacciones competitivas en paralelo (ecs. 1-2), ambas exotérmicas, donde la reacción de interés (la oxidación de CO, ec. 1) se ve desfavorecida a altas temperaturas, poniendo de manifiesto la necesidad de extraer el calor generado del medio de reacción:

$$CO + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H_{Rx1} = -283.6 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H_{Rx2} = -243.5 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

Este trabajo forma parte de un proyecto en desarrollo donde se busca obtener un reactor de placas paralelas mediante técnicas de impresión 3D FDM para conducir la reacción de CO-PrOx. En esta contribución en particular se parte de experiencias anteriores para, con la ayuda de modelado matemático del reactor, diseñar, manufacturar y ensayar una prueba de concepto del sistema. Esta incluye, en su versión final, un canal único de reacción con su respectiva carcasa donde fluye el refrigerante (agua). En este trabajo se presenta la prueba del canal en reacción funcionando en un baño termostático.

Materiales y métodos

Simulación

En el XXIII CAC se presentó un trabajo [4] en esta línea donde se empleaba un sistema de reacción de un canal, similar al aquí reportado, para realizar experiencias para el reajuste de una expresión cinética reportada para el mismo sistema catalítico [5]. El reactor empleado en esa oportunidad se operó dentro del horno de un GC. Estaba impreso en nylon, presentaba asimismo 1 cm^2 de área transversal, aunque tenía un espesor de pared de 0,8 mm y una altura de lecho de 8 mm. Se disponía de una termocupla en el centro del lecho y otra en la misma coordenada axial, pero sobre la pared externa del canal. De esta manera y para las distintas experiencias, se registraron las diferencias de temperatura centro-exterior, las cuales se correspondían con el valor medido de conversión de los reactivos (CO e H_2) y el correspondiente calor liberado. Asumiendo ese sistema reaccionante como un reactor TAC, se calcularon los coeficientes de transferencia de calor U para cada caso, a partir de los cuales se determinó el valor del coeficiente de transferencia de calor h_{int} de acuerdo a la ecuación 3:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{int}} + \frac{\delta}{k_{nylon}} \qquad (3)$$

donde δ es el espesor de la pared de nylon (δ=0,8 mm) y k_{nylon} es la conductividad térmica del nylon (k_{nylon}=0,25 W/mK).

Se exploraron diferentes correlaciones disponibles en literatura para ajustar estos datos, dando por resultado que la reportada por Thoenes-Kramers [6] provee un ajuste razonable de los mismos. Esta correlación se utilizó entonces en el modelo matemático del reactor de CO-PrOx.

El modelo matemático utilizado a efectos del diseño del canal de reacción es 1-D, heterogéneo, sin dispersión axial, en estado estacionario, de acuerdo a lo ya presentado en congresos anteriores [4]. La única diferencia en este caso es la ya mencionada correlación para calcular el coeficiente de transferencia de calor interno. Se asumió que la resistencia externa resultaba despreciable dado el uso de agua de refrigeración. Se usó la ecuación 3 para calcular el U, utilizando para estas simulaciones un valor de δ de 0,4 mm.

Con este modelo del canal de reacción se simularon diferentes flujos de alimentación, con diversas relaciones CO/O_2 (definida como λ, ver ecuación 4), operación con y sin inertes y distintas temperaturas de refrigerante (se asumió la T del refrigerante como constante). Como resultados de estas simulaciones se diseñó un canal con las dimensiones reportadas en la próxima subsección. Se seleccionaron asimismo condiciones operativas para la prueba experimental del mismo.

$$\lambda = \frac{2 \cdot y_{O_2,alim}}{y_{CO,alim}} \quad (4)$$

Experimental

Para la impresión 3D del reactor se utilizó filamento de Nylon marca Printalot, ∅=1,75 mm. Se usó una impresora 3D profesional CreatBot f430, la cual cuenta con cámara cerrada y calefaccionada. Esta característica permite imprimir piezas en Nylon evitando deformaciones (e.g., por *warping*). De acuerdo a optimizaciones realizadas y reportadas en anteriores publicaciones [4], se utilizaron temperaturas de extrusión, cama y cámara de 240 ºC, 98 ºC y 60 ºC, respectivamente. Se seleccionó una altura de capa de 0,2 mm, imprimiendo con una boquilla de 0,4 mm. El canal completo del reactor se imprimió en una sola pieza, usando diferentes modos de impresión para las diferentes partes. Mientras que los conos de entrada y salida se imprimieron de modo convencional, el cuerpo central del reactor (donde se dispone el catalizador) se imprimió en modo vaso. De esta manera se logró imprimir con un espesor de pared en esta sección de solo 0,4 mm. El cuerpo central tiene dimensiones L×A×H=65×20×5 mm, definiendo un área transversal de 1 cm^2. Los tubos de entrada y salida de gas (nylon, ∅=4 mm) se montaron con pegamento tipo epoxi. Se implementó una termocupla (fija, $T_{int,exp}$) en el seno del lecho catalítico, sellada con un septum de cromatografía alojado en uno de los cabezales.

Se utilizaron 3,84 g de catalizador de CO-PrOx de $Au/Fe_2O_3/Al_2O_3$, en forma de pellets cilíndricos de ∅xH=1,6×1,6 mm [5]. Este catalizador, una vez empacado en el cuerpo central del canal, resultó en una longitud de lecho de 42 mm. El cono inferior dispone de una rejilla de 1,4 mm de espaciado y con elementos de 0,4 mm de espesor para que el catalizador se mantenga en el cuerpo central. El catalizador se cargó por el cono superior, aprovechando el alojamiento del septum de sello de la termocupla interior (i.e., antes de montarlo). Una vez ubicado el septum en su alojamiento, esta termocupla interior ($T_{int,exp}$) quedó posicionada a 15 mm luego del comienzo del lecho. El volumen del reactor se completó con esferas de vidrio (∅=3 mm). Se verificó por último la estanqueidad del sistema con un flujo de inerte (N_2).

Se usó un baño termostático (HAAKE F3) para la prueba del canal en reacción. El gas de salida del reactor pasa por un condensador ubicado en un baño de hielo para retener el agua de reacción. Las muestras de gas de salida se colectaron con una jeringa de cromatografía (1 ml) a través de un septum montado en una conexión tipo “T” de ¼”. Se empleó como analítica un cromatógrafo HP 5850-SII, con columna empacada (10 m, 1/8” SS) Carboxen-1000 y TCD.

Si bien no se presentan en este trabajo pruebas de funcionamiento en reacción, al momento de la escritura de este artículo ya se ha manufacturado la carcasa por donde circula

el agua de refrigeración. La carcasa también ha sido imprimida con nylon y en las condiciones antes referidas (modo normal). Ambas piezas, canal completo y carcasa se sellaron con pegamento epoxi. Se utiliza la bomba asociada al baño termostático para el suministro del agua de refrigeración. Se dispusieron termocuplas adicionales en la entrada y salida del agua de refrigeración a la carcasa. El caudal de refrigerante puede variarse operando una válvula aguja que deriva parte del agua por un *by-pass*.

La Figura 1 muestra fotos del canal impreso y del sistema canal+carcasa.

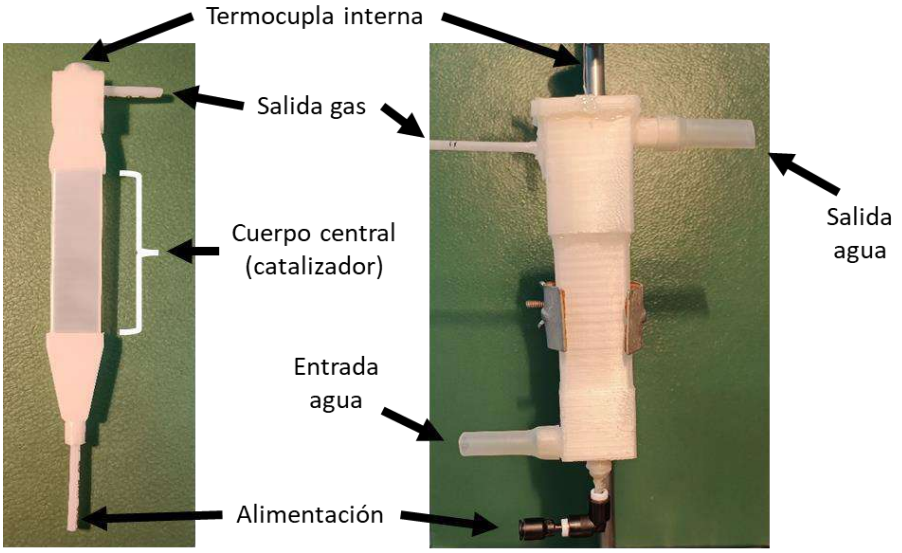


Figura 1: fotografías del canal impreso (izq) y del sistema completo canal+carcasa (der).

Se intentó operar el ensayo en reacción con una relación de alimentación λ=3, siendo el valor experimental real de λ=2,93, con una alimentación real de 1,95 %CO ($y_{CO,alim}$) y 2,86 %O_2 ($y_{O2,alim}$) (balance H_2). La selección de estas condiciones operativas buscó maximizar la conversión de CO a expensas de bajos valores de selectividad de salida, dado el sistema diseñado con alimentación de O_2 única por la boca del reactor. Sistemas con inyección múltiple de O_2 distribuida en la coordenada axial permitirían mejorar la performance en este sentido [5]. El flujo total de alimentación usado fue de 202 mL/min (200 mL/min era el valor deseado). Se fijó la temperatura del baño termostático en 60 ºC y se operó a presión atmosférica.

Resultados y discusión

De acuerdo a lo comentado en la sección anterior, se presentan en la Figura 2 los valores de h_{int} calculados a partir de los datos experimentales y los estimados por la correlación de Thoenes-Kramers para los caudales ensayados (60°C<T<80°C y 1<λ<4). Se considera que esta correlación provee un ajuste razonable (R^2=0.61) dada la dispersión de los datos experimentales.

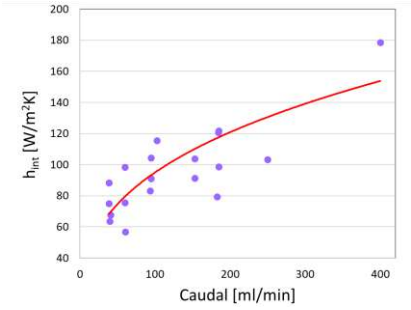


Figura 2: coeficientes de transferencia de calor a partir de resultados experimentales (●) y calculados con la correlación de Thoenes Kranes (—).

Las Figuras 3 y 4 reportan resultados de la simulación del canal de reacción. En la Figura 3 se presentan perfiles axiales de temperaturas del gas y del sólido, mientras que en la Figura 4 se observan los respectivos perfiles axiales de fracción molar de

CO (y_{CO}) y de O_2 (y_{O2}) y de selectividad a dióxido de carbono (S_{CO2}) del sistema reaccionante, calculada como:

$$S_{CO2} = \frac{(y_{CO,alim} - y_{CO})}{2 \cdot (y_{O2,alim} - y_{O2})} \quad (5)$$

La Tabla 1 presenta resultados de salida en términos de fracciones molares de CO y de O_2 y de selectividad a dióxido de carbono para el sistema experimental, así como los correspondientes valores predichos por el modelo matemático. Se incluye el valor de la termocupla interna del canal ($T_{int,exp}$) y de las temperaturas de gas y sólido calculadas por el modelo para la coordenada axial z=1.5 cm. Los valores experimentales registrados también se incluyen en las Figuras 3 y 4.

Tabla 1. Comparación de resultados experimentales y de simulación.

	T (z=1,5cm)	y_{CO} (z=4,2cm)	y_{O2} (z=4,2cm)	S_{CO2} (z=4,2cm)
Experimental	$T_{int,exp}$=337,8 K	0,00017	0	0,337
Simulación	$T_{gas}/T_{sólido}$=336,8/337,7 K	0,00065	0,00011	0,331

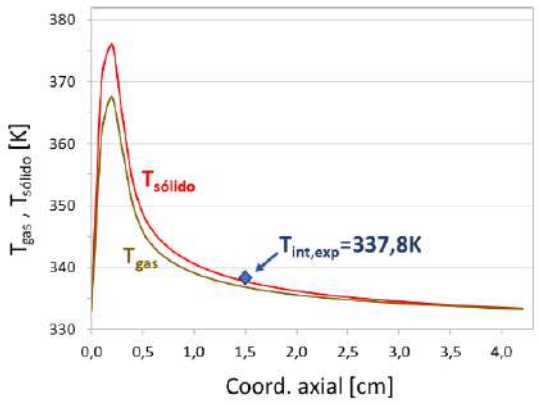


Figura 3. Simulación de perfiles axiales de temperatura del gas y del sólido. $T_{ref}=T_{gas,alim}$=60°C, $V_{tot,alim}$=200 mL/min, λ=3. Se incluyen las observaciones experimentales.

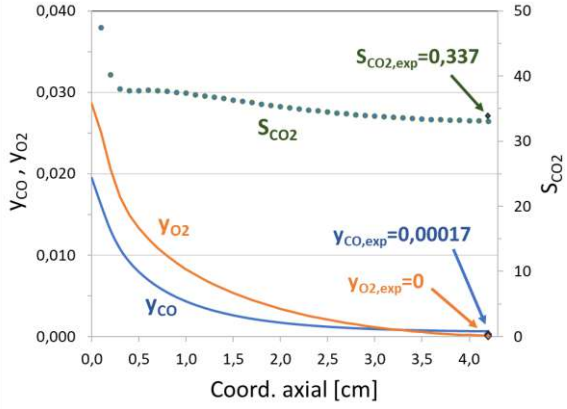


Figura 4. Simulación de perfiles axiales de y_{CO}, y_{O2} y selectividad a CO_2 (S_{CO2}). $T_{ref}=T_{gas,alim}$=60°C, $V_{tot,alim}$=202 mL/min, λ=2,93. Se incluyen las observaciones experimentales.

Como se observa tanto en la Figura 4 como en la Tabla 1, se predicen y se obtienen muy altas conversiones tanto de CO como de O_2. Una selectividad final algo superior al 30 % es razonable para estos sistemas catalíticos operando en estas condiciones operativas. La temperatura interna medida para z=1.5 cm se correlaciona muy bien con los resultados de simulación. Sin embargo, sería de interés en futuras versiones experimentales posicionar esta termocupla interna más cerca de la entrada, para intentar captar en mayor magnitud el pico de temperatura mostrado en los resultados de simulación. Pese a la refrigeración con agua, se simula un máximo ΔT~43 K entre el sólido y el refrigerante para z=0,2 cm.

Como se ha comentado, al momento de escribir este artículo se está implementando el sistema completo canal+carcasa en la periferia experimental. Se espera tener resultados de esta prueba de concepto a la brevedad, los que serán discutidos en el congreso.

Conclusiones

Se diseñó, fabricó y evaluó un milireactor impreso en 3D para la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PrOx) en atmósferas ricas en hidrógeno. El diseño del canal de reacción se basó en un modelo matemático unidimensional, incorporando una correlación

confiable para el coeficiente de transferencia de calor interno validada con datos experimentales previos. La fabricación mediante impresión 3D con tecnología FDM y filamento de nylon permitió alcanzar un espesor de pared mínimo de 0,4 mm en el cuerpo central del canal, asegurando al mismo tiempo buena performance en la transferencia de calor al refrigerante y estanqueidad.

Las pruebas preliminares en un baño termostático mostraron una buena concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo, tanto en términos de temperatura como de conversión y selectividad. Se obtuvieron altas conversiones de CO y O_2, con una selectividad final a CO_2 mayor al 30 %.

Este trabajo demuestra la viabilidad técnica del uso de impresión 3D para el desarrollo de reactores compactos, con potencial aplicación en procesos intensificados que requieren un control térmico eficiente. Como trabajo futuro se propone evaluar el sistema completo canal+carcasa bajo operación extendida, así como explorar configuraciones multicanales y nuevos materiales de impresión que mejoren la conductividad térmica del reactor.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de CONICET, ANPCYT y UNS.

Referencias

[1] A. Stankiewicz, J. Moulijn, Chem. Eng. Progress (2000) 22–34.
[2] A. El Magri, K. El Mabrouk, S. Vaudreuil, H. Chibane, M.E. Touhami, J. App. Pol. Science 37 (2020) 49087.
[3] C. Galletti, S. Specchia, G. Saracco, V. Specchia, Int. J. Hyd. Energy, 12 (2008) 3045-3048.
[4] J. Oddi, E. Izurieta, E. López, en Anales del XXIII Congreso Argentino de Catálisis. Salta (2023).
[5] E. Lopez, G. Kolios, G. Eigenberger, Ind. Eng. Chem. Research., 44 (2005) 9659-9667.
[6] D. Thoenes, H. Kramers, Chem. Eng. Science, 8 (1958) 271-283.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Transformación de etanol sobre la superficie de níquel soportado en nanocubos de ceria

Julia Vecchietti[1,2*], Valentina Dayer[3], Esteban L. Fornero[1,2], Adrian L. Bonivardi[1,3]

[1]Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL-CONICET, 3000 Santa Fe, Argentina.

[2]Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Ruta Nacional N° 168 - Km 472,4, 3000 Santa Fe, Argentina.

[3]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

**jvecchietti@santafe-conicet.gov.ar*

Palabras Claves: bioetanol, mecanismo, FTIR, morfología controlada.

Resumen

Se estudió la reacción superficial del etanol a temperatura programada sobre nanocubos de ceria (CeO_2-NC) y catalizadores Ni/CeO_2-NC mediante espectroscopía infrarroja (IR) y espectrometría de masas (MS), con el objetivo de dilucidar rutas mecanísticas en relación al reformado de etanol con vapor de agua. Se encontró que el CeO_2-NC oxidado o reducido, sin metal, libera H_2, CH_4 y C_2H_4, pero solo el oxidado genera CO_2. Se sugiere que la reducción promueve una vía alternativa donde los etoxi adsorbidos en vacancias de O, generan C_2H_4 sin formar intermediarios como etilendioxi o formiato. El catalizador metálico reducido mostró una clara aceleración en todos los procesos de transformación de las especies carbonosas respecto de la ceria pura. La evolución de especies superficiales reveló cuatro regiones de temperatura: (I) descomposición de etoxi a CH_4 y H_2 y formación de acetato; (II) descomposición de acetato promovida por Ni con generación de CO, CH_4 y H_2; (III) formación de acetona y CO_2 por combinación de acetatos en una superficie parcialmente reoxidada; (IV) descomposición de acetatos remanentes en el soporte. Se propone que el Ni, altamente disperso, reduce las temperaturas de reacción y favorece la ruptura de enlaces C–C y C–H.

Abstract

The temperature programmed surface reaction of ethanol was studied on ceria nanocubes (CeO_2-NC) and Ni/CeO_2-NC catalysts using infrared spectroscopy (IR) and mass spectrometry (MS), aiming to elucidate mechanistic pathways related to ethanol steam reforming. First, the behavior of oxidized and reduced CeO_2-NC (without metal) was compared. Both release H_2, CH_4, and C_2H_4, but only the oxidized sample produces CO_2. It is suggested that reduction promotes an alternative pathway in which ethoxy species adsorbed at oxygen vacancies yield C_2H_4 directly, without forming intermediates such as ethylendioxy or formate. The reduced metal-supported catalyst revealed a clear acceleration of all decomposition processes of carbon-containing species compared to pure ceria. The evolution of surface species showed four distinct temperature regions: (I) decomposition of ethoxy into CH_4 and H_2 and formation of acetate; (II) Ni-promoted acetate decomposition, producing CO, CH_4, and H_2; (III) formation of acetone and CO_2 through acetate coupling on a partially reoxidized surface; (IV) residual acetate decomposition on the support. It is propose that highly dispersed Ni particles reduce the reaction temperatures and promotes C–C and C–H bond cleavage.

Introducción

Los catalizadores basados en níquel son ampliamente empleados en el reformado de etanol con vapor de agua (ESR, por sus siglas en inglés) debido a su capacidad para romper enlaces C–C y C–H, esenciales para la formación de H_2 y CO_2. Sin embargo, enfrentan desafíos de estabilidad y selectividad. Entre los soportes, la ceria se destaca por sus propiedades redox y su capacidad de almacenamiento de oxígeno, lo que favorece la oxidación de especies carbonosas [2]. En los últimos años, se ha avanzado en la optimización de catalizadores basados en ceria mediante el control de su morfología, lo que impacta directamente en su desempeño catalítico [3].

En estudios previos se analizó la adsorción y reacción del etanol sobre nanocubos (NC) y nanooctaedros (NO) de ceria, que exponen preferencialmente planos cristalinos (100) y (111), respectivamente. Se propusieron mecanismos distintos para cada morfología, siendo los nanocubos más eficientes para romper enlaces C–C y favorecer la formación de H_2 y CO_2 [4]. Posteriormente, se estudió el ESR en catalizadores de Ni con distintas cargas metálicas soportados sobre CeO_2-NC y CeO_2-NO, destacándose los de baja carga de Ni sobre nanocubos por su mayor actividad, selectividad y estabilidad [5].

En este trabajo se investigó la reacción superficial del etanol sobre 0,25 p/p Ni/CeO_2-NC (LNiNC) mediante espectroscopía infrarroja (IR) y espectrometría de masas (MS). Se compararon nanocubos oxidados y reducidos para evaluar el rol de las vacancias de O (O_{vac}), y se estudió el efecto de incorporar Ni sobre la evolución de especies superficiales.

Experimental

Síntesis de materiales

Se sintetizaron nanocubos de óxido de cerio (CeO_2-NC) por un método hidrotermal a partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ empleando NaOH como agente precipitante. Los sólidos obtenidos se lavaron, secaron a 70 °C y posteriormente fueron calcinados en aire a 450 °C. El níquel (0,25 % p/p) se incorporó por impregnación a humedad incipiente con una solución acuosa $Ni(NO_3)_2.xH_2O$. El catalizador resultante (denominado LNiNC) se secó a 120 °C durante la noche y se calcinó a 450 °C durante 4 h.

El área superficial (S_{BET}) fue de 28 y 26 m^2/g para CeO_2-NC y LNiNC, respectivamente. Medidas de microscopía electrónica de alta resolución confirmaron que ambos materiales presentan morfología de nanocubos, con predominancia de la cara (100) en la superficie. El análisis por EDS reveló que el Ni se encuentra altamente disperso sobre los nanocubos [5].

Reacción superficial a temperatura programada de etanol por IR (TPSR-IR)

Los experimentos de espectroscopía de IR en modo transmisión se realizaron en un espectrómetro Nicolet 8700 FTIR equipado con detector MCT. Las muestras, preparadas en forma de pastillas autosoportadas, se colocaron en una celda de vidrio de flujo continuo, calefaccionada eléctricamente y con ventanas de NaCl. El pretratamiento se efectuó bajo flujo de H_2 puro (450 °C, 30 min), seguido de una purga con Ar (15 min) a la misma temperatura. Luego, las muestras se enfriaron a 100 °C bajo flujo de Ar, y se expusieron a un pulso de etanol gaseoso (500 µmol, 15 min, 100 °C). Tras evacuar el exceso de etanol, la celda se calentó hasta 450 °C (5 °C/min) bajo flujo de Ar. Los espectros de IR se registraron promediando 25 barridos (tiempo de adquisición = 30 s) y con una resolución de 4 cm^{-1}.

Reacción superficial a temperatura programada de etanol por MS (TPSR-MS)

Una cantidad de muestra equivalente a 10 m^2 se colocó en un microrreactor acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolar (Balzers QMG 112A) y se llevó a cabo el mismo protocolo para el pretratamiento, adsorción y TPSR de etanol detallado anteriormente para los experimentos IR. Durante el TPSR-MS se monitorearon los siguientes productos: H_2, He, N_2, CH_4, H_2O, C_2H_4, CO, acetaldehído, etanol, O_2, CO_2, acetona, dietil éter, ácido acético y acetato de etilo (m/e = 2, 4, 14, 16, 18, 27, 28, 29, 31, 32, 44, 58, 59, 60 y 61, respectivamente).

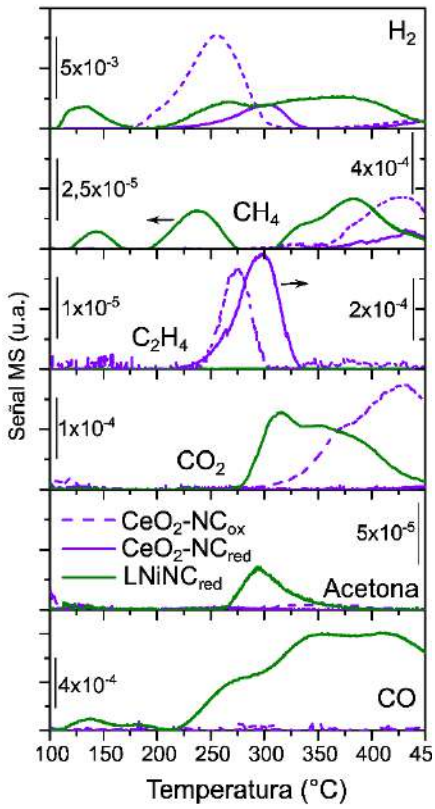


Figura 1. Trazas de productos obtenidos durante el TPSR-MS para CeO_2-NC_{red}, CeO_2-NC_{ox} y $LNiNC_{red}$.

Resultados y discusión

1. Reacción superficial del etanol sobre CeO_2-NC, reducido versus oxidado (CeO_2-NC_{red} vs. CeO_2-NC_{ox}, respect.)

1.1. TPSR-MS

La Fig. 1 muestra los principales productos obtenidos durante el TPSR-MS de etanol adsorbido sobre nanocubos de ceria previamente reducidos y oxidados (líneas violetas llenas y punteadas, respectivamente).

En la muestra CeO_2-NC_{red}, se detectaron únicamente tres productos: H_2, etileno y CH_4, mostrando diferencias significativas respecto a CeO_2-NC_{ox}. La evolución de H_2 comenzó a mayor temperatura en la muestra reducida (200 °C) que en la oxidada (175 °C), alcanzando su máximo a 305 °C, es decir, 50 °C por encima del observado en CeO_2-NC_{ox}. Además, la cantidad total de H_2 liberado fue 4,4 veces menor. El etileno se detectó a menor temperatura en CeO_2-NC_{red} (200°C) comparado con CeO_2-NC_{ox} (240 °C), aunque su máximo se alcanzó a una temperatura superior (298 °C vs. 275 °C, respectivamente), y la cantidad liberada fue 33 veces mayor. En cuanto al CH_4, su formación se detectó a 350 °C en la muestra reducida, frente a 275 °C en la oxidada, y su señal fue 4 veces menos intensa en la primera. Por último, la señal de CO_2, observada en la muestra oxidada, no se detectó luego de aplicar el pretratamiento reductor.

1.2 Adsorción de etanol por espectroscopía infrarroja

Tras la adsorción de etanol a 100 °C sobre CeO_2-NC_{red}, se observaron dos conjuntos de bandas atribuidas a distintos tipos de especies etoxi: uno a 1118, 1063 y 905 cm^{-1} y el otro a 1102, 1052 y 882 cm^{-1} (Fig. 2). El primer conjunto presenta posiciones similares a las previamente reportadas para CeO_2-NC_{ox} y se asignan a especies monodentadas ($C_2H_5O_m$) [4]. El segundo conjunto muestra desplazamientos de 3 a 6 cm^{-1} respecto de las bandas del etoxi bidentado ($C_2H_5O_{bd}$) en CeO_2-NC_{ox} [4], lo que puede relacionarse a la presencia de O_{vac}.

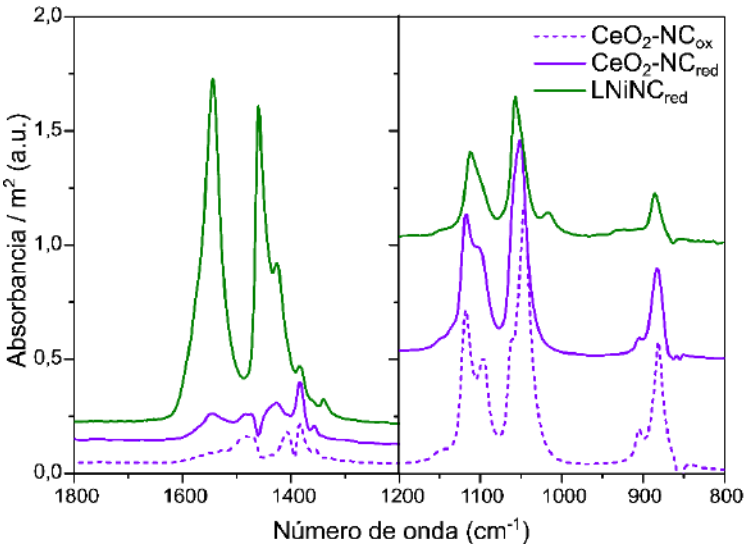


Figura 2. Espectros de IR, en regiones seleccionadas, de etanol adsorbido sobre CeO_2-NC_{ox}, CeO_2-NC_{red} y $LNiNC_{red}$.

Una posible asignación es la de especies etoxi quimisorbidas directamente en dichas vacancias ($C_2H_5O_{vac}$). La banda a 2130 cm^{-1}, correspondiente a la transición electrónica prohibida $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de Ce^{3+}, mostró un decrecimiento del 15 % en su área tras la adsorción, lo que sugiere una disminución parcial de O_{vac}. No obstante, no se descarta la presencia de etoxi bidentados, o la adsorción de etoxi sobre sitios Ce^{3+}. Para confirmar estas asignaciones, sería necesario recurrir a cálculos DFT.

En la región 1800–1200 cm^{-1}, en los nanocubos reducidos se

detectaron dos bandas a 1550 y 1425 cm^{-1} asignadas a especies acetato (Fig. 2), lo que indica que parte de las especies etoxi ya se habrían oxidado parcialmente durante la adsorción a 100 °C.

1.3 TPSR-IR

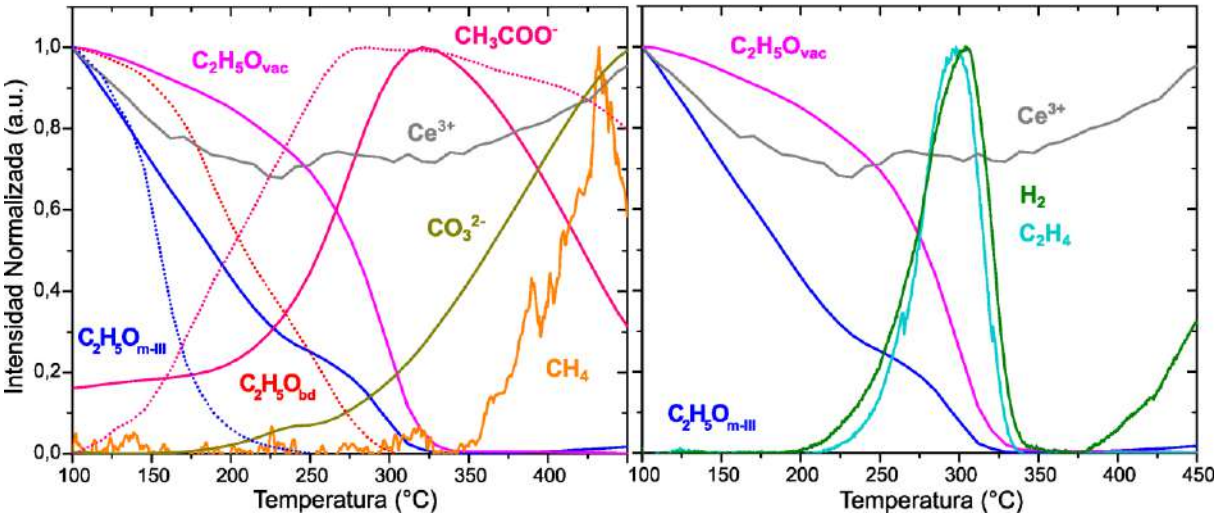


Figura 3. Intensidad normalizada de las señales IR más importantes detectadas durante el TPSR-IR y de los productos gaseosos detectados durante el TPSR-MS para CeO_2-NO_{red}. En línea punteadas se incluyeron las evoluciones de $C_2H_5O_m$, $C_2H_5O_{bd}$ y acetato para CeO_2-NC_{ox}.

En la Fig. 3 se muestra evolución de las especies superficiales durante el TPSR-IR, junto con los productos gaseosos detectados mediante TPSR-MS para CeO_2-NC_{red}.Se observa que las especies etoxi tipo $C_2H_5O_m$ se descomponen más rápidamente que las $C_2H_5O_{vac}$, con valores de T_{50} de 190 °C y 265 °C, respectivamente. Por su parte, las especies acetato comienzan a formarse a partir de 200 °C, alcanzan un máximo a 320 °C y luego se descomponen. Al comparar con las curvas obtenidos para CeO_2-NC_{ox} (líneas punteadas en la Fig. 3), se evidencia que tanto la descomposición etoxi como la formación y posterior descomposición de acetatos ocurren a temperaturas más altas en la muestra reducida. Estos resultados sugieren que la presencia de O_{vac} no promueve la reactividad de las especies superficiales. Esta menor reactividad podría atribuirse a la falta de átomos de oxígeno superficiales, los cuales son necesarios para la descomposición de etoxi y acetatos, como se propuso en el mecanismo de reacción para CeO_2-NC_{ox} [4]. En línea con esta hipótesis, la intensidad de la señal de Ce^{3+} durante el TPSR-IR muestra una leve disminución hasta los 250 °C, coincidiendo con el inicio del crecimiento de especies acetato (Fig. 3). Esto sugiere que la formación de acetatos ocurre luego de una reoxidación parcial de los nanocubos de ceria. A partir de 320 °C, cuando comienza la descomposición de acetato, se observa la aparición de CH_4 junto con el aumento de la señal de Ce^{3+}. Sin embargo, a diferencia de CeO_2-NC_{ox}, no se detecta CO_2, lo que implica que en condiciones reductoras la liberación de CO_2 está suprimida, probablemente debido a la elevada concentración de O_{vac}. El seguimiento de la señal a 1395 cm^{-1}, atribuida a especies carbonato (línea verde oliva en la Fig. 3), muestra una evolución paralela a la aparición de CH_4. Esto indica que, durante la descomposición de los acetatos sobre CeO_2-NC_{red}, en lugar de liberarse CO_2, se formarían carbonatos superficiales. Esta formación podría inducir la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+}, como ha sido respaldado por cálculos DFT [6].

Finalmente, en la región de vibración ν(CH) de los espectros, no se observó la banda a 2840 cm^{-1} asociada al intermediario etilendioxi. En el caso de CeO_2-NC_{ox}, este intermediario se forma a partir de especies etoxi bidentadas y se descompone posteriormente para liberar etileno en fase gaseosa [4], así como especies formiatos que luego son una ruta adicional de liberación de CO_2 e H_2 en la fase gas. En cambio, en CeO_2-NC_{red}, se propone que el etileno se genera directamente a partir de especies etoxi adsorbidas en O_{vac}, sin la intervención del intermediario etilendioxi, con la consiguiente liberación de H_2. Esta vía directa estaría facilitada

por la adsorción del etanol en sitios O_{vac}, lo cual también explicaría el aumento en la producción de etileno observado en el TPSR-MS.

En resumen, la reducción de los nanocubos de ceria no modifica sustancialmente la vía de descomposición de las especies etoxi tipo monodentada, aunque el proceso ocurre a temperaturas más elevadas y sin liberación de CO_2. Adicionalmente, se propone la formación de etoxi en O_{vac} como una vía alternativa que favorecería la descomposición directa hacia etileno, sin formación del intermediario etilendioxi ni de especies formiato.

2. Reacción superficial del etanol sobre 0,25% p/p Ni/CeO_2-NC reducido ($LNiNC_{red}$)

2.1. TPSR-MS

Los perfiles de TPSR-MS de etanol sobre $LNiNC_{red}$ muestran una evolución más compleja que en el soporte sin metal (Fig. 1). La señal de H_2 presenta dos picos definidos a 133 °C y 267 °C, y un pico ancho centrado en 365 °C. El CH_4 exhibe un comportamiento similar, con máximos 143 °C, 237 °C y 382 °C. Por su parte, el CO_2 comienza a liberarse a partir de 275 °C, alcanzando un máximo a 315 °C seguido de un segundo pico más amplio a 353 °C. La formación de CO se ve notablemente favorecida: se inicia a 200 °C y muestra picos a 275 °C, 355 °C y 410 °C. Además, se detecta la formación de acetona a partir de 263 °C, con un máximo a 295 °C. A diferencia del soporte sin metal, no se observa producción de etileno.

2.2 Adsorción de etanol por espectroscopía infrarroja

Luego de la adsorción de etanol sobre $LNiNC_{red}$ (Fig. 2), se detectaron bandas a 1110, 1057, 1016 y 885 cm^{-1}, junto con un hombro en 1100 cm^{-1}. Para mejorar su resolución, se realizó una deconvolución espectral (no mostrada), que reveló bandas a 1113, 1059 y 905 cm^{-1}, atribuibles a especies $C_2H_5O_m$. También se identificaron señales a 1105, 1053 y 885 cm^{-1}, que podrían corresponder a especies $C_2H_5O_{vac}$, como en el soporte reducido.

El área integrada en la región 1200–950 cm^{-1} es un 50 % menor en el catalizador con Ni respecto del soporte reducido, lo que sugiere una menor cantidad de especies etoxi. En concordancia, la cantidad de especies acetato es considerablemente mayor en $LNiNC_{red}$ lo que indica que gran parte de los etoxi se transformaron a acetato a 100 °C.

2.3 TPSR-IR

La Fig. 4 muestra la evolución térmica de las principales especies superficiales (IR) y productos gaseosos (MS) durante el TPSR sobre $LNiNC_{red}$. Se identifican cuatro regiones de temperatura con procesos diferenciados:

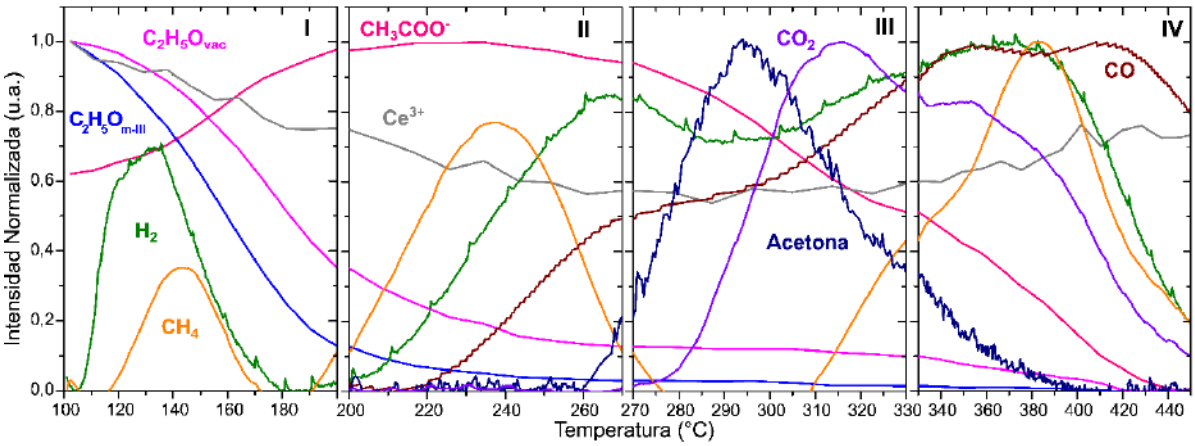


Figura 4. Intensidad normalizada de las señales IR más importantes detectadas durante el TPSR-IR y de los productos gaseosos detectados durante el TPSR-MS para LNiNC.

Región I (100–200 °C): Se inicia la descomposición de especies etoxi, con liberación de H_2 y CH_4 (máximos a 134 °C y 143 °C, respectivamente). Paralelamente, se observa la formación de acetato superficial y una disminución del 25 % en la señal de Ce^{3+} a 200 °C. Se propone que los $C_2H_5O_{vac}$ se descomponen en CH_4 y H_2, reoxidando parcialmente la

superficie, mientras que los $C_2H_5O_m$ se convierten en acetato.

Región II (200–270 °C): Las especies acetato alcanzan un máximo a 226 °C y luego comienzan a descomponerse. La señal de Ce^{3+} alcanza su mínimo a 260 °C (44 % de reoxidación). Simultáneamente, se liberan H_2, CH_4 y CO. Se propone que algunas especies acetato —probablemente ubicadas cerca de partículas de Ni— se descomponen generando CH_4, CO e H_2. En otras palabras, el níquel favorece la descomposición de acetato a temperaturas más bajas. La formación de CO (y no CO_2) se atribuye al bajo contenido de oxígeno superficial en la superficie parcialmente reducida.

Región III (270–330 °C): Se detecta liberación de acetona (máximo a 295 °C) y CO_2 (máximo a 315 °C), coincidiendo con la descomposición de más especies acetatos. Se propone que la acetona se forma por la combinación de dos acetatos, seguida de la liberación de CO_2. Cabe destacar que el inicio de la liberación de CO_2 coincide con una reoxidación del 44 % de la ceria, indicando que se requiere un cierto grado de reoxidación para permitir este proceso. A partir de entonces, la superficie comienza a reducirse nuevamente.

Región IV (330–450 °C): La descomposición de especies acetato se desacelera, mientras continúan liberándose H_2, CH_4, CO y CO_2. La señal de Ce^{3+} aumenta, alcanzando a 450 °C un valor un 28 % inferior al inicial. En esta etapa final, podrían estar reaccionando especies acetato remanentes ubicadas lejos de partículas de Ni, descomponiéndose sobre la superficie reducida de los nanocubos.

Podemos concluir que la incorporación de Ni altamente disperso sobre nanocubos de ceria reduce significativamente las temperaturas de descomposición de especies etoxi y acetato. Además, promueve la ruptura de enlaces C–C y C–H, favoreciendo la formación de CH_4, CO y CO_2, y en menor medida acetona, mientras que inhibe la producción de etileno.

Conclusiones

La incorporación de Ni sobre nanocubos de CeO_2 modificó sustancialmente la reactividad del sistema frente al etanol, acelerando la descomposición de especies intermedias a menores temperaturas. Mientras que CeO_2 reducido promueve la formación directa de etileno a partir de etoxi en vacancias de oxígeno, la presencia de Ni favorece la ruptura de enlaces C–C y C–H, generando CH_4, CO y CO_2, además de acetona. La sinergia entre Ni y la ceria parcialmente reducida permite entender mejor los procesos superficiales relevantes en reformado de etanol, aportando información clave para el diseño de catalizadores más eficientes.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido por la UNL (85520240100109LI), UNL y Agencia Santafesina de Ciencia Tecnología e Innovación (Santa Fe proyectos CTI en Red), la ANPCyT (PICT-2020-SERIEA-00836 y PICT-2020-SERIEA-03720), y el CONICET (PIBAA 28720210100434CO y PIP-11220200100731CO).

Referencias

[1] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai; Renew. Sustain. Energy Reviews 44 (2015) 132-148.
[2] W. Xu, Z. Liu, A.C. Johnston-Peck, S.D. Senanayake, G. Zhou, D. Stacchiola, E.A. Stacchiola, J.A. Rodriguez; ACS Catal. 3 (2013) 975−984.
[3] D.G. Araiza, A. Gómez-Cortés, G. Díaz; Catal. Today 349 (2020) 235-243.
[4] J. Vecchietti, P. Pérez-Bailac, P.G. Lustemberg, E.L. Fornero, L. Pascual, M.V. Bosco, A. Martínez-Arias, M.V. Ganduglia-Pirovano, A.L. Bonivardi; ACS Catal. 12 (2022) 10482-10498.
[5] E.L. Fornero, J. Vecchietti, P. Pérez Bailac, J.C. Hernández-Garrido, A. Martínez-Arias, A.L. Bonivardi en Anales del XXIII Congreso Argentino de Catálisis & XI Congreso de Catálisis del Mercosur, Salta (Argentina) (2023), I-13.
[6] M. Huang y S. Fabris, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 8643–8648.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Remoción de tetraciclina mediante la utilización de H_2O_2/Nb_2O_5

Miguel A. Nievas [1,2]*, Valeria H. Springer[1,3], Gabriela M. Tonetto[2,4]

[1]Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), [2]Planta piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) UNS-CONICET, [3]Instituto de Química del Sur (INQUISUR) UNS-CONICET, [4]Departamento de Ingeniería Química, UNS; Bahía Blanca, 8000, Buenos Aires, Argentina.
*e-mail: miguel.nievas@uns.edu.ar

Palabras Claves: niobia, peróxido de hidrógeno, oxidación, tetraciclina, adsorción.

Resumen

El uso generalizado de antibióticos y su difícil eliminación provocan su acumulación en el ambiente, donde se detectan incluso en ríos y lagos. En este trabajo se investigó el sistema H_2O_2/Nb_2O_2 en la remoción del antibiótico clorhidrato de tetraciclina (TTC) en medio acuoso. Se analizó la reacción de oxidación en presencia de H_2O_2 y la adsorción, bajo las siguientes condiciones experimentales: 30 ppm de TTC, 0.5% en peso de catalizador, pH 7, 30 °C, y concentraciones de H_2O_2 hasta 40 mM. Se encontró una remoción de 92% en 120 minutos. El análisis de los resultados indicaría que coexisten los fenómenos de adsorción y reacción.

Abstract

The extensive use of antibiotics and their difficult elimination led to their accumulation in the environment, where they are even detected in rivers and lakes. In this work, the H_2O_2/Nb_2O_2 system was investigated for the removal of the antibiotic tetracycline hydrochloride (TTC) in an aqueous medium. The oxidation reaction in the presence of H_2O_2 and adsorption were analyzed under the following experimental conditions: 30 ppm TTC, 0.5% by weight of catalyst, pH 7, 30 °C, and H_2O_2 concentrations up to 40 mM. A removal of 92% was found in 120 minutes. Analysis of the results would indicate that adsorption and reaction phenomena coexist.

Introducción

El uso generalizado de antibióticos y su difícil eliminación son un problema en el medio ambiente y un riesgo para la salud humana. Los antibióticos se utilizan tanto para la salud humana como animal y se sabe que una gran parte se elimina en la orina y heces, y terminan en suelos y/o aguas subterráneas o superficiales (tales como ríos y lagos) acumulándose en el medioambiente.

Los tratamientos convencionales de aguas residuales no siempre son efectivos para eliminar estos contaminantes emergentes. Por esta razón, se investigan tecnologías para su remoción, entre las que destacan la adsorción y los procesos de oxidación avanzados (POA) como los Fenton, foto-Fenton, ozonización, etc. Los POA se basan en la generación de agentes oxidantes muy fuertes para degradar los compuestos orgánicos hasta productos inofensivos como CO_2 y agua. Los radicales hidroxilos (•OH) son los principales agentes oxidantes en estos procesos. Por otro lado, entre los adsorbentes más utilizados se encuentran el carbón activado, zeolitas y gel de sílice. En ambos procesos, se buscan tecnologías eficientes y económicamente accesibles.

El pentóxido de niobio mostró ser activo como catalizador en reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos en medio acuoso en presencia de peróxido de hidrogeno [1]. Investigaciones previas [2] indican que niobia puede generar especies reactivas de oxígeno (superoxo, peroxo y •OH) mediante interacciones electroprotónicas con H_2O_2.

Las tetraciclinas constituyen un grupo de antibióticos que abarcan un amplio espectro en su actividad antimicrobiana. Químicamente son derivados de la naftacenocarboxamida policíclica, con un núcleo tetracíclico del que deriva el nombre del grupo. Una característica común al grupo es su carácter anfotérico, utilizándose usualmente los clorhidratos solubles.

En el presente trabajo se estudia la remoción de tetraciclina de medio acuoso en presencia de peróxido de hidrógeno con el catalizador H_2O_2/Nb_2O_5.

Experimental

Materiales

En este trabajo se utilizó clorhidrato de tetraciclina (TTC) Parafarm calidad analítica, peróxido de hidrógeno 100 vol. de laboratorio Cicarelli y oxido de niobio V donado por Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM.

Síntesis del catalizador

Para la preparación del catalizador se contactaron 100 mg de niobia con 500 µL de peróxido de hidrógeno (100 vol.) por 30 minutos [3], luego se secó por 18 h a 60°C. En este trabajo, el sólido será denominado H_2O_2/Nb_2O_5.

Caracterización

Se determinaron las isotermas de adsorción de N_2 para H_2O_2/Nb_2O_5 y Nb_2O_5, en un equipo Quantachrome NOVA 1200e. Se calcularon las superficies específicas según el método BET. Antes de la adsorción, las muestras se desgasificaron a 120°C durante 24 h.

Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 a una resolución de 4 cm^{-1}.

El tamaño partícula de los sólidos fue determinado por láser scattering en un equipo Horiba partica LA 950V2.

Ensayos de reacción

Los ensayos se realizaron en un reactor batch de vidrio de 20 mL de volumen, recubierto exteriormente con papel aluminio para impedir posible degradación por radiación UV-V. La concentración de TTC fue de 30 ppm, se utilizó 0.5 % peso de catalizador y la concentración de peróxido de hidrógeno varió entre 0 y 40mM, pH 7 (buffer fosfato).

El tiempo de reacción estudiado fue de 120 minutos a temperatura controlada de 30°C con agitación magnética de 200 rpm.

Las muestras de reacción fueron centrifugadas por 10 minutos a 9000 rpm para separar el catalizador. La concentración del antibiótico en solución fue determinada mediante el uso de un espectrómetro UV-V T60 a una longitud de onda de 360 nm. El avance de la remoción de la TTC fue evaluado con la ecuación:

$$R_{TTC}\ (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

donde R_{TTC} es el porcentaje de remoción del antibiótico, C_0 y C_t corresponden a la concentración inicial y final de TTC, respectivamente.

Resultados y discusión

Se sintetizó el catalizador H_2O_2/Nb_2O_5 como se indica en la sección Experimental y fue caracterizado junto con el óxido utilizado en su elaboración.

En la Figura 1 se presentan fotografías de niobia y H_2O_2/Nb_2O_5. Se puede apreciar que el tratamiento del óxido con H_2O_2 produjo un cambio significativo en el color, de blanco a amarillo, debido a la formación de especies de peróxido superficiales (O_2^{2-}), previamente reportado por [4].

Figura 1. Fotografías de (A) Nb_2O_5, (B) H_2O_2/Nb_2O_5.

La caracterización del óxido de niobio V permitió determinar que presenta un área BET de 140 m^2/g, un volumen de poro 0.13 cm^3/g, un tamaño partícula de 0.82 µm, y punto de carga cero de 4.7. Por su parte, para la muestra H_2O_2/Nb_2O_5 se encontró que su área BET es de 36.7 m^2/g y su punto de carga cero es 2.02 (como se muestra en la Figura 2).

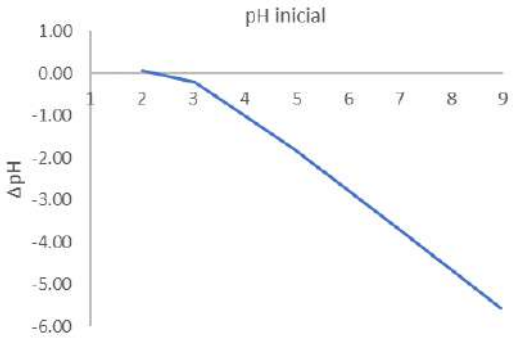


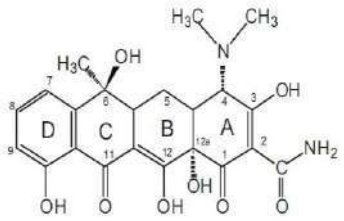
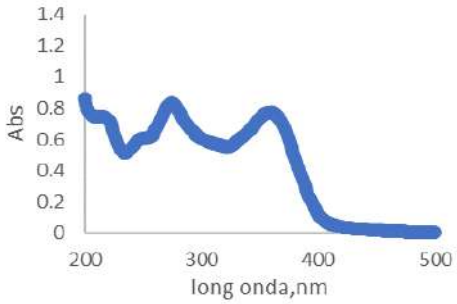
Figura 2. Punto de carga cero del catalizador H_2O_2/Nb_2O_5.

De esta forma, encontramos que el tratamiento de niobia con el peróxido de hidrógeno origina importantes cambios superficiales, tantos químicos como estructurales, en el óxido.

En la Tabla 1 se presenta un esquema de la estructura de la TTC con sus correspondientes valores de constantes de acidez, en forma de pKa, y el espectro de absorción UV-Vis a pH 7. Como se observa en su estructura, está constituida por cuatro anillos fusionados, y un sistema cromóforo común (anillos B, C y D) que le confiere un color amarillo. Unidos a estos cuatro anillos se presentan grupos funcionales hidroxilo, amida, amina, carbonilos y metilos.

La presencia de bajas concentraciones de H_2O_2 (con señal en 192 nm), no afectó la absorbancia de TTC en 360 nm, lo que permitió determinar la concentración del antibiótico en el medio de reacción con espectrofotometría UV-V.

Tabla 1. Esquema de la estructura de TTC, valores de los pKa y espectro de absorción en el UV-V a pH=7.

Estructura	pKa	Espectro de absorción UV-V
	$pKa_1 = 3.3$ $pKa_2 = 7.7$ $pKa_3 = 9.5$	

Se estudió la remoción de TTC en medio acuoso en presencia de H_2O_2 catalizada por H_2O_2/Nb_2O_5. En los ensayos, se varió la cantidad de peróxido de hidrógeno entre 0 y 40 mM. En la Tabla 2 se presentan los resultados a 120 minutos para los ensayos con y sin catalizador.

Tabla 2. Efecto de la concentración de H_2O_2 en la remoción de TTC, con y sin catalizador. Condiciones experimentales: pH = 7, [TTC] = 30 ppm, T = 30 °C, V de reacción = 20 mL, catalizador = 0.5%wt., agitación = 200 rpm, tiempo = 2h.

Ensayo	Concentración H_2O_2 (mM)	I-R_{TTC} (%) sin catalizador	II-R_{TTC} (%) con catalizador
1	40	10.8	58.7
2	20	26.9	49.0
3	10	9.2	46.8
4	5	0	41.9
5	2.5	0	32.4± 4.3
6	0	0	92.0 ± 0.4

Del análisis de la Tabla 2 podemos notar que, en ausencia del catalizador, sólo se observa R_{TTC} para concentraciones de H_2O_2 entre 10 y 40 mM, con una remoción máxima de 26.9% en 20 mM. Para esa misma concentración de H_2O_2, la remoción es de 49% cuando está presente el catalizador. Para 2.5 y 5 mM de H_2O_2, R_{TTC} fue 32.4% y 41.9% respectivamente. Llamativamente, cuando no se agregó H_2O_2 al medio de reacción con catalizador la remoción de TTC fue de 92%.

Surge así la pregunta si lo que se observa en el Ensayo 6.II es sólo adsorción de TTC sobre H_2O_2/Nb_2O_5, y qué sucede en las experiencias donde están presentes tanto el catalizador como H_2O_2.

A fin de comprender estos resultados, se estudió la adsorción de TTC sobre Nb_2O_5, en iguales condiciones experimentales que las utilizadas para el Ensayo 6.II. Se encontró que la remoción de TTC fue de 23%. Este resultado indica que las especies de peróxido superficiales presentes sobre la superficie de niobia en el sólido H_2O_2/Nb_2O_5, están involucradas en los resultados del Ensayo 6.II.

En la Fig. 3 se presentan los espectros UV-Vis de la solución (a tiempo inicial y 120 min) de tres distintos ensayos:

A) TTC (30ppm) + Nb_2O_5
B) TTC (30ppm) + H_2O_2 (2.5 mM) + H_2O_2/Nb_2O_5 (Ensayo 5.II, Tabla 2)
C) TTC (30ppm) + H_2O_2/Nb_2O_5 (Ensayo 6.II, Tabla 2)

En la Fig. 3.A se observa una disminución de la señal de TTC consecuencia de la adsorción del antibiótico sobre Nb_2O_5, principalmente atribuida a la forma zwitteriónica en la que se encuentra la molécula y su interacción con la superficie cargada del óxido en las condiciones evaluadas. En Fig. 3.B, a 120 min se evidencia una disminución del pico a 360nm y un aumento en la zona de 250 nm, que podría atribuirse a la formación de subproductos de reacción. En Fig. 3.C (sin presencia de H_2O_2), encontramos un espectro similar al de la Fig. 3.B, lo cual indicaría, que en ausencia de peróxido de hidrogeno igual hay formación de subproductos de oxidación del antibiótico. Esto último podría deberse a la presencia de especies ROS (peroxo y superoxo) en la superficie del sólido [1]. Cuando los tiempos de contacto son mayores a 120 min cobra importancia la degradación oxidativa de TTC, como se observa en los espectros UV-V para 24 y 48 h, de la Figura 4.

Al disminuir el agregado de peróxido de hidrogeno hay una menor remoción del antibiótico en las condiciones estudiadas (oscuridad y baja concentración de H_2O_2). Cuando no se adiciona peróxido de hidrógeno al medio, la remoción de TTC es aún mayor. La formación y estabilización de especies ROS en la superficie del óxido de niobio facilita la adsorción del antibiótico estudiado, coincidiendo con lo reportado [3], y parece haber una competencia entre TTC y H_2O_2, por los sitios sobre el sólido.

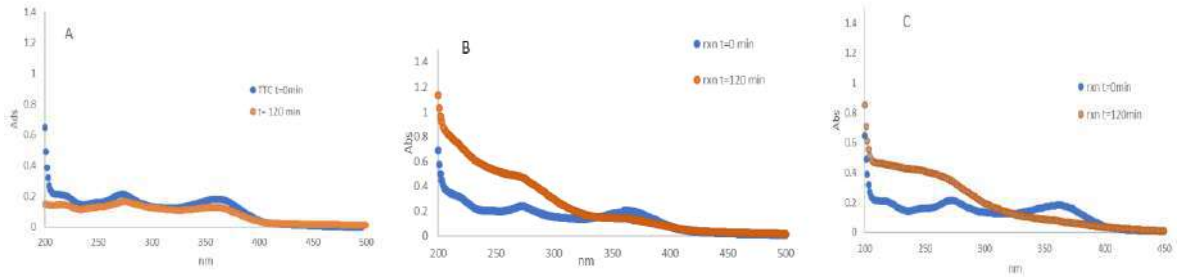


Figura 3. Espectros UV-vis del medio acuoso para: (A) adsorción de TTC sobre Nb_2O_5, (B) Ensayo 5.II, y (C) Ensayo 6.II en presencia del catalizador H_2O_2-Nb_2O_5 (Tabla 2), para tiempos de 120 min.

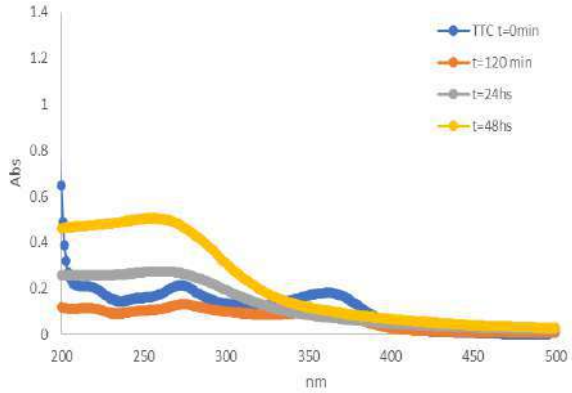


Figura 4. Espectros UV-Vis del medio acuoso para Ensayo 6.II a tiempos de reacción prolongados.

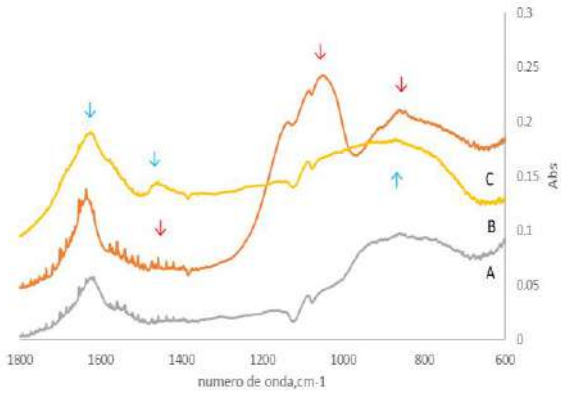


Figura 5. FTIR de (A) catalizador, (B) catalizador luego del Ensayo 6.II, y (C) catalizador luego de Ensayo 5.II.

En la Figura 5 se presentan los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) para el catalizador sin uso y luego de los Ensayos 5.II y 6.II. Puede observarse las señales en 1632 (vibración C=O, en anillo A, esquema en la Tabla 1), 1580 (vibración C=O, en anillo C) y 1466 (vibración C=C, del esqueleto) cm^{-1} [5] correspondiente a TTC adsorbida sobre el catalizador posterior al Ensayo 6, y los picos a 1200-1025 C-N(alquil) (aminas), 850 N-H (aminas) cm^{-1} que podrían atribuirse a productos de degradación sobre el catalizador luego

del Ensayo 5. Estos resultados indicarían que, cuando H_2O_2 está presente en el medio de reacción, disminuye la remoción de TTC pero se genera degradación de la misma (que no se observan en el Ensayo 6.II). Estos resultados son diferentes al encontrados en la degradación del colorante naranja II en medio acuoso con este catalizador, donde no se observa reacción si no hay H_2O_2 en el medio de reacción [6]. Esta interacción diferente con el sólido H_2O_2/Nb_2O_5 se debería al carácter anfótero de TTC.

Conclusiones

En este trabajo se investigó el sistema H_2O_2/Nb_2O_2 en la remoción del antibiótico clorhidrato de tetraciclina (TTC) en medio acuoso. Se analizó la reacción de oxidación en presencia de H_2O_2 y la adsorción, bajo las siguientes condiciones experimentales: 30 ppm de TTC, 0.5% en peso de catalizador, pH 7, 30 °C, y concentraciones de H_2O_2 hasta 40 mM. Se encontró una remoción de 92% en 120 minutos. El análisis de los resultados indicaría que coexisten los fenómenos de adsorción y reacción. La formación y estabilización de especies ROS en la superficie del óxido de niobio facilita la adsorción del antibiótico estudiado, y parece haber una competencia entre TTC y H_2O_2, por los sitios sobre el sólido.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur por el apoyo financiero.

Referencias

[1] F. Troncoso, G. Tonetto, Chem. Eng. Process.: Process Intensif. 170, 108669 (2022) 1-12.
[2] L. Wolski, A. Walkowiak, M. Ziolek Materials Research Bulletin 118 (2019) 110530
[3] L. Wolski, K. Sobánska, M. Múnko, A. Czerniak y P Piertrzyc ACS Appl.Mater. Interfaces 2022,14,31824−31837
[4] P. Cardoso, A. Nogueira, P. Patrício, L. Oliveirac, J. Braz. Chem. Soc., 23 (2012) 702-709, 2012.
[5] Z. Li, L. Schulz, C. Ackley, N. Fenske, J. Colloid Interface Science 351 (2010) 254–260.
[6] M. Álvarez Serafini, I. Costilla, G. Tonetto, en Anales del XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur, Salta (2023) Vol. 1: 495-500, ISBN 978-987-48517-0-3.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Nanofacetado de CeO_2 para la síntesis directa de dimetilcarbonato a partir de CO_2 y metanol

Matheus Soares Costa[1*], Sebastián E. Collins[1,2], Julia Vecchietti[1,3], Adrian L. Bonivardi[1,2]

[1]Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC, UNL-CONICET) Güemes, 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.

[2]Facultad de ingeniería química (FIQ), Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

[3]Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Ruta Nacional N° 168 - Km 472,4, 3000 Santa Fe, Argentina.

**matheuscosta@estudante.ufscar.br*

Palabras Claves: reciclado de CO_2, nanoformas CeO_2, facetas cristalinas, CeO_2(100), CeO_2(111)

Resumen

La conversión directa de CO_2 y metanol a dimetilcarbonato (DMC) sobre diferentes morfologías de óxido de cerio fue estudiada para comprender la influencia de la estructura superficial en la actividad catalítica. Se sintetizaron distintas nanoformas de CeO_2 caracterizadas por exponer preferentemente algunas facetas cristalinas específicas: nanocubos [(100)], nano-octahedros [(111)], nanoláminas [(111)], nanocubos reestructurados [(100) y (111)] y policristalino [preferentemente (111)]. La actividad catalítica, normalizada por unidad de área superficial (100% de selectividad a DMC en todos los casos), mostró una clara dependencia con la naturaleza de las facetas expuestas, sugiriendo que la faceta (111) es la más activa. En particular, la reestructuración térmica de nanocubos de CeO_2 indujo la transformación parcial de facetas (100) a (111), resultando en un aumento significativo de la actividad. Estudios de adsorción de CO_2 por espectrometría de masas y espectroscopía IR indican que las especies (bi)carbonato, mayormente formadas sobre facetas (111), están en directa correlación con la actividad y se sugieren como posibles reveladoras del sitio activo.

Abstract

The direct conversion of CO_2 and methanol to dimethyl carbonate (DMC) over different cerium oxide morphologies was studied to understand the influence of surface structure on catalytic activity. Various CeO_2 nanostructures were synthesized, each preferentially exposing specific crystalline facets: nanocubes [(100)], nano-octahedra [(111)], nanosheets [(111)], thermally restructured nanocubes [(100) and (111)], and polycrystalline CeO_2 [preferentially (111)]. The catalytic activity, normalized per unit surface area (with 100% selectivity to DMC in all cases), showed a clear dependence on the nature of the exposed facets, suggesting that the (111) facet is the most active. In particular, the thermal restructuring of CeO_2 nanocubes induced a partial transformation of (100) facets into (111), resulting in a significant increase in activity. CO_2 adsorption studies using mass spectrometry and IR spectroscopy indicate that (bi)carbonate species, mainly formed on (111) facets, are in direct correlation with activity and are suggested as potential probes of the active site.

Introducción

El aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera, producto de emisiones de origen antropogénico, está impulsando el cambio climático, convirtiéndose en una preocupación a nivel global [1]. Como consecuencia, cada vez se pone más énfasis en mitigar estas emisiones, por ejemplo, mediante la conversión del CO_2 a solventes, combustibles u otros productos químicos. En este contexto, las transformaciones no reductivas del CO_2 resultan altamente deseables. Los carbonatos orgánicos, conocidos por su baja toxicidad, biodegradabilidad y carácter no corrosivo, se destacan como derivados prometedores para una química verde y sustentable [2].

En un trabajo previo mostramos que el óxido de cerio presenta una notable actividad y 100% de selectividad para la síntesis directa de dimetilcarbonato (DMC) a partir de CO_2 y metanol [3] Sin embargo, se ha destacado en la bibliografía que diferentes nanoformas de CeO_2 son responsables de cambios en la actividad catalítica de esta reacción. Por un lado, J. Al-Darwish et al. reportaron que las nanovarillas de ceria [que exhiben caras cristalinas (110) y (100)] presentan el mayor rendimiento a DMC seguido por las estructuras en forma de octaedros y luego cubos, que exponen las caras (111) y (100), respectivamente [4]. Por otro lado, S. Wang et al. [5] informaron que el orden del rendimiento a DMC, es: varillas > cubos > octaedros, con lo cual el plano (100) sería más activo que el (111). No obstante, en ambos casos, las actividades fueron medidas por masa de catalizador, con lo cual la comparación no es apropiada. Otro inconveniente en esos trabajos, y en general para la síntesis directa de DMC con diferentes catalizadores, es que la "actividad" se informa en términos de concentración de producto y no de velocidades iniciales de reacción, con lo cual resulta aún más complejo, sino imposible, comparar resultados entre diferentes catalizadores.

Para comprender el rol de la estructura superficial, en este estudio empleamos como catalizadores diferentes nanoformas de ceria para medir el desempeño catalítico en la síntesis directa de DMC. Los valores de velocidad inicial de reacción se determinaron a partir de los resultados obtenidos en un reactor tipo Parr y se normalizaron por el área superficial expuesta de los catalizadores. Asimismo, para encontrar indicios sobre las causas de los diferentes desempeños catalíticos, estudiamos la adsorción de CO_2 sobre tales materiales empleando espectrometría de masa (MS) y espectroscopia infrarroja (IR).

Experimental

Síntesis y caracterización de los materiales

Se sintetizaron nanoláminas de óxido de cerio (NS) mediante el método de doble calcinación propuesto por A. Filtschew et al. [6]. Los nanocubos de ceria (NC) se prepararon por un método hidrotermal, según lo descripto en un trabajo previo [3]. La ceria policristalina (PC) se obtuvo agregando hidróxido de amonio a una solución acuosa de nitrato de cerio; el precipitado obtenido fue luego calcinado en aire a 450 °C (5 h). Para obtener los nanocubos reestructurados (codificados como NC500 y NC600), sendas fracciones de NC se pretrataron a 500 y 600 °C, respectivamente, durante 1 h bajo flujo de O_2(5%)/He de 60 $cm^3 \cdot min^{-1}$ [7].

El área superficial Brunauer–Emmett–Teller (S_{BET}) de cada material, previamente desgasificado a 200 °C durante 2 h bajo vacío dinámico (presión base = $1{,}33 \times 10^{-4}$ Pa), fue medida a -196 °C (N_2 líquido) utilizando un equipo Micromeritics ASAP-2020. Para las medidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó un microscopio JEOL JEM-2100 Plus operado a 200 kV.

Ensayos catalíticos

El desempeño catalítico se evaluó en un reactor batch (tipo Parr) de 100 cm^3. Se cargaron 62 m^2 de cada catalizador (tamizado entre 100 y 200 *mesh*) y 35 cm^3 de metanol anhidro (Sigma-Aldrich). El reactor se purgó tres veces con N_2 para eliminar el aire. Luego, se calentó a 140 °C y, al alcanzar esta temperatura se presurizó con CO_2 hasta 40 bar, bajo agitación a 500 rpm. Los productos se monitorearon durante 4 h mediante cromatografía gaseosa

(Shimadzu GC-9A con columna empacada Porapak QS) equipada con un detector de ionización de llama (FID). El único producto detectado fue dimetilcarbonato (DMC).

Adsorción de CO_2 por MS e IR

Se emplearon aproximadamente 100 mg de cada muestra en de una celda de reflectancia difusa (DRIFT) comercial tipo Harrick con ventanas de KBr, localizada en un espectrofotómetro Nicolet iS50 (detector MCT). Los gases a la salida de dicha celda se monitorearon con un espectrómetro de masas Pfeiffer QMG220. Antes de cada experiencia las muestras fueron sometidas a un pre-tratamiento de limpieza in situ secuencial: (a) H_2 (50 cm^3/min) desde 25 °C hasta 450 °C (10 ºC/min) durante 15 min, (b) He (50 cm^3/min) a 450 °C durante 15 min, (c) O_2 (50 cm^3/min) a 450ºC durante 15 min, y (d) enfriamiento hasta 25 °C bajo He (50 cm^3/min).

La cantidad de CO_2 adsorbida sobre cada muestra se determinó a 25 °C mediante conmutación de He puro a 5% CO_2/Ar (10 cm^3/min). Las especies superficiales formadas durante la adsorción de cada reactivo, fueron monitoreadas por IR (10 scans por espectro, 4 cm^{-1}).

Mediante MS se monitorearon las señales de CO_2 (m/z 44), He (m/z 4) y Ar (m/z 40) en forma continua. La cantidad de CO_2 adsorbida se determinó por integración de las curvas de concentración vs. tiempo de Ar (trazador) y CO_2:

$$Q = \frac{F}{m.S_{BET}} \int X_{Ar}(t) - X_{CO2}(t)dt$$

donde F es el caudal molar en µmoles/min, m es la masa de catalizador (g), S_{BET} es la superficie específica del material (m^2/g), X_{Ar} y X_{CO2} son las evoluciones de las fracciones molares de Ar y CO_2, respectivamente.

Adicionalmente, se empleó espectrocopia IR en modo de transmisión para registrar la adsorción de CO_2 sobre pastillas de las muestras autosoportadas, empleando una celda de transmición con ventanas de NaCl. Las muestas fueron pretratadas in situ con la siguiente secuencia: (a) H_2 (50 cm^3/min) desde 25 °C hasta 450 °C (10 °C/min) durante 15 min, (b) vacio a 450 °C (durante 15 min), (c) O_2 (50 cm^3/min) a 450 °C durante 15 min, (d) enfriamiento hasta 150 °C bajo O_2, (e) vacio a 150 °C durante 15 min, (f) adsorción D_2O (pulso de 5 µl) a 150 °C y (g) enfriamiento bajo vacio hasta 25 °C. Sobre las muestras intercambiadas isotópicamente (H vs. D) se construyeron las isotermas de adsorción de CO_2 hasta 200 Torr siguiendo las señales IR de las especies (bi)carbonatos. Posteriormente se realizó una desorción a temperatura programada.

Resultados y discusión

Los resultados de HRTEM (Figura 1) muestran que las superficies de los nanocubos (NC) y nanooctahedros (NO) están compuestas primordialmente por facetas (100) y (111), respectivamente, como era de esperar [8]. Por su parte, las nanoláminas indican predominancia de facetas superficiales (111) y una importante presencia de defectos.

En el caso de la ceria PC se observa que presenta pequeños cristales (de 3-5 nm), agregados de manera irregular. Debido a esa orientación irregular, la estructura cristalina de su superficie no es fácil de determinar, pero las imágenes TEM y experiencias de quimisorción de etanol por IR, sugieren fuertemente una prevalencia de facetas (111) en PC [8].

Por su parte, S. Fernández-García et al. [7] mostraron que la calcinación de NC de ceria a 600 °C inducía una reestructuración parcial del plano (100) de sus nanocubos de ceria en un conjunto de facetas (111) de altura nanométrica, lo cual fue corroborado en este estudio para calcinaciones a 500 y 600 °C denominados NC500 y NC600, respectivamente (Figura 1).

La Tabla 1 resume las principales características texturales y la actividad catalítica a dimetilcarbonato (DMC, 100% selectividad) a partir de metanol y CO_2, sobre las diferentes muestras de ceria pura.

Se puede apreciar que la velocidad inicial a DMC posee una fuerte dependencia con el tipo de estructura superficial de la ceria. Por ejemplo, la muestra NC es la que ofrece menor actividad catalítica, en tanto que los NO resultaron ser de los más activos, junto con NS y PC. En otras palabras, la superficie (111) es al menos 10 veces más activa que la (100). Esta tendencia se corrobora con los NC y los NC reestructurados, siendo el orden de actividad: NC < NC500 < NC600, donde el refacetado [(111)+ y (111)++] se incrementa con la temperatura del pretratamiento (500 y 600 °C, respectivamente).

Tabla 1. Propiedades texturales, adsorción de CO_2 y actividad catalítica de las muestras de CeO_2.

Catalizador	S_{BET}	Faceta expuesta	Adsorción de CO_2	Velocidad inicial a DMC
	($m^2.g^{-1}$)		($mmol.m^{-2}$)	($\mu mol_{DMC}.h^{-1}.m^{-2}$) [a]
NC	28	(100)	0.71	6.9
NC500	24	(100), (111)+ [c]	1.71	25.2
NC600	24	(100), (111)++ [c]	4.46	70.1
NO	7 [b]	(111)	-	72.9
NS	38	(111), defectos [d]	2.36	87.5
PC	64	(111), defectos [d]	2.66	86.9

[a] Reacción batch, 140 ºC, 40 bar.
[b] Área superficial calculada a partir de la distribución de tamaño de partículas nanooctahéricas medidas por TEM.
[c] Refacetado de los NC. Exhiben facetas (111) en cantidades incrementales (indicado con "+") con el aumento de la temperatura de pretratamiento.
[d] Además de exponer preferencialmente facetas (111), presentan un gran número de defectos.

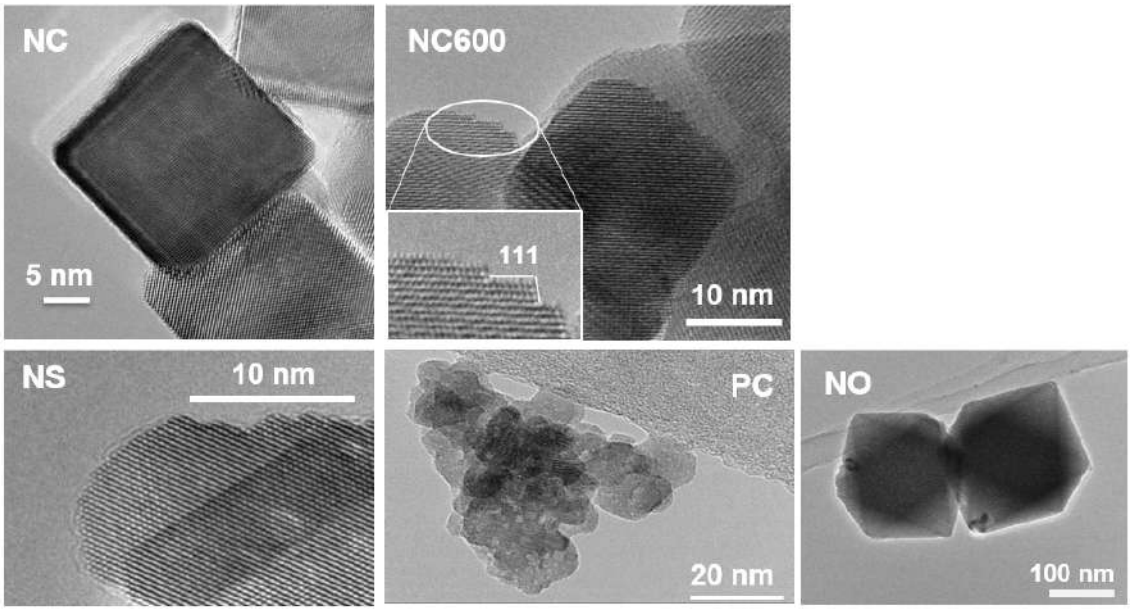


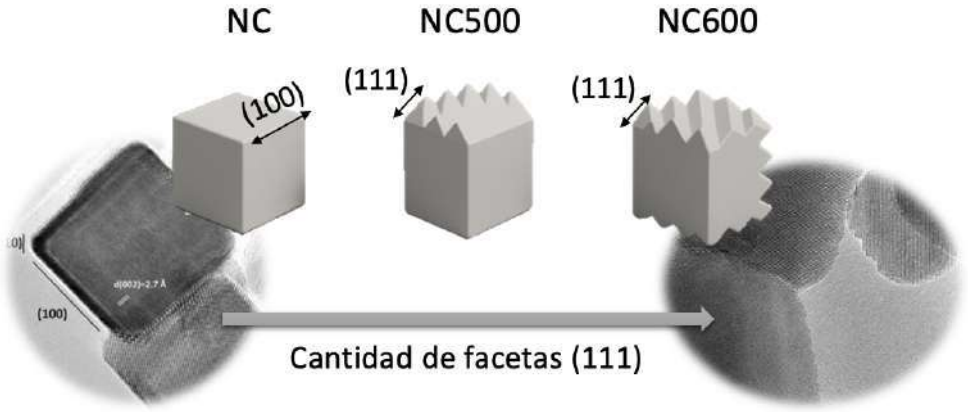
Figura 1. Imágenes TEM de diferentes nanoformas de CeO_2: nanocubos (NC), nanocubos reestructurados a 600 °C (NC600), nano-octahedros (NO), nanoláminas (NS) y policristalino (PC).

Con el objeto de correlacionar dicha actividad con la capacidad y tipo de adsorción de los reactivos, se estudió aquí la adsorción de CO_2. Los valores de adsorción de CO_2 se reportan en la Tabla 1. La ceria NC con planos (100) adsorbe muy poco CO_2 en comparación a las muestras con prevalencia de planos expuestos (111). Parece entonces claro, en términos generales, que las cantidades de CO_2 guardan una correlación directa con la velocidad inicial de reacción: cuanto mayor es la cantidad de CO_2, mayor es la actividad de la ceria.

La viabilidad de modificar progresivamente la composición de la estructura superficial de los NC mediante el refacetado desde el plano superficial (100) al (111) (Esquema 1), ofrece una oportunidad única para correlacionar la estructura superficial con los resultados de actividad catalítica, lo que nos permite extraer algunas conclusiones al respecto. Así entonces,

la Figura 2a muestra una correlación lineal entre la velocidad de reacción a DMC y la cantidad de CO_2 adsorbido sobre la serie NC. La misma tendencia se observa al graficar la actividad versus la absorbancia integrada de las especies (bi)carbonatos detectadas por IR (Figura 2b). Por lo tanto, se puede sugerir que los sitios activos están ligados a la adsorción de CO_2 sobre la ceria.

Además, resultados preliminares de desorción de especies (bi)carbonatos indican una mayor labilidad de los mismos en el caso de las muestras con facetas expuestas del tipo (111) y aquellas con defectos, que podrían explicar la mayor actividad de estos últimos.



Esquema 1. Refacetado de NC de ceria a 500 y 600 °C.

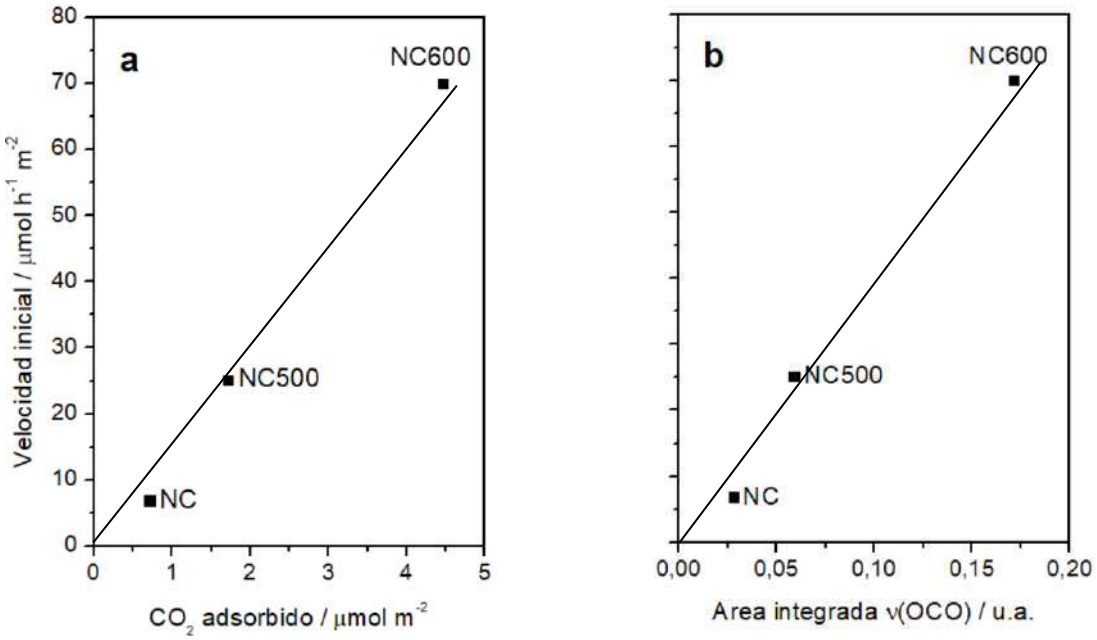


Figura 2. Velocidad inicial en reacción a DMC en función de: a) la cantidad de cantidad de CO2 adsorbido medido por MS y b) el área integrada de los estiramiento ν(OCO) de especies (bi)carbonatos (región 1800-1100cm^{-1}).

Finalmente, se estudió la adsorción de CO_2 sobre grupos OD superficiales (intercambio isotópico con D_2O). Los resultados obtenidos (no mostrados) indicaron que la cantidad de especies DCO_3^- formados sigue la misma tendencia que los carbonatos en general. Esto indica que no es posible desacoplar efectos diferenciales entre dichos conjuntos de especies carbonáceas (bicarbonatos versus carbonatos), al menos, mediante este tipo de estudio. En consecuencia, es necesario recurrir a metodologías más avanzadas, como la espectroscopía

de excitación modulada (MES), para desentrañar la naturaleza de las especies intermediarias presentes en la reacción bajo estudio.

Conclusiones

La actividad catalítica hacia DMC sobre óxido de cerio está estrechamente relacionada con la naturaleza de los planos cristalinos expuestos, siendo el (111) significativamente más activa que el (100). La reestructuración superficial de nanocubos, con dominancia de facetas (100), hacia facetas (111) y una mayor capacidad de adsorción de CO_2 se tradujeron en mayores velocidades de reacción. Además, se identificó una correlación lineal entre la formación de especies (bi)carbonatos y la actividad catalítica, sugiriendo que los sitios activos están correlacionados a dichas especies. Estos resultados pueden aportan criterios estructurales y químicos relevantes para el diseño de catalizadores eficientes basados en CeO_2 para la reacción en estudio.

Agradecimientos

MSC agradece la beca doctoral de CONICET. Los autores agradecen el apoyo de la UNL (CAID 85520240100109LI), ANPCyT (PICT-2020-SERIEA-03720) y CONICET (PIBAA 28720210100434CO y PIP-11220200100731CO).

Referencias

[1] S. Wynes, K.A. Nicholas; Environmental Research Letters 12 (2017).
[2] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige; Catal Sci Technol 4 (2014) 2830–2845.
[3] M. S. Costa, A. L. Bonivardi, S. E. Collins en Actas del XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI MECOCAT. Salta, Argentina (2023).
[4] J. Al-Darwish, M. Senter, S. Lawson, F. Rezaei, A.A. Rownaghi; Catal. Today 350 (2020) 120–126.
[5] S. Wang, L. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, G. Zhang, X. Ma, J. Gong; Nanoscale 5 (2013) 5582–5588.
[6] A. Filtschew, D. Stranz, C. Hess; Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 9066–9069.
[7] S. Fernández-García, S.E. Collins, M. Tinoco, A.B. Hungría, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, X. Chen; Catal. Today 336 (2019) 90–98.
[8] J. Vecchietti, P. Pérez-Bailac, P.G. Lustemberg, E.L. Fornero, L. Pascual, M. V. Bosco, A. Martínez-Arias, M.V. Ganduglia-Pirovano, A.L. Bonivardi; ACS Catal. 12 (2022) 10482–10498.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Esterificación del ácido 2-furoico con etanol

Mauro D. Acevedo[1*], Federico Aguzín[1], Laura Martinez[2], Cristina L. Padro[3], Nora B. Okulik[1]

[1]Instituto de Investigaciones en Procesos Tecnológicos Avanzados (INIPTA), Universidad Nacional del Chaco Austral, Comte. Fernández 755, 3700, Pres. Roque Sáenz Peña, Argentina.
[2]Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina.
[3]Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Colectora Ruta Nacional 168 Km 0, Predio Conicet Dr. Alberto Cassano, 3000, Santa Fe, Argentina.
macevedo@uncaus.edu.ar

Palabras Claves: Esterificación, ácido 2-furoico, Catálisis acida, SBA-15

Resumen

Se estudió la esterificación del ácido 2-furoico con etanol en fase líquida como estrategia para valorizar compuestos derivados de biomasa. Para ello, se evaluaron catalizadores sólidos ácidos con distintas estructuras porosas y propiedades ácido-base, incluyendo zeolitas microporosas, sólidos mesoporosos funcionalizados y una resina sulfonada comercial. El catalizador SZ-10, basado en SBA-15 modificado con ZrO_2 y posteriormente sulfatado, fue caracterizado mediante difracción de rayos X, fisisorción de N_2 y titulación potenciométrica. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo a 100 °C, con una relación molar ácido:alcohol de 1:10. Se observó que la conversión del ácido 2-furoico dependió de la estructura textural, la acidez superficial y la estabilidad del catalizador. La mayor conversión se obtuvo con la resina Amberlyst A36 (55 %), seguida por TPA-MCF (46 %), aunque este último mostró limitaciones por lixiviación. El catalizador SZ-10 se obtuvo un rendimiento intermedio (29 %). El estudio proporciona información valiosa sobre el desempeño de catalizadores heterogéneos en reacciones de esterificación aplicadas a la obtención de compuestos de valor agregado a partir de plataformas químicas renovables.

Abstract

The liquid-phase esterification of 2-furoic acid with ethanol was studied as a strategy to valorize biomass-derived compounds. For this purpose, solid acid catalysts with different porous structures and acid–base properties were evaluated, including microporous zeolites, functionalized mesoporous solids, and a commercial sulfonated resin. The SZ-10 catalyst, based on SBA-15 modified with ZrO_2 and subsequently sulfated, was characterized by X-ray diffraction, N_2 physisorption, and potentiometric titration. The reactions were carried out in a batch reactor at 100 °C with an acid-to-alcohol molar ratio of 1:10. It was observed that the conversion of 2-furoic acid depended on the textural structure, surface acidity, and catalyst stability. The highest conversion was obtained with Amberlyst A36 resin (55%), followed by TPA-MCF (46%), although the latter showed limitations due to leaching. The SZ-10 catalyst exhibited an intermediate yield (29%). This study provides valuable information on the performance of heterogeneous catalysts in esterification reactions applied to the production of value-added compounds from renewable chemical platforms.

Introducción

En este trabajo se estudia la esterificación del ácido 2-furoico con etanol para obtener furoato de etilo (Figura 1), un compuesto de interés en diversas aplicaciones industriales. Esta transformación adquiere especial relevancia en el contexto actual, en el que la búsqueda de procesos químicos más sostenibles ha impulsado la valorización de compuestos derivados de biomasa como alternativa a los recursos fósiles. El ácido 2-furoico (AF), obtenido por oxidación del furfural, un compuesto plataforma derivado de la hemicelulosa, representa una molécula clave para la síntesis de productos de alto valor agregado. Entre sus posibles rutas de transformación, la reacción con etanol permite la formación de furoato de etilo, un éster furánico con aplicaciones como disolvente, plastificante y precursor de materiales biodegradables [1].

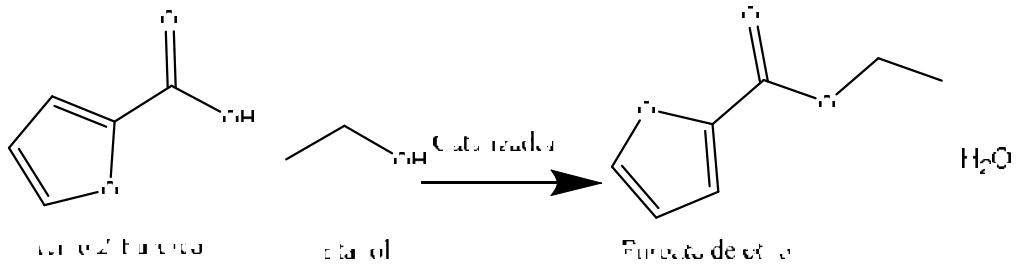


Figura 1: Esterificación de Ácido 2-Furoico con etanol

Tradicionalmente, estas reacciones se han catalizado mediante sistemas homogéneos, como el ácido sulfúrico, los cuales presentan limitaciones relacionadas con corrosividad, la generación de residuos y la dificultad de separación del catalizador. En este sentido, los catalizadores sólidos ácidos surgen como una alternativa más eficiente y ambientalmente amigable, al facilitar la recuperación del material y su aplicación en procesos catalíticos heterogéneos reutilizables.

La naturaleza de los sitios ácidos presentes en el catalizador tiene un papel determinante en la eficiencia de la esterificación de ácidos carboxílicos, incluyendo el ácido 2-furoico. En general, los sitios Brønsted son responsables de protonar el grupo carbonilo del ácido, favoreciendo la formación del intermedio tetraédrico, mientras que los sitios Lewis pueden coordinar el oxígeno carbonílico, contribuyendo a su activación por una vía complementaria [2]. En el caso particular del ácido 2-furoico, su carácter aromático y la presencia del anillo furánico pueden influir en la interacción con los sitios ácidos, por lo que un balance adecuado entre acidez Brønsted y Lewis resulta clave para alcanzar altos niveles de conversión y selectividad.

En este contexto, los materiales mesoporosos como MCF y SBA-15 han sido anteriormente utilizados como soportes de especies ácidas, debido a su elevada área superficial, estabilidad térmica y adecuada accesibilidad a los sitios activos. La incorporación de ZrO_2 en la SBA-15 ha sido reportada como una estrategia eficaz para incrementar la densidad de sitios ácidos y modificar la relación entre acidez Brønsted y Lewis, en función de los requerimientos de reacciones específicas, como la esterificación del ácido 2-furoico [3]. Asimismo, la inmovilización de heteropoliácidos (HPA) sobre estos soportes, ha demostrado ser una vía efectiva [4].

El presente trabajo se enfoca en el estudio de la esterificación del ácido 2-furoico con etanol en fase líquida, empleando catalizadores sólidos ácidos. Se evaluó el desempeño de distintas formulaciones en términos de conversión, selectividad al éster y estabilidad del sistema, con el objetivo de desarrollar materiales catalíticos activos, selectivos y reutilizables, adecuados para su aplicación en procesos de valorización de biomasa bajo condiciones moderadas.

Experimental

Preparación de catalizadores

El soporte mesoporoso SBA-15 fue sintetizado mediante un tratamiento hidrotérmico en medio ácido, según el procedimiento descrito por Vallés *et al.* [5]. Se utilizó el copolímero tribloque Pluronic 123 (P123, Sigma-Aldrich) como agente estructurante y tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich) como fuente de silicio. La composición molar del gel fue: 1TEOS:158H_2O:6HCl:1,6×10^{-2}P123. Para evitar la amorfización parcial de la estructura, la eliminación del agente plantilla se realizó mediante inmersión en etanol por 24 h en condiciones estáticas, seguida de un tratamiento térmico a 470 °C en flujo de N_2 (20 mL/min) y calcinación en aire a 500 °C durante 5 h. La incorporación del ZrO_2 se llevó a cabo por impregnación húmeda, utilizando oxicloruro de circonio hidratado (99,99%, Sigma-Aldrich) disuelto en agua desionizada con relación molar Si/Zr de 10. El exceso de agua fue eliminado en un rotavapor a 80 °C y 80 rpm. El sólido resultante se secó a 100 °C durante 24 h, se trató térmicamente a 470 °C en atmósfera de N_2 (con una rampa de 4 °C/min) durante 5 h y finalmente se calcinó en aire a 500 °C. La sulfatación se realizó dispersando el sólido en una solución acuosa de H_2SO_4 al 10% v/v bajo agitación durante 12 h. Posteriormente, el material fue filtrado, secado a 100 °C durante 3 h y calcinado nuevamente en aire a 500 °C durante 5 h. El catalizador obtenido se denominó SZ-10.

Se sintetizó una zeolita MCM-22 con una relación Si/Al = 15 siguiendo la técnica de Corma et al.[6]. Para ello, se preparó una solución formada por NaOH, $NaAl_2O_3$ y agua MiliQ a la cual se añadió hexametilamina. Finalmente, se adicionó SiO_2 y se agitó durante 30 min. La mezcla se llevó a un horno rotatorio a 150 °C y 30 rpm durante 10 días. El sólido se separó por centrifugación y se lavó hasta pH neutro. Parte del material se separó como precursor (MCM-22P) y el resto se trató en N_2 y luego aire a 500 °C, obteniéndose así MCM-22.

La zeolita deslaminada ITQ-2 se obtuvo a partir del precursor MCM-22P mediante un proceso de hinchamiento con bromuro de hexadeciltrimetilamonio y una solución de hidróxido de tetrapropilamonio a 80 °C durante 24 h. Luego se procedió a la deslaminación del precursor hinchado (MCM-22S) en un baño ultrasónico a 50 °C durante 2 h. A continuación, se adicionó HCl hasta pH = 2, lo cual provocó la precipitación del sólido. Finalmente, el material fue separado por centrifugación y lavados. El sólido separado se secó a 100 °C durante 24 h. Por último, en un reactor de cuarzo se llevó a cabo un tratamiento a 500 °C con flujo de N_2 y aire.

La espuma mesoporosa (MCF) fue sintetizada utilizando las siguientes relaciones molares: 1 TEOS: 116 H_2O: 4 HCl: 0,004 P-123: 0,00729 NH_4F: 0,1917 mesistileno. Las cantidades relativas de cada componente se calcularon a partir de 4 g de TEOS. En un frasco de polipropileno se agitó una mezcla de agua, HCl y P-123 a 450 rpm y a 35 °C. Posteriormente, se incorporaron NH_4F y mesistileno bajo agitación. Tras estabilizar la temperatura del baño, se añadió TEOS, manteniéndose la agitación durante 24 h a 35 °C. El precipitado obtenido se filtró y se lavó con agua destilada hasta alcanzar pH neutro. El sólido fue secado en estufa y posteriormente calcinado a 500 °C durante 8 h, utilizando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

El soporte MCF obtenido fue funcionalizado mediante impregnación a humedad incipiente con ácido fosfotúngstico (TPA), empleando una carga del 30 % p/p. El sólido impregnado se secó en estufa a 100 °C durante la noche y, finalmente, se sometió a un tratamiento térmico en flujo de nitrógeno a 250 °C durante 2 h.

Caracterización de catalizadores

La estructura cristalina de los materiales preparados se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Panalytical-Empyrean y radiación monocromática CuK_α con longitud de onda de 1,54 Å y filtro de Ni. Las propiedades texturales se midieron por fisisorción de N_2 a -196 ºC utilizando un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000. El número de sitios ácidos (NTSA) se determinó mediante titulación con solución de NaOH empleando un titulador SCHOTT TitroLine 7000.

Ensayos catalíticos

Las reacciones de esterificación se llevaron a cabo en un reactor discontinuo a presión autógena en fase liquida, con agitación utilizando un baño de glicerina para mantener la temperatura de reacción. Se realizaron reacciones variando la temperatura (120° - 100 °C) y la masa de catalizador, utilizando una relación molar de Acido: Alcohol= 1:10. Reactivos y productos fueron cuantificados utilizando un GC-FID Agilent Technologies 7820A.

Los factores de respuesta cromatográficos se determinaron teniendo en cuenta el numero efectivo de carbonos (ECN).

La conversión de Ácido 2-Furoico (X_{AF}) se calculó de acuerdo a la **Ecuación 1**.

$$X_{AF} = \frac{\sum Y_i}{(\sum Y_i + Y_{AF})} * 100 \quad \textbf{Ecuación 1}$$

Donde $\sum Y_i$ es la fracción molar de producto formado de Ácido 2-Furoico y Y_{AF} es la fracción molar de Ácido 2-Furoico no convertido a producto.

Las fracciones molares de cada producto se calcularon teniendo en cuenta el área cromatográfica de cada compuesto, su correspondiente peso molecular y factor de respuesta.

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores

El difractograma de rayos X a bajo ángulo (Figura 2a) se observa que la estructura mesoporosa típica de SBA-15, se conserva tras la incorporación de zirconia. Por su parte, el difractograma a barrido completo (Figura 2b) no presentan picos definidos atribuibles a fases cristalinas de zirconia, lo que sugiere que el ZrO_2 se encuentra altamente disperso y/o en forma de cristales de tamaño nanométrico por debajo del límite de detección de la técnica.

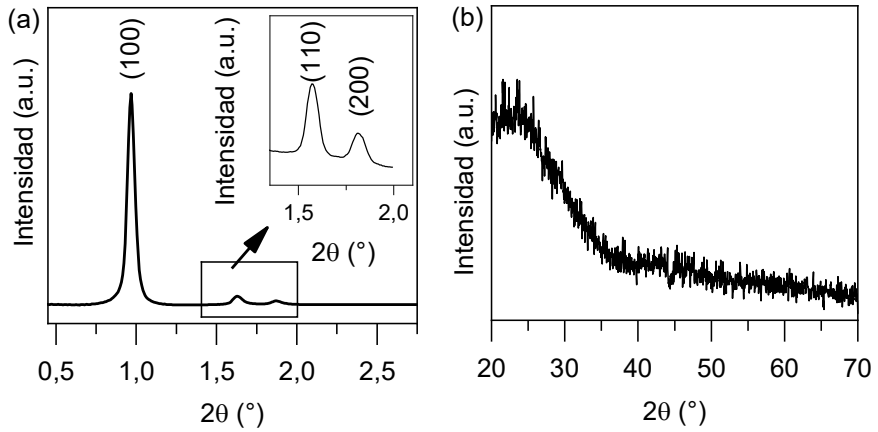


Figura 2: Difractogramas de SZ-10 a bajo ángulo (a) y ángulo extendido (b).

La resina comercial A36, exhibe la menor superficie específica entre los materiales analizados. En cambio, el sólido SZ-10 presenta una superficie significativamente mayor que A36, aunque inferior a la del material de TPA-MCF y a ITQ-2.

El número total de sitios ácidos (NTSA), que se obtuvo por titulación potenciométrica, se muestra en la Tabla 1. Los catalizadores sintetizados en el laboratorio presentaron una acidez menor a 2 mEq/g_{cat}, sin embargo, la resina A36 tuvo el valor tres veces mayor a los sintetizados. Tanto la zeolita ITQ-2 y el mesoporoso SZ-10. Presentando menor acidez TPA-MCF con un valor de 0,98.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores

Material	NTSA (mEq/g_{cat})	S_g (m^2/g)	$V_{\mu P}$ (cm^3/g)	V_{TP} (cm^3/g)
SZ-10	1,89	318	-	0,6
ITQ-2	1,40	664	0,05	1,04
TPA-MCF	0,98	371	-	-
A36	5,93	33[a]	-	0,20[a]

[a] Datos suministrados por el proveedor

Ensayos catalíticos

Selección de condiciones de reacción

El único producto de reacción detectado fue el furoato de etilo. Las primeras reacciones para determinar las condiciones óptimas de reacción se llevaron a cabo con la resina Amberlyst 36 W (A36), cuyos resultados se observan en la Figura 3 a, b y c. En la Figura 3 a) se observa la conversión en función del tiempo de reacción, donde se observa que a partir de las 6h alcanza valores superiores al 55% y a partir de allí varía muy poco alcanzando a las 8 h X_{AF}=57% en estas condiciones (T: 100 °C, RM AF:EtOH: 1:10, Ccat = 5 %) y por ello se elige este tiempo para la posterior comparación. La concentración de catalizador por encima de 3% afecta muy poco la conversión (figura 3 b) indicando un posible exceso del mismo. Finalmente se analizó el efecto de la temperatura en la Figura 3 c) que indica que temperaturas de 100°C o superior es necesario para obtener un buen rendimiento al producto deseado, y por ello se escogió 100°C ya que temperaturas superiores pueden afectar la vida útil de algunas de los catalizadores empleados.

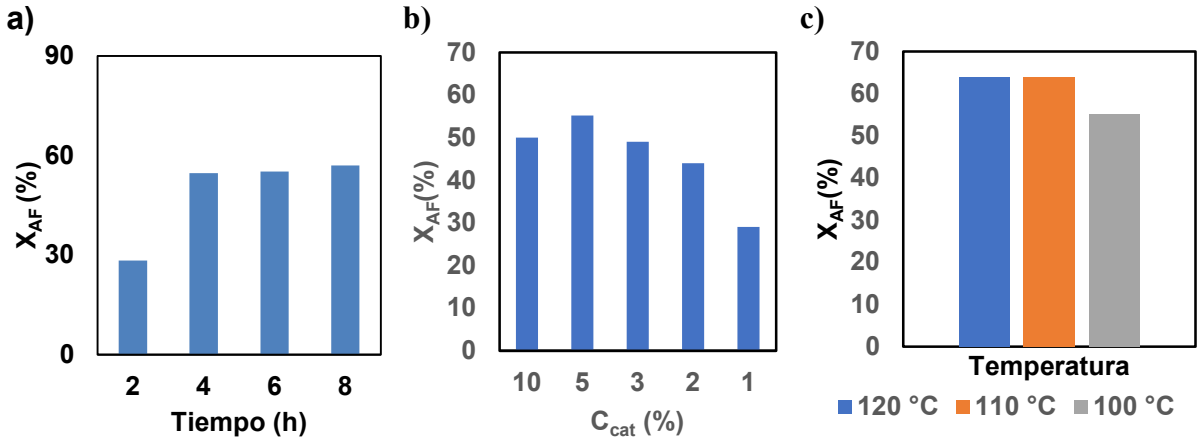


Figura 3: Influencia de a) Tiempo de reacción, b) Carga de catalizador, c) Temperatura.

Comparación de catalizadores

Se evaluó la conversión del ácido 2-furoico, en las condiciones seleccionadas en el punto anterior, sobre distintos catalizadores sólidos ácidos (Tabla 2), con el objetivo de analizar la influencia de la estructura porosa y la acidez superficial sobre la actividad catalítica. En el caso de ITQ-2, se alcanzó una conversión baja (2,4 %) a pesar de su estructura deslaminada, que expone sitios ácidos sobre la superficie externa. Este comportamiento sugiere que la baja actividad se debe posiblemente a una menor densidad de sitios activos (Tabla 2) en comparación con los materiales funcionalizados.

Tabla 2. Comparación de catalizadores

Catalizadores	Conversión, X_{AF} (%)
ITQ-2	2,4
TPA-MCF	46
SZ-10	29
H_2SO_4	91
A36	55

T: 100 °C, RM AF:EtOH: 1:10, C_{cat} = 5 %

Por el contrario, los catalizadores mesoporosos funcionalizados mostraron una actividad catalítica considerablemente superior. El sólido TPA-MCF alcanzó una conversión del 46 %, atribuida a la combinación de una estructura mesoporosa altamente accesible y la presencia de sitios Brønsted ácidos derivados del heteropoliácido impregnado. No obstante, su desempeño se ve limitado por fenómenos de lixiviación en medio alcohólico, lo que compromete su estabilidad a largo plazo. El catalizador SZ-10, basado en SBA-15 funcionalizado con ZrO_2, alcanzó una conversión intermedia (29 %), mientras que la resina sulfonada A36 alcanzó el mayor valor de conversión entre los sistemas heterogéneos evaluados (55 %), lo que puede atribuirse a su elevada densidad de sitios Brønsted fuertemente ácidos. Se incluyó también en la tabla la conversión obtenida con ácido sulfúrico (91 %) como referencia comparativa de catálisis homogénea.

En conjunto, los resultados obtenidos subrayan la importancia de la estructura porosa del material, la estabilidad de las funciones ácidas y la accesibilidad de los sitios activos como factores determinantes en la eficiencia de la esterificación del ácido 2-furoico.

Conclusiones

Se evaluó la esterificación del ácido 2-furoico con etanol utilizando catalizadores sólidos ácidos, incluyendo SZ-10, un material basado en SBA-15 funcionalizado con ZrO_2 y sulfatado. Se analizó la influencia de la estructura porosa y la naturaleza de los sitios ácidos sobre la conversión. Los resultados obtenidos destacan la aplicabilidad de catalizadores heterogéneos en procesos de valorización de biomasa, aportando información relevante para el diseño de sistemas más eficientes y sostenibles.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional del Chaco Austral y a CONICET por el soporte financiero.

Referencias

[1] G. Yélamos et al., Catal. Commun. 107 (2018) 78-82.
[2] M. A. Camblor, P. Castaño, and A. Corma, J. Catal. 314 (2014) 1-10.
[3] X. Wang, Y. Wang, J. Zhang, and W. Fan, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 9319-9325.
[4] H. G. Manyar et al., Chem.Cat. Chem. 5, (2013) 506-512.
[5] V. A. Valles, Y. Sangasaeng, M. L. Martínez, S. Jongpatiwut, A. R. Beltramone, Fuel 240 (2019) 138-152.
[6] A. Corma, J. Martínez-Triguero; J. Catal. 165 (1997) 102-120

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Catalizadores inversos CeOx/Cu@Cu_2O: síntesis, caracterización y desempeño catalítico para la hidrogenación directa de CO_2 a metanol.

Sabrina Piña Marcos[1]*, Esteban Fornero[1], José Luis Giombi[1], Davide Ferri[2], Adrian Bonivardi[1], Sebastián E. Collins[1]

[1] Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: spinamarcos@santafe-conicet.gov.ar.

[2] Center for Energy and Environmental Sciences, Paul Scherrer Institute (PSI), Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen PSI, Switzerland

Palabras Claves: catalizadores inversos, hidrogenación de CO_2 , síntesis de metanol, caracterización *in-situ.*

Resumen

En este trabajo se desarrollaron catalizadores inversos CeO_x/Cu@Cu_2O para la hidrogenación directa de CO_2 a metanol. La caracterización estructural mediante microscopía electrónica y difracción de rayos X in situ evidenció la formación de clústeres de CeO_2 sobre la superficie del soporte de cobre, así como la evolución controlada de su estado de oxidación bajo atmósfera reductora, condición clave para la generación de la interfaz activa CeO_x/Cu⁰. Los ensayos catalíticos demostraron que la incorporación de ceria mejora significativamente la conversión de CO_2 y la selectividad hacia metanol. A temperaturas elevadas, se observó un incremento en la formación de CO, atribuible a la reacción inversa de desplazamiento de agua (RWGS). Estos resultados destacan el papel fundamental de la interfaz CeO_x/Cu⁰ en la activación del CO_2 y en la mejora del desempeño catalítico de los sistemas inversos desarrollados.

Abstract

Inverse catalysts CeO_x/Cu@Cu_2O were developed for the direct hydrogenation of CO_2 to methanol. Structural characterization by electron microscopy and in situ X-ray diffraction confirmed the formation of CeO_2 clusters highly dispersed on the copper support surface, along with a controlled evolution of the copper oxidation state under a reducing atmosphere—an essential condition for generating the active CeO_x/Cu⁰ interface. Catalytic testing showed that the incorporation of ceria significantly enhances both CO_2 conversion and methanol selectivity. At elevated temperatures, CO production increased due to the reverse water-gas shift (RWGS) reaction. These results highlight the critical role of the CeO_x/Cu⁰ interface in CO_2 activation and in improving the overall catalytic efficiency of the developed inverse systems.

Introducción

La hidrogenación de CO_2 a metanol (CH_3OH) es una ruta atractiva para valorizar este gas de efecto invernadero y generar productos químicos básicos (commodities) o vectores energéticos de fácil almacenamiento y transporte. Sin embargo, en condiciones industriales, compite la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS), generando CO y reduciendo la selectividad al metanol [1]. Superar esta limitación requiere catalizadores capaces de activar especies intermediarias adecuadas bajo condiciones operativas.

Los catalizadores inversos, donde un óxido se deposita sobre una fase metálica, presentan propiedades únicas debido a fuertes interacciones óxido–metal (strong oxide-metal interaction, SOMI), que pueden estabilizar fases activas y modificar la reactividad [2]. El cobre, ampliamente utilizado en catálisis heterogénea, es clave en sistemas como $Cu/ZnO/Al_2O_3$, el cual es utilizado industrialmente para la síntesis de metanol partiendo de CO_2 y H_2. En tanto, combinaciones CeOx–CuO han demostrado buen rendimiento en reacciones oxidativas como la oxidación de CO. El CeO_2 destaca por su capacidad redox (Ce^{4+}/Ce^{3+}) y su rol en la activación de CO_2 y estabilización de intermedios como formiatos y metoxis [2,3]. Sin embargo, el cerio es considerado un elemento crítico por su limitada disponibilidad, por lo que resulta relevante minimizar su carga másica sin comprometer su actividad catalítica.

A diferencia del Cu/ZnO, el sistema CeO_2/Cu mantiene la interfaz óxido–metal bajo atmósferas reductoras, evita la formación de aleaciones y permite explorar efectos sensibles a la estructura según la morfología metálica [1,3]. En particular, la superficie Cu(100) muestra alta actividad para la síntesis de metanol, lo que impulsa su inclusión en catalizadores estructurados. En este trabajo se estudia la hidrogenación de CO_2 sobre un catalizador inverso $CeO_2/Cu@Cu_2O$, basado en nanopartículas cúbicas de Cu_2O con facetas (100), parcialmente reducidas y recubiertas con CeO_2, como estrategia hacia catalizadores sostenibles, activos y selectivos.

Experimental

Síntesis de materiales

Las nanopartículas cúbicas de Cu_2O se sintetizaron según una ruta modificada de Ke et al. [4]. En una síntesis típica, se adicionaron secuencialmente 10 mL de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,5 M (Fisher), 25 mL de NaOH 10 M (Anedra, 98,7%) y 50 mL de ácido ascórbico 1 M, a 415 mL de agua ultrapura (10 MΩ cm) (T = 35 °C). Luego de 10 min de agitación vigorosa, el sólido se recuperó por centrifugación (6000 rpm, 15 min), se lavó tres veces con H_2O:EtOH (1:1 v/v) una vez con EtOH, y se secó a 70 °C (24 h).

Los catalizadores inversos se prepararon por impregnación de Cu_2O con $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,1 M (Sigma-Aldrich, 99%) en acetona, usando cargas de 0,7 y 2,1% p/p (0,5 y 1,5 monocapas teóricas). La suspensión se calentó a 30 °C bajo agitación y vacío leve en rotavapor hasta secado. Las muestras se secaron (70 °C, 24 h) y se calcinaron a 450 °C (24 h) para formar CeO_2/CuO.

Caracterización y evaluación catalítica

Los materiales fueron caracterizados mediante diversas técnicas para describir sus propiedades estructurales y fisicoquímicas. La superficie específica se midió por fisisorción de N_2 (S_{BET}) usando el equipo Micromeritics ASAP 2020. La descomposición del nitrato de cerio depositado se evaluó por análisis termogravimétrico (TGA, Q500, TA Instruments). La reducibilidad se estudió por H_2 -TPR acoplada a espectrometría de masas (Pfeiffer Prisma QMG220). El análisis estructural se realizó por SEM (Zeiss Crossbeam 350) y HRTEM (JEOL JEM-2100 Plus, 200 kV).

Los cambios en la estructura cristalina durante los diferentes tratamientos termo-químicos se monitorearon mediante DRX in situ (Bruker D8 Advance, Cu Kα), usando una celda XRK 900 con gases de flujo pasante. Cada muestra se sometió a calcinación (aire, 450 °C,

1.2°/min), reducción (5% H_2/N_2, 300 °C, 1.8°/min) y mezcla reactiva H_2/CO_2 = 1:1 a 200 °C. Los tamaños de dominio cristalino de terminaron mediante la ecuación de Scherrer.

Se estudió la adsorción de CO y CO_2 a temperatura ambiente por FTIR in situ sobre pastillas autosoportadas de cada material. Se evaluaron diferentes estados de oxidación del cobre mediante ciclos de limpieza (150 °C, vacío), oxidación (450 °C, O_2 5.0) y reducción (250 °C, H_2 5.0).

El desempeño catalítico se evaluó en un microreactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable. Se utilizaron 100 mg de cada catalizador, diluidos con 500 mg de cuarzo (60 mesh). El pretratamiento consistió en calentamiento bajo flujo de N_2 (5.0, 2°C/min) a 200 ºC. A esta temperatura, el sistema fue presurizado a 30 bar y se permitió la entrada de una mezcla con composición H_2/CO_2 = 3:1 con caudal total de 28 cm^3/min La reacción se estudió a temperaturas entre 200 y 250°C, seleccionadas en base a los resultados de H_2-TPR y DRX in-situ. Los productos gaseosos fueron analizados por medio de un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-9A.

Resultados y discusión

La Figura 1 resume los resultados de desempeño catalítico de los nanocubos de Cu_2O y de catalizadores de CeO_2/Cu_2O en la hidrogenación de CO_2, evaluados entre 200 y 250 °C a 30 atm y con una relación de alimentación de H_2/CO_2 = 3.

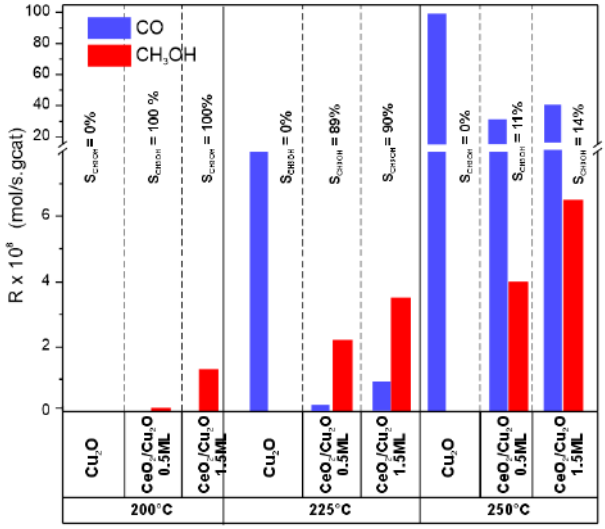


Figura 1. Actividad catalítica y selectividad de Cu_2O, CeO_2@Cu_2O-0.5ML, y CeO_2@Cu2O-1.5ML en función de la temperatura. (W/F = 20500 g s^{-1} mol^{-1}, H_2/CO_2 = 3, 30 atm, X_{CO2} < 2%)

El Cu_2O no mostró actividad catalítica a 200ºC, iniciando la conversión de CO_2 a partir de 225ºC y se observó una selectividad del 100 % hacia CO.

La incorporación de CeO_2 al sistema produjo un cambio notable de actividad y selectividad. A 200ºC se registró la producción de metanol con 100% de selectividad en ambos catalizadores de CeO_2/Cu_2O. Al incrementar la temperatura hasta 225 ºC, la producción de metanol se incrementó significativamente, alcanzando selectividades de 89% (0.5 ML) y 90% (1.5 ML). A 250ºC, las velocidades de producción de metanol y CO se incrementaron marcadamente, aunque la selectividad hacia metanol disminuyó hasta el 11 y 14%, respectivamente. Esto indica que la reacción RWGS se ve favorecida, tanto por el aumento de temperatura como por posibles cambios en la arquitectura de los sitios activos. Estos resultados ponen de manifiesto la existencia de una ventana de temperatura en la cual es posible alcanzar altas selectividades a metanol.

Así, para comprender el efecto de la deposición de CeO_2 sobre Cu_2O sobre el desempeño catalítico, los catalizadores sintetizados se caracterizaron exhaustivamente.

La Figura 2 muestra imágenes SEM y TEM de las nanopartículas sintetizadas de Cu_2O, las cuales presentan morfología cúbica con

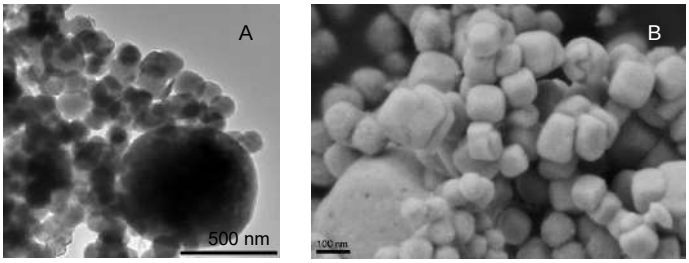


Figura 2. Imágenes TEM (A) y SEM (B) del soporte Cu_2O .

bordes y vértices truncados. Se observa una distribución bimodal de tamaños con lados promedio de 100 y 500 nm. La S_{BET} medida fue de 6,9 m^2/g.

Tras la impregnación con nitrato de cerio y calcinación, las imágenes (S)TEM en la Figura 3 muestran la formación de pequeños clústeres de CeO_2 dispersos sobre la superficie de los nanocubos. Además, se observa que el proceso de calcinación indujo cambios, con una pérdida parcial de la morfología original de las partículas de Cu_2O.

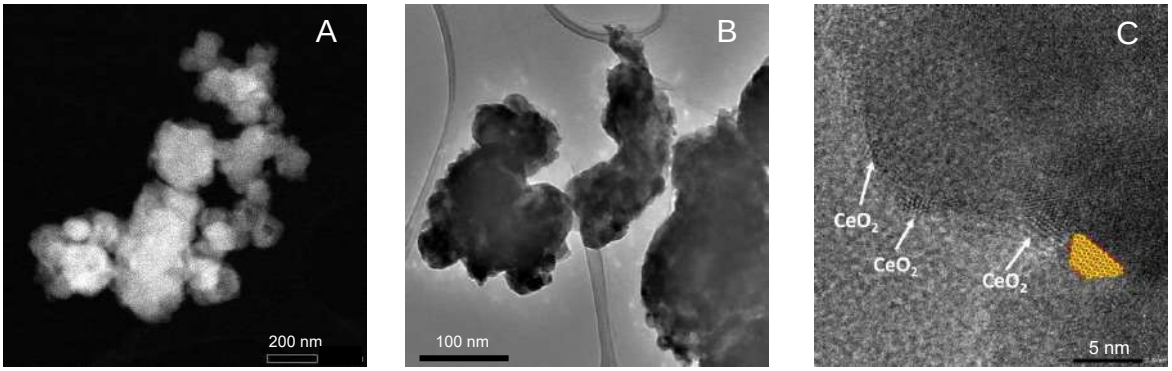


Figura 3. Imágenes TEM de la muestra CeO_2/CuO-1.5 ML calcinada. A) Imagen STEM-HAADF, B) imagen TEM, y C) imagen TEM de alta resolución donde se observa la presencia de planos cristalinos de CeO_2.

Los cambios estructurales producidos tanto por el tratamiento térmico de la calcinación, para descomponer el nitrato de cerio, como de reducción para acondicionar el catalizador previo a la reacción, fueron monitoreados mediante análisis de DRX in situ. La Figura 4 muestra las transformaciones cristalográficas asociadas a los cambios de estado de oxidación del cobre durante la calcinación (450ºC, aire, 10°C/min). Inicialmente, todos los materiales presentaron los picos característicos de Cu_2O (2θ = 29.5°, 36.4°, 42.4°, 61.3° y 73.5°) [PDF78-2076] y una proporción menor de los de CuO (2θ = 32.4°, 35.5°, 38.6°, 48.8°, 58.2°, 61.6°, 68.0° y 75.1°) [PDF45-0937]. En los catalizadores soportados inversos no fue posible identificar señales de especies asociadas a compuestos de Ce.

Durante la calcinación se registró la disminución progresiva de las señales de Cu_2O, y el incremento de los picos de CuO, hasta su conversión completa sobre los 300°C. Al finalizar la calcinación, tampoco se observaron señales de CeO_2, presumiblemente debido a su baja carga y alta dispersión superficial. El tamaño de cristalita disminuyó de 40 nm en Cu_2O a 24 nm en CuO. Estos valores difieren significativamente de los tamaños de partícula obtenidos por SEM y TEM, lo que indicaría que partículas están compuestas por cristales más pequeños aglutinados en la morfología observada.

Como se mencionó anteriormente, tras la calcinación, las muestras se sometieron a una reducción bajo flujo de H_2 hasta 300 °C (10 °C/min). La Figura 5 presenta la evolución del área integrada de los picos de DRX característicos de cobre en diferentes estados de oxidación durante dicho tratamiento térmico. Se registró la reducción progresiva desde CuO → Cu_2O → Cu^0 (2θ = 43.2°) [PDF04-0836] en el intervalo de temperaturas de 200–230/240 °C. Se puede observar también que aproximadamente entre 210 y 230 °C, coexistieron los tres estados de oxidación.

En el caso de las muestras con ceria depositada en su superficie, se registró la conversión total CuO → Cu^0 a 230 °C, una temperatura levemente inferior que la registrada para el catalizador de cobre libre de cerio (240 °C). Complementariamente, se realizaron estudios de TPR-H_2 para todos los catalizadores (no mostrados). En concordancia con los resultados de DRX in situ, la reducción inicia a 200 °C y alcanza un máximo a 280 °C en todas las muestras.

Se estudió también el efecto de la mezcla de reacción (H_2/CO_2 = 3, 1 atm) sobre los catalizadores previamente calcinados. Los resultados mostraron un efecto similar al obtenido empleando hidrógeno puro. A 200ºC, se observó la reducción de CuO a Cu_2O, mientras que al aumentar la temperatura hasta 250ºC se observó la reducción completa a Cu^0.

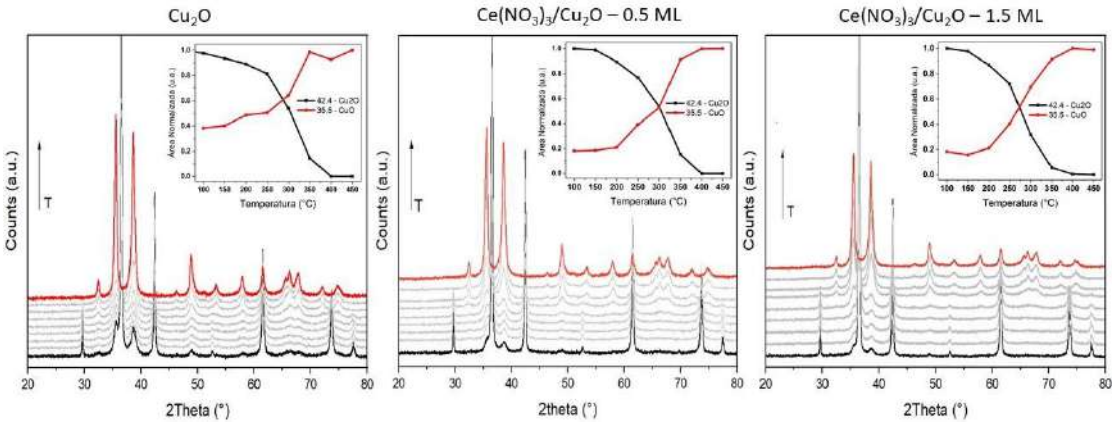


Figura 4. Difractogramas obtenidos durante la calcinación de Cu_2O y catalizadores soportados con 0,5 y 1,5 ML de ceria. Inserto de la evolución de señales características de Cu_2O (2θ = 42.4°) a CuO (2θ = 35.5°) con el aumento de la temperatura.

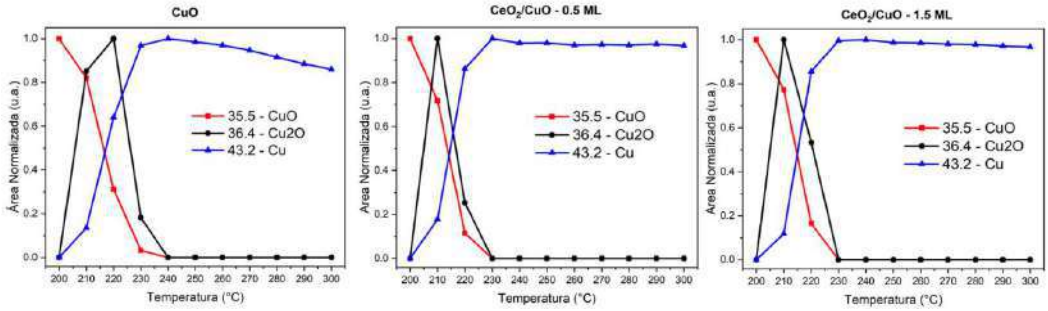


Figura 5. Evolución del área normalizada de picos de DRX característicos de CuO (2θ = 35.5°), Cu_2O (2θ = 36.4°) y Cuº (2θ = 43.2°) durante la reducción en atmósfera de H_2.

El estado de oxidación superficial del cobre, luego de los tratamiento térmicos aplicados, se monitoreó mediante adsorción de CO empleando espectroscopia FTIR. La Figura 6 muestra los espectros IR, en el rango de estiramiento de especies carbonilos, registrados luego de la adsorción de CO (10 Torr, 30 ºC) sobre el Cu_2O puro e impregnado con nitrato de cerio, previo a la calcinación, solamente evacuado a 150 ºC dentro de la celda de IR como tratamiento de limpieza. Se identificaron dos bandas bien definidas a 2106 cm^{-1}, atribuida a CO geminal (modo simétrico) y otra a 2135 cm^{-1}, atribuida a CO lineal, en ambos casos adsorbido sobre Cu^+. La vibración asimétrica del CO geminal no se detectó, debido a su muy baja intensidad relativa al modo simétrico. Con el aumento de la carga de ceria, la banda de CO lineal se desplazó a menores números de onda (hasta 2121 cm^{-1} en 1.5 ML), lo que sugiere un mayor carácter donador del Cu^+ inducido por interacción con especies de cerio [5,6]. En la muestra con 0.5 ML, se observó una banda ancha con contribuciones de ambas especies.

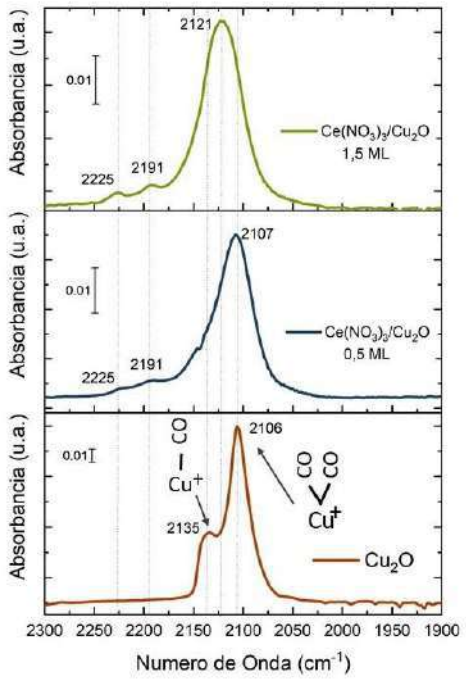


Figura 6. Espectros FTIR in situ de adsorción de CO (10 Torr) a 30 C sobre soporte de Cu_2O y catalizadores inversos con 0.5 ML y 1.5 ML de ceria.

En ambos catalizadores inversos se detectaron señales adicionales a 2190 y 2225 cm^{-1}, que podrían estar relacionadas con especies de Ce; no obstante, se requieren estudios complementarios para confirmar su asignación. Luego de la calcinación, la exposición a CO no produjo bandas observables en el

rango de los carbonilos. Esto es consistente con la presencia de Cu^{2+}, que posee una baja energía de adsorción, al igual que cationes polivalentes [7]. Posteriormente, los catalizadores fueron reducidos in situ a 250ºC. No fue posible observar bandas de adsorción de CO sobre cobre metálico, presumiblemente debido a la pérdida de superficie expuesta en la pastilla.

Finalmente, se realizaron estudios por FTIR in situ de la adsorción de CO_2 sobre sitios básicos. La adsorción de CO_2 sobre el catalizador CeO_x/Cu – 1.5 ML generó señales que pueden asignarse a especies bicarbonato (1220, 1416 y 1613 cm^{-1}), carbonatos monodentados (1367 y 1504 cm^{-1}), bidentados (1289 y 1567 cm^{-1}) y polidentados (1401 y 1491 cm^{-1}), similares a las registradas sobre CeO_2 puro [5,8,9].

En la Figura 7 se muestra un esquema de los cambios estructurales y de estado de oxidación de los catalizadores inversos durante la síntesis y tratamientos térmicos que conducen a la formación de la interfaz CeO_x/Cu^0, como fuera evidenciados por SEM/TEM, DRX y FTIR in situ.

Figura 7. Esquema representativo de los cambios que ocurren en la muestra tras tratamientos térmicos en diferentes atmósferas.

Conclusiones

Se desarrolló una estrategia de síntesis con el fin de preparar catalizadores inversos que maximicen la interfaz entre oxido de cerio y cobre metálico. Se sintetizaron nanocubos de Cu_2O que fueron impregnados con nitrato de cerio. Para descomponer el nitrato de cerio se calcinaron las muestras hasta 450ºC, lo cual genera CeO_2/CuO. Luego, el proceso de activación por reducción con H_2, produce catalizadores de $CeO_2/Cu@Cu_2O$ en el rango de temperaturas de reacción. Estos catalizadores inversos presentaron un desempeño superior hacia la síntesis de metanol, mostrando incluso selectividades del 100% a 200ºC. Estos resultados destacan el papel central de la interfaz CeO_x/Cu^0 en la activación de CO_2 y en la eficiencia global del proceso de hidrogenación, remarcando la relevancia del diseño de catalizadores inversos para esta reacción.

Agradecimientos

SPM agradece la beca doctoral de CONICET. Se agradece el financiamiento otorgado por Research Partnership Grant RPG2343 (Suiza), PICT-2020-SERIEA-03720, PIP 2022-2024 GI y CAI+D 2020 PI TIPO II 50620190100058LI.

Referencias

[1] Kordus D, Jelic J, Lopez Luna M, Divins NJ, Timoshenko J, Chee SW, et al. J Am Chem Soc. (2023)
[2] Rodriguez JA, Liu P, Graciani J, Senanayake SD, Grinter DC, Stacchiola D, et al. J Phys Chem Lett. (2016)
[3] Moncada J, Chen X, Deng K, , Xu W, Marinkovic N, et al. ACS Catal. (2023) 15248–58.
[4] Ke WH, Hsia CF, Chen YJ, Huang MH. Small (2016) 3530–4.
[5] Davydov AA. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. (Ed.) Sheppard NT, 2003.
[6] Fornero EL, Murgida GE, Bosco M V., Hernández Garrido JC, Aguirre A, Calaza FC, et al. J Catal. (2023)
[7] Hadjiivanov KI, Vayssilov GN. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. In 2002. p. 307–511.
[8] Binet C, Daturi M, Lavalley JC. Catal Today (1999) 207–25.
[9] Busca G, Lorenzelli V. Materials Chemistry (1982) 89–126.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Desarrollo de catalizadores estructurados basados en níquel y silicio recuperado de residuos agroindustriales empleados en reacciones de utilización de CO_2

Carlos López Vargas, Laura Cornaglia, Betina Faroldi*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) CONICET-UNL, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829-S3000 Santa Fe, Argentina.

**E-mail: bfaroldi@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: Sílice, Cáscara de arroz, mesoestructurados, Utilización de CO_2, Nano-flores de sílice.

Resumen

Los catalizadores de Ni soportados en materiales mesoporosos poseen elevado potencial, debido a su favorable relación costo-eficiencia comparados con los catalizadores de metales nobles. Se desarrollaron soportes mesoestructurados empleando como fuente de silicio una solución de silicato de sodio purificada extraída de las cenizas de las cáscaras de arroz. Se sintetizó un nuevo material estructurado de sílice denominado Nano-flores de sílice (NF's). Estos se sintetizaron empleando silicato de sodio y CTAB como estructurante, usando dos vías de síntesis; en agitación a temperatura ambiente (TA) y microondas (MW). Los catalizadores con 5%p/p de Ni, fueron incorporados por impregnación húmeda (IH) e impregnación a humedad incipiente (IHI). Los soportes y catalizadores se caracterizaron por distintas técnicas instrumentales. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de metanación de CO_2 entre 300 y 450 °C. El catalizador Ni5%-NF's-TA-IHI resultó ser el más prometedor, logrando una conversión de CO_2 a 400 °C cercana al equilibrio termodinámico con una selectividad del 94%. Esto podría deberse a una alta dispersión de las nanopartículas como lo indican los resultados de DRX, la presencia de especies de Ni^{2+} con moderada interacción con el soporte y a una morfología abierta con diferentes tamaños de cavidades del soporte que generan sitios efectivos para la reacción.

Abstract

Nickel catalysts supported on mesoporous materials offer great potential due to their cost-efficiency compared to noble metal catalysts. This study developed mesostructured silica supports using purified sodium silicate extracted from rice husk ash. A novel structured material, named Silica Nanoflowers (NF's), was synthesized using CTAB as the structure-directing agent. Two synthesis routes were explored: room temperature (RT) and microwave-assisted (MW). Catalysts containing 5 wt% of Ni were prepared by wet impregnation (WI) and incipient wetness impregnation (IWI). The supports and catalysts were characterized by various instrumental techniques and tested in the CO_2 methanation reaction between 300 and 450 °C. The Ni5%-NF's-TA-IHI catalyst proved to be the most promising, achieving a CO_2 conversion at 400 °C close to thermodynamic equilibrium with a selectivity of 94%. This could be attributed to the high dispersion of the Ni nanoparticles interacting with the support, and also, the open pore structure of the materials, which improves the accessibility of the reagents to the active sites.

Introducción

La creciente preocupación por el cambio climático global ha despertado el interés por la reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero. Se han planteado varias opciones para reducir estas emisiones, tales como el aumento en la producción de energías renovables, el mejoramiento en la eficiencia de la producción y consumo de energía, la confiabilidad de la energía nuclear, y además los sistemas de captura y almacenamiento de CO_2 [1]. En este contexto, un proceso que vincule la captura de CO_2 y la transformación de dicho gas en una molécula de mayor valor agregado se presenta como una alternativa muy promisoria, además es clave en los procesos de captura y utilización de carbono (CCU).

Este objetivo puede ser abordado desde un punto de vista aún más sostenible si se enfoca al desarrollo de materiales efectivos para la captura y posterior utilización de dióxido de carbono empleando residuos agroindustriales [2]. Los beneficios potenciales de estos procesos para el medio ambiente incluyen la minimización de los residuos agrícolas y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

La hidrogenación catalítica de CO_2 a metano es un proceso muy atractivo para la utilización del dióxido de carbono ya que puede combinar al CO_2 con H_2 de bajas emisiones para producir CH_4 y agua. El empleo de catalizadores de Ni soportados en materiales mesoporosos tiene un elevado potencial debido a su favorable relación costo-eficiencia en comparación con los catalizadores de metales nobles [2, 3]

Este trabajo aborda el desarrollo de materiales con mejoras en la superficie expuesta del componente activo, mejorando la estabilidad de las nanopartículas y brindando un enfoque alineado con el diseño de soportes catalíticos involucrados en reacciones de uso de CO_2. El objetivo principal de esta investigación fue desarrollar catalizadores con bajas cargas de níquel (5%p/p) para ser usados en la reacción de metanación de CO_2, empleando como soporte sílice mesoestructurada proveniente de los residuos agrícolas desarrollando novedosas iniciativas sostenibles a partir de la biomasa. Se empleó una nueva ruta de síntesis para la obtención de soportes mesoestructurados empleando como fuente de silicio una solución de silicato de sodio extraída de las cenizas de las cáscaras de arroz. Se logró sintetizar un nuevo material estructurado de sílice denominado Nano-flores de sílice (NF's), usando dos vías de síntesis. Esta investigación con doble enfoque verde, permite reducir la carga de residuos y utilizar recursos renovables, avanzando así en los objetivos de los procesos industriales sostenibles.

Experimental

Los reactivos utilizados como hidróxido de sodio, hidróxido de amonio (36%), etanol (99,5%), ácido clorhídrico (34%) y agua bidestilada de grado analítico fueron marca Cicarelli. Por otro lado, precursores como el acetaldehído (40%), el nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3).6H_2O$ (99%) y el Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) fueron marca Sigma-Aldrich.

Síntesis de silicato de sodio purificado

Las cáscaras de arroz se quemaron en una atmósfera pobre de O_2, luego se utilizó un separador de malla con tamaños entre 100 y 149 µm, quedándonos con lo retenido en 100 µm. Para ~~extrae~~r obtener el silicato de sodio purificado se realizó una extracción con 1,5 M de NaOH de las cenizas como se describe en el procedimiento de Salazar Hoyos *et al* [4]. Finalmente se recuperó el sobrenadante (Na_2SiO_3) y se adicionó HCl hasta alcanzar pH ácido. La solución final se filtró nuevamente hasta obtener una solución incolora. Esta solución se utilizó como precursor en la síntesis de los materiales.

Síntesis de nano-flores de sílice (NF's) y catalizadores de Níquel

La síntesis de material mesoestructurado de sílice denominado Nano-flores de sílice (NF's) se obtuvo a partir del precursor de sílice y como agente estructurante se usó CTAB en una relación molar con el precursor de sílice y agua. Se disolvió el CTAB en agua bidestilada y se

adicionó acetaldehído. A esta nueva mezcla se añadió solución de hidróxido de amonio hasta clarificar y al final se adicionó el precursor de sílice, gota a gota, y se agitó durante 40 minutos. De la mezcla final se tomaron alícuotas, una se colocó en agitación a temperatura ambiente por 24 h (denominaremos a este material NF's-TA) y la otra se llevó a horno de microondas a 120°C durante 5 horas (denominaremos a este material NF's-MW). El producto se filtró, se lavó y se secó a 100 °C en estufa y luego se calcinó en aire a 550 °C durante 6 h. Los materiales obtenidos se caracterizaron por distintas técnicas instrumentales FTIR, XRD, TEM y SEM. Los equipos usados fueron un sorptómetro ASAP 2020 (Micromeritics), un difractómetro PANalytical, un equipo Shimadzu 8101 M, modelo IR Prestige-21 para los espectros infrarrojos y para las imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó un instrumento JEOL 2100 F, Ltd., Tokio, Japón.

El niquel se incorporó mediante impregnación húmeda (IH) o impregnación a humedad incipiente (IHI) empleando $Ni(NO_3)_2$. $6H_2O$ para obtener una carga de Ni del 5%p/p. Luego, las muestras se secaron y calcinaron a 450 °C durante 5 h.

Evaluación de catalizadores

Previo a los ensayos catalíticos, todos los catalizadores se redujeron en un flujo de Ar: H_2 (mezcla 50:50) durante 2 horas a 400 °C. Las evaluaciones se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo con una temperatura comprendida entre 300 y 450 °C a presión atmosférica y con una carga de 0,05 g de catalizador en polvo. Se utilizó una mezcla de H_2, CO_2 y Ar (relación estequiométrica H_2:CO_2:Ar = 40:10:50, caudal total 50 mL.min^{-1}).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se observan imágenes SEM y TEM del material NF's-TA sintetizado a partir de la ceniza de cáscara de arroz. En la superficie se aprecia una morfología irregular con estructuras mesoporosas de distintos tamaños. La presencia de importantes huecos entre las partículas de sílice genera sitios de anclaje para la fase activa [4]. La estructura tridimensional abierta con diferentes tamaños de cavidades favorece la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios activos.

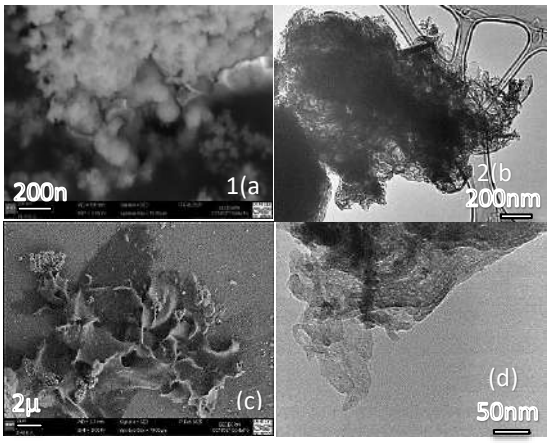


Figura 1. Imágenes 1 (a,c) SEM y 2 (b,d) TEM del material usado como soporte NF's-TA sintetizado a partir de la ceniza de cascara de arroz.

Tabla 1. Parámetros texturales determinados por isotermas de adsorción/desorción de N_2 para los materiales sintetizados

Muestra	Sg (m^2 g^{-1})	Vp (cm^3 g^{-1})	dp (nm)
NF's-TA	879	0,79	2,6
NF's-MW	435	0,47	Nd*

*Nd: No determinadas

La Figura 2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para dos materiales sintetizados en agitación a temperatura ambiente y por microondas, respectivamente. Ambas isotermas corresponden al tipo IV según la clasificación IUPAC, lo que indica una estructura mesoporosa bien desarrollada [5]. Sin embargo, se observan diferencias importantes en el volumen adsorbido y la forma del bucle de histéresis, lo cual sugiere variaciones en la porosidad y organización estructural entre las dos muestras. La muestra NF's-TA (color rojo) muestra un volumen de adsorción significativamente mayor en todo el rango de presiones relativas (P/P_0), lo que está directamente relacionado con el área superficial especifica 879 m^2 g^{-1}, en comparación con la muestra NF's-MW, 435 m^2g^{-1}; estos resultados se resumen en la Tabla 1.

Las diferencias observadas estarían asociadas a las temperaturas empleadas en la síntesis, específicamente la síntesis vía microondas a 120 °C puede resultar en un tipo de tratamiento más agresivo para el material, lo cual conlleva a la pérdida de superficie específica, de acuerdo con la bibliografía [4]. El volumen de adsorción se incrementa gradualmente en el régimen de baja presión relativa (P/P_0 < 0.2), en la muestra NF's-TA lo cual puede indicar la presencia de microporos. Sin embargo, el incremento más pronunciado ocurre en el rango medio de presiones relativas, confirmando que la mayor parte de la adsorción está relacionada con mesoporos. Este perfil indica que la síntesis del material facilitó una combinación de microporos estructurales y mesoporos organizados.

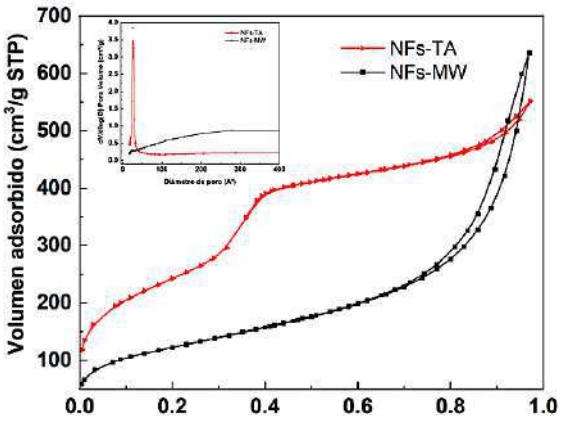


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizado por dos vías de síntesis a temperatura ambiente NF's-TA en color rojo y por microondas NF's-MW color negro

La Figura 3 muestra el espectro de FTIR donde se observan las bandas más importantes relacionadas con el SiO_2. En el espectro se destacan las bandas 1100, 965 y 798 cm^{-1}, respectivamente, representan el estiramiento y la vibración del enlace Si-O, el estiramiento Si-OH y la flexión Si-O-Si [6]. En la Figura 4 se muestran los difractogramas de los catalizadores calcinados a 450°C. Se observa un amplio halo en el rango de 2θ entre 15 y 30°, asignado a la presencia de sílice amorfa [7]. Además, en todas las muestras se identificó la fase NiO fcc, caracterizada por picos a 2θ= 37, 43 y 63° [8].

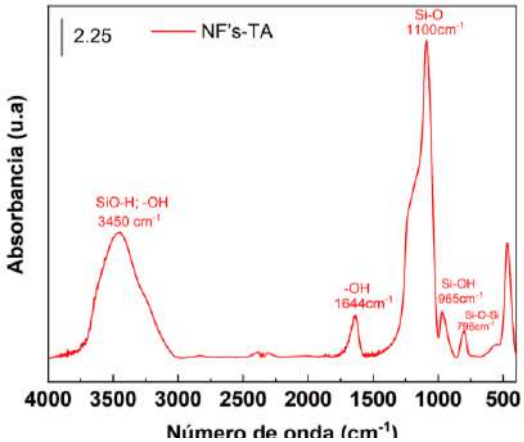


Figura 3. Espectro FTIR del material sintetizado a partir de la ceniza de cáscara de arroz

Tabla 2. Tamaño de los cristalitos de Ni determinado la ecuación de Scherrer a partir de DRX.

Catalizadores	Tm_NiO [a] calcinados (nm)
Ni-NF's-TA-IHI	3,2
Ni-NF's-TA-IH	22,7
Ni-NF's-MW-IHI	18,1
Ni-NF's-MW-IH	12,9

[a] NiO (2θ = 43,3°) de catalizadores calcinados a 450 °C con 5%Ni

Los tamaños de cristalito resumidos en la Tabla 2, indican que los materiales sintetizados a temperatura ambiente presentan una diferencia notable entre la impregnación a humedad incipiente (3,2nm) y la impregnación húmeda (22,7nm). En contraste con la síntesis por microondas la cual parece favorecer tamaños de cristalitos intermedios (~12,9-18,1nm). La elevada área superficial del material sintetizado a temperatura ambiente parece estar ligada a la presencia tanto de microporos como de mesoporos evidenciados en las propiedades texturales, que podría relacionarse con la presencia de cristalitos de menor tamaño.

El perfil TPR, mostrado en la Figura 5, revela dos picos definidos a 336-363°C y 440-458°C correspondiente a la reducción de NiO a Ni metálico (Ni^0) con diferentes tamaños de partículas para todos los catalizadores [9] Los catalizadores basados en NFsTA presentan una señal desplazada a mayor temperatura (497°C) que sugiere que las especies de níquel podrían

tener una fuerte interacción con el soporte y por tanto requieren temperaturas más elevadas para su reducción [10].

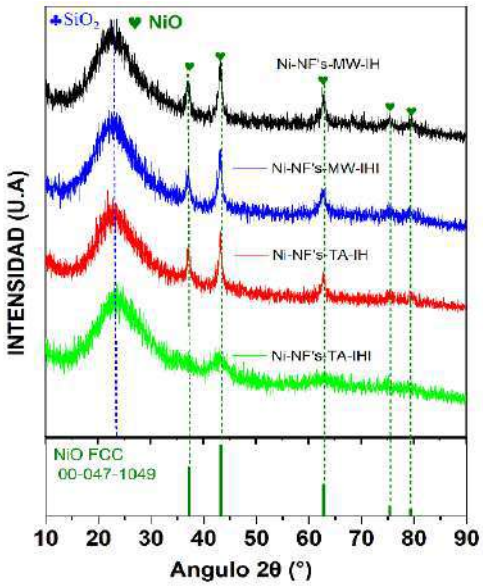


Figura 4. Difractograma de los catalizadores calcinados a 450°C, sintetizados a partir de la ceniza de cáscara de arroz.

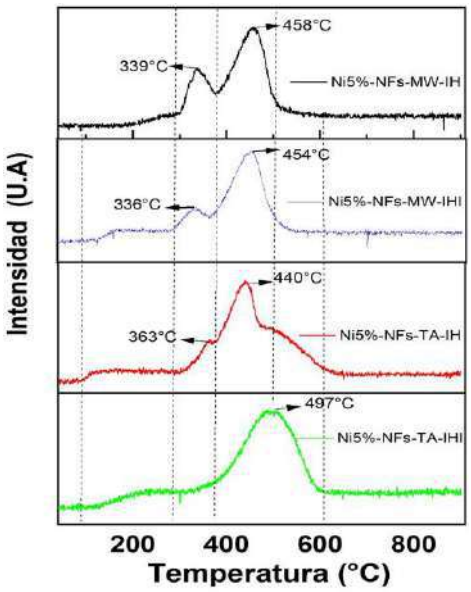


Figura 5. Perfil de reducción a temperatura programada TPR de los catalizadores con Ni5%, calcinados a 450 °C.

En la Figura 6 se muestras los resultados de actividad catalítica para la reacción de metanación entre 300 y 450°C (Figura 6). Los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente (IHI) presentan mayores conversiones, siendo el catalizador con soporte TA el de mejor desempeño a 400°C. Este comportamiento podría estar relacionado con la presencia de partículas más pequeñas observado mediante DRX. La alta superficie específica del soporte, podría haber generado una distribución más homogénea de nanopartículas de Ni en la estructura. El catalizador Ni-NF's-TA-IHI resultó el catalizador más prometedor para esta reacción logrando una conversión de CO_2 a 400 °C de 63% y una selectividad a CH_4 de 94%, cercana al valor de equilibrio termodinámico. El aumento en la actividad de los catalizadores MW a 400 y 450°C se podría explicar a partir del análisis de los perfiles TPR (Figura 5). En estos materiales a 450°C se completaría la reducción de la carga de Níquel en el catalizador. Por el contrario, los catalizadores soportados en TA, presentan perfiles TPR desplazados hacia temperaturas más altas,

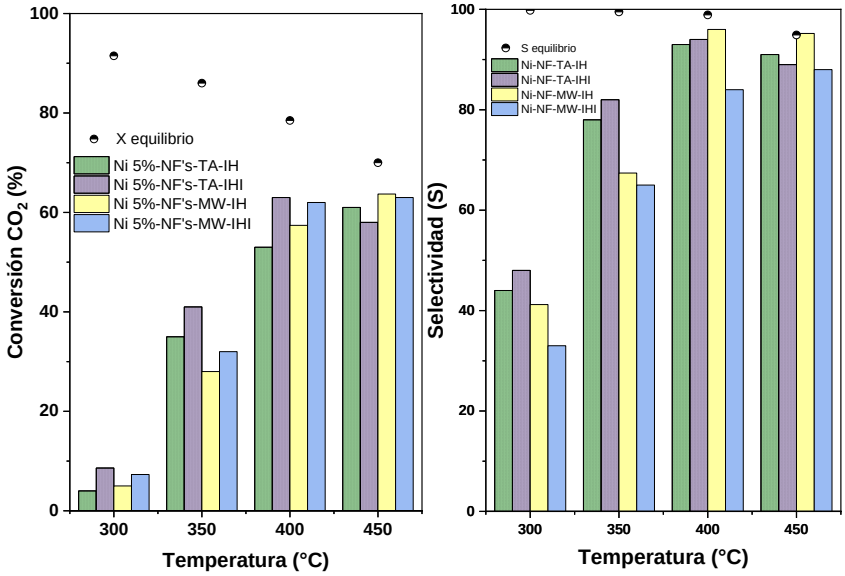


Figura 6. Actividad catalítica de los catalizadores (a) Conversión %(CO_2) (b) Selectividad a (CH_4). WHSV = 60000 mL g^{-1}cat h^{-1}

siendo que estaría presente una menor fracción de sitios de Niº disponibles y activos en estas condiciones.

La Figura 7 muestra un test de estabilidad para los catalizadores Ni5-NF's-TA realizados durante 46 horas de reacción a 400°C. En el mismo se puede apreciar que, el catalizador Ni5NFs-TA-IHI presentó mejor desempeño que Ni5NFs-TA-IH durante el tiempo de reacción, con conversión de CO_2 entre 57–63% y selectividad a CH_4 de 90–95%, frente a 45–60% y 70–80% del segundo, respectivamente. Esto evidencia mayor estabilidad y actividad del material TA preparado por la vía IHI. La pérdida de conversión y selectividad podría estar asociada a un cambio en los tamaños de partículas metálicas por sinterización o a la presencia de carbón.

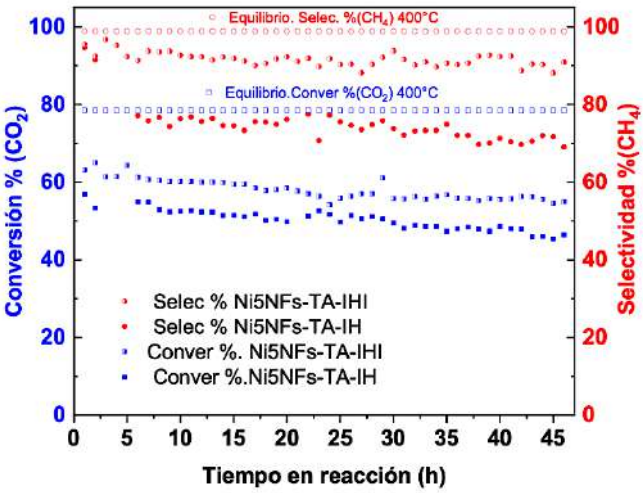


Figura 7. Test de estabilidad del catalizador Ni5%-NF's-TA-IH e IHI a 400 °C. Conversión %(CO_2) en color azul y Selectividad %(CH_4) en color rojo. WHSV = 60000 mL g^{-1}cat h^{-1}

Conclusiones

Se desarrollaron soportes meso-estructurados empleando como fuente de silicio una solución de silicato de sodio, extraído de una fuente de biomasa. Los mismos alcanzaron una elevada superficie especifica entre 879 y 435 m^2 g^{-1} para las síntesis realizadas bajo agitación a temperatura ambiente y microondas, respectivamente.

Los catalizadores con baja carga de Ni 5% usados en la reacción de metanación de CO_2 mostraron actividad en un amplio rango de temperaturas, con conversión >50% a 400°C. Adicionalmente, el catalizador Ni5%-NF's-TA-IHI mostró alta conversión de CO_2 (63%) y selectividad a CH_4 (94%), cercanas al valor de equilibrio termodinámico. Esto podría deberse a la presencia de nanopartículas de Ni de menor tamaño y especies de Ni^{2+} con moderada interacción con el soporte, lo que puede estar asociado a una alta dispersión y estabilidad de la estructura mesoporosa promovida por una elevada superficie específica.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET), Universidad Nacional del Litoral (UNL) y ANPCyT por el apoyo financiero; y al XXIV Congreso Argentino de Catálisis.

Referencias

[1] S.O. Akpasi, Y.M. Isa; Atmosphere (Basel) 13 (2022) 1958-2000.
[2] X. Xu, Q. Wei, Z. Xi, D. Zhao, J. Chen, X. Zhang, H. Gao, G. Wang; Coord Chem Rev 495 (2023) 215393 .
[3] M. Tawalbeh, R.M.N. Javed, A. Al-Othman, F. Almomani, S. Ajith; Environ Technol Innov 31 (2023) 103217.
[4] M.A. Paviotti, L.A. Salazar Hoyos, V. B. Faroldi, L.M. Cornaglia; J CO2 Utilization 42 (2020) 101328-101340.
[5] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska; Pure and Applied Chemistry 57 (1985) 603—619.
[6] Y. Li, J.Y. Lan, J. Liu, J. Yu, Z. Luo, W. Wang, L. Sun; Ind Eng Chem Res 54 (2015) 5656–5663.
[7] M. Sarangi, P. Nayak, T.N. Tiwari; Compos B Eng 42 (2011) 1994–1998.
[8] C. Yuan, N. Yao, X. Wang, J. Wang, D. Lv, X. L; Chemical Engineering Journal 260 (2015) 1-10.
[9] F. Pompeo, N.N. Nichio, M.G. González, M. Montes; Catal Today, (2005) 856-862.
[10] E.C. Lovell, J. Scott, R. Amal; Molecules 20 (2015) 4594-4609.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estudio QTAIM del efecto de la modificación con azufre de la superficie β-Mo_2C (0 0 1) en la HDS de tiofeno

Milagros Velásquez[1]*, Raquel S. Del Toro[2], Jesús Rodríguez[1] y David S. Coll[1]

[1]Laboratorio de Fisicoquímica Teórica de Materiales, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, 1020-A, Venezuela.
[2]Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, 1020-A, Venezuela.
* milagrosvelasquezch@gmail.com

Palabras Claves: QTAIM, tiofeno, HDS, azufre, β-Mo_2C.

Resumen

El incremento en la actividad catalítica que ocasiona la modificación con azufre, de la superficie β-Mo_2C(001), en reacciones de HDS de tiofeno, plantean enigmas por resolver, lo que llevó a la realización del presente estudio, basado en la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM), combinado con la aproximación de diferencia de densidad electrónica Δρ (EDD), los cuales arrojaron como resultados, que el tiofeno al coordinarse establece una interacción, no covalente, con el azufre de la superficie, en 2 de los 3 modos de coordinación halladas, identificadas al encontrar entre estos Puntos Críticos de Enlace (PCE) y que su aromaticidad disminuye, manifiesta en modificaciones de la densidad electrónica, de los PCE intramoleculares. Además se encontró, a partir del análisis de sus cargas atómicas (q(Ω)), que los átomos del tiofeno, se polarizan, por efecto del azufre superficial, como anión. Mientras que los resultados arrojados por EDD, llevaron a realizar una propuesta de movilidad de densidad electrónica, que consiste en que la coordinación del tiofeno a la superficie ocurre haciendo un aporte de densidad electrónica a esta, que se extiende hasta el azufre de la superficie y luego desde este, mediante el PCE, retorna al tiofeno, fortaleciendo sus dobles enlaces.

Abstract

The increase in catalytic activity caused by the sulfur modification of the β-Mo_2C(001) surface in thiophene HDS reactions poses unsolved puzzles, which led to the present study based on the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) combined with the electron density difference Δρ approximation (EDD), which showed that thiophene, when coordinated, establishes a non-covalent interaction with the surface sulfur in 2 of the 3 coordination modes found, identified by finding Bond Critical Points (BCP) between these and that its aromaticity decreases, manifested in modifications of the electron density of the intramolecular BCP. In addition, it was found, from the analysis of their atomic charges (q(Ω)), that thiophene atoms are polarized, by the effect of surface sulfur, as an anion. While the results obtained by EDD led to a proposal for electron density mobility, which consists of the coordination of thiophene to the surface occurring by making a contribution of electron density to it, which extends to the sulfur of the surface and then from there, through BCP, returns to the thiophene, strengthening its double bonds.

Introducción

Se tiene la necesidad imperativa, de realizar investigaciones que contribuyan a resolver el problema ambiental que ha generado con el uso de combustibles fósiles sulfurados [1]. La hidrodesulfuración, HDS, catalítica representa una metodología idónea para resolverlo [2]. El catalizador basado en el sulfuro de molibdeno promovido con otros metales; como níquel y cobalto, sobre un soporte de alta área [2] ha constituido la línea convencional de catalizadores para tal propósito [3]**.** Sin embargo, han surgido diversas innovaciones respecto al empleo de otros materiales como catalizadores, entre los que destaca el carburo de molibdeno (Mo_2C) por poseer una mayor actividad HDS que los sulfuros basados en Mo y tienen una estabilidad mayor en comparación con los catalizadores de metales nobles [4 y 5]. Además, se ha planteado para el carburo de molibdeno (Mo_2C) en HDS, la formación en la superficie, de una fase MoS_xC_y que se asocia con una mejora en la actividad catalítica [2,4 y 6]. Posteriormente, en un trabajo teórico-experimental, sobre el HDS de tiofeno, en los que se comparó el empleo de Mo_2C, modificado con azufre, respecto al no modificado, en los que se encontró, a una mayor conversión para el catalizador modificado con azufre, atribuida a cambios favorables en el modo de coordinación del tiofeno, por efecto del azufre incorporado, según resultados del estudio teórico [7]. Sin embargo, han quedado pendientes muchos aspectos por entender y profundizar respecto del rol que desempeña el azufre de la superficie, en estos materiales y en estas reacciones, lo que amerita que se realicen más investigaciones al respecto. Por otra parte, se tiene que la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM), por sus siglas en inglés, proporciona una descripción rigurosa del enlace químico y de los átomos en la molécula, basada en la mecánica cuántica [8]. La cual ha tenido mucha relevancia en la química supramolecular y en sistemas biológicos [9], ya que ha permitido identificar interacciones débiles, no covalentes, asociadas a sus funciones, por lo que se pudiera esperar que este tipo de interacciones también pueden estar presente en sistemas catalíticos de interés y el identificarlas sería de gran provecho a modo de correlacionar la estructura con la actividad. Por lo que parece adecuado realizar un estudio basado en QTAIM, en conjunción con la aproximación de diferencia de densidad electrónica Δρ (EDD), sobre la reacción de HDS de tiofeno coordinado en la superficie β-Mo_2C (001) modificada con azufre**.**

Metodología

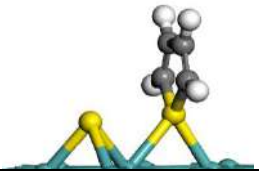
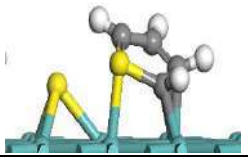
Se ejecutaron cálculos de estructura electrónica basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) empleando el módulo Dmol^3 del paquete Materials Studio de Biovia [10]. Se utilizó un conjunto base numérico doble-zeta con polarización (DNP) junto con el funcional de gradiente generalizado PW91. Se utilizó una aproximación periódica del sistema en la que los parámetros de red fueron tomados de la estructura cristalina reportada del Mo_2C [11].
Los modelos periódicos empleados son superficies correspondientes al plano de Miller (001) que exponen el borde de molibdeno. Sobre estas superficies se incorporaron átomos de azufre a manera de tener una cobertura de azufre de 0,11, lo cual se corresponde con lo reportado en la literatura [12-13]. El análisis QTAIM se realizó empleando el programa AIM-UC [14], esta metodología se complementó con la aproximación de diferencia de densidad electrónica Δρ usando el programa MC33-UC [15], para el análisis de los fenómenos de transferencia electrónica asociados a la coordinación de tiofeno.

Resultados y discusión

En la Tabla 1, se presentan los grafos moleculares del tiofeno, adsorbido en la superficie β-Mo_2C (001) modificada con azufre, con las geometrías optimizadas, en los que las esferas grandes azules, grises, amarillas, verdes y blancas, corresponden a los núcleos de los átomos de Mo, C, S, y H, respectivamente. Luego se aprecian sus energías de adsorción, Ead; -1,72 eV y -2,53 eV, para las dos que presentan coordinación η^1, según el orden de aparición y otra que presenta coordinación η^3, con una Ead de -3,51 eV, que son mucho menores, a la

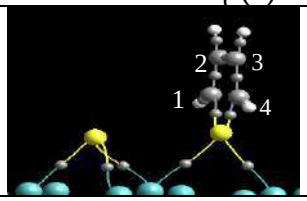
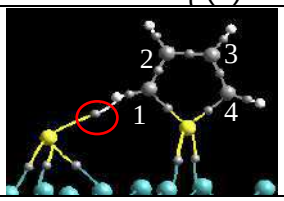
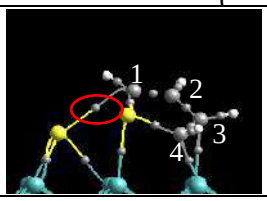
reportada que establece el tiofeno, en la misma superficie sin sulfurar, que fue de -5,08 eV y con un modo de coordinación η^5 (π) [7]. Por lo que la modificación de la superficie con azufre, favorece los modos de coordinación de menor energía para el tiofeno, lo cual es beneficioso para la catálisis. El modo de coordinación η^1 (σ), es análogo al reportado cuando este es adsorbido en sulfuro de molibdeno, también ha sido reportado para el tiofeno adsorbido en otras superficies como en las de; VC (001), NbC (001) y ReS_2(001) [16-18], mientras que el η^3 (2C-S) es menos común y es análogo al reportado cuando este es adsorbido en la superficie (011) de sulfuro de hierro (FeS) [19].

Tabla 1-. Grafos Moleculares del tiofeno, mostrando la Energía de adsorción (Ead) en los modos de coordinación hallados, sobre superficies β–Mo_2C (0 0 1) modificadas con azufre

Coordinación $\eta^1(\sigma)$	Coordinación $\eta^1(\sigma)$	Coordinación η^3
		
-1,72 eV	-2,53 eV	-3,51 eV

En la tabla 2 se muestran para las estructuras análogas, a las presentadas en la tabla 1, con los PCE del tiofeno, arrojados por el estudio QTAIM, presentados como esferas grises pequeñas, tanto los intramoleculares; S-C1, C1-C2, C2-C3, C3-C4 y C4-S, como intermoleculares; a) entre átomos de molibdeno (Mo) de la superficie, con átomos del tiofeno (T), Mo-T y b) entre átomos de azufre de la superficie (S), con átomos de tiofeno (T); ST, denotado como, PCE-ST, que se resalta con un círculo rojo, por haber sido un hallazgo encontrarlo. Lo que permite explicar la diferencia de energía de adsorción entre las 2 especies de tiofeno, en modo de coordinación η^1, que es mayor, para la que presenta, un punto más de anclaje con la superficie, el PCE-ST. Las densidades electrónicas de estos PCE, ρb, los PCE-ST, mostraron una magnitud de 0,010208 u.a. para el η^1 y 0,010082 u.a. para el η^3, con distancias de 2,670 Å (S-H), 3,296 Å (S-C) respectivamente, por lo que estos PCE-ST, se corresponden a interacciones no covalentes [8] y muestran una gran analogía a las descritas entre aniones y sistemas π aromáticos (anión-π), las cuales son abundantes, en sistemas biológicos, en las que el sistema π involucrado, presenta grupos o elementos sustractores de electrones, que le confieren carga parcial positiva (+), lo que predispone a interaccionar, con aniones de su entorno [9]. Este tipo de interacciones, anión-π, presentan un rol importante en la estabilización macromolecular y generalmente están dominadas por fuerzas electrostáticas y las contribuciones de polarización inducidas por los aniones, además de una contribución de van der Waals y las distancias entre los aniones y el plano molecular de los derivados aromáticos oscila alrededor de 2,5 y 3,3 Å [20 y 21].

Tabla 2-. Grafos Moleculares del tiofeno, mostrando los PCE del análisis QTAIM, en los modos de coordinación hallados, sobre superficies β–Mo_2C (0 0 1) modificadas con azufre

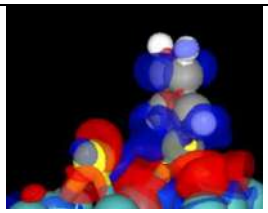
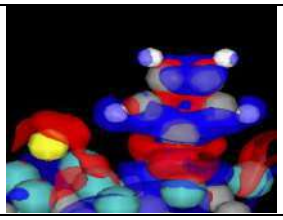
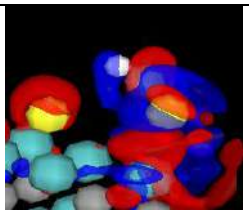
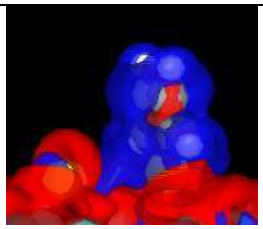
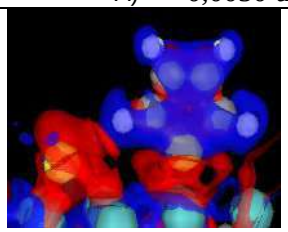
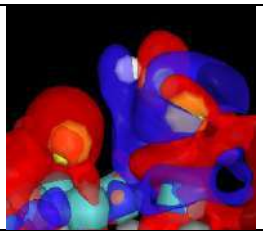
Coordinación $\eta^1(\sigma)$	Coordinación $\eta^1(\sigma)$	Coordinación η^3
		
PCE del análisis QTAIM		

Dora Papp y colaboradores [22], propusieron 2 tipos de interacciones atractivas en función de la posición del anión, con respecto al plano del anillo; la anión–π perpendicular (AP) y anión–π coplanar (AC). Al hacer analogías de nuestros sistemas en estudio con lo reportado

[22], se tendría que el tiofeno coordinado de modo η^1, que presenta un PCE-ST, se corresponde con modo de interacción anión-π, coplanar, ya que tanto el anillo del tiofeno y el azufre de la superficie se encuentran en el mismo plano, mientras que el que no posee PCE-ST, la interacción es perpendicular, AP, por la geometría, pero la distancia entre ambos es mucho mayor a la esperada para este tipo de interacciones, 4,32Å respecto al rango aceptado [21], por lo cual no encaja estrictamente en la categoría AP y consideramos que quizás por tal la razón, la misma no presenta PCE, sin embargo los resultados obtenidos sugieren que existe interacción electrostática. Tal es así que las cargas de los átomos de carbono del tiofeno mostraron disminución de su carga negativa, tornándose más positivo, lo que es coherente con la polarización perpendicular inducida por el azufre como anión; por ejemplo, los carbonos alfa, C1 y C4, pasan de tener una carga de -0,2 u.c., en el tiofeno gaseoso, a -0,1 u.c., mientras que para el tiofeno, coordinado también de modo η^1, pero con PCE-ST, estos mismos carbonos, los alfa, presentan una carga de -2,5 u.c., debido a que esta interacción es coplanar, entonces los átomos que se tornan con carga menos negativa o ligeramente positivos, son los hidrógenos del borde, los enlazados a los carbonos alfa, que pasan de 0,5 u.c. en el tiofeno gaseoso, a 2,2 u.c., mientras que los hidrógenos equivalentes, del tiofeno sin PCE-ST, mostraron cargas de -0,5 u.c.

En la tabla 3 muestran, para estructuras análogas a las presentadas en la tabla 1 y 2, tres conjuntos, de dos isosuperficies de diferencia de densidad electrónica (EDD, por sus siglas en inglés), uno para cada modo de coordinación del tiofeno, la η^1; sin y con PCE-ST y la η^3 con PCE-ST, obtenidas mediante la resta de la densidad del sistema tiofeno adsorbido sobre la superficie β-Mo_2C (001) sulfurada y sus fragmentos constituyentes: la molécula de tiofeno aislada y la superficie sulfurada.

Tabla 3-. Grafos Moleculares de los sistemas tiofeno, sobre superficies β–Mo_2C (0 0 1) modificadas con azufre y sus partes respectivas, correspondiente al análisis EDD

Coordinación $\eta^1(\sigma)$ sin PCE S-T	Coordinación $\eta^1(\sigma)$ con PCE S-T	Coordinación η^3 con PCE S-T
		
A) ±0,0050 u.a		
		
B) ±0,0025 u.a		

Las zonas rojas muestran aumento de la densidad electrónica y las zonas azules muestran disminución de la misma. En el apartado A) de la tabla 3, se muestran isosuperficies con $\Delta\rho$ = ±0,005 u.a. y en el B) isosuperficies con $\Delta\rho$ = ±0,0025 u.a. En estos conjuntos de imágenes de las isosuperficies estudiadas; A y B, se destaca un aumento de densidad electrónica (ρ), en el azufre de la superficie, para los sistemas que establecen PCE-ST y para el que no establece PCE-ST, un aumento más atenuado, con áreas de detrimento de ρ, cuyo contorno topológico de las zonas con aumento y detrimento de densidad electrónica, parecen estar relacionados con los pares electrónicos no compartidos del azufre. Mientras que en todos los sistemas se aprecia disminución de ρ para el anillo tiofénico, aunque la zona que corresponde

con los dobles enlaces; C1-C2 y C3-C4, inmersos en la nube π, muestran un aumento de densidad electrónica, lo cual se aprecia claramente para los coordinados de modo η^1. También se aprecia para todos los sistemas una ganancia de densidad electrónica de la superficie, en las inmediaciones del azufre, del tiofeno adsorbido.

Respecto a los resultados de las cargas (q(Ω)) de los átomos antes y luego de la coordinación, se tiene que estos son cónsonos con los de EDD, el átomo de azufre de la superficie, paso de -0,512 u.a. a -0,644 u.a. y -0,601 u.a. para los modos de coordinación η^1 y η^3 respectivamente, que establecen PCE-ST y para el caso del tiofeno coordinado de modo η^1 que no presenta PCE-ST con este, la carga resultó ser de -0.485 u.c. Mientras que la suma de las cargas de los átomos que constituyen al tiofeno antes de la adsorción, en estado gaseoso, fue de -0,171 u.c. y después de coordinarse en la superficie paso a -0,076 u.c. y -0,291 u.c. para los modos de coordinación η^1 y η^3 respectivamente que presentan PCE-ST. Mientras que para el tiofeno coordinado de modo η^1 que no presenta PCE-ST fue de -0.046 u.c. Estos resultados sugieren que el tiofeno al coordinarse a la superficie su carga total se torna ligeramente positiva, con la excepción del η^3, cuya anomalía se considera que se deba a la carga del Carbono 4 (C4), que se hace muy negativa, por la estrecha interacción con átomos de la superficie. Mientras que para los 2 tiofenos que presentan coordinación η^1, se puede destacar que el que muestra PCE-ST, su carga negativa disminuye menos, lo que se puede atribuir al aporte de carga a través del PCE-ST.

A partir de los resultados del análisis EDD, se plantea una propuesta de movilidad del flujo electrónico, que está acorde con las propiedades establecidas para el tiofeno como donor [23], que consiste en que la coordinación del tiofeno ocurre con aporte de densidad electrónica a la superficie, directamente a los átomos de molibdeno a los que se enlaza, la cual es redistribuida entre los átomos vecinos; molibdenos, carbonos carbídicos y los azufres de la superficie, generando en estos últimos una acumulación de densidad electrónica, de la cual, una porción de esta, es movilizada, a través de los nuevos enlaces, no covalentes, hallados entre el azufre y el tiofeno, los S-T, a manera de el tiofeno, pueda 'recuperar' parte de la densidad electrónica perdida con la coordinación, lo cual le permite estabilizarse y reforzar sus dobles enlaces; C1-C2 y C3-C4, tal como lo sugiere el aumento de la densidad electrónica en los PCE (ρb), de estos enlaces, los cuales pasaron de 0,312 u.a. en el tiofeno gaseoso, a 0,337 u.a. y a 0,336 u.a. en el tiofeno coordinado de modo η^1, para el que presenta PCE-ST y el que no, respectivamente, acompañado, como corresponde, de un acortamiento de la distancia de estos enlaces y de valores de laplaciano más negativos. Cabe destacar que fue reportado también, el acortamiento de la distancia de los dobles enlaces del tiofeno coordinado de modo η^1 para; en el VC (001), en el VN (001) [16] y para NbC (001) [17]. También se encontró una disminución de ρb del enlace C-S, con la coordinación del tiofeno, que de 0,200 u.a. en el tiofeno gaseoso, pasa a 0,181 u.a. y 0,187u.a., para el modo de coordinación η^1, con y sin PCE-ST, respectivamente.
Los cambios que experimentan el tiofeno en los ρb de sus PCE intramoleculares, llevan a plantear una disminución de su aromaticidad, con la coordinación a la superficie, lo que es fundamental para el HDS, considerando que el tiofeno tiene al azufre dentro del anillo.

Conclusiones

En el estudio QTAIM y EDD del HDS de tiofeno en la superficie β–Mo_2C (0 0 1) modificado con azufre, se encontró un hallazgo importante, una interacción, no covalente, entre el azufre superficial y el tiofeno adsorbido, en 2 de los 3 configuraciones de coordinación hallados; uno para el modo de coordinación η^1 y otro y para el modo de coordinación η^3, quedando un modo de coordinación η^1 sin presentarlo, que se pudieron identificar al encontrar entre estos PCE (intermoleculares), los cuales encajan muy bien con lo reportado en la literatura para interacciones del tipo anión–π. Los resultados de la densidad electrónica de los PCE intramoleculares del tiofeno, coordinado en la superficie modificada con azufre, muestran para

los enlaces C-C un fortalecimiento de los asociados a los dobles enlaces y un debilitamiento de los enlaces S-C, con mayor relevancia para las especies que presentan PCE con el azufre de la superficie PCE-ST. Se plantea que el afianzamiento de los dobles enlaces ocurre con pérdida de la aromaticidad, que es favorable para la reacción HDS. Las cargas de los átomos que constituyen el anillo tiofénico, cuando presenta coordinación de modo η^1 en la superficie modificada con azufre, arrojadas por el estudio QTAIM mostraron diferencias importantes; entre la especies que poseen PCE-ST y la que no, lo cual encaja muy bien, con un efecto del azufre de la superficie, como anión, en la polarización del tiofeno, según el tipo de interacción que se estable entre ellos, que para el caso del que presenta PCE-ST, es coplanar,(AC) por el borde del anillo y para el caso del que no posee PCE es perpendicular (AP) por el centro del anillo, aunque esta última interacción AP, pese a cumplir con la polarización esperada, no cumple con el requisito de distancia. El análisis QTAIM, antes y luego de la coordinación del tiofeno en la superficie β-Mo_2C (001) sulfurada, mostró una disminución de su carga negativa, mientras que el azufre de la superficie mostró un incremento de su carga negativa, de mayor relevancia para los casos en el que el tiofeno presenta PCE-ST con el azufre de la superficie. Los resultados del análisis QTAIM fueron coherentes con el estudio de las isosuperficies EDD, lo cual llevó a plantear una propuesta de movilidad electrónica a partir de la adsorción del tiofeno en la superficie β-Mo_2C (001) sulfurada, la cual consiste en que la adsorción cursa con ganancia de densidad electrónica para la superficie, lo que se propaga a los átomos vecinos, llegando hasta el azufre de la superficie y luego desde este y mediante el PCE-ST, retorna al tiofeno aportando estabilidad y reforzamiento de los dobles enlaces.

Referencias

[1] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe. Appl. Catal. A: General 189 (1999) 205–215.
[2] I.V. Babich, J. A. Moulijn, Review. Fuel 82 (2003) 607−631.
[3] P. G, Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov. J. of Catal. 268 (2009) 201–208.
[4] S. T. Oyama, *Catal. Today*, 15 (1992) 179-200.
[5] L. E Toth., Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, (1971).
[6] B. Díaz, S. J. Sawhill, D. H. Bale, R. Main, D. C. Phillips, S. Korlann, R. Self, M. E. Bussell. Catal. Today 86 (2003) 191–209.
[7] M. Velásquez, R. Del Toro, D-S Coll, J. Brito; B. Gutiérrez, P. Betancourt-Figueroa; Congreso Venezolano de Catálisis. (2015).
[8] F. W. Bader, R. Atoms in molecules: A Quantum Theory. Clarendon Press, Oxford University Press edition, in English (1990).
[9] A. Frontera, D. Quiñonero, P.M. Deya; C 2011. John Wiley & Sons, Ltd. WIREs Comput Mol Sci 1 (2011) 440–459.
[10] http://www.accelrys.com/products/mstudio/modeling/dmol3.tml
[11] C. P. Kemper, R. J. Fries, Anal. Chem. 32 (1960) 1898-1905.
[12] P. Liu, J. Rodríguez, T. Asacura, J. Gomes, K. Nakamura, J. Phys. Chem. B. 109, (2005) 4575-4583.
[13] V. Sundaramurthy, A. Dalai, J. Adjaye, Appl. Catal. B: Environ. 68, (2006) 38-48.
[14] D. Vega, and D. Almeida, J. Comput. Methods Sci. Eng., 14, 1-3, (2014) 131-136.
[15] D. Vega, J. Abache, D. Coll, J. of Computer Graphics Techniques 8, 3 (2019)1-18.
[16] E. Furtado de Souza, T.-C. Ramalho, R-B de Alencastro. The Journal of Physical Chemistry C, 120, 9 (2016) 4881–4894.
[17] E. Furtado de Souza, T.-C. Ramalho, C.A. Chagas, R-B de Alencastro. Catal. Sci. Technol., 4, (2014) 2550–2563.
[18] Y. Huang, H. Liu, X. Chen, D. Zhou, C. Wang, J. Du, T. Zhou, S. Wang. *J. Phys. Chem. C* 120, 22 (2016) 12012–12021.
[19] Y. N. Dzade, N. H de Leew. J. Phys. Chem. C. 122 (2018) 359-370.
[20] G. Aragay, A. Frontera, V. Lloveras, J.V.-Gancedo, P. Ballester. J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 2620−262.
[21] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero. J. AM. CHEM. SOC. 124, 29 (2002) 8593-8598.
[22] D. Papp, P. Rovó, I. Jákli, A. G. Császár , A. Perczel. J. of Computational Chemistry. 38, 20 (2017) 1762-1773.
[23] C. Morin, A Eichler, R. Hirschl, P. Sautet, J. Hafner, Surf. Sci. 540, 2-3 (2003) 474−490.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de silicato de litio con diferentes contenidos de Li_2SiO_3 y su desempeño en la captura de CO_2 a altas temperaturas

Carlos Imbachi-Gamba, Laura Cornaglia, Betina Faroldi*

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe (Capital), Argentina. *bfaroldi@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: Li_4SiO_4, Captura de CO_2, Li_2SiO_3

Resumen

En este trabajo se desarrollaron materiales basados en silicatos de litio para la captura de CO_2 a alta temperatura (>500 °C), a partir de la sílice obtenida de la cáscara de arroz, evaluando el efecto de la relación Li/Si y del tiempo de calcinación sobre la distribución de fases y el desempeño en la captura. La caracterización de los sólidos sintetizados mostró que una menor relación Li/Si y un tiempo de calcinación reducido favorecen la formación de Li_2SiO_3. Las pruebas de captura de CO_2 realizadas a 550 °C, revelaron que un mayor contenido de Li_2SiO_3 mejora la capacidad de captura de los materiales. La muestra con mayor contenido de Li (Li/Si=4,2) y mayor tiempo de calcinación (6 h) presentó una capacidad de 0,07 gCO_2/g, mientras que la muestra con menor contenido (Li/Si=2,6) y menor tiempo de calcinación (1h) alcanzó 0,17 gCO_2/g. Los sorbentes fueron sometidos a múltiples ciclos de captura-desorción, manteniendo una alta estabilidad. Los análisis por difracción de rayos X después de la prueba de estabilidad confirmaron la conservación de las fases presentes. Estos resultados demuestran que es posible obtener sorbentes eficientes mediante una síntesis de bajo costo, empleando precursores alternativos, menor cantidad de Li y condiciones de síntesis optimizadas, lo que los posiciona como candidatos potenciales para su aplicación en la captura de CO_2 a alta temperatura.

Abstract

In this work, lithium silicate-based materials were developed for high-temperature CO_2 capture (>500 °C) from silice obtained from rice husk, focusing on the effect of the Li/Si molar ratio and calcination time on phase distribution and CO_2 sorption performance. Characterization of the synthesized solids showed that a lower Li/Si ratio and shorter calcination time promote the formation of Li_2SiO_3. On the other hand, CO_2 capture tests revealed that a higher Li_2SiO_3 content leads to enhanced capture capacity. The sample with the highest Li content (Li/Si=4.2) and longest calcination time (6 h) had a capacity of 0.07 gCO_2/g, while the sample with the lowest content (Li/Si=2.6) and shortest calcination time (1 h) reached 0.17 gCO_2/g. The sorbents were tested in multiple capture–desorption cycles, exhibiting high stability. X-ray diffraction analyses performed after stability testing confirmed the preservation of the lithium silicate phases. These results demonstrate the feasibility of producing efficient sorbents through a low-cost synthesis approach, using alternative Si precursor, reduced lithium content, and optimized synthesis conditions. The materials developed in this study emerge as promising candidates for high-temperature CO_2 capture applications.

Introducción

Hoy en día, las tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de CO_2 (CCUS, de sus siglas en inglés) han tomado mayor relevancia, debido a la posibilidad de emplearlas como una estrategia para mitigar las emisiones de CO_2 al ambiente, producto de actividades antropogénicas. Particularmente, la captura de CO_2 a altas temperaturas (> 500 °C), mediante el uso de materiales basados en silicatos de Li ha destacado por la diversidad de procesos en que puede emplearse estos materiales, así como su elevada capacidad teórica de captura (0,37 gCO_2/g). La reacción bajo la cual se da la captura de CO_2 de estos materiales se presenta en la Ecuación (1) [1]:

$$Li_4SiO_4 + CO_2 \leftrightarrow Li_2SiO_3 + Li_2CO_3 \quad (\Delta H = -141\ kJ/mol) \qquad \text{Ecuación (1)}$$

De modo que, las investigaciones ligadas a la síntesis y uso de los silicatos de Li presenta diferentes enfoques, unos destinados a la búsqueda de estrategias de síntesis novedosas, que permitan alcanzar el máximo potencial de los materiales de captura, y otros cuyo objetivo es la disminución del coste de estos materiales, teniendo en cuenta que se requiere una relación molar 4 a 1 de Li frente al Si, para obtener Li_4SiO_4 puro, a través del aprovechamiento de residuos tanto de litio, como de silicio. La formación de silicato de litio no solo conduce a la formación de Li_4SiO_4 (ortosilicato de litio), sino que también puede derivar en la producción de Li_2SiO_3 (metasilicato de litio), y $Li_2Si_2O_5$ (disilicato de litio), especies que no tienen la capacidad de capturar CO_2 a temperaturas elevadas. Sin embargo, se tienen indicios de que el Li_2SiO_3 puede actuar como promotor de la captura de CO_2 y estabilidad de los sorbentes en la captura cíclica de CO_2 [2]. Entonces, en este trabajo se propone la síntesis de silicato de litio mediante el uso de sílice proveniente de un residuo agroindustrial como la cáscara de arroz, [3], y carbonato de litio. Además, se plantea la modificación del contenido de litio y el tratamiento térmico, con el objetivo de analizar el efecto de la presencia de Li_2SiO_3 en el desempeño de los sorbentes de CO_2, y disminuir el costo de los materiales.

Experimental

Obtención de SiO_2 a partir de la cáscara de arroz

Se utilizó cáscara de arroz como fuente de sílice, la cual fue tratada con HCl diluido a 85 °C, y posteriormente, calcinada a 550 °C por 6 h, para obtener SiO_2. La composición de la sílice fue determinada mediante fluorescencia de rayos X (FRX), y se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la sílice obtenida de la cáscara de arroz, determinado por FRX

Componente	SiO_2	CaO	MnO	K_2O	Fe_2O_3	*Otros
Contenido (%)	97,9	1,4	0,2	0,2	0,1	0.2

*Otros: CuO, ZnO, SrO, MgO, Al_2O_3

Síntesis de silicato de Li

Para la síntesis de sorbentes, se empleó la sílice proveniente de la cáscara de arroz, y carbonato de litio, como precursores de Si y Li, respectivamente. Primero, se preparó una disolución de ácido acético en relación molar 2:1 respecto al Li_2CO_3 requerido, y se calentó a 70 °C con agitación constante. Luego, se incorporaron el carbonato de litio y la sílice, manteniendo la agitación a 70 °C, hasta la evaporación completa del solvente. El sólido resultante fue calcinado en mufla a 650 °C, con una rampa de 1,75 °C/min. Se emplearon distintas relaciones Li/Si (2,0, 3,4 y 4,2), y tiempo de calcinación (1 h o 6 h). Las muestras se denominaron LiSi***X***-***Y***h, donde ***X*** corresponde a la relación Li/Si, y ***Y*** el tiempo de calcinación.

Caracterización

Los sorbentes sintetizados fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja (FTIR, Shimadzu Prestige-21), difracción de rayos X (DRX, PAnalytical Empyrean), Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, systema multitécnicas SPECS), y desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD-CO_2).

Prueba de captura de CO_2

Se realizaron pruebas de captura ***no isotérmicas*** mediante un análisis termogravimétrico (TGA), donde se emplearon aproximadamente 10 mg de material (particulado, tamizado en malla 40/70). Previo a cada prueba, se realizó un pretratamiento térmico del material a 700 °C por 30 min, en atmósfera de N_2. Después, se cambió el flujo a 50% CO_2 con un calentamiento constante a 10 °C/min desde 50 hasta 800 °C. Por su parte, las pruebas de captura de CO_2 ***isotérmicas*** se realizaron en un reactor de lecho fijo (Material particulado en malla 40/70), conectado en línea con un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC 8A). Sobre cada material se realizó el pretratamiento mencionado previamente, y luego, se evaluó la captura a 550 °C en distintas concentraciones de CO_2 (25-100%). Se realizaron pruebas de estabilidad por 10 ciclos sucesivos de captura-desorción, y se calculó la conversión de Li_4SiO_4.

La cuantificación del CO_2 capturado se realizó durante la etapa de regeneración, donde el CO_2 desorbido es convertido a metano y detectado mediante cromatografía gaseosa con detector FID.

Resultados y discusión

Mediante difracción de rayos X, se observó la presencia de distintas proporciones de las fases Li_4SiO_4 Li_2SiO_3 y $Li_2Si_2O_5$ dependiendo de la relación Li/Si empleada. En la Figura 1a se muestran el % Li_2SiO_3 determinado a partir de los difractogramas, para las muestras LiSiX-6h, calcinadas durante 6 h; además, se incluyen los resultados de la captura isotérmica de CO_2 a 550 °C, donde se observa un aumento del %Li_2SiO_3 con la disminución de la relación Li/Si. Por otra parte, las pruebas de captura muestran que con el aumento del contenido de Li_2SiO_3, también aumenta la capacidad de captura (■) hasta un %Li_2SiO_3 = 40%, correspondiente a la relación Li/Si = 2,6. No obstante, al analizar la conversión del Li_4SiO_4 de cada material (●), se observa que esta tendencia es creciente en el rango de Li/Si analizado.

La menor capacidad de captura en la muestra con %Li_2SiO_3 = 66% puede deberse al menor valor de su capacidad teórica (0,11 gCO_2/g), la cual fue calculada teniendo en cuenta la máxima capacidad de un sorbente de Li_4SiO_4 puro (0,367 gCO_2/g) y el valor de %Li_4SiO_4 presente en cada muestra. Estos resultados indican que el contenido de Li_2SiO_3 influye sobre la capacidad de captura de los sorbentes, pese a que esta especie no reacciona con el CO_2 a T > 200 °C. Por lo que, se modificó el contenido de Li_2SiO_3 variando el tiempo de la calcinación en las muestras con distintas relaciones Li/Si, dichos resultados se presentan en la Figura 1b. Se puede observar que tanto la disminución en la relación Li/Si, como en el tiempo de calcinación de 6 h a 1 h, conducen al aumento del %Li_2SiO_3 formado en el sólido.

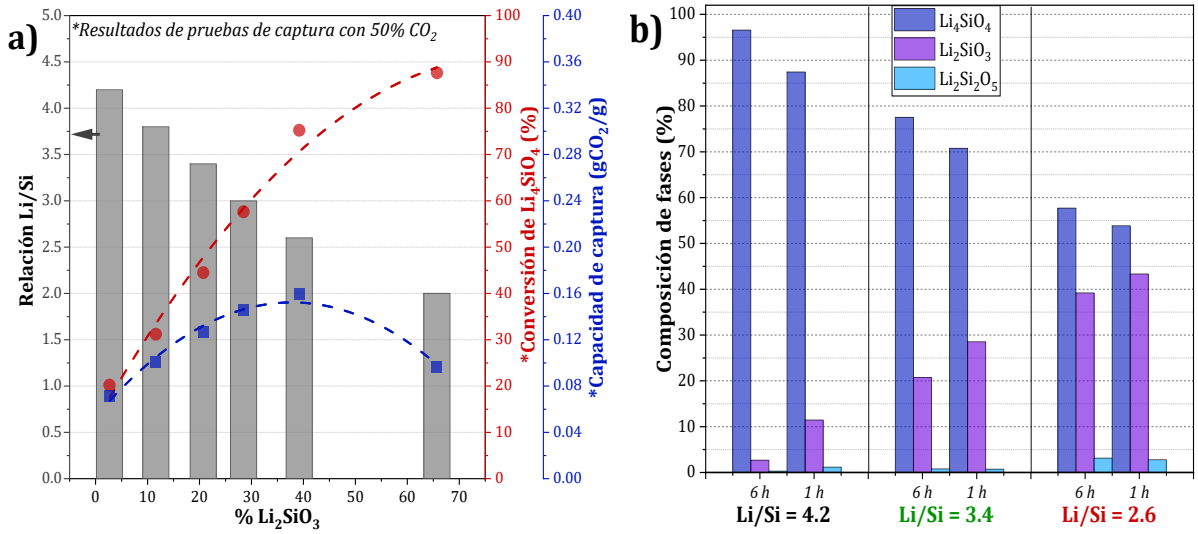


Figura 1. a) Correlación entre relación Li/Si, %Li_2SiO_3 y las propiedades de captura de CO_2 de los materiales LiSiX-6h. *Condiciones de captura:* 550°C/50%CO_2/1h. b) Efecto de la relación Li/Si y tiempo de calcinación en la composición de fases. Conversión de Li_4SiO_4(%) = capacidad de captura medida/capacidad de captura teórica.

La muestra con relación Li/Si = 4,2 pasa de tener 97% de Li_4SiO_4 a 87%, aproximadamente, al disminuir el tiempo de calcinación de 6 a 1 h, respectivamente. De la misma manera, al comparar la muestra LiSi4,2-1h con la muestra LiSi3,4-1h, la cantidad de Li_4SiO_4 pasa de 87% a 70%, aproximadamente. La formación de Li_4SiO_4 requiere de una relación Li/Si = 4, por lo que empleando una menor relación Li/Si conduce a la formación de Li_2SiO_3 o $Li_2Si_2O_5$, siendo más estable térmicamente el Li_2SiO_3. Por otra parte, la disminución en el tiempo de calcinación incide en la difusión del Li^+ que reacciona con la sílice durante el tratamiento térmico, favoreciendo la formación de la fase Li_2SiO_3 [3].

De manera complementaria, en la Tabla 2 se presenta la comparación del valor teórico de la relación Li/Si y el valor obtenido a partir de la composición de fases del DRX. Para las muestras LiSi4,2-Yh y LiSi3,4-Yh se aprecia que el valor real es cercano al valor teórico, mientras que en la muestra LiSi2.6-Yh el valor real es superior al teórico, posiblemente debido a la presencia de especies amorfas en este material. Adicionalmente, por XPS se determinó la relación Li/Si superficial, mostrando que a medida que disminuye la relación Li/Si en el volumen, aumenta la relación en la superficie, sugiriendo la formación de especies superficiales de mayor proporción de Li como el Li_4SiO_4.

Tabla 2. Comparación de la relación Li/Si teórica vs experimental

Muestra	[a]Li/Si	[b]Li/Si *bulk*	[c]Li/Si *XPS*
LiSi4,2-6h	4,2	3,9	2,8
LiSi4,2-1h		3,7	n.d.
LiSi3,4-6h	3,4	3,5	2,9
LiSi3,4-1h		3.3	n.d.
LiSi2,6-6h	2,6	3,0	4,1
LiSi2,6-1h		2,9	n.d.

[a] Relación Li/Si usado en la síntesis. [b]Determinado por DRX. [c]Determinado por XPS. n.d. = Sin datos

La Figura 2a muestra la capacidad de captura máxima teórica de cada material, la cual depende del contenido de Li_4SiO_4 presente en el sólido, ya que es esta la fase que puede reaccionar con el CO_2 a altas temperaturas. Además, se muestra la capacidad de captura alcanzada por los sólidos (LiSiX-6h) al exponerse a diferentes $\%CO_2$, donde se evidencia que la disminución de la relación Li/Si conduce a un aumento de la capacidad de captura de CO_2, y a su vez, en todos los casos, se aprecia que el cambio en el $\%CO_2$ tiene un efecto menor sobre la capacidad de captura de los materiales. Por otra parte, al analizar la Figura 2b, se observa que el perfil de desorción para cada material es independiente del $\%CO_2$ empleado. Sin embargo, la temperatura máxima del pico pasa de 626 °C para la muestra LiSi4,2-6h hasta 637 °C, para la muestra LiSi2,6-6h

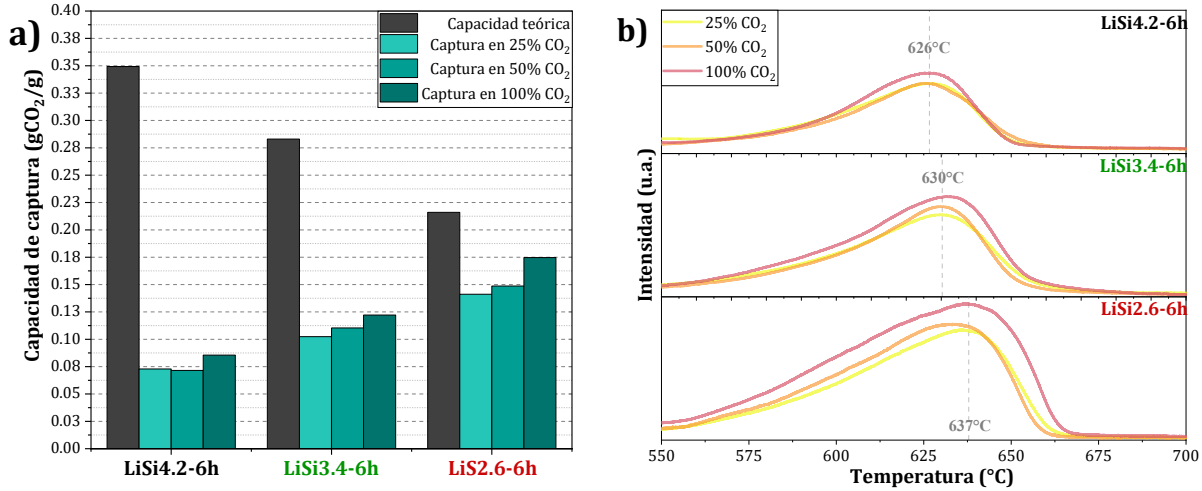


Figura 2. a) Capacidad de captura y b) TPD-CO_2 de las muestras LiSiX-6h variando la $\%CO_2$. La capacidad teórica de captura se estimó a partir de la proporción de Li_4SiO_4 determinada por DRX.

De manera complementaria, se realizó un análisis por TGA de captura de CO_2 no isotérmica de las muestras LiSiX-6h, cuyos resultados se presentan en la Figura 3a, donde se aprecia que la muestra LiSi2,6-6h alcanza su saturación alrededor de 660 °C, mientras que la muestra LiSi3,4-6h se acerca a su máxima capacidad alrededor de los 700 °C.

Por su parte, la muestra LiSi4,2-6h posee un perfil similar al de la muestra LiSi3,4-6h, lejos de su saturación, que es alrededor de 36% de su masa. Estos resultados indican que los materiales con menor contenido de Li, que se corresponde con el mayor contenido de la fase Li_2SiO_3, poseen una mayor velocidad de captura de CO_2 a temperaturas < 650 °C, mientras que las muestras con mayor presencia de Li_4SiO_4, poseen una mayor velocidad de captura a temperaturas superiores a los 650 °C. Por otra parte, las muestras LiSiX-1h (Figura 3b), presentan perfiles similares entre sí, alcanzando su punto máximo de captura a 652 °C.

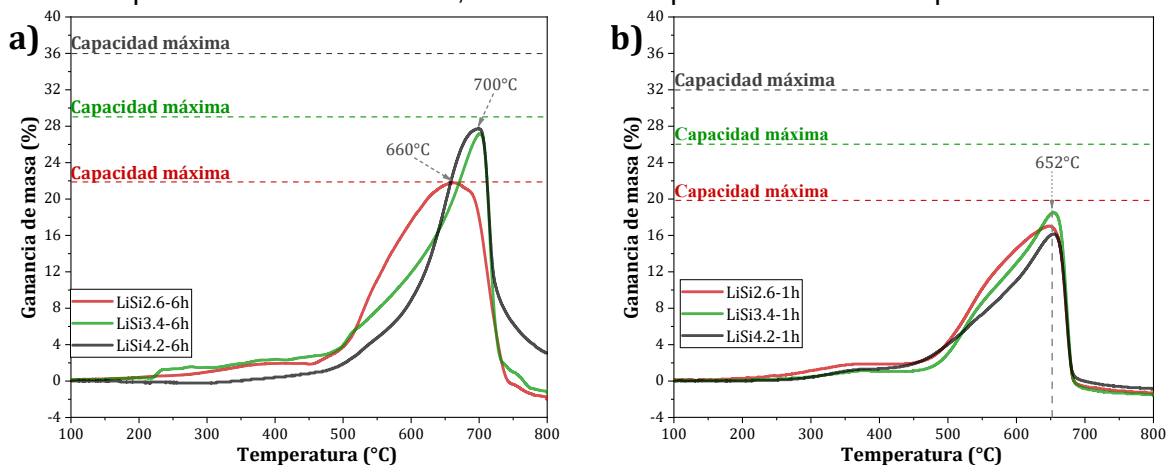


Figura 3. Prueba de captura no isotérmica en TGA de las muestras a) LiSiX-6h y b) LiSiX-1h.

A partir de los resultados de TGA, se estimó la velocidad de captura de los materiales, mostrando así que, el cambio de la relación Li/Si de 4,2 a 2,6, implica un aumento de dicha velocidad desde 5,3 $mgCO_2$/°C hasta 14.9 $mgCO_2$/°C. Por su parte, el cambio en el tiempo de calcinación tuvo un efecto menor sobre la velocidad de captura. Así, la muestra LiSi3,4-6h tiene una velocidad de 8,3 $mgCO_2$/°C, mientras que para la muestra LiSi3,4-1h el valor es de 10,7 $mgCO_2$/°C. Finalmente, la temperatura máxima de cada pico indica el punto de equilibrio entre las reacciones de captura y desorción de CO_2. Por consiguiente, al presentar un máximo a menor temperatura, estos materiales podrían operar a temperaturas más bajas de captura y desorción de CO_2, disminuyendo así el coste energético de regeneración de los materiales en múltiples ciclos de operación.

Se sabe que los sorbentes de CO_2 pueden emplearse a diferentes condiciones de operación, dependiendo de la aplicación donde se requiera. Así, para la captura asociada al procesamiento de gas natural o producción de NH_3, se emplean corrientes de CO_2 puro, mientras que la captura post-combustión presenta concentraciones entre 4-25% CO_2 [1,4].

De esta manera, se determinó la estabilidad de los materiales LiSiX-Yh mediante múltiples ciclos de captura con flujos de 50% de CO_2, lo que permite analizar los materiales en condiciones intermedias entre estas aplicaciones, cuyos los resultados se muestran en la Figura 4. Se puede observar que la muestra LiSi4,2-6h, que presenta el mayor contenido de Li_4SiO_4 (97%), presenta una capacidad de captura cercana a 0,07 gCO_2/g, mientras que la muestra LiSi4,2-1h, con un contenido del 87% de Li_4SiO_4, presenta una capacidad alrededor de 0,12 gCO_2/g. Por otra parte, comparando la capacidad de la muestra LiSi4,2-1h, con la muestra LiSi3,4-1h, se observa que esta última posee una capacidad cercana a 0,16 gCO_2/g. En el caso de las muestras LiSi2,6-6h y LiSI2,6-1h, la capacidad de captura es muy similar entre sí, alrededor de 0,17 gCO_2/g. Adicionalmente, es importante resaltar que todos los materiales fueron estables bajo las condiciones empleadas en múltiples ciclos de captura.

Estos resultados sugieren que, a través de la modificación de parámetros de síntesis, se puede controlar la cantidad de Li_2SiO_3 en los sorbentes basados en silicato de Li, donde la relación Li/Si presenta un mayor efecto sobre la distribución de fases de los silicatos de litio, frente al cambio en el tiempo de calcinación. En ese sentido, el contenido de Li_2SiO_3 tiene un efecto significativo sobre el desempeño de los sorbentes tanto en su capacidad de captura, como en la velocidad de captura a 550 °C.

Finalmente, se realizó un análisis por DRX de las muestras antes y después de las pruebas de estabilidad, y se determinó la distribución de las fases de silicato de litio. En ambos casos, se observó que no hay un cambio significativo en el contenido de las fases, mostrando que los materiales, aún después de las sucesivas transiciones entre Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 durante la captura y desorción de CO_2, mantienen su composición inicial de fases.

Diferentes estudios han mencionado que la presencia de Li_2SiO_3 puede mejorar la difusión del CO_2 en el sólido durante la etapa de captura, lo que podría explicar la más alta velocidad de captura determinada mediante TGA. Además, la presencia de Li_2SiO_3 mejora la estabilidad de los sorbentes, ya que podría inhibir el crecimiento del tamaño de los cristales de Li_4SiO_4 durante la desorción [5,6].

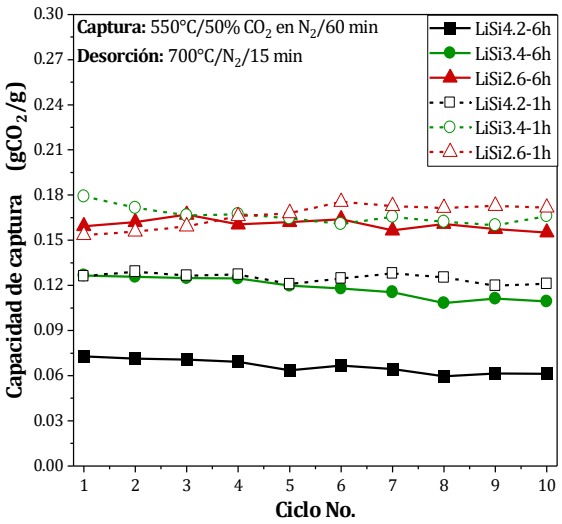


Figura 4. Pruebas de estabilidad por 10 ciclos de captura-desorción de las muestras LiSiX-Yh. *Condiciones de captura:* 550 °C, 50% CO_2 en N_2, 1 h. *Condiciones desorción*: 700 °C, N_2, 0,25 h.

En este trabajo se muestra la influencia del contenido de Li_2SiO_3 en el desempeño de los materiales para la captura de CO_2 a altas temperaturas. Además, el material LiSi3,4-1h, con baja relación Li/Si y corto tiempo de calcinación presenta una capacidad de captura y estabilidad promisorias.

Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron materiales basados en silicatos de litio con distintas proporciones de Li_2SiO_3. Las pruebas de captura de CO_2 demostraron que un mayor contenido de Li_2SiO_3 se traduce en un aumento tanto en la velocidad como en la capacidad de captura, bajo las condiciones evaluadas. Además, la estrategia de síntesis empleada combina el uso de cáscara de arroz como fuente alternativa de sílice, y una reducción en la cantidad de litio utilizada, lo que permitiría disminuir los costos y obtener una alta estabilidad y buen desempeño en la captura de CO_2 a alta temperatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET), Universidad Nacional del Litoral (UNL) y Agencia I+D+i por el apoyo financiero.

Referencias

[1] Y. Tong, et al; Sep. Purif. Technol. 301 (2022) 121977.
[2] Y. M. Kwon, et al; Sep. Purif. Technol. 214 (2019) 104–110.
[3] L. Salazar, B. Faroldi, L. Cornaglia; J. Alloys Compd. 778 (2019) 699-711.
[4] IRENA, Reaching Zero with Renewables Capturing Carbon (2021).
[5] H. Xu, et al; Ind. Eng. Chem. Res. 52, (2013) 1886-1891.
[6] A. Guo, et al; Chem. Eng. J. 500 (2024) 157055.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Fabricación de pellets de silicato de litio para su uso en la captura de CO_2 en bajas concentraciones

Carlos Imbachi-Gamba, Betina Faroldi, Laura Cornaglia*

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe (Capital), Argentina. *lmcornag@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: Pellet, Li_4SiO_4, Captura de CO_2, ácido acético

Resumen

En este trabajo, se sintetizaron materiales basados en silicato de litio, los cuales se obtuvieron mediante el método de síntesis de impregnación-precipitación comparando el uso de una solución de ácido acético o mezcla de ácidos, como solvente del precursor de Li. Además, mediante la extrusión mecánica se fabricaron pellets de dichos sorbentes. Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los materiales se evaluaron en la captura de CO_2 a 550 °C empleando diferentes concentraciones de CO_2 (15 y 50%) en múltiples ciclos de captura y desorción.

Los resultados mostraron que el uso de pellets produjo un aumento de la capacidad de captura de hasta un 30%, respecto a su uso en polvo. Por otra parte, el reemplazo de la solución de ácido acético por una mezcla de ácidos, también muestra una mejoría de la capacidad de captura, independiente de la concentración de CO_2 tanto para el material en polvo o en pellet. Así, se obtuvieron materiales estables con potencial uso en la captura de CO_2 a escalas piloto e industrial, obtenidos bajo síntesis simple y económica.

Abstract

In this work, lithium silicate-based materials were synthesized using an impregnation–precipitation method, comparing the use of acetic acid or acid mixture solution as solvents for the lithium precursor. In addition, pellets of these sorbents were fabricated through mechanical extrusion. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). CO_2 capture performance was evaluated at 550 °C using different CO_2 concentrations (15% and 50%) over multiple capture–desorption cycles. The results showed that using pellet materials led to an increase of up to 30% in the CO_2 capture under the selected conditions, in comparison with the powder materials Moreover, replacing acetic acid with vinegar also improved the CO_2 capture capacity, regardless of the CO_2 concentration used or the physical form of the sorbent. These findings show the potential of producing stable CO_2 sorbents through a simple and low-cost synthesis route, making them promising candidates for pilot- and industrial-scale CO_2 capture applications.

Introducción

La captura de CO_2 es una de las estrategias más promisorias para la mitigación de gases de efecto invernadero en la atmósfera, enmarcada en las tecnologías de CCUS (de sus siglas en inglés *CO_2 capture, utilization and storage*). Dependiendo de las condiciones de captura de CO_2, es decir, temperatura de operación y concentración de CO_2, se proponen diferentes materiales para dicho fin. Particularmente, a temperaturas superiores a 500 °C, los materiales basados en Li son los más adecuados, y ofrecen un buen desempeño en un rango de temperaturas entre 500-750 °C. Los silicatos de litio han sido estudiados ampliamente, modificando las condiciones de síntesis y sus propiedades con el objetivo de lograr la capacidad teórica máxima de 0,37 gCO_2/g. Sin embargo, uno de los retos más grandes es la reducción de los costos de la producción de estos materiales. Sumado a esto, teniendo por objetivo el uso de los sorbentes en gases de escape de procesos postcombustión, es necesario no solo que los materiales tengan buen desempeño en la captura a bajas concentraciones de CO_2 y sino que sean adecuados para usarlos en reactores de escala industrial.

De esta manera, en este trabajo se plantea el estudio del uso de sorbentes basados en silicatos de litio para la captura de CO_2 en forma de pellet, los cuales fueron fabricados mediante un proceso simple de extrusión. Por otra parte, se propuso un método de síntesis donde se emplea sílice proveniente de cáscara de arroz como precursor de Si, una relación Li/Si menor que la usada generalmente, y el reemplazo de la solución de ácido acético por vinagre, un recurso más económico y que puede cumplir la misma función. Las muestras se ensayaron en diferentes concentraciones de CO_2 para estudiar su efecto en la capacidad de captura abordando de esta manera su potencial aplicación en condiciones de proceso y factibilidad de cambio de escala.

Experimental

Síntesis de sorbentes

Para la síntesis de los sorbentes se empleó SiO_2 obtenida en una planta piloto a partir de cáscara de arroz, y como precursor de Li se usó carbonato de Litio (Li_2CO_3, de producción nacional), siendo la relación molar Li/Si igual a 3.4. El precursor de Li se disolvió en una solución de ácido acético con relación molar Li/ácido igual a 2. Posteriormente, se agregó el SiO_2, y se mantuvo en agitación a 70°C hasta la evaporación. El material se secó a 80 °C en estufa, y se calcinó a 650 °C por 1 h. Con el fin de reemplazar el ácido acético de la síntesis, se empleó una mezcla de ácidos (ácido acético: 0.6 M, tartárico: 0.001 M) manteniendo la relación molar Li/ácido en 2. De modo que, las muestras fueron denominadas como LS-A y LS-V, donde la A representa la muestra sintetizada con ácido acético, y V la muestra donde se usó mezcla de ácidos.

Formación de pellet

La formación del pellet se realizó mediante el método de extrusión mecánica. Para ello, la muestra se dispersó en etanol, y se agregó carboximetil celulosa (CMC) en una relación másica sorbente/CMC ≥ 10. Una vez evaporado el etanol, el sólido se hidrató con una cantidad de agua que permitió la formación de la pasta, ésta, a su vez, se extruyó, obteniendo pellets cilíndricos de 2 mm de diámetro y 3-4 mm de largo. Los pellets se secaron a 80 °C, y luego se calcinaron a 650 °C por 1 h en mufla.

Caracterización de materiales

Las muestras empleadas en este trabajo se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los equipos usados fueron un difractómetro PANalytical y para las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) Carl Zeiss modelo Crossbeam 350 Tipo Fib Fe SEM.

.

Pruebas de captura

Los sorbentes se probaron en la captura de CO_2 en polvo (malla 40/70) y en pellet, usando un reactor de lecho fijo de 9 mm de diámetro. Las muestras se pretrataron a 700 °C por 30 min en flujo de nitrógeno, y luego, se enfrió el equipo hasta 550 °C para iniciar los ciclos de captura-desorción. La etapa de captura se realizó a 550 °C, donde se usaron flujos de 15% o 50% de CO_2, por 30 o 60 min. Después de esto, se realizó la desorción calentando el sistema hasta 700 °C con una rampa de 10 °C/min, y manteniendo la temperatura de 700 °C por 5 min. El seguimiento de la cantidad de CO_2 capturado por los materiales se realizó mediante un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC 8A) equipado con un detector FID.

Resultados y discusión

El material LS-A con relación Li/Si=3,4 obtenido con el método de precipitación-impregnación se ensayó mediante difracción de rayos X (Figura 1). A partir del difractograma se identificaron las fases de ortosilicato de litio (Li_4SiO_4, ICDD: 00-037-1472), metasilicato de litio (Li_2SiO_3, ICDD: 00-029-0828), disilicato de litio ($Li_2Si_2O_5$, ICDD: 01-082-2396), y también se notó la presencia de carbonato de litio (Li_2CO_3, ICDD: 01-083-1454). Se calculó la composición de las fases en el sorbente, teniendo en cuenta la intensidad de los picos y ancho de altura media (FWHM, de sus siglas en inglés) de cada fase cristalina. Se determinó que la composición del material es 71% de Li_4SiO_4, 28% de Li_2SiO_3 y 1% de $Li_2Si_2O_5$. Para la obtención de Li_4SiO_4 en mayor proporción se requiere de una relación Li/Si ≥ 4. Para el material sintetizado con una relación de Li/Si = 3,4 se obtuvo una mezcla de fases de silicato de litio, buscando promover la captura de CO_2 y la estabilidad del material.

Por su parte, la presencia de Li_2CO_3, puede ser producto de la exposición del sorbente al ambiente, generando carbonatos superficiales de manera espontánea. Sin embargo, se sabe que el Li_2CO_3 se descompone durante el pretratamiento, previo a las pruebas de captura. La capacidad teórica de captura de un material de 100% Li_4SiO_4 es de 0,37 gCO_2/g, sin embargo, para la muestra LS-A la capacidad teórica es de 0.26 gCO_2/g, valor empleado como referencia en las pruebas de captura.

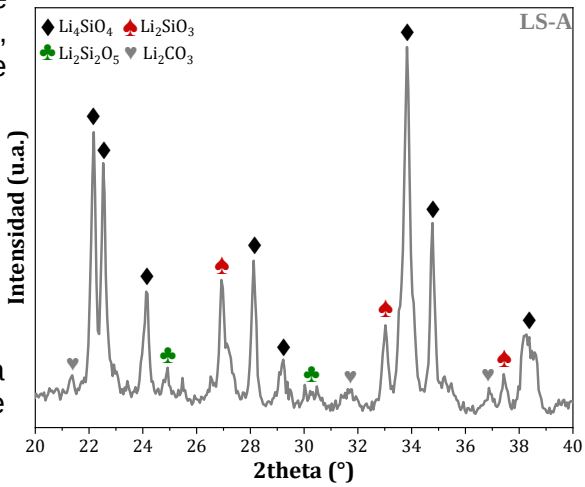


Figura 1. DRX de la muestra LS-A en polvo calcinada a 650°C.

Se evaluó el desempeño del sorbente en captura de CO_2 durante 10 ciclos consecutivos de captura-desorción, cuyos resultados se presentan en la Figura 2. La muestra LS-A en polvo presenta una capacidad de captura inicial de 0,18 gCO_2/g de material, y al finalizar el último ciclo este valor cae ligeramente hasta 0,17 gCO_2/g, mostrando que el sólido es estable en las condiciones de captura. Por otra parte, el material LS-A en pellet presentó una capacidad inicial de 0,16 gCO_2/g, la cual aumentó luego de varios ciclos hasta alcanzar un valor de 0,22 gCO_2/g en el décimo ciclo de captura. Puede observarse que el material en pellet incrementó en un 37% el desempeño luego de 10 ciclos de captura.

El análisis mediante difracción de rayos X de los materiales usados, en polvo o en pellet, se realizó posterior a la formación de los pellet, donde se observó que no hay cambios significativos en la composición de fases, respecto a la muestra en polvo.

Los materiales también fueron evaluados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), los resultados se presentan en la Figura 3. Se muestran imágenes de los pellets antes y después de su uso en la prueba de estabilidad, donde se observa que el material en pellet se encuentra compuesto por partículas en forma de bastones de base rectangular (Figura 3b). Mientras que, después de la prueba, no se aprecian dichas estructuras, por el contrario, se presenta una superficie rugosa y porosa.

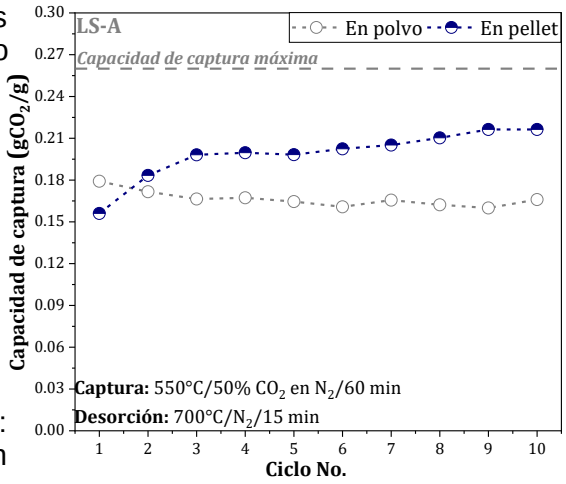


Figura 2. Prueba de estabilidad de la muestra LS-A en polvo y pellet.
Captura: 550 °C/50% CO_2/ 60 min.
Desorción: 700 °C/N_2/ 5 min.

Según diferentes autores, la captura de CO_2 a altas temperaturas se da en dos etapas: Primero, la captura está controlada por la reacción química, y después, se da una etapa limitada por la difusión e interacción del CO_2 con el Li^+ del sorbente. Con esta hipótesis un material con alta rugosidad y área superficial puede disminuir las limitaciones difusivas, y obtener un mejor desempeño en la captura de CO_2. Esto podría explicar el mejor desempeño del material en pellet, con una morfología inicial de agregado de bastones, con una mayor superficie para la interacción con el CO_2 con respecto al material en polvo de baja superficie específica [5]. En el material usado conforme pasan los ciclos de captura-desorción va modificando su morfología, producto de las transiciones de fase durante las reacciones de carbonatación y descomposición. Sin embargo, al finalizar el décimo ciclo el material todavía conserva rugosidad y poros, lo cual hace que su capacidad de captura siga manteniéndose constante.

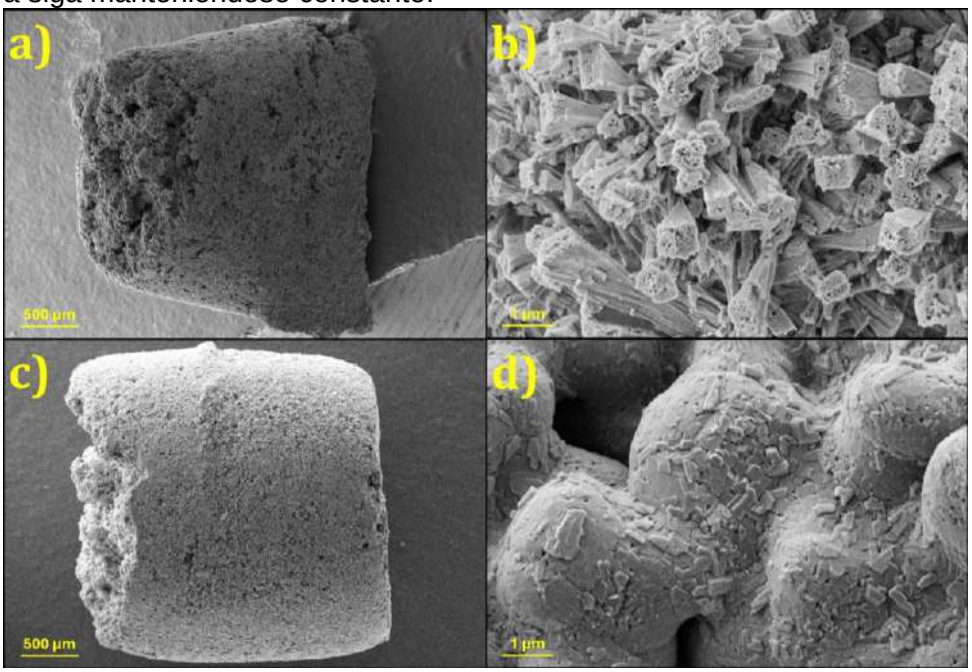


Figura 3. SEM de la muestra LS-A antes (a, b) y después (c, d) de la prueba de estabilidad.

Después de estudiar las diferencias entre el uso del material en polvo y en pellet, se propuso el cambio del ácido acético en la síntesis, por una mezcla de ácidos, la cual contiene principalmente ácido acético. En una primera etapa, se empleó ácido acético en la síntesis con el fin de obtener acetato de litio que es soluble en agua, además su descomposición se produce a menor temperatura que el Li_2CO_3, reduciendo así la temperatura de calcinación hasta 650 °C. El uso de la mezcla de ácidos permitiría reemplazar un reactivo de grado

analítico, por otro de menor costo, como por ejemplo vinagre, que puede cumplir la misma función durante la síntesis.

La muestra LS-V fue analizada por DRX, y se determinó la composición de fases de silicato de litio. La comparación entre las fases de la muestra LS-A y LS-V se presenta en la Figura 4a, donde se aprecia la muestra LS-V presenta una mayor cantidad de Li_4SiO_4, frente a la muestra LS-A y una menor proporción de la fase Li_2SiO_3, indicando que el cambio en el ácido acético por la mezcla conduce a una nueva distribución de fases de silicato de litio. Al evaluar el desempeño de la muestra LS-V tanto en polvo como en pellets (Figura 4b), se observa que ésta posee una mayor capacidad de captura en ambas presentaciones, en comparación con la muestra LS-A. La capacidad de captura para LS-V fue cercana a 0,19 gCO_2/g para el material en polvo, y alcanzó un valor de 0,22 gCO_2/g en el segundo ciclo de captura del material en pellet. Este valor representa un incremento del 22% frente a la muestra LS-A en pellet.

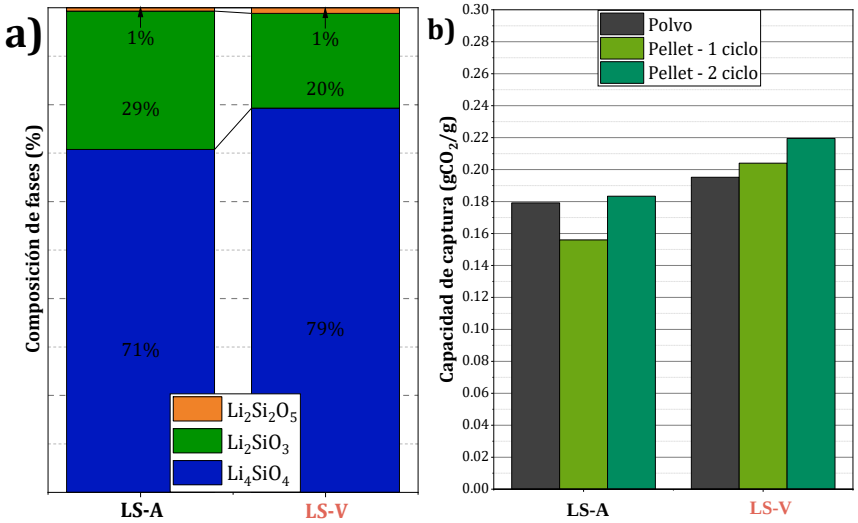


Figura 4. a) Composición de fases, y b) Capacidad de captura (en polvo y en pellet) de las muestras LS-A y LS-V. *Captura*: 550 °C/50% CO_2/ 60 min. *Desorción*: 700 °C/N_2/ 5 min.

El propósito de estos sorbentes es usarlos en procesos postcombustión donde la concentración de CO_2 se encuentra en un rango de 4-15%, por lo que los sorbentes tanto en polvo como en pellet fueron evaluados en un flujo de 15% de CO_2, durante cinco ciclos consecutivos de captura-desorción, donde también se disminuyó el tiempo de captura de 60 min a 30 min. Como se observa en la Figura 5, la muestra LS-A en polvo presenta la capacidad de captura más baja (0,08 gCO_2/g), por su parte la muestra LS-V en polvo obtuvo una capacidad alrededor de 0,11 gCO_2/g que se mantuvo constante en el valor de 0,12 gCO_2/g hasta el quinto ciclo de captura. El uso de la mezcla de ácidos en la síntesis mejoró un 50% el desempeño del sorbente en estas condiciones de análisis.

Al evaluar los sorbentes en pellet se observó que la muestra LS-A alcanzó una capacidad inicial de 0,11 gCO_2/g, que aumentó hasta 0,14 gCO_2/g al finalizar el quinto ciclo, valor cercano al doble de la capacidad del material en polvo, indicando que el efecto de la formación de pellet se conserva incluso trabajando en bajas concentraciones de CO_2. Por su parte, la muestra LS-V tuvo una capacidad inicial de 0,12 gCO_2/g y aumentó hasta 0,15 gCO_2/g en el último ciclo. Sin embargo, de la misma manera que en las pruebas realizadas con 50% de CO_2, la diferencia entre el material en polvo y pellet no es tan significativa como la observada para la muestra LS-A.

De esta manera, se observa que reemplazar el ácido acético por una mezcla de ácidos, y la formación de pellet produce una mejora significativa en la captura de CO_2 en el rango de concentraciones estudiado. Estos resultados no solo implican una mejora a nivel de rendimiento, sino que también permiten proyectar estos materiales para su síntesis y uso a escala de planta piloto e industrial, donde se requieren partículas más grandes y de producción más sencilla y económica.

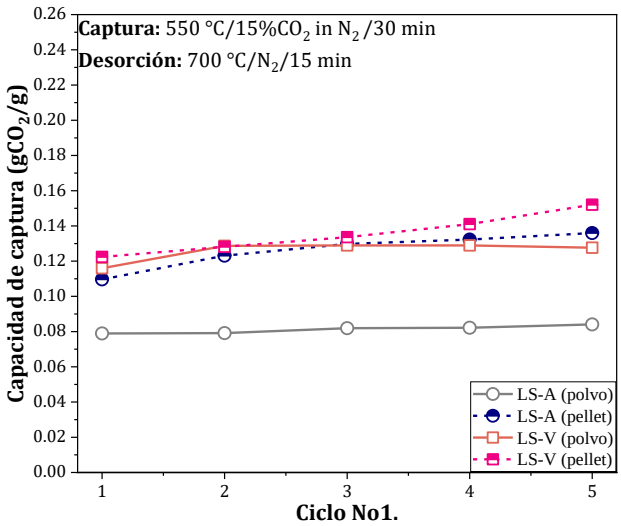


Figura 5. Capacidad de captura de las muestras LS-A y LS-V (en polvo y pellet). *Captura*: 550 °C/15% CO_2/ 60 min. *Desorción*: 700 °C/N_2/ 5 min.

Conclusiones

En este trabajo se logró desarrollar materiales en polvo y pellets basados en silicatos de litio con 71% de Li_4SiO_4, 28% de Li_2SiO_3, aptos para su uso en la captura de CO_2. Se evaluó el efecto del cambio del ácido acético por una mezcla de ácidos durante la síntesis de los materiales, así como el uso de los sorbentes en polvo y en pellet. Los resultados muestran que tanto el uso de mezcla de ácidos, como la formación de pellet conducen a un mejor desempeño de los materiales en la captura de CO_2, en corrientes con 15% y 50% de CO_2, además de su potencial para ser usado en procesos a mayor escala y en condiciones similares a un proceso de captura de CO_2 postcombustión.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET), Universidad Nacional del Litoral (UNL) y Agencia I+D+i por el apoyo financiero.

Referencias

[1] Y. Tong, et al; Sep. Purif. Technol. 301 (2022) 121977.
[2] E. Stefanelli, S. Vitolo, M. Puccini; J. Environ. Chem. Eng. (2022) 108389.
[3] X. Yan, et al; J. Energy Storage (2024) 111098.
[4] A. Guo, et al; Chem. Eng. J (2024) 157055.
[5] L. Salazar, B. Faroldi, L. Cornaglia; J. Alloys Compd. 778 (2019) 699-711.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Síntesis de olefinas livianas a partir de ABE e IBE (acetona o isopropanol-butanol-etanol) sobre óxidos mixtos Zn-Zr.

Cristhian Andrés Fonseca Benítez, Pablo Jorge Luggren*

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, CONICET-UNL), Predio CONICET, Colec. RN N°168 Km 0, Santa Fe (C.P. 3000), Argentina. Email: pluggren@fiq.unl.edu.ar.

Palabras Claves: butanol, cetonización, olefinas livianas, isobuteno, etileno.

Resumen

Las fermentaciones ABE e IBE (acetona o isopropanol-butanol-etanol) son procesos bien establecidos para producir cetonas y alcoholes a partir de biomasa. El uso de estos compuestos oxigenados de bajo contenido de carbono podría mejorar la producción de olefinas, las cuales son ampliamente utilizadas como intermediarios en la industria química.

Se investigó la síntesis en fase gas de olefinas livianas a partir de 1-butanol, ABE e IBE sobre los óxidos mixtos de Zn-Zr y los respectivos óxidos simples ZrO_2 y ZnO. Se prepararon catalizadores Zn-Zr con diferentes relaciones molares Zn/Zr (entre 0.11 y 0.43) mediante impregnación a humedad incipiente de Zn sobre $Zr(OH)_4$. La reacción en tándem de estos compuestos oxigenados a olefinas comprende reacciones de deshidrogenación, esterificación, cetonización, condensación aldólica, ruptura de enlaces C–C, deshidratación y reducción. Se evaluó la conversión de las mezclas ABE e IBE, alcanzando rendimientos totales de olefinas de ~65 %. Los principales componentes de la fracción de olefinas fueron isobuteno y etileno (~91 %), mientras que pentenos, isohexenos, heptenos y octenos constituyeron el resto. Estos resultados destacan el potencial de los óxidos de Zn-Zr para desarrollar una producción sostenible de olefinas, como alternativa para reducir la dependencia de fuentes petroquímicas.

Abstract

ABE and IBE (acetone or isopropanol-butanol-ethanol) fermentation are well-established processes for producing ketones and alcohols from biomass. Using these low-carbon oxygenated compounds might improve the production of olefins, which are widely used as intermediates in the chemical industry.

The gas-phase synthesis of light olefins from 1-butanol, ABE, and IBE was investigated on Zn-Zr mixed oxides and reference ZnO and ZrO_2. Zn-Zr catalysts with different Zn/Zr molar ratios (0.11 to 0.43) were prepared by incipient wetness impregnation of Zn on $Zr(OH)_4$. The low-carbon oxygenated compounds to olefin tandem reaction comprises dehydrogenation, esterification, ketonization, aldol condensation, C–C bond cleavage, dehydration, and reduction reactions. ABE and IBE mixtures conversion was evaluated, achieving total olefin yields of ~65%. Isobutene and ethylene (~91%) were the main components of the olefin fraction, while pentenes, isohexenes, heptenes, and octenes were the remaining components. These results highlight the potential of Zn-Zr oxides to develop a sustainable production of olefins as an alternative to avoid dependence on petrochemical sources.

Introducción

Las olefinas, como etileno, propeno y butenos, son esenciales en la industria química, utilizadas en la fabricación de detergentes, adhesivos, fibras sintéticas y plásticos. Su producción se basa en tecnologías como el craqueo a vapor (SC) y el craqueo catalítico en lecho fluido (FCC) de hidrocarburos fósiles. Estos procesos generan aproximadamente 400 millones de toneladas de CO_2 al año, principalmente debido a la combustión de combustibles fósiles para alcanzar las altas temperaturas requeridas en estos procesos. Actualmente, se plantea la necesidad de avanzar en la obtención de olefinas a partir de la biomasa mediante tecnologías más sostenibles.

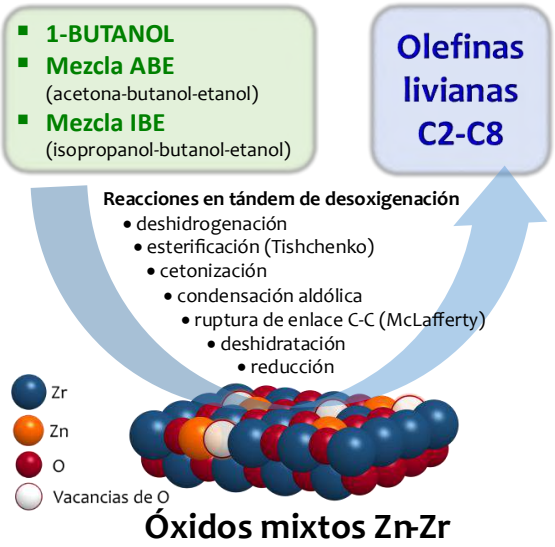


Figura 1. Síntesis de olefinas livianas a partir de alcoholes y cetonas sobre óxidos mixtos Zn-Zr.

En este contexto, se ha investigado la síntesis de olefinas principalmente a partir de acetona, etanol y ácido acético, derivados de la biomasa [1,2]. La conversión a olefinas de compuestos oxigenados de cadena más larga, como propanol, butanol y polialcoholes, ha sido poco explorada y la mayoría de los procesos propuestos se basan solo en la reacción de deshidratación directa. Recientemente, el grupo de trabajo evaluó la producción de olefinas livianas de C2-C8 a partir de butanol y ácido butírico sobre una serie de óxidos mixtos Zn-Zr con diferentes relaciones molares Zn/Zr [3,4]. Se determinó que el contenido de Zn es crucial para el rendimiento catalítico, ya que afecta las propiedades estructurales y ácido-base del catalizador. La incorporación de iones Zn^{2+} en la estructura de ZrO_2 genera nuevos sitios ácidos de Lewis, necesarios para catalizar la formación de olefinas. El proceso involucra una serie de reacciones en tándem de deshidrogenación, esterificación, cetonización, condensación aldólica, ruptura de enlaces C-C, deshidratación y reducción, Figura 1. Los óxidos Zn-Zr mostraron ser estables y no presentaron procesos de desactivación.

Por otro lado, el proceso de fermentación acetona-butanol-etanol (ABE) es un método consolidado para obtener compuestos oxigenados a partir de residuos agroindustriales. Sin embargo, la acetona plantea limitaciones por su naturaleza corrosiva y la tendencia a formar subproductos indeseados. Por esto, se han desarrollado estrategias biotecnológicas para reducir su producción o convertirla en isopropanol, generando mezclas IBE (isopropanol-butanol-etanol). La producción de olefinas a partir de la conversión directa de estas mezclas, en presencia de agua, se ha planteado como un gran desafío.

En este trabajo, la producción de olefinas livianas a partir de etanol, acetona, isopropanol y 1-butanol, se evaluó sobre óxidos mixtos Zn-Zr y los respectivos óxidos simples ZnO y ZrO_2. Se prepararon y caracterizaron catalizadores Zn-Zr con diferentes relaciones molares Zn/Zr (entre 0.11 y 0.43). Además, se estudió la viabilidad de transformar las mezclas ABE e IBE en olefinas, como parte de un enfoque integral hacia biorrefinerías sostenibles.

Experimental

Síntesis y caracterización de los catalizadores.

Los óxidos mixtos de Zn-Zr con diferentes relaciones molares Zn/Zr (Tabla 1) se prepararon por impregnación a humedad incipiente de una solución de $Zn(NO_3)_2$ sobre $Zr(OH)_4$. Los respectivos óxidos simples ZnO y ZrO_2 se prepearon según lo descripto en [3].

El área superficial (*SA*) se determinó empleando el método de BET. Las propiedades estructurales de los catalizadores fueron evaluadas mediante difracción de rayos X (XRD),

espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV–Vis-DRS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopia por energía dispersiva acoplada a TEM (TEM-EDS). Los números de sitios básicos (n_b) y ácidos (n_a), se determinaron por integración de las curvas de desorción a temperatura programada (TPD) de CO_2 y de NH_3, respectivamente.

Ensayos catalíticos.

En general, los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de vidrio de lecho fijo, en fase gaseosa a 688 K, 101,3 kPa y con un tiempo de contacto (W/F^0_{C4OL}) de 322 h g/mol (donde W es la masa de catalizador expresada en gramos). Los catalizadores fueron pretratados in situ por 1 h a 688 K en corriente de N_2 puro, previo a la reacción. El reactor se alimentó con n-butanol (C4OL, ≥98 % Cicarelli) y agua desionizada, mediante un sistema de doble inyección. La mezcla resultante, con una relación molar vapor/carbono de 2,12 [S/C = mol de H_2O/ (4 x mol C4OL)], se vaporizó en una corriente de N_2 ($\overline{P}_{C4OL}$ = 0,85 kPa; $\overline{P}_{H_2O}$ = 7,22 kPa; $\overline{P}_{N_2}$= 93,23 kPa). En particular, la conversión de C4OL sobre el óxido mixto 0.25ZnZr se evaluó en un amplio rango de W/F^0_{C4OL} entre 32 y 835 g h/mol y de temperaturas de reacción (583 – 723 K). Las mezclas ABE e IBE (relación másica 3:6:1 p/p) se evaluaron en las condiciones más favorables determinadas para C4OL, W/F^0_{C4OL} = 835 g h/ mol y T = 723 K. Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron combinando cromatografía gaseosa y espectrometría de masas (GC-MS).

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica.

Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los óxidos mixtos *x*ZnZr y simples ZnO y ZrO_2. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1. En los *x*ZnZr se observó que la adición de Zn al ZrO_2 produce un notable incremento del área superficial *SA,* si se compara con los óxidos simples ZnO y ZrO_2.

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores y el volumen de la celda unitaria de la fase *t*-ZrO_2 (*UCV*) se determinaron por XRD y refinamiento de Rietveld, Tabla 1. Los resultados muestran que la especie Zn^{2+} se incorpora en la red cristalina del ZrO_2 e inhibe la transición de fases cristalinas desde t-ZrO_2 a m-ZrO_2, lo que explica la ausencia de esta última en los óxidos mixtos *x*ZnZr respecto al oxido simple ZrO_2. La incorporación del Zn a la red del ZrO_2 fue corroborada por la disminución observada del *UCV*.

La espectroscopía UV–Vis-DRS se empleó para analizar la absorción óptica (Figura 2A) y las energías de banda prohibida directa (E_{BG}, Figura 2B y Tabla 1) de la serie xZnZr, así como de los óxidos de referencia ZrO_2 y ZnO. Todos los catalizadores mostraron absorción predominante en la región UV. El espectro de ZrO_2 exhibió una banda principal a 218 nm, con un borde de absorción a 240 nm, atribuida a la transición electrónica $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$. Además, se

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ZrO_2, *x*ZnZr y ZnO.

Catalizador *x*ZnZr [a]	Área superficial *SA*[b] (m^2/g)	XRD		Propiedades ácido-base		UV–Vis–DRS
		Fases cristalinas[c]	*UCV*[d] (Å^3)	n_b [e] (µmol/m^2)	n_a [f] (µmol/m^2)	Energía E_{BG}[g] (eV)
ZrO_2	21	*t*-ZrO_2 + *m*-ZrO_2	66.99	0.16	1.29	5.04
0.11ZnZr	49	*t*-ZrO_2	66.47	0.48	0.99	5.01
0.16ZnZr	48	*t*-ZrO_2	65.91	0.73	2.13	4.73 / 3.22
0.25ZnZr	61	*t*-ZrO_2	65.82	0.73	2.24	4.87 / 3.23
0.43ZnZr	54	*t*-ZrO_2 + *h*-ZnO	65.78	1.03	2.38	3.20
ZnO	18	*h*-ZnO	-	0.15	0.14	3.23

[a] *x:* relación molar Zn/Zr por espectrometría de absorción atómica (AAS); [b] Área superficial BET por fisisorción de N_2; [c] Fases cristalinas tetragonal (*t*-), monoclínica (*m*-) y hexagonal (*h*-); [d] Volumen de la celda unitaria de *t*-ZrO_2 (UCV) por refinamiento de Rietveld; [e] Número de sitios básicos por TPD de CO_2; [f] Número de sitios ácidos por TPD de NH_3; [g] Energía de *band gap* (E_{BG}).

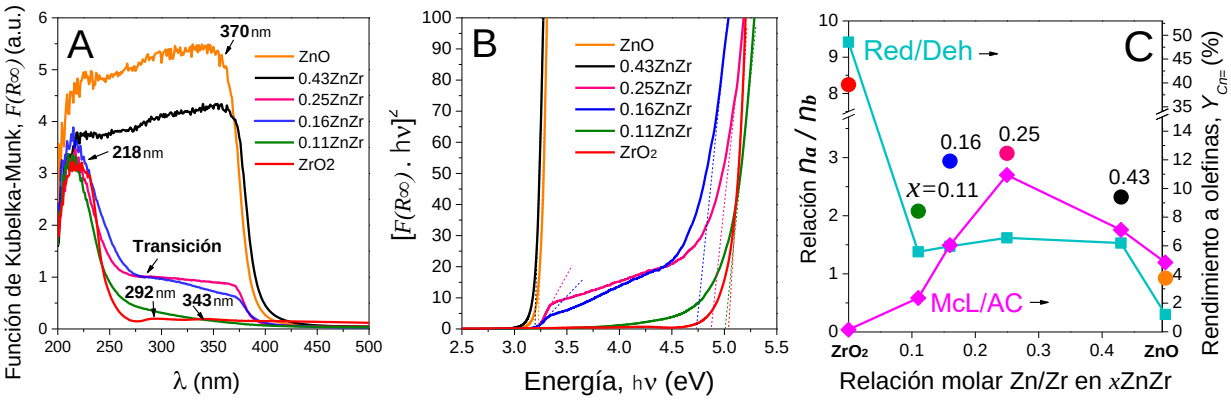


Figura 2. (A) UV–Vis–DRS Función Kubelka-Munk, *F(R∞)*; (B) *Tauc plot* para determinar energías de *band gap* (E_{BG}); (C) Relación de números de sitios ácidos (n_a)/básicos (n_b) en *x*ZnZr y rendimiento de grupos de olefinas ($Y_{Cn=}$) sobre *x*ZnZr, ZrO_2 y ZnO. [W/F^0_{C4OL} = 322 h·g/ mol; *T*= 688 K; *P* = 101.3 kPa; *S/C* = 2.12; atmósfera de N_2; X_{C4OL} = 100%; Balances de carbón: 98.4-101.7%]

detectaron bandas menores asociadas a defectos estructurales. Para el ZnO se observó una banda característica a 370 nm ($O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$). En la serie *x*ZnZr se observó una transición en el perfil de reflectancia entre las muestras 0.16ZnZr y 0.25ZnZr, Figura 2A. En las muestras *x*ZnZr con relaciones Zn/Zr bajas, la banda a 370 nm (ZnO) disminuyó notablemente, indicando una dispersión atómica del Zn en la superficie. A medida que aumentó la relación Zn/Zr, se produjo un corrimiento hacia mayores longitudes de onda. Los valores de E_{BG} disminuyen desde 5.04 eV (ZrO_2) hasta 3.23 eV (ZnO) a medida que aumenta la relación molar Zn/Zr. Para los catalizadores 0.16ZnZr y 0.25ZnZr, correspondientes al punto de transición observado alrededor de 280 nm, se pueden obtener dos valores de E_{BG}. Adicionalmente, la disminución del E_{BG} desde 5.04 eV (ZrO_2) hasta 4.87 eV (0.25ZnZr) evidencia la formación de vacantes de oxígeno en los óxidos mixtos.

La Figura 3 muestra las micrografías de HRTEM de 0.25ZnZr. Se aprecian franjas de red paralelas continuas atribuibles a la fase *t*-ZrO_2, con una distancia interplanar de 0.316 nm correspondiente al plano (-111), así como un parámetro reticular de 0.281 nm, correspondiente a la faceta (100) de la fase *h*-ZnO. En 0.25ZnZr, la fase *h*-ZnO no fue detectada mediante XRD, lo que sugiere que la formación de cúmulos de ZnO en la superficie es incipiente y se encuentra en un estado de desarrollo inicial no detectable por dicha técnica. El TEM-EDS de los elementos O, Zr y Zn de 0.25ZnZr (Figura 3) revela una distribución homogénea del Zn a lo largo de la muestra, confirmando que el Zn se encuentra disperso sobre el soporte.

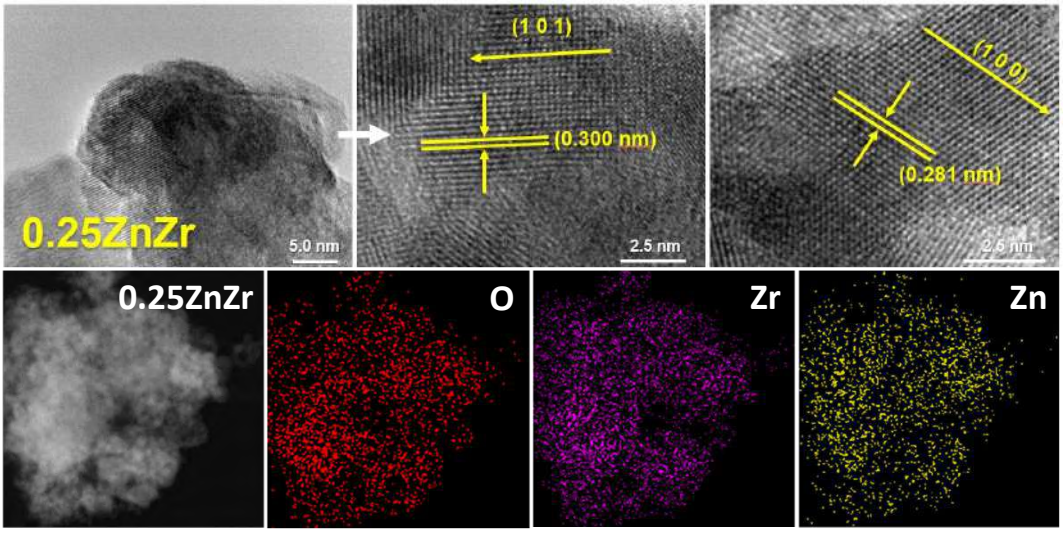


Figura 3. HRTEM y TEM-EDS de 0.25ZnZr.

Los números de sitios básicos (n_b) y ácidos (n_a) superficiales se calcularon por superficie (m^2) del catalizador, Tabla 1. La presencia de Zn en los *x*ZnZr mejora las propiedades básicas y ácidas superficiales respecto a los óxidos simples homólogos, ZnO y ZrO_2. En trabajos previos, se demostró que estos materiales presentan sitios superficiales de basicidad débil y sitios ácidos de Lewis. En particular, la sustitución de iones Zr^{4+} por iones Zn^{2+} en la red cristalina del ZrO_2, genera vacancias de oxígeno que convierten al catión vecino en un sitio ácido de Lewis [3,4].

Evaluación de catalítica de xZnZr en la conversión de 1-butanol.

La síntesis de olefinas a partir de 1-butanol (C4OL) involucra reacciones consecutivas de deshidrogenación, esterificación (Tishchenko), cetonización, condensación aldólica, ruptura de enlace C-C (rearreglo de McLafferty), deshidratación y reducción, promovidas por óxidos con propiedades ácido-base moderadas [4]. Los principales productos son aldehídos (CnAL), ésteres (CnE), ácidos carboxílicos (CnA), cetonas (CnK), olefinas (Cn=) y gases (CH_4, CO, CO_2 e H_2), donde n es el número de átomos de carbono de entre 2 y 8. Las olefinas se pueden obtener por dos caminos de reacción. Un camino involucra etapas de cetonizacion, ruptura de enlace C-C (McLafferty), condensación aldólica (grupo McL/AC: etileno C2=, isobuteno iC4= y isohexeno iC6=), estas etapas se promueven a tiempos de contacto y temperaturas de reacción elevados, favoreciendo la conversión de las cetonas intermedias (4-heptanona C7K, 2-pentanona C5K y acetona C3K) en olefinas. El segundo camino a olefinas involucra etapas de desoxigenación que pueden combinar condensación aldólica, reducción de enlaces insaturados por especies de hidrógeno generadas *in situ* y deshidratación (grupo Red/Deh: buteno C4=, penteno C5=, hepteno C7= y octeno C8=) [4].

En la Figura 4 se presentan los rendimientos de los principales productos obtenidos al evaluar la transformación de C4OL sobre los óxidos mixtos *x*ZnZr y los respectivos óxidos simples ZrO_2 y ZnO, en iguales condiciones de reacción: W/F^0_{C4OL}= 322 h g/mol y X_{C4OL} =100 %. La ZrO_2 promueve las etapas iniciales de conversión, es decir, la deshidratación de C4OL a C4= y la deshidrogenación de C4OL a butanal (C4AL), su posterior cetonización a C7K, y la deshidratación/reducción de C7K a la olefina C7=. La ZrO_2 debido a sus propiedades catalíticas ácidas (elevada relación n_a/n_b, Figura 2C) promueve mayormente las etapas de deshidratación/reducción. Por otro lado, el ZnO con una relación $n_a/n_b < 0$ favorece la deshidrogenación de C4OL a C4AL y la posterior formación de C7K por cetonización. Además, promueve la ruptura McLafferty de C7K en C5K y C2=, aunque menos favorecida que sobre los óxidos mixtos Zn-Zr. En la serie *x*ZnZr, la interacción Zn-Zr mejora sus propiedades catalíticas debido a la generación de vacancias de oxígeno, las cuales promueven las propiedades ácido-básicas adecuadas para los caminos de reacción a las olefinas del grupo McL/AC. La presencia de Zn^{2+} y ZnO en la superficie pasiva los sitios ácidos fuertes (tipo Zr-O-Zr de la ZrO_2) e introduce basicidad, desfavoreciendo la deshidratación de 1-butanol y 4-

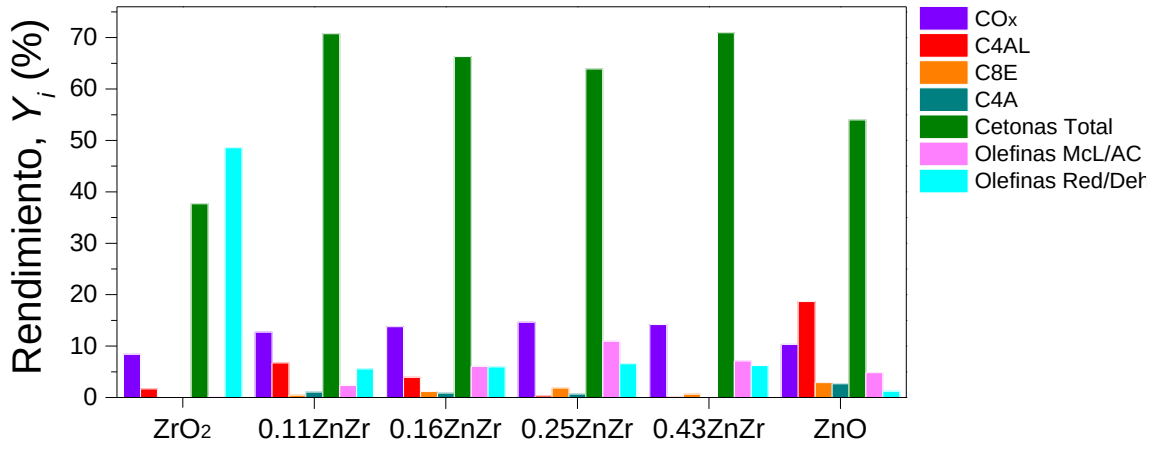


Figura 4. Efecto de la relación molar Zn/Zr de los catalizadores *x*ZnZr sobre el rendimiento de productos (Y_i). ZrO_2 y ZnO se presentan como referencia. [W/F^0_{C4OL} = 322 h·g/mol; *T*= 688 K; *P* = 101.3 kPa; *S/C* = 2.12; atmósfera de N_2; X_{C4OL} = 100%; Balance de C: 98.4-101.7%]

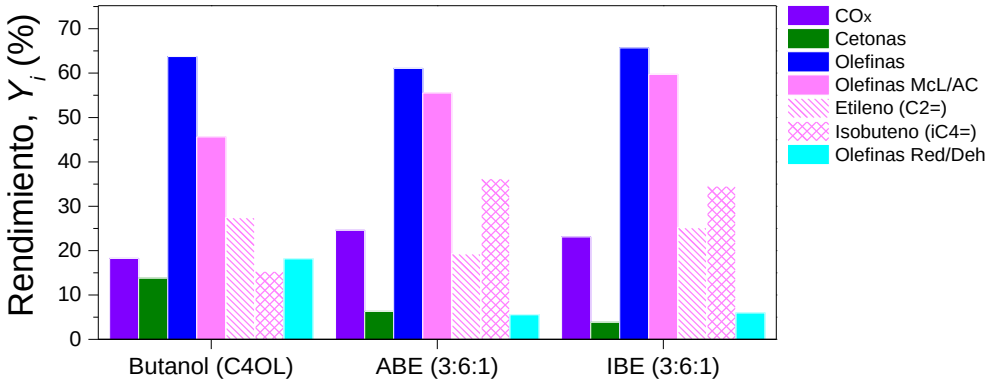


Figure 5. Síntesis de olefinas a partir de las mezclas ABE e IBE sobre 0.25ZnZr a $W/F^0_{\sum CnO} = 835$ h·g/mol y *T*= 723 K. Se presenta la evaluación de 1-butanol como referencia. [*P* = 101.3 kPa; *S/C* = 2.12; atmósfera de N_2; Balance de C: 96.4-103.9%]

heptanona observada sobre la ZnO_2. Por otro lado, la formación de olefinas del grupo Red/Deh muestra no depender significativamente de la relación molar Zn/Zr, los rendimientos obtenidos fueron similares ($Y_{Cn=,\ Red/Deh}$ < 6.5%) para todas las relaciones Zn/Zr, Figura 2C.

Evaluación catalítica de 0.25ZnZr en la conversión de las mezclas ABE e IBE.

Las mezclas ABE e IBE (relación másica 3:6:1 p/p) se evaluaron a W/F^0_{CnO} de 835 h g/mol y T = 723 K. Las condiciones de reacción se definieron por trabajos previos donde se observó que la síntesis de olefinas del grupo McL/AC se favorece a tiempos de contacto y temperaturas de reacción elevados [3,4]. La conversión de 1-butanol se presenta a los fines de comparar, Figura 5. El óxido 0.25ZnZr convierte eficientemente las mezclas ABE e IBE en olefinas. Si bien el rendimiento total de olefinas es similar en las tres evaluaciones, entre 61 y 66 %, se aprecia una mayor conversión de las mezclas ABE e IBE a olefinas del grupo McL/AC. La distribución de olefinas dentro grupo McL/AC se invierte, respecto a la obtenida para 1-butanol. Es decir, se favorece la síntesis directa a iC4=, a partir de acetona, etanol o isopropanol alimentados al sistema. Isobuteno (59.2% para ABE y 52.6% para IBE) y etileno (31.5% y 38.3%, respectivamente) constituyeron los principales componentes de la fracción olefínica, mientras que pentenos, isohexenos, heptenos y octenos representaron el 9.3% y 9.1% restante. Los resultados obtenidos son promisorios y se continuará la evaluación de las mezclas ABE e IBE, con diferentes relaciones másicas.

Conclusiones

La síntesis de olefinas livianas a partir de 1-butanol, en particular de etileno e isobuteno, se promueve sobre los óxidos mixtos Zn-Zr, con un adecuado balance de sitios ácido-básicos, favoreciendo la conversión de las cetonas intermedias en olefinas de entre 2 y 8 átomos de carbono. Los óxidos simples ZrO_2 y ZnO promueven las etapas iniciales de deshidrogenación y cetonización para obtener 4-heptanona. En particular, el ZrO_2 es activo además para las reacciones de deshidratación de n-butanol a buteno y de 4-heptanona a hepteno.

En la evaluación catalítica de las mezclas ABE e IBE sobre 0.25ZnZr, se alcanzaron rendimientos totales de olefinas de ~65 %. Los principales componentes de la fracción de olefinas fueron isobuteno y etileno (~91 %), mientras que pentenos, isohexenos, heptenos y octenos constituyeron el resto. Estos resultados destacan el potencial de los óxidos mixtos Zn-Zr para desarrollar una producción sostenible de olefinas.

Referencias

[1] R.A.L. Baylon, J. Sun, Y. Wang; Catal. Today 259 (2016) 446–452.
[2] J. E. Rorrer, F. D. Toste, A. T. Bell; ACS Catal. 9 (2019) e10588.
[3] P.J. Luggren, L.A. Dosso, J.I. Di Cosimo; Appl. Catal. A: General 632 (2022) e118474.
[4] C.A. Fonseca Benítez, P.J. Luggren; Chemical Eng. Sci. 312 (2025) e121705.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Influencia de la incorporación de Ce en carbonos mesoporosos ordenados en la obtención de 2,5-dimetilfurfural

María Victoria Fraire*, Leandro Cabral Boquet, Brenda Cecilia Soledad Ledesma y Andrea Beltramone

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq Cruz Roja Argentina, S/N, 5016l, Córdoba, Argentina. E-mail: mvictoriafra@gmail.com.

Palabras Claves: carbones mesoporosos ordenados, cerio, 2,5-DMF, reacción de hidrogenación.

Resumen

Este trabajo se centra en la obtención de 2,5 dimetilfurano (2,5-DMF) mediante la reacción de hidrogenación del 5-hidroximetilfurano (5-HMF) utilizando un catalizador metálico (Co) y bimetálico (IrCo) de Carbón Mesoporoso Ordenado (OMC). El material OMC se obtiene mediante la técnica de nanocasting. La plantilla original está hecha de material de sílice modificado mediante la incorporación de diferentes proporciones de Ce. Este estudio pretende determinar el efecto de la incorporación de diferentes proporciones de Ce y Co e Ir mediante impregnación húmeda. El mejor catalizador OMC tiene una superficie BET de 600 m^2/g. La adición de CoIr por impregnación húmeda en el OMC transformó el soporte en un material con altas prestaciones en la reacción de hidrogenación de 5-HMF a 2,5-DMF, alcanzando una conversión del 90% y una alta selectividad del 60%.

Abstract

This work focuses on the production of 2,5-dimethylfuran (2,5-DMF) via the hydrogenation reaction of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), using metallic (Co) and bimetallic (Ir-Co) ordered mesoporous carbon (OMC) catalysts, as well as other commercial catalysts. The OMC material is obtained using a nanocasting technique. The original template is made of a silica material that has been modified by the incorporation of different Ce ratios. This study aims to determine the effect of incorporating different Ce, Co and Ir ratios by wet impregnation. The most effective OMC catalyst has a BET surface area of 1022 m²/g. Adding Co and Ir to the OMC via wet impregnation transformed the support into a high-performance material for the hydrogenation reaction of 5-HMF to 2,5-DMF, achieving 90% conversion and 60% yield.

Introducción

En respuesta a las necesidades medioambientales y de seguridad energética a largo plazo, la biomasa lignocelulósica es reconocida como una de las fuentes renovables más económicas y prometedoras para la producción de biocombustibles [1].

Existe una creciente demanda en la producción de químicos a partir de alternativas de base biológica debido a una fuerte tendencia por el cuidado del medio ambiente, además de la creciente demanda de combustible y la disminución de las fuentes de petróleo. Muchos estudios sobre las reacciones HDO en la lignina producen combustibles que pueden sustituir ciertos cortes de petróleo, ya que esta última contiene una gran cantidad de oxígeno.

El 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) se obtiene mediante la reacción de hidrogenación del 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), el cual puede derivarse a partir de la deshidratación de azúcares y celulosa. Este compuesto surge como una alternativa prometedora a los productos químicos derivados del petróleo, posicionándose como un combustible líquido renovable de gran interés. El 2,5-DMF ha captado la atención como potencial biocombustible debido a varias propiedades favorables: presenta baja toxicidad química, alta densidad y contenido energético, tiene valores de octanaje elevados, posee una buena resistencia a la detonación, baja solubilidad en agua y compatibilidad con la infraestructura existente para combustibles como la gasolina [3].

Los materiales mesoporosos ordenados (OMCs, por sus siglas en inglés) se consideran soportes altamente atractivos para aplicaciones catalíticas debido a sus numerosas ventajas, entre las que se destacan su elevada área y una química superficial versátil. Esta última permite la incorporación de heteroátomos, lo que a su vez facilita el anclaje de complejos metálicos. Este tipo de materiales puede obtenerse mediante la estrategia de nanomoldeo (nanocasting)**,** en la cual un polímero es introducido dentro de los espacios nanoconfinados de una matriz sólida que actúa como molde rígido. Posteriormente, dicho polímero es carbonizado, dando lugar a estructuras de carbono mesoporoso.

En cuanto a la incorporación de heteroátomos metálicos en estructuras mesoporosas de sílice, se destacan dos enfoques principales: la síntesis directa y la incorporación de los mismos post-síntesis. Esta última suele ser más compleja y con frecuencia genera obstrucción de los canales mesoporosos, lo que limita su efectividad.

Las reacciones de hidrogenación, como la producción de 2,5-DMF a partir de 5-HMF, requieren materiales que presenten distintos tipos de sitios activos. La sinergia entre dichos sitios activos ha demostrado ser clave en la mejora de la actividad catalítica.

Estudios previos [4] han demostrado que la incorporación de heteroátomos en la estructura de sílice modifica la interacción entre el soporte y los sitios activos (metales nobles), lo que resulta en un notable aumento de la actividad catalítica. Por ejemplo, la incorporación de titanio (Ti) en una estructura mesoporosa promueve la generación de sitios ácidos de Lewis [5]. En el mismo contexto, la adición de zirconio (Zr) en materiales tipo SBA-15 ha demostrado efectos similares. Basado en estos hallazgos, se decidió incorporar cerio (Ce) en la estructura MCM-41 para investigar un efecto análogo.

En el siguiente trabajo, se demuestra que la incorporación del Ce a la estructura de un material de sílice y su posterior uso como molde para la obtención de carbones, mejora el rendimiento y la selectividad en la reacción de hidrogenación del 5-HMF para la obtención de 2,5-DMF.

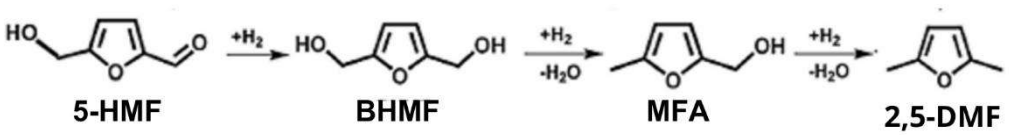


Figura 1: Productos y subproductos de la reacción de hidrogenación del 5-HMF

Experimental

Síntesis de la sílice mesoporosa

Para la síntesis de materiales mesoporosos del tipo MCM-41 se emplea bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB, 99%, Sigma-Aldrich) como agente plantilla y Tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Sigma Aldrich), como fuente de sílice. Para ello, se disolvieron 1,5 g de CTAB y 0,5 de hidróxido de sodio (NaOH, 97%, Cicarelli) en 60 g de agua bidestilada dentro de un reactor de polipropileno (PP). Posteriormente, se añadió TEOS bajo agitación vigorosa durante 15 minutos. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas y luego se sometió a un tratamiento térmico a 80 °C durante 72 horas.

El sólido obtenido se recuperó por filtración y se lavó con agua hasta alcanzar un pH de 6. A continuación, se realizó un tratamiento por reflujo en etanol a 50 °C durante 24 horas. Finalmente, el material se filtró, se lavó y se calcinó a 450 °C con el objetivo de eliminar el agente plantilla [6].

Síntesis de la sílice mesoporosa modificada

Se sintetizaron materiales mesoporosos denominados xCe-MCM-41 (l) utilizando CTAB como plantilla, TEOS como fuente de silicio y nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3$ 6 H_2O, 99%, Sigma Aldrich) como fuente de metal. Además, se utilizó ácido láctico ($C_3H_6O_3$, 97%, Pura Química), un solvente amigable con el medio ambiente, como agente de coordinación metálica para enmascarar la sal [7].

El enmascaramiento de la sal es un proceso importante porque favorece la presencia de Ce en la estructura del soporte ya que, la velocidad de hidrólisis del metal en la solución de ácido láctico es más lenta comparada a la incorporación del metal sin agente coordinante. Estas síntesis se llevaron a cabo con diferentes proporciones molares: “x” indica la relación molar del metal (Si/Ce). Resulta interesante recalcar, que se puede insertar el Ce en la estructura del soporte debido a la acción de este agente ligando ácido láctico logrando un efecto análogo a la incorporación del Ti y al Zr en la SBA-15. [5]

La solución coordinante de Cerio se preparó con las cantidades correspondientes de ácido láctico y sal de metal. La misma se vuelve transparente gracias al uso de agitador magnético. A continuación, se añadió 1,5 g de CTAB y 0,5 g de NaOH a 60 g de agua bidestilada en un reactor de PP. Se agregó TEOS bajo agitación vigorosa durante 15 min. Luego, se añadió solución de cerio en las mismas condiciones. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 h y, a continuación, se trató a 90°C durante 96 h. El material resultante se recuperó por filtración y se lavó hasta alcanzar un pH de 6. El sólido se sumergió en reflujo de etanol a 50°C durante 24 h. El material final se filtró, se lavó y finalmente se calcinó a 450°C, para eliminar la plantilla.

Síntesis de Carbono Mesoporoso Ordenado (OMC)

De acuerdo con nuestros estudios previos [7], el carbono mesoporoso ordenado se sintetizó mediante la técnica de nanocasting.

Se sumergieron 0,9 g de la plantilla x-MCM-41 en una solución acuosa de 1,1 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$, Anedra), 0,07 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4, 98%, Biopack) y 5,0 g de agua destilada. Después, la mezcla se calentó a 100 °C durante 6 h. Se llevó a cabo una segunda impregnación húmeda de la mezcla con una solución de 0,7 g de sacarosa, 0,5 mL de H_2SO4 y 6,0 g de agua destilada para garantizar que los poros de la plantilla se llenaran de sacarosa. Se llevó a cabo otro tratamiento térmico a 160 °C durante 6 h. Para completar la carbonización en los poros de la plantilla, el material se trató a 900 °C en atmósfera inerte (N_2, 20 mL/min). Finalmente, se eliminó la plantilla sumergiendo el material en una solución de NaOH-etanol (50 % etanol y 50 % solución de NaOH 1 M) a 50 °C durante 24 h. El material resultante obtenido se filtró, se lavó y finalmente se secó en estufa. Los materiales OMC obtenidos,

utilizaron como plantilla MCM-41 y 50-Ce-MCM41(l) y se denominan OMC y Ce-OMC (l) respectivamente.

Síntesis de los catalizadores monometálico y bimetálico

El catalizador monometálico se preparó por impregnación húmeda. Se disolvieron 58,0 mg de nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 6H_2O$, Biopack) en 4 mL de etanol (C_2H_6O, Biopack). A esta solución se añadieron los soportes, previamente secados a 80ºC durante 24 horas. El disolvente se eliminó utilizando un evaporador rotatorio a 50ºC y 60 rpm durante 2 min. A continuación, el material se redujo bajo una corriente de hidrógeno. El catalizador bimetálico se obtuvo por el método de coimpregnación utilizando 55 mg de nitrato de cobalto hexahidratado y 15 mg de acetilacetonato de iridio ($Ir(acac)_2$, Sigma Aldrich) como precursores metálicos. Las sales se disolvieron en 5 mL de etanol. Seguido a esto, se añadió el soporte a la disolución. El resto del procedimiento fue el mismo que el descrito anteriormente.

El contenido metálico fue de 3% en peso de Co en Co/OMC y en Co/Ce-OMC (l); y de 2% en peso de Co y 1% en peso de Ir en CoIr/OMC y CoIr/Ce-OMC, siendo el contenido del metal similar al de otras investigaciones [8]. En posteriores estudios se variará la cantidad de metal. La selección de los metales se fundamenta en sus propiedades catalíticas: el Co exhibe una alta actividad hacia el enlace C=O del reactivo, mientras que el Ir presenta una elevada capacidad de adsorción de moléculas de H_2. La combinación de ambos metales favorece una conversión elevada del reactivo y una alta selectividad hacia el producto deseado [9]. La reducción de los metales impregnados se llevó a cabo a 810°C. La velocidad de calentamiento es de 10 °C min^{-1}. El tiempo total de reducción fue de 90 min.

Reacción de hidrogenación

La hidrogenación del 5-HMF se llevó a cabo en un reactor Parr serie 4536, de 600 mL. En una reacción típica, se añaden 1,5 mmol de 5-HMF (5-hidroximetilfurfural, 99%, Sigma Aldrich), 100 mL de THF (tetrahidrofurano, %, Cicarelli) y catalizador recién reducido (190 mg), seguido de una purga del sistema de reacción con 100 psi de hidrógeno (7 bar). A continuación, se introduce el H_2 a 15 bar a 150°C durante 5 h. Los productos se analizan con un GC HP 5890 Serie II equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar Teknokroma (TRB-5).

Resultados y discusión

Ensayos de caracterización

La adsorción y desorción de N_2 se miden a -196ºC utilizando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 plus, seguido de una desgasificación a 400ºC.

La absorción de los materiales mesoporosos se investigó mediante el análisis UV-Vis DRS. Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro modelo Jasco V-650.

El análisis TPR-H_2 se llevó a cabo en un aparato TPR/TPD 2900 Micromeritics provisto de detector de conductividad térmica. El gas portador fue 5%H_2/Ar en flujo de 40 mL min^{-1}.

Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y análisis de área BET

En la Figura 1a se muestras las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los soportes correspondientes. Todos los materiales presentan isotermas de tipo IV con una histéresis del tipo H1, que corresponde a un material mesoporoso de tamaño uniforme. Esta histéresis se produce porque los materiales mesoporosos poseen poros cilíndricos hexagonales interconectados [10].

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes

Muestra	S_{BET} (m^2/g)[a]	S_{mic} (m^2/g)[b]	Vp ($cm^3\ g^{-1}$)[c]	V mesop (cm^3g^{-1})[d]	Tamaño de poro (nm)[e]
MCM-41	1210	-	0.96	0.96	2.94
50-Ce-MCM-41 (I)	635	-	0.88	0.88	5.04
40-Ce-MCM-41 (I)	725	-	0.14	0.11	20.66
OMC	660	205	0.39	0.29	3.93
Ce-OMC (I)	1022	110	0.98	0.931	5.16

a Superficie específica total determinada por el método BET multipunto. b Superficie microporosa calculada por t-plot c Volumen total de poros por el método BJH de desorción d Volumen de mesoporos, cálculo como Vmes=Vp-Vmic. e Anchura media de poros por desorción BJH

Caracterización UV-Vis

Para 50-Ce-MCM-41, aparece un pico de alta intensidad en la región de la luz visible con una longitud de onda de aproximadamente 272 nm. Este pico pueden ser un indicio de que el Ce está presente en la estructura como CeO_2 [11].

Cuando se aumenta la relación Si/Ce (Si/Ce=40), el metal no está presente en el material, al igual que la sílice MCM-41; lo que puede evidenciarse en la ausencia de picos. (Figura 1c). La incorporación del Ce resulta una innovación en el proceso de síntesis, ya que aumenta la acidez del material favoreciendo la hidrogenación del reactivo y la obtención del producto deseado. Además, el uso de un agente coordinante amigable con el medio ambiente, resulta innovador en la incorporación de heteroátomos comparado con otras investigaciones que no ha sido utilizado. Este ligando, permite incorporar al metal de en síntesis directa, lo que también es novedoso a investigaciones previas [12].

Análisis TPR-H_2

Gracias al análisis de *TPR-H_2*, se determinan dos temperaturas diferentes de reducción en los soportes IrCo-OMCMCM-41 e IrCo-OMC-50-MCM41, siendo una de ellas T=250ºC (20 min) y la otra T=670ºC (68 min), correspondiendo a las temperaturas de reducción del iridio y cobalto respectivamente. Para los soportes Co-OMC-MCM-41 y Co-OMC-50-MCM-41 la temperatura de reducción es la del Cobalto [13].

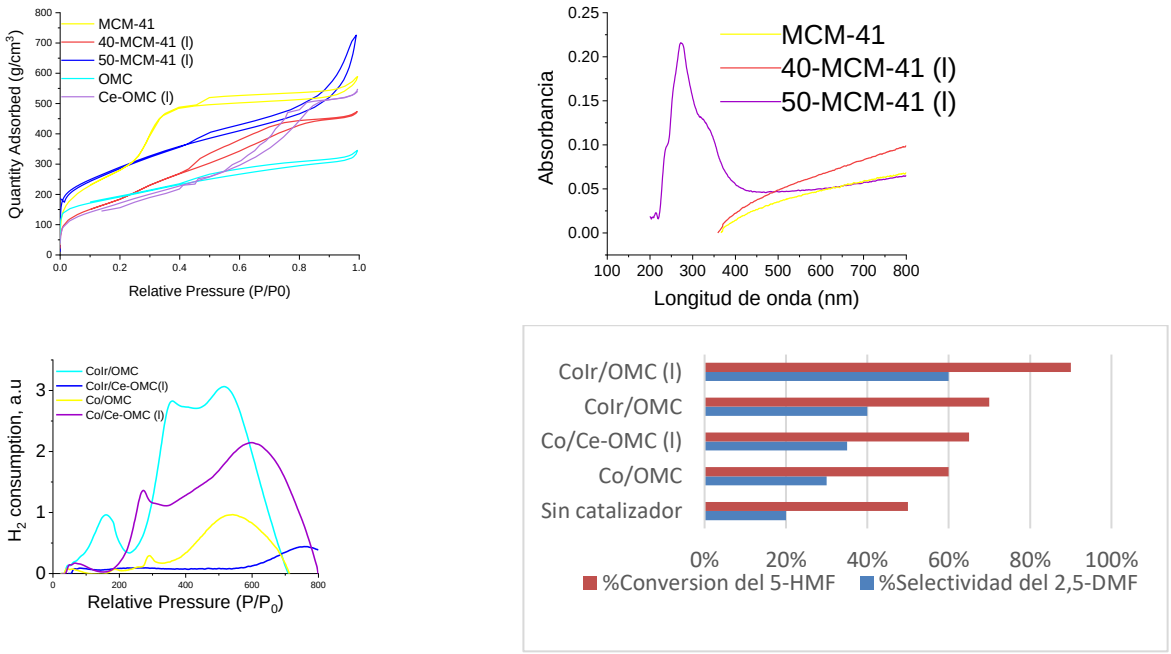


Figura 1: (a) Isotermas de adsorción y desorción para distintos soportes. **(b)**UV-DRS de sílice con metal y sin metal **(c)** TPR-H2 de los catalizadores **(d)** Conversión y rendimiento de reacción de hidrogenación del 5-HMF

Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del 5-HMF

Todos los catalizadores empleados en las reacciones de nuestros trabajos anteriores tienen características hidrófobas [14]. Se ha demostrado que esta naturaleza correspondiente a los soportes de carbono tiene un papel importante en la selectividad de esta reacción.

En la figura 1d se pueden observar rendimiento y selectividad para los distintos catalizadores. Se determina que los catalizadores impregnados con la dupla IrCo, tienen un mayor rendimiento y conversión, que los que solo tienen por sitio activo Co. Además, los catalizadores modificados con Ce dentro de su estructura poseen mejor actividad.

Se obtuvo una conversión del 90% y una selectividad del 60%. El 60% de los productos obtenidos corresponden al deseado que es 2,5-DMF. El otro 40% se reparte en subproductos, principalmente 2,5-DMTHF (2,5-dimetiltetrahidrofurano) y 2-MF (2-metilfurano). Se obtuvieron conversiones y selectividades superiores en comparación con nuestros trabajos previos, en los cuales se empleaba Pt como sitio activo y una CMK como soporte. Esta mejora se atribuye a la sinergia entre los sitios activos Co–Ir y los sitios ácidos generados por la incorporación de Ce en la estructura [15]. También se observa una conversión y una selectividad mayor a otras reacciones de hidrogenaciones llevadas a cabo por otras investigaciones: en una se utilizan como sitios activos, metales como Au y Pd, que resultan ser más costosos [16] y en otra si bien se utilizan metales más económicos como Ni y Cu, se observan selectividades hacia el 2,5-DMF del 50% [17].

Conclusiones

Se concluye que la adición de Ce en la estructura de sílice, para su posterior transformación en un carbón mesoporoso ordenado, incrementa la conversión y la selectividad de la reacción de hidrogenación de 5-HMF obteniendo un 90% de conversión y 60% de selectividad en el material CoIr-OMC-50-MCM-41. También resulta novedosa la incorporación del Ce, en la estructura de la sílice a través de un agente coordinante como el ácido láctico, que resulta ser amigable con el medio ambiente. Esta incorporación incrementa la actividad catalítica del catalizador al incrementarse los sitios activos del tipo ácido.

Referencias

[1] V. Venezia, F. Sannino, A. Constantini, B. Silvestri, S. Cimino, V. Califfano; Microporous and Mesoporous Materials 302 (2020) 110203.

[3] J. Zhang, S. Bo, W. Liao; *Chem. Eng. J.* 484 (2024) 149511.

[4] J. Fan, X. Gou, Y. Sun, X. Ran, W. Teng, X. Wang; *Microporous Mesoporous Mater.* 253 (2017) 230–237.

[5] W.H. Zhang, J.Q. Lu, B. Han, M.J. Li, Y. Wang, X. Bao; *Chem. Mater.* 14 (2002) 3419–3424.

[6] S. Chattopadhyay, S. Bysakh, J. Saha, G. De; *Microporous Mesoporous Mater.* 153 (2012) 191–198.

[7] J. Fan, X. Gou, Y. Sun, X. Ran, W. Teng, X. Wang; *Microporous Mesoporous Mater.* 253 (2017) 230–237.

[8] W. Zhao, Z. Huang, L. Yang, X. Liu, H. Xie, Z. Liu; Appl. Surf. Sci. 577 (2022)

[9] W. Zhao, Z. Huang, L. Yang, X. Liu; *Appl. Surf. Sci***.** 577 (2022) 151869.

[10] Y. Zhang, Y. Wang, X. Wang, Y. Wang, Y. Li; *Appl. Surf. Sci.* 616 (2023) 156716.

[11] J. Zhang, S. Bo, W. Liao; *Chem. Eng. J.* 484 (2024) 149511.

[12] J. R. Restrepo-García, V. G. Baldovino-Medrano, S. A. Giraldo; *Appl. Catal. A: General* 510 (2016) 98–109

[13] J. Chen, Z. Ma, J. Qin, M. Chen, L. Dong, W. Mao, X. Zhou, Y. Long, J. Ma; *Chem. Eng. J.* 453 (2022) 138187.

[14] J. Chen, Z. Ma, J. Qin, M. Chen, L. Dong, W. Mao, X. Zhou, Y. Long, J. Ma; *Chem. Eng. J.* 453 (2022) 138187.

[15] B. C. Ledesma, J. M. Juárez, J. Mazarío, M. E. Dómine, A. R. Beltramone; *Catal. Today* 360 (2021) 147–156.

[16] S. Nishimura, N. Ikeda, K. Ebitani; *Catal. Today* 232 (2014) 89–98.

[17] N. Viar, J. M. Requies, I. Agirre, A. Iriondo, C. García-Sancho, P. L. Arias; Energy 255 (2022) 14437

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Catalizadores nanoestructurados de Pd/CeO_2/MgO para la hidrogenación directa de CO_2 a metanol

Ana Paula Cabello [1,2*], Esteban Fornero [1,3], José Calvino [4], Sebastián Collins[1,2]

[1] Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) UNL-CONICET, Güemes 3450, C.P. 3000, Santa Fe, Argentina.
[2] Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, C.P. 3000, Santa Fe, Argentina.
[3] Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Ruta Nacional N° 168 - Km 472,4, C.P. 3000, Santa Fe, Argentina.
*[4] Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT) UCA, Avda. República Saharaui s/n, C.P. 11510, Puerto Real, España. * E-mail: apcabello@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: nanocatalizadores, Pd/CeO_2, diseño racional, valorización de CO_2, e-fuels

Resumen

En este trabajo se sintetizaron catalizadores nanoestructurados compuestos por Pd (0,5 % w/w) altamente disperso sobre capas delgadas de CeO_2 (1 y 3 monocapas) depositadas en nanoplacas de MgO. Los materiales fueron caracterizados mediante ICP-MS, SEM, (S)TEM-EDS, XPS y FTIR. En todos los casos se logró una elevada dispersión metálica y una distribución homogénea de las fases activas. Los catalizadores Pd/CeO_2/MgO mostraron velocidades de formación de metanol superiores al sistema Pd/MgO, destacándose el material con menor carga de CeO_2 (1ML) como el más activo. Esta mayor actividad se atribuye a la alta dispersión de Pd y al mayor grado de reducción de la ceria, evidenciado por la proporción elevada de especies Ce^{+3}. El análisis por FTIR y XPS sugiere que la interacción Pd– CeO_2 favorece la formación de sitios activos promotores de la activación de CO_2 y la estabilización de especies intermedias clave. Los resultados obtenidos destacan la importancia de un diseño racional de la interfaz metal–soporte como estrategia para optimizar la eficiencia catalítica en la hidrogenación de CO_2 a metanol.

Abstract

In this work, nanostructured catalysts composed of Pd (0.5 wt%) highly dispersed over thin layers of CeO_2 (1 and 3 monolayers) deposited on MgO nanoplates were synthesized. The materials were characterized by ICP-MS, SEM, (S)TEM-EDS, XPS, and FTIR. In all cases, a high metal dispersion and a homogeneous distribution of the active phases were achieved. The Pd/CeO_2/MgO catalysts exhibited higher methanol formation rates compared to the Pd/MgO system, with the catalyst containing the lowest CeO_2 loading (1ML) standing out as the most active. This enhanced activity is attributed to the high dispersion of Pd and the higher degree of ceria reduction, evidenced by the increased proportion of Ce^{3+} species. FTIR and XPS analyses suggest that the Pd– CeO_2 interaction promotes the formation of active sites that facilitate CO_2 activation and the stabilization of key intermediate species. The results highlight the importance of a rational design of the metal–support interface as a strategy to optimize catalytic efficiency in the hydrogenation of CO_2 to methanol.

Introducción

La industrialización iniciada en el siglo XIX ha provocado un aumento significativo en la producción de energía y, con ello, en las emisiones de CO_2 provenientes de múltiples fuentes [1]. Existe un sólido consenso científico sobre el impacto crítico de estas emisiones, junto con las de metano y NO_X, en el calentamiento global, lo que impulsa el desarrollo de tecnologías de captura, uso y almacenamiento de carbono (CCUS). Dentro de estas estrategias, el CO_2 capturado en fuentes industriales puede transformarse en compuestos químicos o vectores energéticos. Así, la hidrogenación catalítica de CO_2 a metanol se posiciona como una alternativa viable.

La producción tradicional de metanol se realiza por hidrogenación de gas de síntesis, $H_2/CO_2/CO$ (fósil), empleando catalizadores de $Cu/Zn/Al_2O_3$ (3–5 MPa, 240–260 °C) [4]. En el caso de la hidrogenación directa de CO_2, se han evaluado diversas formulaciones de catalizadores, siendo los más relevantes los basados en Cu/Zn y metales nobles como Pd, Pt, Au y Ru [5]. El CeO_2 ha mostrado ser especialmente prometedor como soporte y/o promotor [6]. Sin embargo, tanto los metales nobles como los lantánidos son considerados materias primas críticas, con riesgo de escasez [7].

En este contexto es necesario desarrollar catalizadores que maximicen el aprovechamiento de estos elementos. El presente trabajo se enfoca en la síntesis y evaluación del desempeño catalítico de materiales basados en paladio ultradisperso sobre CeO_2 (en forma de películas o clusters) depositado en nanopartículas de MgO con morfología controlada para su aplicación en la hidrogenación directa de CO_2 a metanol.

Experimental

Síntesis de catalizadores

Se emplearon como soportes nanoplacas hexagonales de MgO obtenidas mediante síntesis hidrotermal a partir de $Mg(NO_3)_2$ [8]. Sobre estas nanoplacas se depositó óxido de cerio con cargas de 11 y 34 %w/w, equivalentes a una y tres monocapas respectivamente (1 ML y 3 ML). La deposición se realizó mediante impregnación empleando rotavapor a partir de la cantidad necesaria de solución $Ce(NO_3)_3$ (Sigma, 99,99%) disuelto en exceso de acetona. Luego de eliminar completamente el solvente, el material seco se calcinó en una mufla a 450 ºC durante 2 h, para descomponer el nitrato de cerio a óxido de cerio (temperatura determinada por TGA). Esos materiales se denominaron CeO_2/MgO-1ML y CeO_2/MgO-3ML.

Finalmente, se depositó paladio con una carga nominal del 0,5% a partir de acetato de paladio disuelto en exceso de acetona, empleando el mismo sistema de rotavapor. Una vez secos, los catalizadores fueron calcinados en flujo de O_2(5%)/Ar) a 300 °C durante 1 hora, con el fin de eliminar el acetato presente en la superficie. Los materiales así sintetizados fueron denominados Pd/CeO_2/MgO-1ML y Pd/CeO_2/MgO-3ML. Adicionalmente, como materiales de referencia se sintetizaron Pd/MgO y Pd/CeO_2, ambos con cargas del 0,5%, siguiendo el mismo procedimiento.

Caracterización de los catalizadores

El área superficial Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}) se midió utilizando un equipo Micromeritics Accusorb 2000E. Antes de registrar las isotermas de adsorción de N_2, las muestras se desgasaron en vacío a 200ºC (3 h). Se utilizó espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para cuantificar el Ce y el Pd con un equipo Agilent Technologies ICPMS 7900.

La nanoestructura de los materiales se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y transmisión barrido (STEM) empleando dos instrumentos FEI TALOS F200X y Titan³ Themis 60-300 (con corrección de aberraciones dobles). La composición y distribución elemental se determinó mediante análisis de mapeo químico por XEDS. El tamaño medio de las partículas de CeO_2 y de Pd se determinó a partir de los histogramas de distribución de tamaños midiendo aproximadamente 200 partículas. Adicionalmente, se

obtuvieron imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) en un instrumento Carl Zeiss modelo Crossbeam 350.

El estado de oxidación se analizó mediante espectroscopía de fotoelectrones por Rayos X (XPS), empleando el equipo Multitécnica Specs. Previo a la adquisición de los espectros de XPS, los catalizadores se activaron en una cámara de pre-tratamientos bajo flujo de H_2(5%)/Ar a 250 °C durante 30 minutos.

Los estudios de adsorción de CO por FTIR se realizaron sobre pastillas autosoportadas de 13 mm de diámetro, prensando 20 mg de cada catalizador a 5 Ton/cm^2. Las pastillas se colocaron a su turno dentro de una celda de IR de vidrio Pyrex calefaccionada, con ventanas refrigeradas de NaCl. Las muestras fueron pretratadas mediante el siguiente protocolo: i) reducción bajo flujo de H_2 (50 cm^3 min^{-1}) a 350 °C (60 min), ii) evacuación y enfriamiento hasta 30 ºC, iii) adsorción de CO_2 bajo flujo (20 cm^3 min^{-1}) a 30 °C durante 10 min, iv) evacuación a 30 °C, v) adsorción de CO a 100 Torr a 30 °C, y vi) evacuación a 30 ºC. Se empleó un equipo FTIR Nicolet 8700 equipado con un detector MCT.

Hidrogenación directa de CO_2 a metanol

La actividad catalítica se evaluó utilizando un microrreactor tubular de acero inoxidable, vidriado internamente, de 0,4 cm de diámetro interno. El reactor se alojó en un horno calefactor accionado por un controlador PID. 50 mg de catalizador 60 mesh, se diluyó con 250 mg de cuarzo molido (60 mesh) y se lo posicionó en la parte media del reactor entre tapones de lana de vidrio. Antes de la reacción, los catalizadores fueron reducidos *in situ* bajo flujo de H_2 (50 ml/min), con una rampa de calentamiento de 2 ºC/min desde temperatura ambiente hasta T = 280 ºC, manteniéndose a esta temperatura durante dos horas bajo flujo de H_2. Luego, el reactor se enfrió, bajo flujo de hidrógeno, hasta la primera temperatura de reacción evaluada (T = 200 ºC) y se presurizó el sistema hasta la presión de trabajo (P=3 MPa). Las evaluaciones catalíticas se realizaron a 200, 225 y 250 ºC, con H_2/CO_2 3:1, GSHV = 6700 h^{-1}. Las energía de activación se calcularon a partir de un gráfico de Arrhenius en este rango de temperaturas.El W/F_C seleccionado (~170 g_{cat}.min/mol$_C$) permitió obtener conversiones diferenciales de los reactivos y, además, realizar determinaciones cuantitativas de los productos sin mayores inconvenientes. Dadas las dimensiones geométricas de las partículas el sistema operó siempre en régimen cinético. Los productos gaseosos fueron analizados por medio de un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-9A.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra imágenes SEM (a) y TEM (b) de las placas hexagonales de óxido de magnesio (MgO). El tamaño medio de lado fue de 500 nm y 100 nm de espesor. Una inspección más cercana de las imágenes, permitió determinar que las placas estaban formadas por nanocristales de MgO fusionados entre sí, que en conjunto conforman la pieza hexagonal. El procesamiento de las imágenes de alta resolución permitió determinar que la superficie expuesta de las mismas es mayoritariamente la (111) [Inserto Figura 1b]. La superficie específica (S_{BET}) de MgO fue de 58 m^2/g.

El análisis de las imágenes TEM obtenidas sobre los catalizadores de Pd/CeO_2/MgO mostraron que la morfología de las nanoplacas de MgO no se vio afectada por la incorporación del CeO_2 y/o Pd. El análisis de ICP-MS para la muestra de 1ML dio como resultado 0,71 %w/w de Pd y un 8,4 %w/w CeO_2 consistente con lo observado en los espectros EDS de las distintas regiones de la misma.

En la Figura 2 se presenta una imagen STEM-HAADF (a) y el mapeo químico determinado por XEDS (b) para el catalizador Pd/CeO_2/MgO-1 ML. Imágenes similares se obtuvieron para los catalizadores de Pd/MgO y Pd/CeO_2/MgO-3ML (no mostrados por brevedad). Se observó

la presencia de partículas altamente dispersas de CeO_2 en forma de capas delgadas en contacto con el soporte en ambos catalizadores (Fig. 2a). Las distribuciones de tamaños de partículas de CeO_2 fueron de entre 2 y 8 nm (d_{medio} = 4 nm) para $Pd/CeO_2/MgO$-1ML, y tamaños entre 2 y 12 nm (d_{medio} = 7 nm) para $Pd/CeO_2/MgO$-3ML.

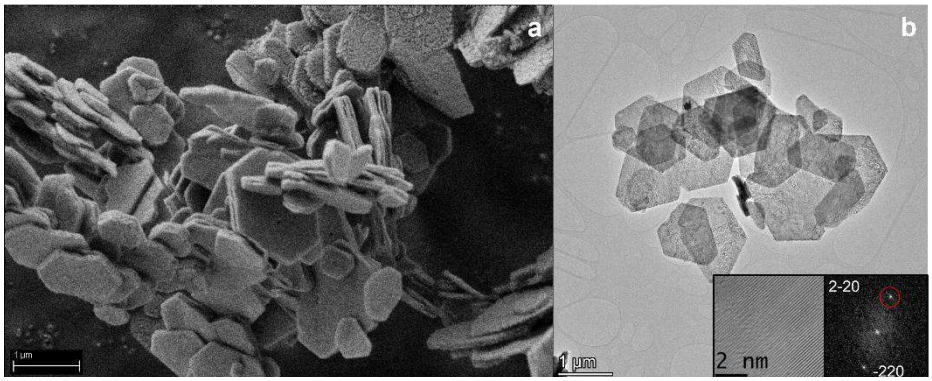


Figura 1. Micrografías de las nanoplacas de MgO a) SEM; b) TEM.

Adicionalmente, se determinó la distribución de tamaños de partículas metálicas de Pd. Para el caso del catalizador sin promover, Pd/MgO, se logra un excelente contraste entre el Pd (Z=46) y Mg (Z=12). Se determinó un d_{medio}=1,9 nm que equivale a una dispersión (D) del 70% (partículas cubooctédricas). Por el contrario, en el caso de los catalizadores de $Pd\text{-}CeO_2$, la diferencia de contraste entre el Pd y el Ce (Z=58) dificulta la medición de tamaños. Por tal motivo, se hizo uso de imágenes de mapeo químico por XEDS (Fig. 2b). Los tamaños medios de partículas de Pd fueron de 1,5 nm (D=73%) y 2,0 nm (D=70%) para 1ML y 3ML, respectivamente. Se destaca aquí que el Pd está mayoritariamente en íntimo contacto con las capas delgadas de CeO_2 (Fig. 2). No obstante, también se observó la presencia de algunas partículas de paladio directamente en contacto con el soporte de MgO.

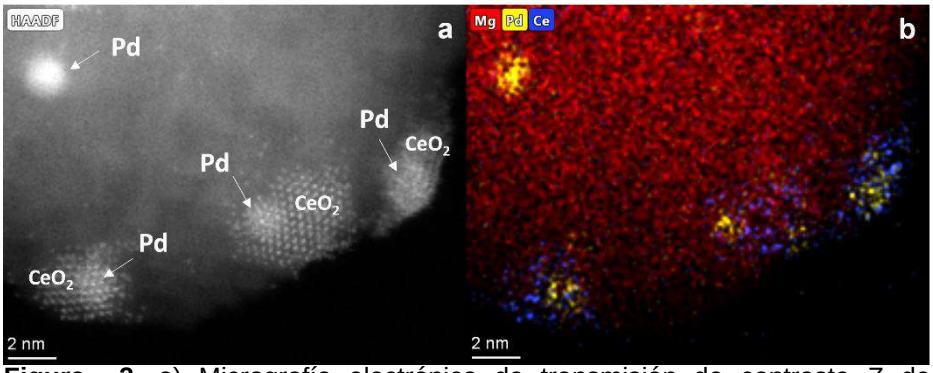


Figura 2. a) Micrografía electrónica de transmisión de contraste Z de $Pd/CeO_2/MgO$-1ML , b) mapeo elemental de superposición

Los resultados obtenidos del análisis por XPS sobre las muestras reducidas a 250 ºC, muestran que el Pd se encuentra en estado metálico y el Ce se encuentra parcialmente reducido, Ce^{+3} = 42% y 24% para 1ML y 3ML, respectivamente.

La Figura 3 presenta las velocidades de reacción de hidrogenación de CO_2 a metanol bajo condiciones diferenciales (X_{CO2}<1,5%) para los tres catalizadores evaluados, en el rango de temperaturas de 200 a 250 °C. Los únicos productos de reacción detectados fueron metanol y CO. Se observa que los catalizadores de Pd promovidos con CeO_2 presentan velocidades significativamente superiores al Pd/MgO. Sin embargo, el catalizador con 1ML de CeO_2 mostró una actividad mayor. Por ejemplo, a 250 ºC la velocidad es de $7{,}65\text{x}10^8$ mol/s.g_{cat} para el catalizador de mayor 3ML y de $12{,}5\text{x}10^8$ mol/s.g_{cat} para el de 1ML. Es decir, una diferencia de ca. 60% que no puede ser explicada por la diferencia de dispersión metálica (73 vs 70%). Las energías de activación aparentes para la producción de metanol fueron: E_a=120 kJ/mol (Pd/MgO), E_a=83 kJ/mol ($Pd/CeO_2/MgO$-1ML), y E_a=87 kJ/mol ($Pd/CeO_2/MgO$-3ML). Los valores reportados para Pd/CeO_2 están en el orden de 90 kJ/mol [9], en buen acuerdo con el valor hallado en este trabajo para la muestra de referencia Pd/CeO_2 (no mostrado). Estos

resultados indican que existe, como es de esperar, un cambio de mecanismo al promover los catalizadores de Pd con CeO_2 respecto del Pd/MgO.

Para investigar las diferencias de actividad se realizaron experiencias de quimisorción de CO y CO_2 como moléculas sonda. La Figura 4 a y b muestra los espectros de infrarrojo *in situ* colectados luego de la adsorción de CO y CO_2, respectivamente, a temperatura ambiente.

La exposición a CO generó señales que pueden asignarse a CO sobre sitios Pd metálicos: CO lineal (2080 y 2060 cm^{-1}), de CO bidentado (1975 cm^{-1}) y triplemente puenteado (1905 cm^{-1}) [10]. De forma general, la intensidad de todas estas bandas fue similar entre los distintos catalizadores. Esto corrobora los resultados de dispersión metálica medidas por TEM.

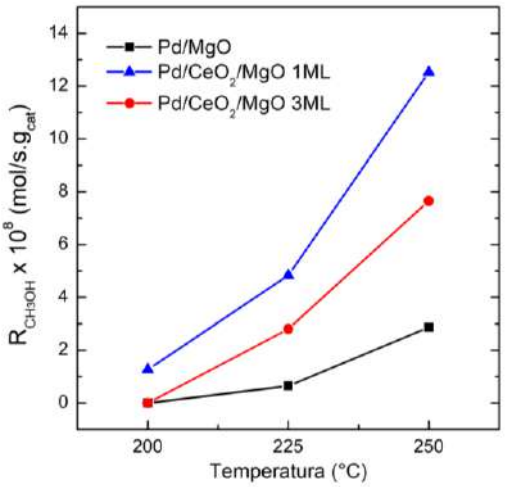


Figura 3. Velocidad de producción de metanol en función de la temperatura. P = 3 MPa, H_2/CO_2=3, GSHV=6700 h^{-1}, X_{CO2}<1,5%.

No obstante, pueden notarse algunos cambios relativos de posición de las bandas de adsorción. En los catalizadores conteniendo ceria, la señal de CO lineal a 2060 cm^{-1} es mayor que la de 2080 cm^{-1}, en comparación con el Pd/MgO. Por otra parte, las señales de CO puenteados se desplazan levemente a menor número de onda, hasta 1967 cm^{-1}, mientras que el CO triplemente coordinado disminuye su intensidad relativa. Todo esto podría relacionarse con interacción Pd-CeO_2, aunque es necesario realizar experiencias complementarias de FTIR in situ para corroborar esta interacción.

El CO_2 puede coordinarse sobre sitios básicos del soporte MgO y del CeO_2 formando especies superficiales carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-). La Figura 4b muestra que las especies carbonato formadas son de similar naturaleza en todos los catalizadores. Claramente la cantidad de carbonatos formada es significativamente más alta sobre los catalizadores conteniendo CeO_2, y a su vez, proporcional a la carga de ceria [11]. No obstante, el área integrada de carbonatos es el doble entre las muestras 3ML vs 1ML, lo cual indica que la dispersión de ceria es menor en el catalizador de mayor carga. Esto está de acuerdo con los tamaños de partículas delgadas de CeO_2 observadas por TEM.

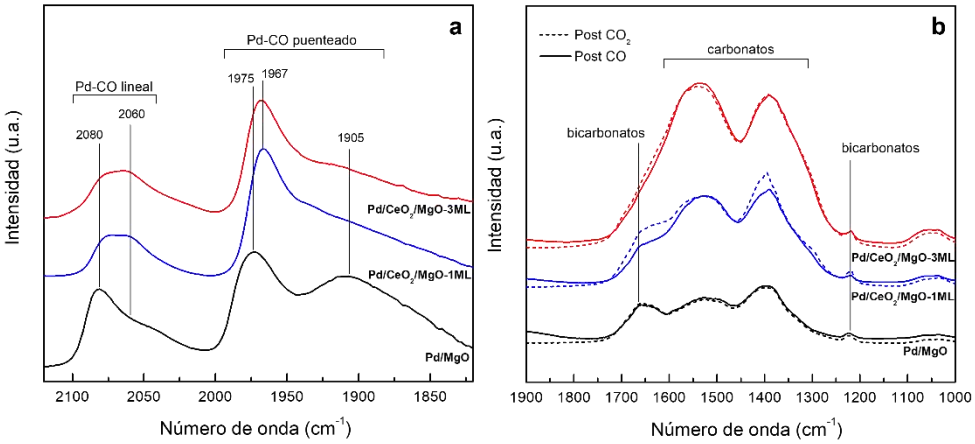


Figura 4. Espectros FTIR de los catalizadores a) región de Pd-CO en la adsorción de CO, b) región de carbonatos en la adsorción de CO_2.

Aunque al momento no resulta del todo clara la diferencia de actividades catalíticas, se ha observado que se obtienen una mayor dispersión de ceria a menor carga con mayor grado de reducción. Esto podría afectar positivamente la activación de CO_2 para formar especies superficiales que son más fácilmente hidrogenadas hasta metanol. Adicionalmente, estudios previos del grupo han mostrado que la provisión efectiva de hidrógeno desde las partículas metálicas hacia los sitios del óxido (mecanismo bi-funcional) donde se produce la adsorción de CO_2 es crítica para determinar el desempeño catalítico [12]. En consecuencia, para determinar el rol específico de los diversos intermediarios de reacción es necesario recurrir a metodologías más

avanzadas, como la espectroscopía de excitación modulada (MES), aplicada a esta reacción en condiciones cercanas a las de reacción (alta presión).

Conclusiones

Se sintetizaron y evaluaron catalizadores nanoestructurados basados en $Pd/CeO_2/MgO$ con baja carga y alta dispersión metálica y de ceria. Estos catalizadores mostraron un mejor desempeño para la reacción de hidrogenación directa de CO_2 a metanol en comparación con Pd/MgO. En todos los casos se obtuvo dispersiones de paladio cercanas al 70%. El catalizador con menor carga de CeO2, $Pd/CeO_2/MgO$-1ML, fue el más activo lo cual podría atribuirse a la mayor dispersión y mayor grado de reducción de la ceria. Estos resultados resaltan la importancia de un diseño racional y controlado de la interfase metal-soporte para potenciar la actividad catalítica.

Agradecimientos

APC agradece la beca posdoctoral de CONICET y las becas otorgadas por la AUIP y el Ministerio de Producción, Ciencia y Tecnología de la Provincia de Santa Fe. Se agradece el financiamiento PICT-2020-SERIEA-03720, PIP 2022-2024 GI y CAI+D 2020 PI TIPO II 50620190100058LI.

Referencias

[1] Z. Liu, Z. Deng, S.J. Davis, Nat Rev Earth Environ 3 (2022) 217–219.
[2] European Commission, The H_2 Strategy for a Climate-Neutral Europe. EC Commun. 301 (2020).
[3] European Commission, A Clean Planet for All. EC Commun. 773 (2018).
[4] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, B. Ahlers, Catal. Today 171 (2011) 242-250.
[5] Y. Himeda (Ed.), CO_2 Hydrogenation Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim (2021).
[6] M. Boaro, S. Colussi, A. Trovarelli, Front. Chem. 7 (2019) 1-24.
[7] European Commission, First Comm. Interim Report: Critical Materials. EC Commun. 474 (2020).
[8] E. Fornero, M. Bosco, A. Aguirre, A. Bonivardi, S. Collins, App. Catal. A-Gen 623 (2021) 118282.
[9] T. Fujitani, I. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Jpn.75 (2002) 1393–1398.
[10] S. Bertarione, D. Scarano, A. Zecchina, V. Johánek, J. Hoffmann, S. Schauermann, M. Frank, G. Rupprechter, H. J. Freund, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 3603-3613.
[11] A. Davydov en Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides, N. Sheppard (Ed.). Wiley, Chichester (1990) 133-139.
[12] S. Collins, M. Baltanás, J. Delgado, A. Borgna, A. Bonivardi, Catal. Today 381 (2020) 154-162.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Aprovechamiento del CO_2 para la producción de metanol e hidrocarburos mediante la reacción de hidrogenación

Cristian Toncón-Leal[1]*, Jhonny Villarroel-Rocha[1], Leticia Romero-Castro[1], Kiara Montiel-Centeno[1], Deicy Barrera[1], John Munera[2], Karim Sapag[1]

[1.] Laboratorio de Sólidos Porosos. Instituto de Física Aplicada (INFAP, UNSL-CONICET). Universidad Nacional de San Luis. Ejército de los Andes 950. CP: 5700 - San Luis. Argentina.
[2.]Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ, UNL-CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829. CP: 3000 - Santa Fe. Argentina.
**E-mail: cristianf.toncon@gmail.com*

Palabras Claves: Hidrogenación de CO_2, producción de metanol, catalizadores nanoporosos de Cu y Ni

Resumen

Este trabajo aborda la hidrogenación de CO_2 como una ruta para la valorización de este gas de efecto invernadero. Se evaluaron soportes catalíticos de carbones, zeolita, alúmina, arcillas pilareadas y sílices nanoporosas, dada su influencia en la dispersión de metales activos y en la selectividad del producto. Se emplearon cobre y níquel como fases activas por su reconocida actividad catalítica, realizando ensayos catalíticos a presiones de 20-35 bar y temperaturas de 200-350 °C. Entre los catalizadores probados, el Al-PILC/Cu 15 % se destaca por su estabilidad térmica y alta selectividad a metanol (40 % a 50 %), mientras que el Al_2O_3/Cu 17% alcanza una productividad óptima de 1,4 mmol $CH_3OH/(g_{cat}{\cdot}h)$ a 300 °C, consolidándolos como materiales prometedores para la producción de metanol.

Abstract

This work addresses the hydrogenation of CO_2 as a route for the valorization of this greenhouse gas. Catalytic supports, including carbons, zeolites, alumina, pillared clays, and nanoporous silicas, were evaluated due to their influence on the dispersion of active metals and on product selectivity. Copper and nickel were employed as active phases because of their well-established catalytic activity, with catalytic tests conducted at pressures of 20-35 bar and temperatures of 200-350 °C. Among the catalysts tested, Al-PILC/Cu 15% stands out for its thermal stability and high selectivity toward methanol (40 % - 50 %), while Al_2O_3/Cu 17% achieves an optimal productivity of 1.4 mmol $CH_3OH/(g_{cat}{\cdot}h)$ at 300 °C, consolidating them as promising materials for methanol production.

Introducción

El creciente interés en la captura y valorización del CO_2 ha impulsado el desarrollo de rutas catalíticas para su transformación en productos de alto valor, destacándose la hidrogenación de CO_2. Esta reacción puede seguir principalmente dos vías [1]: i) la endotérmica *reverse Water Gas Shift* (rWGS), en la cual el CO_2 se convierte en gas de síntesis (syngas) que, posteriormente, mediante la reacción de Fischer-Tropsch (FT), produce hidrocarburos de cadenas largas; y ii) la hidrogenación directa de CO_2 a metanol, que a su vez puede transformarse en combustibles líquidos a través de la reacción *Methanol-to-Fuel* (MTF).

En ambos casos, los soportes catalíticos desempeñan un papel crucial, ya que favorecen una alta dispersión de la fase metálica activa y modulan el comportamiento del catalizador a través de la interacción metal-soporte. El uso de los materiales porosos como soportes resulta particularmente relevante, ya que permite reducir la selectividad hacia moléculas con elevado número de átomos de carbono. Entre los soportes más comunes se encuentran carbones nanoporosos, zeolitas, alúminas, arcillas pilareadas y sílices, cuyas propiedades texturales y químicas determinan la deposición de la fase activa y la selectividad catalítica [2].

Los soportes nanoporosos de carbón se caracterizan por su baja interacción metal-soporte, lo que facilita la reducción de las fases activas a temperaturas moderadas. Por su parte, los aluminosilicatos, como arcillas pilareadas de aluminio y zeolitas, permiten ajustar la relación Si/Al durante la síntesis, controlando así la acidez superficial, optimizando la dispersión de los sitios activos y mejorando la eficiencia catalítica.

Las sílices mesoporosas, como SBA-15 y KIT-6, proporcionan un control preciso de la estructura y del tamaño de poro, lo cual regula la formación de hidrocarburos de longitudes específicas en función del diámetro de poro. Esta propiedad favorece la estabilización de la fase activa y contribuye a minimizar problemas de sinterización. Adicionalmente, se han estudiado compositos Si-C como una alternativa para reducir los costos de síntesis, generando además una sinergia entre la naturaleza química de ambos componentes y la fase activa.

En cuanto a la fase activa, el cobre, empleado solo o en combinación con otros metales como níquel o hierro, se destaca por maximizar la producción de metanol e hidrocarburos de interés, como gasolinas, bajo las condiciones estudiadas [3]. Por ello, se llevaron a cabo estudios de hidrogenación de CO_2 a presiones de 20-35 bar y temperaturas de 200-350 °C, con el objetivo de optimizar la producción de metanol e hidrocarburos mediante el uso de soportes nanoporosos de distinta naturaleza [4].

Experimental

Síntesis de los soportes

Los soportes nanoporosos utilizados en este estudio fueron sintetizados en el Laboratorio de Sólidos Porosos, siguiendo procedimientos específicos para cada material.

- *Síntesis del soporte híbrido Si-C*: El material compuesto de sílice-carbono (denominado KC2) se obtuvo mediante un procedimiento en dos etapas. En la primera, se sintetizó una sílice mesoporosa ordenada tipo KIT-6, preservando el tensoactivo residual. En la segunda etapa, 1 g de este material se dispersó gradualmente en 10 mL de una solución 0,3 M de ácido sulfúrico (preparada a partir de ácido sulfúrico concentrado al 98 %, Anedra®), y se agitó durante 2 h. Posteriormente, la mezcla se sometió a un calentamiento en estufa a 100 °C durante 6 h, seguido de un tratamiento a 160 °C por otras 6 h. Finalmente, el sólido se carbonizó a 800 °C durante 1 h bajo atmósfera de nitrógeno, empleando una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

- Síntesis del soporte Al-PILC: La arcilla pilareada de aluminio (denominada Al-PILC) se obtuvo mediante intercambio catiónico entre los cationes mayoritarios de una montmorillonita

y un oligocatión de aluminio tipo Keggin. El material se secó a 60 °C y se calcinó a 500 °C para fijar los pilares de óxido entre las láminas arcillosas, incrementando significativamente la superficie específica, la porosidad y la capacidad de adsorción [5].

- Otros soportes: Se emplearon materiales porosos comerciales: sílice (Aerosil-200® , denominado Aerosil), alúmina (Spheralite 505, denominado Al_2O_3) y zeolita (ZSM-5, denominado ZSM-5).

Impregnación de los materiales

La incorporación de la fase metálica activa en los soportes se realizó mediante el método de impregnación húmeda incipiente. Se utilizaron sales metálicas (Cu y Ni) en forma de nitratos, con el fin de alcanzar una carga metálica entre 10 % y 18 % en peso para cada metal, obteniéndose así los catalizadores.

Pruebas catalíticas de hidrogenación de CO_2

Los catalizadores fueron reducidos *in-situ* en atmósfera de H_2 a 300 °C y 1 atm durante 2-3 h. Posteriormente, se sometieron a las condiciones de reacción descritas en los resultados, empleando presiones de 20 bar a 35 bar, temperaturas de 200 °C a 350 °C y una relación molar H_2:CO_2 de 3:1; evaluando cada temperatura aproximadamente por 7 h, reportando los valores medios promedios obtenidos a cada temperatura. En las distintas medidas, se midio el flujo a la salida mediante un bypass en la línea al cromatógrafo y un flujometro a la salida del cromatógrafo.

Resultados y discusión

Caracterización de materiales

La Figura 1 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de tres catalizadores representativos, en los cuales se puede observar su carácter nanométrico, lo que favorece la actividad catalítica en la hidrogenación de CO_2.

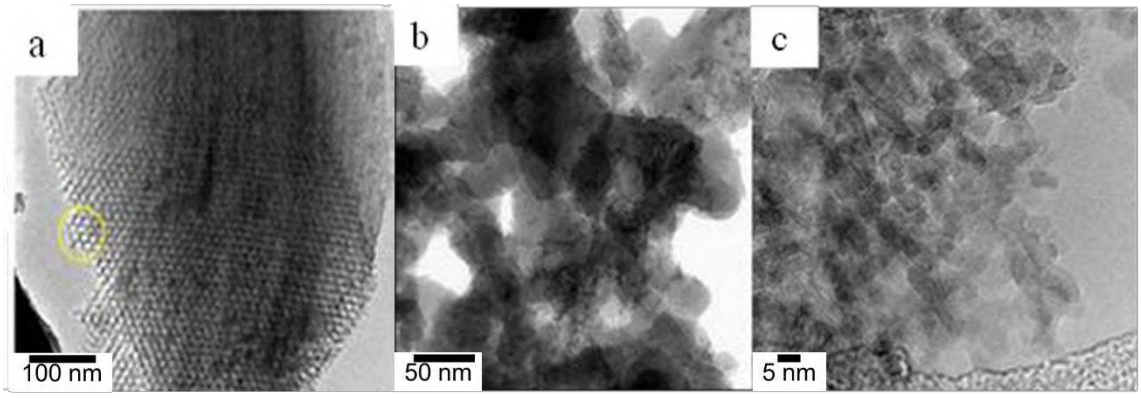


Figura 1. Morfología de los catalizadores (TEM), a) híbrido Si/C-Cu 15%, b) Aerosil-Cu 15%, c) Al_2O_3-Cu 17 %.

Resultados catalíticos

Los materiales fueron evaluados bajo condiciones de reacción entre 20-35 bar y 200-350 °C, con una relación molar H_2:CO_2 de 3:1. A continuación, se presentan los resultados de

conversión de CO_2 y selectividad a metanol (CH_3OH), mostrados en las Figuras 2, 3 y 4. La Figura 2 evidencia que el catalizador ZSM5/Cu 15% alcanza la mayor conversión de CO_2 (~16 %), aunque con baja selectividad hacia metanol (~10 %). En contraste, AlPILC/Cu 15% se destaca por su alta selectividad (40-50 %), pero con conversión limitada (< 5 %). El soporte híbrido KC2/Cu 15% exhibe una selectividad intermedia, aunque con una conversión igualmente inferior al 5 %. Estos resultados indican que la zeolita favorece principalmente la actividad catalítica, mientras que el Al-PILC optimiza la selectividad hacia metanol, atribuible a su estructura y acidez superficial.

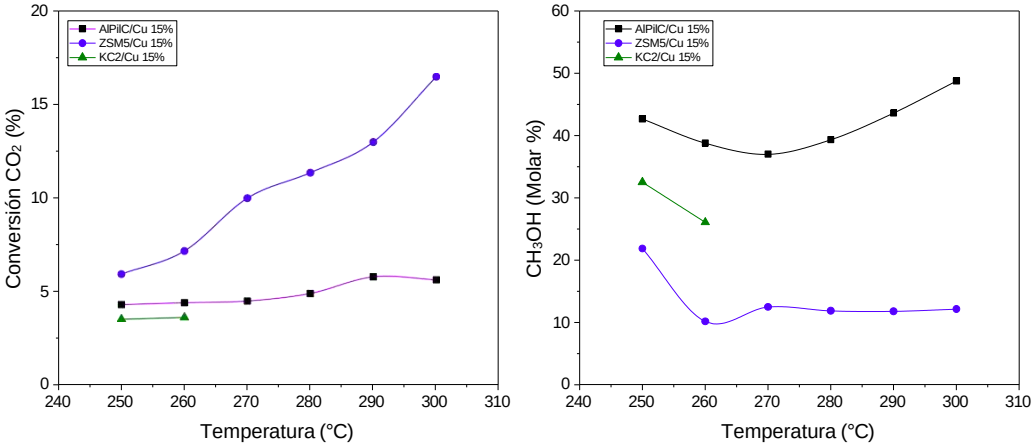


Figura 2. Resultados de actividad y selectividad con 15 % p/p de Cu soportado en distintos soportes nanoporosos, evaluados a 250-350 °C, 35 bar de presión, con flujos de CO_2: 5 ml/min, H_2: 15 ml/min y N_2: 6 ml/min.

En la Figura 3 se observa que los catalizadores soportados en Aerosil (Ni10%, Cu10%, Ni5%-Cu5%) incrementan la conversión de CO_2 con la temperatura, alcanzando valores de hasta 30 %. Sin embargo, la selectividad hacia metanol disminuye de ~18 % a 2 %. Entre ellos, el catalizador con 10 % de Ni presenta el mejor desempeño, sugiriendo que el níquel favorece la activación de CO_2, aunque en detrimento de la selectividad, probablemente debido a reacciones secundarias como rWGS.

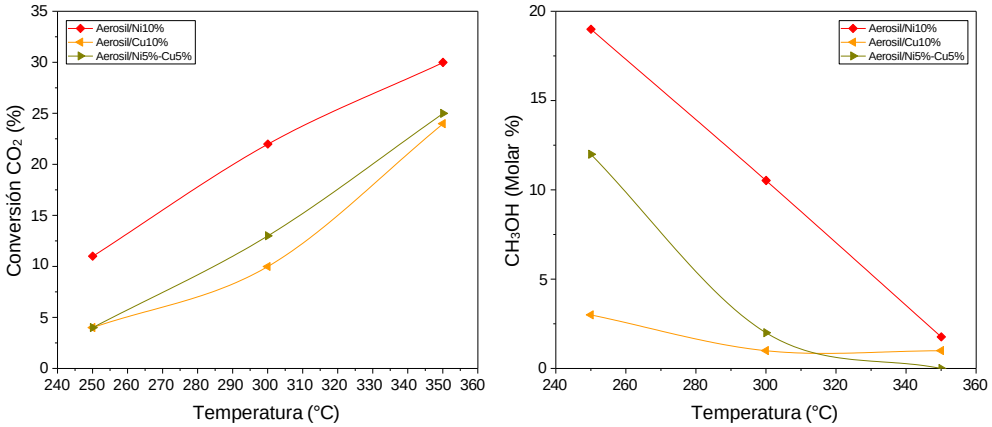


Figura 3. Resultados de actividad y selectividad de Ni, Cu y Ni-Cu soportado en Aerosil, evaluados a 250-350 °C, 20 bar de presión, con flujos de CO_2: 7 ml/min, H_2: 21 ml/min y He: 5 ml/min.

La Figura 4 muestra que, a 200 °C, el catalizador Al_2O_3/Cu 17 % alcanza una conversión de CO_2 de

~3 % con una selectividad hacia metanol del 100 %; y a 225 °C, la conversión es de ~6 %, con una selectividad del 75 %. Indicando que a bajas temperaturas se encontró actividad del catalizador.

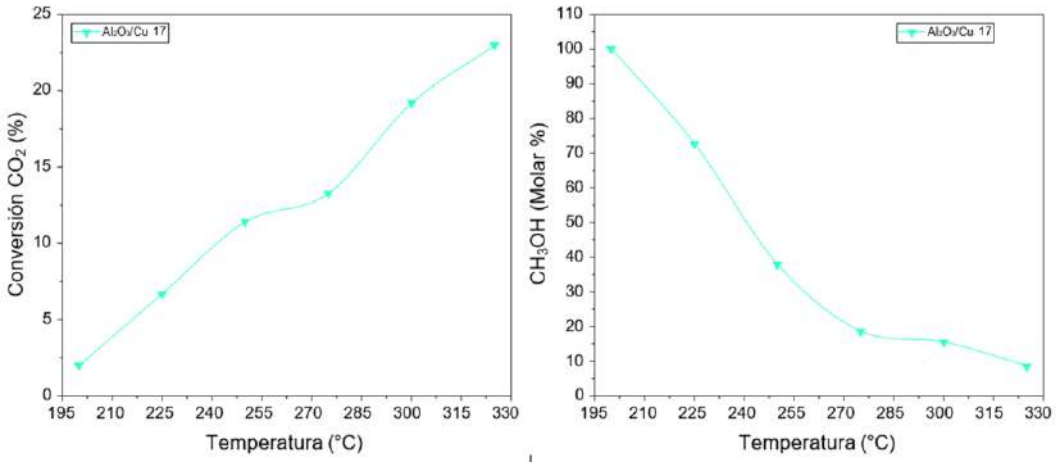


Figura 4. Resultados de actividad y selectividad de 15 % p/p sobre alúmina, evaluados a 200-325 °C, 35 bar de presión, con flujos de CO_2: 7,5 ml/min y H_2: 22,5 ml/min.

Conclusiones

Se utilizaron distintos soportes porosos de sílice, alúmina, zeolita, arcilla pilareada y un material híbrido de carbón, en los cuales se incorporaron fases activas de cobre y níquel mediante impregnación húmeda, obteniéndose partículas nanométricas capaces de potenciar la hidrogenación de CO_2. Bajo condiciones de 20-35 bar y 200-350 °C, el catalizador Al-PILC/Cu 15 % se destacó por presentar la mayor selectividad hacia metanol y una notable estabilidad térmica entre todos los catalizadores evaluados. En contraste, Al_2O_3/Cu 17% alcanzó una productividad óptima de metanol a 300 °C. El soporte híbrido KC2/Cu 15% exhibió una selectividad intermedia, mientras que, entre los catalizadores soportados en Aerosil, Ni 10 % logró la mayor conversión (hasta 30 %), aunque con una marcada disminución en la selectividad conforme aumentó la temperatura. En conjunto, estos resultados ponen de manifiesto la relevancia del soporte en la modulación tanto de la actividad como de la selectividad catalítica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNSL, UNL y al CONICET por el apoyo financiero para este trabajo.

Referencias

[1] V. Márquez, R. Torres, F. Solís; Appl. Catal. B: Environmental.138 (2000) 345-355.

[2] G. Maire, L. Hilaire, O. Zahraa en Metal-Support Effects in Catalysis, B. Imelik (Ed.). Elsevier Scientific, Amsterdam (1982) Vol. 11: 285-293.

[3] Bube, S., Bullerdiek, N., Voß, S., & Kaltschmitt, M.; Fuel. 366 (2024), 131269.

[4] C. F. Toncón-Leal, J. F. Múnera, J. J. Arroyo-Gómez, K. Sapag; Catalysis Today. 394 (2022) 150-160.

[5] J. E. Aguiar, B. T. C. Bezerra, A. C. A. Siqueira, D. Barrera, K. Sapag, D. C. S. Azevedo, S. M. P. Lucena, I. J. Silva Jr; Separation Science and Technology. 49 (2014) 741-751.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Nuevo método de síntesis verde del MOF MIL-88B(Fe) y exploración de la actividad catalítica en la reacción Fenton

Neyis Dahiana Escudero *, María Celeste Bernini, Bibiana Patricia Barbero

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI, UNSL-CONICET), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Almirante Brown 1455, San Luis, C.P. 5700, Argentina. E-mail: dahiescudero@gmail.com

Palabras Claves: redes metal orgánicas, MOF flexible, química verde, proceso de oxidación avanzada (POA), degradación de amoxicilina.

Resumen

La eliminación de contaminantes persistentes en aguas mediante tratamientos convencionales es limitada, lo que ha motivado la búsqueda de tecnologías más eficientes como los procesos de oxidación avanzada (POAs). En este contexto, los MOFs (Metal-Organic Frameworks) basados en hierro surgen como catalizadores prometedores para la reacción Fenton heterogénea. En este trabajo se propone una metodología de síntesis “verde” del MOF MIL-88B(Fe), orientada a reducir el uso de DMF y aplicar condiciones suaves de síntesis (presión atmosférica y baja temperatura). Con este fin, se evaluaron modificaciones del solvente, del tiempo de síntesis, del mezclado de los reactivos, y de las etapas de purificación y activación. El sólido obtenido fue caracterizado mediante DRX, ATG, FTIR y SEM, y su estructura fue confirmada como MIL-88B(Fe). La estabilidad estructural en contacto con agua resultó satisfactoria. Este material fue posteriormente ensayado como catalizador Fenton para la degradación de amoxicilina en solución acuosa, mostrando potencial como catalizador ambiental.

Abstract

The removal of persistent contaminants from water using conventional treatments is limited, which has motivated the search for more efficient technologies such as advanced oxidation processes (AOPs). In this context, iron-based MOFs (Metal-Organic Frameworks) emerge as promising catalysts for the heterogeneous Fenton reaction. This work proposes a "green" synthesis methodology for the MOF MIL-88B(Fe), aimed at reducing the use of DMF and applying mild synthesis conditions (atmospheric pressure and low temperature). For this purpose, modifications to the solvent, synthesis time, reagent mixing, and purification and activation steps were evaluated. The solid obtained was characterized by XRD, TGA, FTIR, and SEM, and its structure was confirmed as MIL-88B(Fe). Structural stability in contact with water was satisfactory. This material was subsequently tested as a Fenton catalyst for the degradation of amoxicillin in aqueous solution, demonstrating potential as an environmental catalyst.

Introducción

Los métodos fisicoquímicos y/o biológicos tradicionales no son suficientemente adecuados para el saneamiento de aguas residuales que poseen compuestos orgánicos refractarios. En tales casos, se requiere de procesos de oxidación avanzada (POAs), como el conocido proceso Fenton. Éste consiste en la activación de peróxido de hidrógeno por acción catalítica de iones de hierro para generar *in situ* radicales hidroxilos (HO•), que tienen un alto poder oxidante y son capaces de degradar los compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales. Cuando el hierro está contenido en un catalizador sólido, es posible resolver algunas limitaciones operativas de la reacción Fenton, haciendo que el proceso sea más viable. En la búsqueda de catalizadores sólidos activos en reacciones Fenton, recientemente han surgido como candidatos potenciales las redes metal-orgánicas, conocidas como MOFs (Metal-Organic Frameworks) [1]. En trabajos previos del grupo de investigación se estudiaron varios MOFs como catalizadores Fenton en la degradación del colorante rodamina 6G en medio acuoso, obteniendo los mejores resultados con MIL-88B(Fe) [2]. Este MOF está constituido por clústeres trinucleares de hierro(III) oxo-centrados, conectados entre si a través de aniones 1,4-bencenodicarboxilatos (BDC) provenientes del ácido 1,4-bencenodicarboxílico (H_2BDC), también conocido como ácido tereftálico. El MIL-88B(Fe) se caracteriza por ser un MOF flexible que exhibe efecto *swelling* o de hinchamiento (Figura 1), por lo que puede variar el volumen de su celda unidad ante la exposición a diferentes disolventes [3,4]. Esto favorece la transferencia de reactivos hasta los sitios activos catalíticos, por lo que se presenta como un potencial catalizador Fenton.

El MIL-88B(Fe) se obtiene tradicionalmente mediante el método solvotérmico a partir de cloruro de hierro y ácido tereftálico, usando N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente. La síntesis se lleva a cabo en un reactor Parr, a 100°C durante 12 horas. En el presente trabajo se propone estudiar un nuevo método de síntesis del MIL-88B(Fe), bajo condiciones suaves de reacción (presión atmosférica y baja temperatura) tendiendo a reducir la cantidad de solvente tóxico (DMF). El sólido obtenido se caracterizó por DRX, ATG, FTIR, SEM y se testeó como catalizador heterogéneo en la reacción Fenton para la degradación de amoxicilina, un antibiótico de uso masivo a nivel mundial.

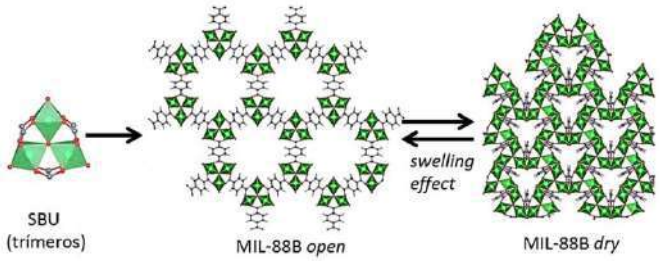


Figura 1. Representación de la estructura de MIL-88B(Fe) exhibiendo la SBU (Unidad de Construcción Secundaria) formada por trímeros de Fe(III)-octacoordinado y esquema del fenómeno de *swelling* o hinchamiento característico del MOF.

Experimental

Síntesis de MIL-88B(Fe)

El procedimiento de síntesis se basó en el método descrito en [5]. Básicamente, se emplearon nitrato férrico nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck) y ácido tereftálico (H_2BDC Sigma-Aldrich) como fuente de hierro y ligando orgánico, respectivamente, y etanol absoluto (Cicarelli) como solvente. La mezcla fue agitada a 400 rpm durante 24 horas a 30 °C. El producto obtenido se recuperó por centrifugación, se lavó dos veces con 8 mL de N,N-dimetilformamida (DMF, Merck) y una vez con 10 mL de etanol. Luego, se secó en estufa a 80 °C durante 24 horas. Esta muestra fue denominada M88-ref. Posteriormente, con el objetivo de mejorar la pureza del sólido y aumentar el rendimiento, se realizaron ajustes en el protocolo de síntesis. Se modificó el solvente, el tiempo de reacción y el orden de contacto de los reactivos. Además, se evaluó el efecto de la agitación y diferentes opciones de lavado.

Caracterización de las muestras

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), usando un difractómetro DMAX-III Rigaku con ánodo de Cromo (λ= 2.2894 Å), en el rango 2θ de 5° a 55°, con incrementos de 0,02° y una velocidad de escaneo de 3° min^{-1}. Todos los sólidos se analizaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un espectrómetro Nicolet Protect 460, aplicando la técnica de pellets de KBr. Las imágenes de SEM se obtuvieron con un microscopio LEO1450VP. El análisis termogravimétrico (ATG) se realizó con un equipo Shimadzu TGA-50H desde temperatura ambiente hasta 600 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min^{1}, bajo flujo de aire.

Evaluación catalítica en la reacción Fenton

Se llevó a cabo empleando 0,2 L de una solución acuosa de amoxicilina (AMX) de 100 mg·L^{-1}, 50 µL de H_2O_2 (30% p/v) y 0,1 g del catalizador sólido MIL-88B(Fe), previamente tamizado ($d_{partícula}$ < 105 µm). El reactor se mantuvo bajo agitación constante a temperatura ambiente (≈ 25 °C). El pH del medio de reacción fue 3,1. El progreso de la reacción se evaluó extrayendo periódicamente alícuotas de 3 mL, que se filtraron y se analizaron inmediatamente en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elrmer para monitorear la evolución del espectro de absorción como una función del tiempo de reacción. El H_2O_2 residual se determinó mediante la técnica colorimétrica de $TiOSO_4$. Tras la reacción, el catalizador se separó por filtración, se secó a temperatura ambiente y se analizó por DRX.

Resultados y Discusión

Desarrollo del nuevo método de síntesis verde del MOF MIL-88B(Fe)

La DMF empleada habitualmente como solvente de síntesis de MOF por el método solvotérmico presenta ciertos riesgos para la salud humana (irritación ocular grave, toxicidad aguda cutánea, toxicidad por inhalación y toxicidad para la reproducción [6]), por lo que reducir o eliminar su uso resulta sumamente interesante. En este sentido, recientemente se ha publicado un método de síntesis verde [5] en el cual se reemplazó la DMF por etanol, y después de lavar el sólido con DMF y etanol, se obtuvo un material con características de MIL-88B(Fe), aunque con un rendimiento bastante bajo. Al reproducir este método de síntesis en nuestro laboratorio, el DRX del sólido obtenido mostró una alta presencia de H_2BDC sin reaccionar (Figura 2a). Esto indica una formación incompleta del MIL-88B(Fe) bajo las condiciones ensayadas. Considerando la baja solubilidad del H_2BDC en etanol (0,112 g/100 g a 20 °C; 0,158 g/100 g a 40 °C), se deduce que éste podría ser el motivo por el cual no se logró la reacción completa del mismo. A partir de este resultado, se propuso emplear como solvente una mezcla de etanol y DMF, usando la mínima cantidad de DMF que garantice la solubilidad completa del H_2BDC. Para ello, se preparó una solución de H_2BDC en DMF (S1) y, por otro lado, una solución etanólica de nitrato de hierro (S2), que luego se mezclaron y mantuvieron en agitación a 30°C durante 24 h. El sólido resultante se separó de la solución por centrifugación, y en lugar de lavarlo con DMF, se lavó con etanol y/o agua, o no se lavó. En todos los casos, el sólido se secó a 80°C durante 24 horas. La estrategia de no lavar el sólido resultó muy exitosa, dado que empleando una mínima cantidad de DMF se obtuvo un sólido denominado M88-v.as, cuyo patrón de DRX coincidió razonablemente bien con el difractograma simulado a partir de datos de monocristal para MIL-88B(Fe) [4], indicando una adecuada formación de la fase deseada (Figura 2b). Otra de las variables estudiadas fue el tiempo de síntesis, evaluando 18, 24, 72 y 120 horas. El análisis por DRX de los sólidos obtenidos (Figura 2c) mostró que 24 h de síntesis es el tiempo más apropiado.

Adicionalmente, se estudió el efecto de la agitación de la solución durante la síntesis, pero los sólidos resultantes de ensayos con y sin agitación no mostraron diferencias. También se ensayaron diferentes métodos de mezclado de los reactivos; en un caso, la solución S1 se agregó lentamente (0,1 mL/min) sobre la solución S2, y en otro caso, la solución S2 se agregó a la solución S1. Estas modificaciones no dieron resultados satisfactorios, ya que los patrones de DRX de los sólidos obtenidos mostraron baja definición, e incluso impurezas.

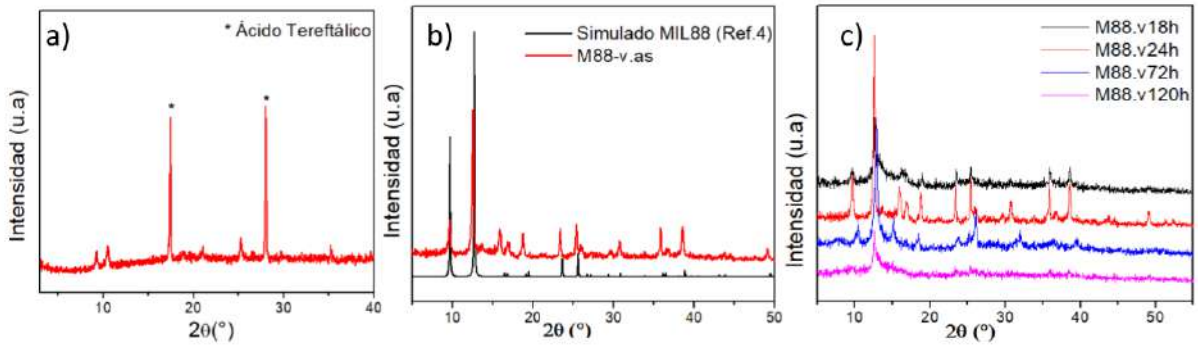


Figura 2. DRX de sólidos: (a) M88-ref, (b) M88-v.as y (c) obtenidos a distintos tiempos de síntesis.

En resumen, las condiciones de síntesis que dieron mejor resultado fueron: mezclado de las soluciones S1 y S2, en relación molar Fe:ligando = 1:1, a 30°C durante 24 h, seguido de separación del sólido por centrifugación y secado a 80°C por 24 h (M88-v.as).

Obtención y caracterización fisicoquímica del MOF MIL-88B(Fe) en forma hidratada

Debido a que la aplicación en la que se emplearía el sólido como catalizador implica su dispersión en un medio acuoso (reacción Fenton), se procedió a tratar el sólido con agua a fin de obtenerlo en su forma hidratada, es decir, con agua en los poros. En primera instancia, se realizaron inmersiones del sólido M88-v.as en agua destilada, por 2, 4 y 8 h, con la intención de intercambiar los restos de solvente (etanol y DMF) que pudieran haber quedado ocluidos en los poros. Al analizar los DRX de los sólidos resultantes, se observó cierta pérdida de cristalinidad, por lo cual se implementó una estrategia de estabilización del sólido antes de ponerlo en contacto con agua. En base a la experiencia del grupo de trabajo, se decidió secar el sólido a 150°C por 15 h. Esto permitiría la eliminación completa del etanol y gran parte de la DMF (T_{eb} = 153°C) ocluidos en los poros. A este sólido se lo denominó M88-v.dry. Luego, el sólido se sumergió en agua durante 4 horas a temperatura ambiente, se recuperó por centrifugación y se secó a 50 °C durante 24 h. Esta muestra fue denominada M88-v.dry.H_2O. El patrón de DRX (Figura 3a) presentó muy buen acuerdo con el difractograma simulado para un monocristal [3]. En comparación al DRX de M88-V.as, se observan desplazamientos de los picos principales hacia valores 2θ mayores, lo que es compatible con la contracción de la celda unitaria. Después, se repitió la inmersión en agua por 4 horas más, centrifugación y secado a 50°C por 24 h, y el sólido se analizó por DRX. El resultado no mostró diferencias respecto al anterior, por lo que se concluye que el contacto con agua por 4 horas es suficiente para obtener la fase deseada y, además, el sólido presenta buena estabilidad estructural en agua.

La imagen obtenida por SEM (Figura 3b) evidenció la formación de cristales característicos del MIL-88B(Fe), confirmando la morfología esperada. Estos cristales tienen entre 700 y 900 nm de longitud y 160 a 190 nm de ancho.

Los cambios en el contenido del poro del MOF pudieron ser evidenciados por las variaciones en los espectros FTIR de estas muestras (Figura 3c). Al analizar el espectro de M88-v.dry.H_2O, se observa la desaparición de la banda de absorción a 3392 cm^{-1}, característica del estiramiento O-H del etanol, y la banda de absorción a 2984 cm^{-1}, asignada a estiramientos C-H alifáticos, compatibles con los -CH_3 del etanol y la DMF, evidentes en el espectro de M88-v.as. Adicionalmente, también disminuye notablemente la intensidad de la banda ubicada en 1660 cm^{-1} en el espectro de M88-v.as, asignada al estiramiento C=O del grupo carbonilo de DMF. Las bandas intensas ubicadas en 1598, 1504 y 1383 cm^{-1}, no se ven alteradas y son asignadas al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo O-C-O del ligando BDC que forma el MOF. Las bandas a 1432, 1301 y 1015 cm^{-1}, son evidentes en ambos espectros y se asignan tentativamente a estiramientos del grupo NO_3^- coordinado al Fe^{3+} [7]. La posición de tales bandas sugiere una coordinación de tipo monodentada.

Las curvas del ATG de los sólidos M88-v.as y M88-v.dry.H_2O (Figura 3d) confirman los cambios ocasionados por el proceso de activación e hidratación. Por un lado, M88-v.as exhibe

un mayor porcentaje de pérdida de masa y aparente baja estabilidad térmica, dado que no se determina un *plateau* claro en todo el rango de temperatura y la pérdida de masa ocurre de manera progresiva y continua desde temperatura ambiente hasta 350°C. Considerando las condiciones de síntesis (secado a 80°C), es esperable que durante el calentamiento se desprendan moléculas residuales de los solventes (etanol y DMF) así como productos de combustión de los reactivos que hayan quedado sin reaccionar (nitrato y ácido tereftálico). En cuanto a la curva de M88-v.dry.H_2O se observa una primera etapa de pérdida de masa a baja temperatura (< 150°C) que puede atribuirse a la eliminación de agua de hidratación; luego, la pérdida de masa entre 150°C y 350°C correspondería al desprendimiento de los ligandos de coordinación (agua y oxidrilo y/o nitrato), y finalmente, por encima de 350°C ocurre la combustión de la matriz orgánica quedando como residuo sólido un óxido de hierro. Esta interpretación permite confirmar la naturaleza del MOF obtenido, cuya fórmula sería consistente con lo reportado en la literatura para MIL-88B(Fe):

$$[Fe_3O(H_2O)_2(NO_3)_x(OH)_{(1-x)}(BDC)_3]\cdot nH_2O$$

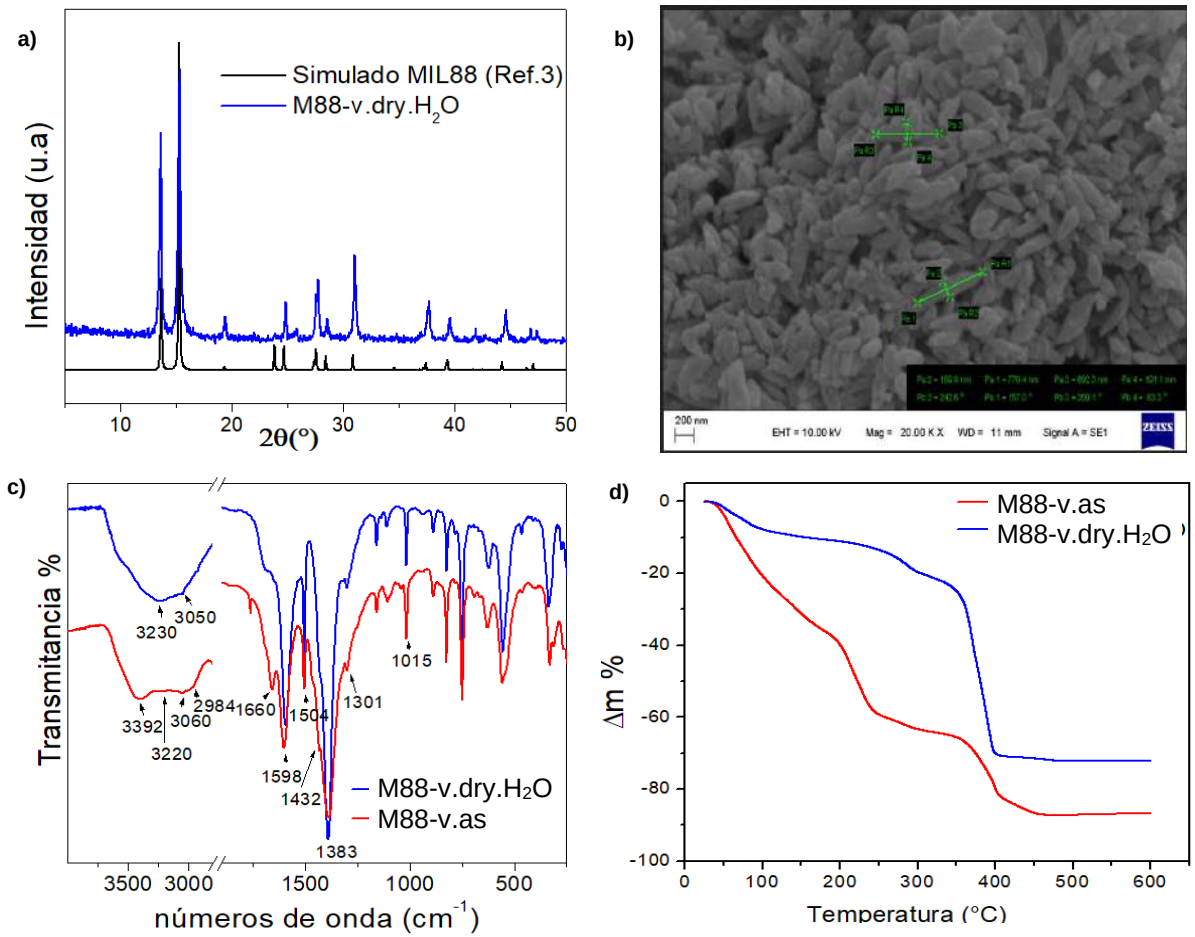


Figura 3. Resultados de caracterización fisicoquímica. (a) DRX de M88-v.dry.H_2O, (b) imagen SEM de la muestra M88-v.dry.H_2O, (c) espectros FTIR, y (d) curvas de ATG.

Evaluación catalítica en la descomposición de amoxicilina mediante reacción Fenton

La solución de AMX presentó un espectro UV con bandas características a 230, 273 y 281 nm. Con el avance de la reacción, la intensidad de estas bandas disminuye progresivamente y aparecen nuevas bandas entre 200 y 210 nm, y a 312 nm, que podrían deberse a subproductos de reacción. La disminución de la concentración de AMX en función del tiempo de reacción se analizó en base a la intensidad de la banda a 273 nm, que no se vio afectada por la aparición de nuevas bandas. Como se observa en la Figura 4, al cabo de 210 minutos de reacción se logró una degradación de aproximadamente el 70% de la AMX.

Cabe comentar que en un experimento en ausencia de H_2O_2 no se observó variación significativa de la concentración de AMX, por lo que la capacidad de adsorción del sólido sería despreciable. Por otro lado, se puso en contacto la solución de AMX con H_2O_2 y no se detectó variación de la concentración de ninguno de los dos reactivos. De esta manera, se evidencia que la degradación de la AMX ocurre efectivamente por acción catalítica del MIL-88B(Fe).

Al catalizador recuperado después del proceso Fenton se le realizó un análisis por DRX el cual muestra que la estructura cristalina permanece inalterada. Este resultado es muy alentador, ya que demuestra una buena estabilidad del sólido y permite prever la posibilidad de reusos.

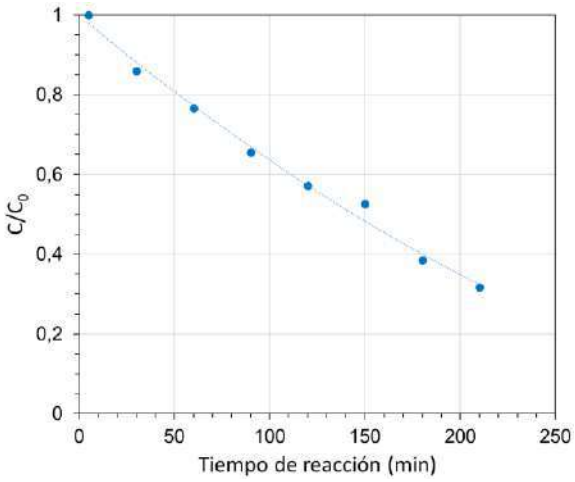


Figura 4. Concentración relativa de AMX en función del tiempo de reacción.

Conclusiones

Después de evaluar diferentes parámetros de síntesis, tales como la naturaleza del solvente, el tiempo de digestión, el orden de mezclado de los reactivos, el proceso de purificación y activación, se logró obtener el MOF MIL-88B(Fe) por un método de síntesis más verde que los actualmente reportados en la literatura. Un ensayo exploratorio indicó que este sólido podría ser empleado como catalizador en la reacción Fenton en medio acuoso.

Agradecimientos

Las autoras agradecen el financiamiento por parte de la UNSL, el CONICET y FONCyT. N.D. Escudero es becaria de FONCyT. También se agradece al Dr. Jorge González y al Ing. Javier Rigau por la colaboración en la adquisición de algunos resultados experimentales.

Referencias

[1] C. Gao, S. Chen, X. Quan, H. Yu, Y. Zhang, Journal of Catalysis 356 (2017) 125–132.
[2] G.A. Ortega Moreno, Tesis doctoral. Universidad Nacional de San Luis, 2023.
[3] P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekel, G. Férey, C. Serre, Journal of the American Chemistry Society 133 (2011) 17839–17847.
[4] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey. Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks. Science, Vol. 315, (2007) 1828–1831.
[5] Yi-nan Wu, Yue Fang, Jiarui Fu, Lina He, Daniel Manaye Kabtamu, Ljiljana Matovi, Fengting Li, Jie Li. Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 108556.
[6] Ficha de datos de seguridad de DMF. https://www.merckmillipore.com/AR/es/product/msds/MDA_CHEM-103034?Origin=SERP
[7] K. Nakamoto. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part B. Sixth Edition. Wiley, 2009.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Películas de CeO_2 nanoestructuradas para monolitos metálicos: Síntesis hidrotermal in situ y estudio redox por XPS

Alejandra C. Villagran-Olivares[1], Marcelo Nazzarro[2], Octavio Furlong[2], M. Noelia Barroso[1]

[1]Laboratorio de catálisis para aplicaciones energéticas, INTEQUI (UNSL-CONICET), Almirante Brown 1455, 5700, San Luis, Argentina. E-mail: avillagran@unsl.edu.ar

[2]Instituto de Física Aplicada, INFAP (UNSL-CONICET), Av. Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina.

Palabras Claves: CeO_2, síntesis hidrotermal, nanoestructuras, monolitos, XPS-celda de alta presión

---

Resumen

Se sintetizó óxido de cerio mediante el método hidrotermal, tanto en forma de polvo como sobre chapas de aleación FeCrAlloy, a temperaturas de 100 y 130 °C. La síntesis en polvo permitió obtener nanovarillas de CeO_2, cuya morfología y estructura cristalina tipo fluorita fueron confirmadas por MEB y DRX. El tamaño de cristalita y la superficie específica se vieron afectados por la temperatura de síntesis, siendo más favorable a 100 °C. Las chapas recubiertas se analizaron mediante XPS antes y después de tratamientos reductores a 300 y 600 °C en una celda de alta presión. Los resultados indican que la síntesis hidrotermal a 100 °C favorece la formación de especies Ce^{3+} y vacancias de oxígeno, mejorando las propiedades redox y posicionando a este material como un soporte catalítico para monolitos metálicos prometedor para aplicaciones en reformado.

Abstract

Cerium oxide was synthesized via the hydrothermal method, both in powder form and on FeCrAlloy alloy foils, at temperatures of 100 and 130 °C. The powder synthesis led to the formation of CeO_2 nanorods, whose morphology and fluorite-type crystal structure were confirmed by XRD and SEM analyses. The crystallite size and specific surface area were affected by the synthesis temperature, being more favorable at 100 °C. The coated foils were analyzed by XPS before and after reduction treatments at 300 and 600 °C in a high-pressure cell. The results indicate that hydrothermal synthesis at 100 °C promotes the formation of Ce^{3+} species and oxygen vacancies, enhancing the redox properties and positioning this material as a promising catalytic support for metallic monoliths in reforming applications.

Introducción

El reformado seco de metano (RSM) es una reacción clave que convierte CO_2 y CH_4, presentes en fuentes como el biogás o el gas natural no convencional (por ej. shale gas), en gas de síntesis (H_2/CO = 1). Este gas es de gran utilidad para procesos como la síntesis de Fischer-Tropsch y la producción de combustibles líquidos sintéticos, entre otros productos valiosos [1]. Aunque la producción actual del gas de síntesis depende mayoritariamente del gas natural, carbón o residuos de hidrocarburos, la RSM representa una alternativa de creciente interés, dada su menor huella de carbono [2]. A su vez, el H_2 generado puede considerarse una opción más limpia en comparación con su producción convencional basada en combustibles fósiles [3]. En este tipo de reacciones, el soporte catalítico es crucial. Sus propiedades texturales, redox y de basicidad influyen directamente en la dispersión del metal activo, la estabilidad térmica y la resistencia a la formación de carbono. En particular, el CeO_2 es un material atractivo por su capacidad redox (Ce^{4+}/Ce^{3+}), la formación de vacancias de oxígeno y una fuerte interacción metal-soporte [4]. Estas propiedades dependen de su morfología, así estructuras como nanovarillas o nanocubos presentan una mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno [5]. La síntesis hidrotermal es una técnica adecuada para obtener CeO_2 con morfología controlada [4].

Por otra parte, los reactores estructurados, como los monolitos metálicos, son atractivos para la intensificación de procesos de reformado debido a su alta eficiencia térmica y mecánica [6]. Frente al método tradicional de washcoating, que implica alto consumo de catalizador y presenta problemas de adherencia, el crecimiento directo de nanoestructuras ordenadas ofrece ventajas significativas en eficiencia, uso de material activo y adherencia [7]. Nanoestructuras como nanohilos, nanovarillas y nanotubos mejoran la interacción gas-sólido y la transferencia de masa. La síntesis hidrotermal in situ ha demostrado ser exitosa para generar este tipo de estructuras en diversos óxidos [8,9].

En este trabajo, se estudia la síntesis de nanoestructuras de CeO_2 sobre chapas de FeCrAlloy (material de monolitos metálicos) mediante síntesis hidrotermal *in situ*. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por XPS en una celda de alta presión, para analizar el comportamiento redox de la ceria en condiciones cercanas a las reales.

Experimental

Síntesis hidrotermal de óxido de cerio en polvo

Para la síntesis de CeO_2, se añadió gota a gota una solución de $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (0.30 M) en una solución concentrada de NaOH (10 M) y la mezcla resultante se agitó por 30 min. Luego se transfirió a un reactor de autoclave de acero inoxidable con recubrimiento de teflón, y se sometió a un tratamiento hidrotermal a 100 o 130 °C durante 24 h. El producto se centrifugó a 3200 rpm por 15 min. El precipitado obtenido se recolectó y se lavó varias veces con agua destilada y etanol. Finalmente, el producto lavado se secó a 80 °C por 16 h y se calcinó a 450 °C durante 4 h con un calentamiento de 5°/min. Las muestras se nombraron como CeT, siendo T = 100 o 130 °C según la temperatura de síntesis hidrotermal.

Síntesis hidrotermal de óxido de cerio sobre muestras de referencia de monolitos metálicos

Se obtuvieron chapas de 1x1 cm^2 del material interno de monolitos comerciales de FeCrAlloy (50 µm) con dimensiones de L= 4 cm, Ø= 2 cm y 400 cpsi y con una composición de 70 % Fe, 22 % Cr, 5 % Al y trazas de otros elementos (por ej. Ti). Las chapas se lavaron con acetona en ultrasonido por 30 min y se secaron a 90 °C por 2 h. Luego, se sometieron a un tratamiento térmico a 900 °C por 10 h con un calentamiento de 10 °C/min [10]. Estas chapas se introdujeron en la misma mezcla de reacción empleada en la síntesis hidrotermal de CeO_2 en polvo. Luego del tratamiento hidrotermal a 100 o 130 °C durante 24 h, las chapas se secaron a 90 °C por 2 h y se calcinaron a 450 °C durante 4 h (5°/min). Las muestras se nombraron como CHCeT, siendo T = 100 o 130 °C según la temperatura de síntesis hidrotermal. La ganancia de masa tras la primera síntesis no fue suficiente para ser detectada, por lo que se

podría realizar síntesis sucesivas hasta lograr la cantidad de material necesaria para asegurar un desempeño catalítico óptimo.

Caracterización

Las muestras de CeO_2 en polvo se caracterizaron por diferentes técnicas, tales como Isotermas de Adsorción–Desorción de N_2, Difracción de Rayos X (DRX), Reducción Térmica Programada (RTP), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Las muestras de referencia CHCeT se caracterizaron por MEB y por Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Las medidas de XPS se realizaron a temperatura ambiente y una presión de fondo de $<10^{-9}$ torr en un sistema ProvenX-PS (SPECS) con una fuente no-monocromática de Al Kα (300 W, 12 kV, hv = 1486.61 eV) y un analizador de energía hemisférico PHOIBOS 150 con una energía de paso de 10 eV. El efecto de carga se corrigió ajustando la señal de carbono adventicio C1s a 284.8 eV.

Estudio de reducción empleando XPS con celda de alta presión

Las muestras CHCeT fueron sometidas a procesos de reducción en una celda de alta presión del sistema SPECS. Las reducciones se realizaron a 1 bar de H_2 (99.999%) durante 1 hora a 300 °C y 600 °C, respectivamente. En ambos casos, se mantuvo un flujo de H_2 de 20 mL/min. Luego de las reducciones, se evacuó la cámara de alta presión y las muestras se transfirieron a la cámara de análisis principal para la adquisición de los espectros de XPS correspondientes.

Resultados y discusión

Los DRX de las muestras de CeO_2 son mostrados en la Figura 1. Se observaron picos de difracción característicos en 2θ = 28.5°, 33.1°, 47.5°, 56.3°, 59.1°, 69.4°, 76.7° y 79.1°, los cuales pueden atribuirse a los planos cristalográficos {111}, {200}, {220}, {311}, {222}, {400}, {331} y {420} del CeO_2, respectivamente. Los patrones coinciden con los del CeO_2 con estructura tipo fluorita (JCPDS 34–0394). El tamaño de cristalita fue calculado con la ecuación de Scherrer, Tabla 1. La temperatura de síntesis empleada afecta el tamaño de la cristalita de CeO_2, siendo más grande a mayor temperatura, en concordancia con los valores de superficie específica de los óxidos obtenidos, Tabla 1. La diferencia en los valores de superficie específica es de un 32.5 % menor al aumentar la temperatura de síntesis [11]. Las isotermas de las muestras en polvo y la distribución del volumen de poros, usando el método BJH, se muestran en la Figura 2. Las isotermas son del tipo III con una histéresis de tipo H3, que suele encontrarse en sólidos que están formados por paquetes laminares o con poros en forma de rendija. Resultados similares obtuvieron dos Santos y col. al sintetizar CeO_2 a 125 °C usando una solución 10 M de NaOH [11]. En la Figura 3, se presentan los perfiles de RTP de las muestras en polvo. Se observa una zona de reducción atribuible a la reducción superficial característica de la ceria [12]. Además, se detecta la presencia de tres picos de reducción

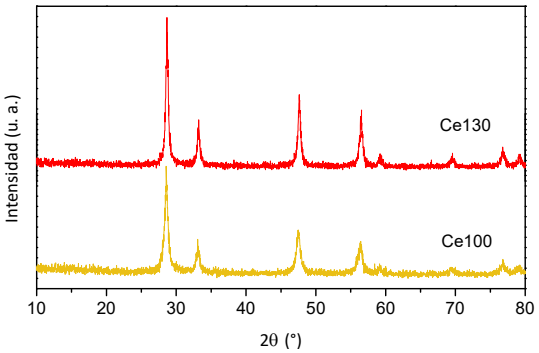


Figura 1. Perfiles de difracción de rayos X.

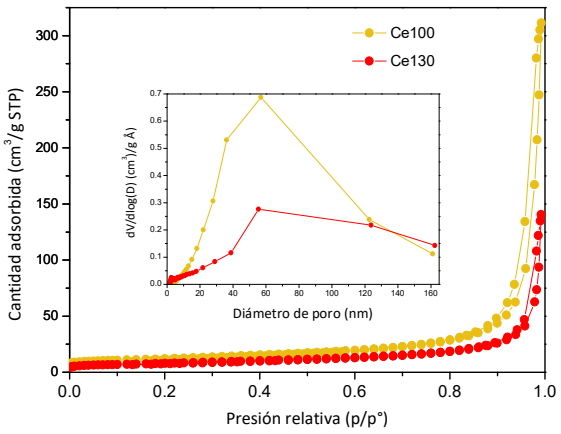


Figura 2. Isotermas de ads-des de N_2 y distribución de tamaño de poros.

claros entre 300 y 400 °C para ambas muestras. Estas bandas de reducción podrían indicar la existencia de diferentes tipos de especies de oxígeno superficiales [13]. El consumo de H_2 en la reducción se presenta en la Tabla 1. Para Ce100 la relación molar H_2/Ce fue de 0.133, lo que implica una reducción del 26.6% del Ce^{4+} (considerando una relación estequiométrica de H_2/Ce = 0.5 para la reducción completa de Ce^{4+} a Ce^{3+}). En cambio, la muestra Ce130 presentó una relación H_2/Ce de 0.091, resultando en una reducción del 18.2 %. Estos resultados sugieren que la síntesis a menor temperatura (Ce100) favorece una mayor fracción de especies de cerio reducidas en la superficie, lo cual es beneficioso para las reacciones de reformado, ya que la capacidad redox de la ceria es fundamental para su desempeño catalítico.

Tabla 1. Algunas propiedades de los óxidos de cerio en polvo.

Muestra	d_{CeO2} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Consumo H_2 (mol)	Relación molar H_2/Ce
Ce100	14	40	$2.12*10^{-5}$	0.133
Ce130	19	27	$1.64*10^{-5}$	0.091

En la Figura 4 se presentan las micrografías MEB para las muestras de CeO_2 en polvo (CeT) y las chapas recubiertas (CHCeT). En las muestras en polvo, se observan sólidos con morfología tipo nanovarillas, caracterizadas por estructuras alargadas y cilíndricas con una baja relación largo/diámetro. En las chapas CHCeT se distinguen los cristales correspondientes a la capa de alúmina generada por el tratamiento térmico a 900 °C durante 10 h, Figura 4C y 4D. Particularmente, en la muestra CHCe100 se identifican zonas con estructuras alargadas y más delgadas que las observadas en los polvos. La presencia de Ce en estas estructuras fue confirmada mediante EDS (Figura 4E). En contraste, en la chapa CHCe130 no se detectaron zonas con presencia de Ce por EDS, a pesar de que su existencia fue corroborada posteriormente por análisis XPS, lo cual indicaría que el cerio se encuentra en muy baja concentración superficial o altamente disperso. El análisis EDS de distintas regiones de las chapas mostró la presencia de Al, O, Fe, Cr y Ti. Es posible que el tratamiento hidrotermal en un medio alcalino haya favorecido la migración de elementos metálicos desde la aleación FeCrAlloy, lo cual ha sido reportado previamente como un pretratamiento útil para la formación de la capa de alúmina.

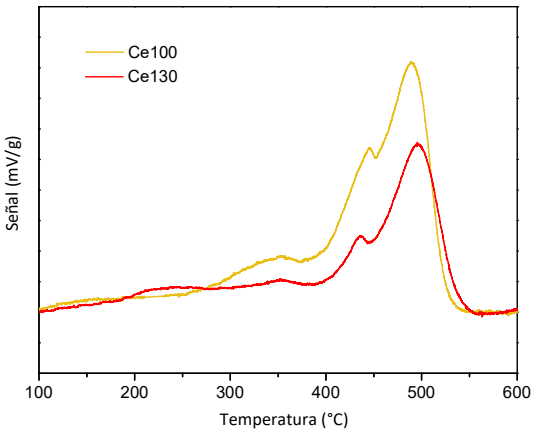


Figura 3. Perfiles de reducción térmica.

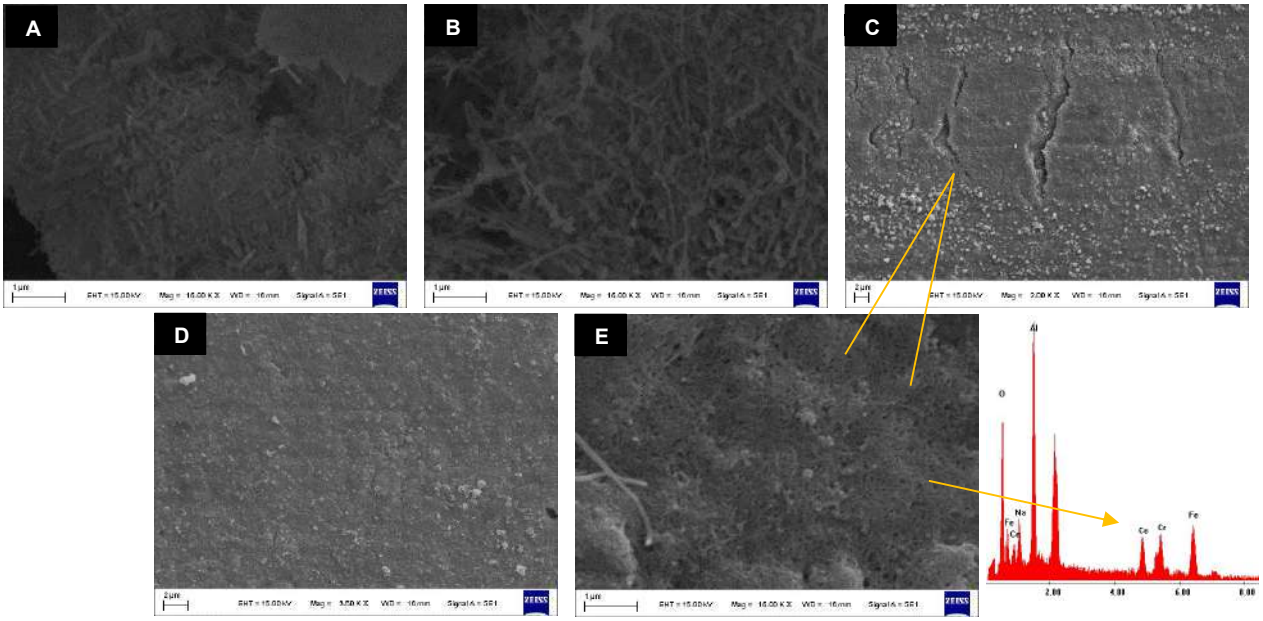


Figura 4. Micrografías MEB: A) Ce100, B) Ce130, C) CHCe100, D) CHCe130 y E) CHCe100.

Estudio de reducción empleando XPS con celda de alta presión

En el espectro general de ambas chapas se detectaron los elementos Ce, Al, Fe, Cr, O y Na. La presencia de Na proviene de la síntesis hidrotermal, indicando que el lavado fue insuficiente para eliminarlo completamente. La presencia de elementos de la aleación FeCrAlloy en la superficie sugiere que el recubrimiento de óxido de cerio no fue total, o a la formación de películas delgas. Se realizaron análisis XPS sobre las chapas en tres estados: sin tratamiento previo, luego de una reducción a 300 °C con H_2 puro, y tras una segunda reducción a 600 °C. La Figura 5 muestra los espectros correspondientes a la región Ce 3d para las muestras CHCeT. En la Figura 5A se observa que la muestra CHCe100 ya presenta Ce^{3+} en su superficie. Contrario a lo que se podría esperar, la muestra CHCe100 sin tratamiento presenta una mayor proporción de Ce^{3+} que luego de la reducción a 300 °C (Tabla 2). Este comportamiento ha sido atribuido a mecanismos alternativos, como la formación de hidruros a bajas temperaturas en ceria previamente reducida. En particular, se ha demostrado que el hidrógeno puede incorporarse como H^- en vacancias de oxígeno, lo que provoca la oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+}, incluso en condiciones reductoras [14]. Cabe destacar que la muestra CHCe130 presenta un mayor porcentaje de Ce^{3+} en la superficie que CHCe100 a 600 °C. La presencia de una mayor cantidad de Ce^{3+} en la superficie de un catalizador mejora significativamente su resistencia a la formación de carbono durante reacciones de reformado. Por lo tanto, contar con un sistema catalítico que promueva una mayor proporción de Ce^{3+} resulta beneficioso para la estabilidad y eficiencia del proceso. Sin embargo, disponer de un material que presente Ce^{3+} en su superficie sin necesidad de un tratamiento previo resulta aún más ventajoso, dado que esta especie se relaciona con la presencia de vacancias de oxígeno [4].

Tabla 2. Porcentaje de Ce^{3+} (%) en la superficie de las chapas obtenido por XPS.

Muestra	Sin tratamiento	300 °C	600 °C
CHCe100	26.5	18.7	35.0
CHCe130	0	16.7	45.9

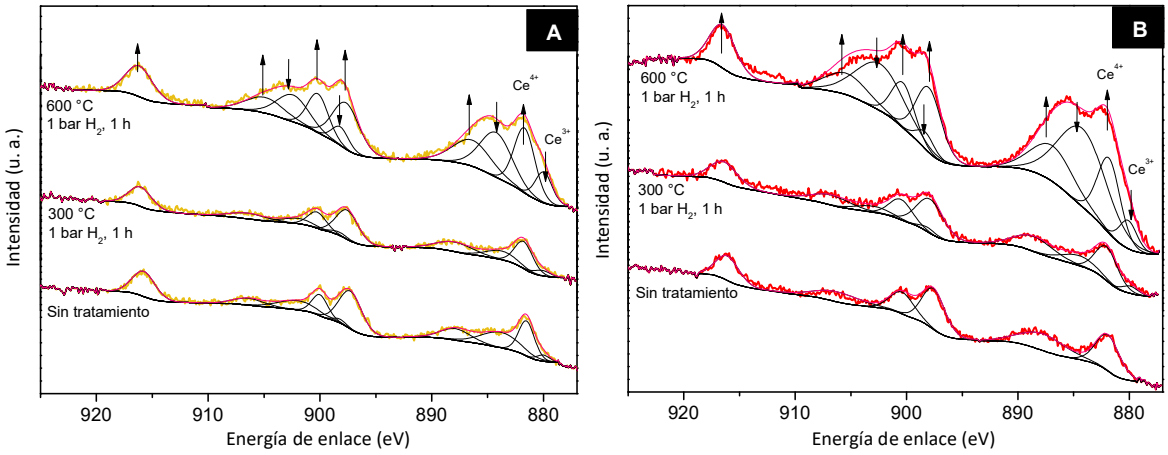


Figura 5. Espectros XPS en la zona de Ce 3d: A) CHCe100, B) CHCe130.

Conclusiones

La síntesis hidrotermal a 100 °C permite obtener óxidos de cerio con características estructurales y redox altamente favorables para su aplicación como soporte catalítico para monolitos metálicos. La formación de nanovarillas bajo estas condiciones se relaciona con una mayor presencia de vacancias de oxígeno y especies Ce^{3+}, como lo evidencia el análisis XPS. Notablemente, la muestra sin tratamiento térmico ya presenta una fracción significativa de Ce^{3+} en superficie, lo cual refuerza su capacidad redox. Estas propiedades, junto con la

elevada superficie específica observada en polvo, promueven una mejor interacción metal-soporte y confieren mayor estabilidad frente a procesos de desactivación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNSL y al CONICET por los aportes brindados y al Técnico Carlos Fabian Sosa Flores por su valiosa colaboración en las mediciones de XPS.

Referencias

[1] F. Sharifianjazi, A. Esmaeilkhanian, L. Bazli, S. Eskandarinezhad, S. Khaksar, P. Shafiee, M. Yusuf, B. Abdullah, P. Salahshour, F. Sadeghi; Int. J. Hydrog. Energy 47 (2022) 42213
[2] L. Yang, X. Ge; Chapter Three - Biogas and Syngas Upgrading, Adv. Bioenergy (2016) 125
[3] M. Alhassan, A.A. Jalil, M.B. Bahari, A.H.K. Owgi, W. Nabgan, N.S. Hassan, T.V. Tran, A.A. Abdulrasheed, M.Y.S. Hamid, M. Ikram, M.L. Firmansyah, H. Holilahjk, N.A. Sholejah; RSC Adv. 13 (2023) 1711
[4] A. Trovarelli, J. Llorca; ACS Catal. 7 (2017) 4716
[5] N.J. Divins, A. Casanovas, W. Xu, S.D. Senanayake, D. Wiater, A. Trovarelli, J. Llorca; Catal. Today 253 (2015) 99
[6] L. M. Martínez Tejada, M. I. Domínguez, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola; Gold Bull. 46 (2013) 221
[7] Z. Ren, Y. Guo, P.-X. Gaon; Catal. Today 258 (2015) 441
[8] M.A. Stegmayer, M.L. Godoy, J.F. Múnera, E.E. Miró, V.G. Milt; Surf. Coat. Technol. 439 (2022) 128451
[9] S. Wang, Y. Wu, R. Miao, M. Zhang, X. Lu, B. Zhang, A. Kinstler, Z. Ren, Y. Guo, T. Lu; Cryst. Eng. Comm. 19 (2017) 5128
[10] Y. Escalante, A.E. Galetti, M.F.Gómez, O.J. Furlong, M.S. Nazzarro, M.N. Barroso, M.C. Abello; Int. J. Hydrog. Energy 45 (2020) 20956
[11] A.P.B. dos Santos, T.C.M. Dantas, J.A.P. Costa, L.D. Souza, J.M. Soares, V.P.S. Caldeira, A.S. Araújo, A.G.D. Santos; Surfaces and Interfaces 21 (2020) 100746
[12] C.Ren, R. Yang, Y. Li, H. Wang; Res. Chem. Intermed. 45 (2019) 3019
[13] G. Feng, W. Han, Z. Wang, F. Li, W. Xue; Catalysts 8 (2018) 535
[14] J. Döbler, S. Piskunov, R. I. Eglitis, M. Richter, N. Rösch; Angewandte Chemie International Edition 58 (2019), 13989

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Evaluación de materiales carbonosos derivados de neumáticos para la degradación del colorante Azul 21 mediante carbocatálisis

Alba N. Ardila A.[1]*, Luis Alfredo Ruiz Zapata[1], Madelyn Ortiz Quiceno[1], Erasmo Arriola-Villaseñor[1], Víctor Manuel Galindo Acosta[1]

[1]Research Group on Environmental Catalysis and Renewable Energies - CAMER, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín 050010, Antioquia Colombia.
E-mail autor de correspondencia: anardila@elpoli.edu.co

Resumen

En este estudio se sintetizaron materiales carbonosos a partir de residuos de llantas mediante pirólisis y tratamientos de sonicación aplicados antes y después del proceso térmico. Se evaluó el efecto de diferentes amplitudes de sonicación (80 y 100 %) sobre el rendimiento, las propiedades texturales y la actividad carbocatalítica en la degradación del colorante Azul 21 en presencia de peroximonosulfato (PMS). El material base TC-500 presentó una remoción combinada del 75.51 %, sinergia de 1.73 y baja DQO (26.00 mgO_2/L), evidenciando alta eficiencia y selectividad hacia la mineralización completa. La adición de un 80 % de SA mejoró la remoción (86.93 %), incrementó la accesibilidad a los sitios activos y redujo la DQO (15,67 mgO_2/L). En cambio, al aumentar el contenido de SA al 100 %, la actividad catalítica disminuyó notablemente (%RCC = 37.21 %, sinergia < 1) y la DQO se elevó (180.95 mgO_2/L), posiblemente por bloqueo de poros. Los materiales modificados con SB mostraron buena actividad, destacando TC-500-SB-100 con la mayor remoción (93.55 %) y sinergia (1.74), aunque con DQO alta (153.40 mgO_2/L). TC-500-SB-80 mantuvo alta remoción (80.80 %) y sinergia (1.42), con DQO moderada (105.20 mgO_2/L).

Palabras clave: materiales carbonosos, residuos de llantas, pirólisis, sonicación, sinergia catalítica.

Abstract

In this study, carbonaceous materials were synthesized from waste tires through pyrolysis and sonication treatments applied before and after the thermal process. The effect of different sonication amplitudes (80 and 100%) was evaluated on yield, textural properties, and carbocatalytic activity during the degradation of the dye Blue 21 in the presence of peroxymonosulfate (PMS). The base material TC-500 exhibited balanced catalytic behavior, achieving 75.51% combined removal, a synergy factor of 1.73, and a low COD (26.00 mgO_2/L), indicating efficient activity and high selectivity toward full oxidation. Incorporation of 80% SA enhanced removal (86.93%), improved active site accessibility, and reduced COD (15.67 mgO_2/L). However, increasing SA to 100% caused a sharp decline in catalytic efficiency (RCC = 37.21%, synergy < 1) and a high COD (180.95 mgO_2/L), likely due to pore blockage. SB-modified materials displayed strong catalytic activity, particularly TC-500-SB-100, with the highest overall removal (93.55%) and synergy (1.74), though with elevated COD (153.40 mgO_2/L), indicating partial oxidation. TC-500-SB-80 also performed well, maintaining high removal (80.80%) and synergy (1.42), with moderate COD (105.20 mgO_2/L).

Keywords: carbon materials, waste tires, pyrolysis, sonication, catalytic synergy.

Introducción

La gestión de residuos sólidos peligrosos, como los neumáticos fuera de uso, representa uno de los desafíos ambientales más relevantes en la actualidad, debido a su volumen creciente y a la complejidad de su degradación natural. En este contexto, la valorización de estos residuos mediante su conversión en materiales carbonosos con aplicaciones en procesos de remediación ambiental constituye una estrategia prometedora y sostenible. Entre estos procesos, la carbocatálisis ha cobrado interés como alternativa eficiente para la activación de oxidantes en la degradación de contaminantes orgánicos persistentes, como los colorantes industriales [1-3].

El presente estudio se enfoca en la obtención de materiales carbonosos a partir de residuos de neumáticos mediante pirólisis térmica, combinada con tratamientos de sonicación aplicados en diferentes momentos del proceso (antes y después de la pirólisis). Esta combinación busca modificar las características fisicoquímicas del carbono, optimizando propiedades como el área superficial, la porosidad y la remoción de impurezas inorgánicas, factores críticos para su desempeño carbocatalítico. En particular, se evaluó el efecto de la amplitud de sonicación (80 y 100 %) sobre las propiedades texturales del material y su eficacia en la degradación del colorante Azul 21, en presencia de PMS como agente oxidante [4-6].

Este trabajo busca aportar conocimiento sobre cómo la secuencia de tratamientos fisicoquímicos y la intensidad del ultrasonido pueden modular las propiedades del carbono derivado de llantas, con el fin de mejorar su desempeño como carbocatalizador en procesos de oxidación avanzada. Los resultados obtenidos permiten profundizar en el entendimiento de los mecanismos de activación carbocatalítica y sentar bases para el desarrollo de tecnologías de remediación ambiental a partir de materiales residuales [4-8].

Experimental

Obtención de la materia prima

Las llantas residuales fueron suministradas por Green Delta S.A.S, quienes donaron los granos de caucho reciclado ya con determinada granulometría.

Síntesis de los materiales carbonosos

Se sintetizaron materiales carbonosos mediante dos secuencias experimentales: una basada únicamente en pirólisis y otra que combinaba pirólisis y sonicación. Se evaluó el efecto de diferentes amplitudes de sonicación (80 y 100 %) sobre las propiedades de los materiales resultantes. Además, se exploró el impacto del tratamiento ultrasónico, variando la secuencia de aplicación y la amplitud de sonicación, con el objetivo de comprender cómo estas variables interrelacionadas afectan las propiedades texturales y la cantidad de cenizas en los materiales carbonosos finales.

Pirólisis: El proceso de pirólisis se realizó en un reactor batch de acero inoxidable (6.5 cm de alto x 7.5 cm de ancho) equipado con un horno vertical modelo MUFA-S. Se utilizaron aproximadamente 5 ± 0.0001 g de material (80-120 µm). El reactor fue purgado con nitrógeno de alta pureza (99.99%) a un flujo de 50 mL/min durante 10 minutos. En cada corrida experimental, el calentamiento del reactor se realizó a una velocidad constante de 10 °C/min, desde temperatura ambiente (~25 °C) hasta la temperatura final (500 °C), y esta última se mantuvo durante 1 hora para asegurar la completa carbonización del material.

Secuencia de aplicación de sonicación y pirólisis: Para la secuencia de síntesis, se aplicó la sonicación antes o después de la pirólisis, implementando una amplitud de sonicación del 80 o 100%. Para los materiales sonicados inicialmente, se preparó una dispersión de los gránulos de llantas obtenidos previamente utilizando agua como solvente, en una relación sólido/líquido de 5 ± 0.0001 g/400 mL, en un beaker de 250 mL, manteniendo una temperatura de 45 °C con ayuda de un baño termostatizado. Cada una de las

dispersiones se sometió a sonicación durante 2 horas, utilizando un homogeneizador ultrasónico Marca Hielscher de 200 W y 26 kHz, con transductor UP200St-T. Las muestras resultantes fueron filtradas al vacío usando papel de filtro cualitativo y secadas a 100 °C. Con el objetivo de analizar el efecto de la sonicación antes o después de la pirólisis, se repitió el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero invirtiendo el orden de los procesos: primero se pirolizó el material y luego se sometió a sonicación. Se mantuvieron constantes las condiciones en ambas pruebas, a excepción de la relación sólido/líquido, la cual fue de 2.0 ± 0.0001 g/400 mL, debido al rendimiento del material carbonoso obtenido. La **Tabla 1** presenta un resumen de los códigos y condiciones experimentales de los materiales obtenidos. Para facilitar la identificación, se ha empleado la nomenclatura "SB" para designar los materiales sometidos a sonicación antes de la pirólisis y "SA" para aquellos en los que la sonicación se llevó a cabo después de este proceso.

Tabla 1. *Códigos por muestra, según la secuencia de síntesis aplicada.*

Material	Secuencia sonicación y pirolisis	Amplitud de sonicación (%)
TC-500	-	-
TC-500-SB-80	S-P	80
TC-500-SA-80	P-S	80
TC-500-SB-100	S-P	100
TC-500-SA-100	P-S	100

Determinación de rendimientos globales

Para evaluar la eficiencia global de este proceso, se calculó el rendimiento global, que representa la proporción de material obtenido al finalizar el proceso respecto a la cantidad inicial de material de partida. Se determinó con precisión la masa de la muestra antes y después de cada etapa utilizando una microbalanza. Con estos datos, se calculó el rendimiento de cada etapa como el porcentaje de material recuperado respecto a la masa inicial.

Contenido de cenizas para materiales carbonosos sintetizados

En primera instancia, cabe resaltar que todas las mediciones para la determinación de cenizas totales se realizaron en una microbalanza Sartorius CPA26P con una división de escala de 0.01 mg, a condiciones de 20.6 °C de temperatura y 32.3% de humedad. Se pesaron 500 ± 0.01 mg de cada uno de los materiales obtenidos. El calentamiento de la mufla se realizó a una velocidad constante de 10 °C/min, desde temperatura ambiente (~25 °C) hasta la temperatura final de 950 °C, con un tiempo de residencia de 5 horas.

Evaluación de la degradación del colorante

La actividad catalítica de los materiales obtenidos se evaluó a través de la degradación del colorante Azul 21, empleando peroximonosulfato (PMS) como agente oxidante. Las condiciones experimentales fueron: 50 mL de solución del colorante a una concentración de 10 ppm, 10 mg del material carbonoso, 500 µL de PMS a una concentración de 500 µM, a temperatura ambiente (~25 °C) y con agitación constante de 100 rpm. Para determinar la eficiencia del proceso se realizaron tres ensayos independientes: (i) adsorción, en ausencia de PMS, para evaluar la capacidad del material carbonoso de retener el colorante; (ii) oxidación directa, en presencia únicamente de PMS, para determinar su efecto individual; y (iii) carbocatálisis, donde se combinan el material carbonoso y el oxidante, con el fin de evidenciar un posible efecto sinérgico. La evolución del proceso de degradación se monitoreó por espectrofotometría UV-Vis a 663 nm, tomando mediciones a los 0, 1, 3, 5, 10 y 15 minutos. A partir de los resultados se calcularon los porcentajes de remoción para cada condición, y se estimó la sinergia del sistema según la ecuación 1.

Tratamiento estadístico

Con el fin de evaluar la variabilidad de los datos y la reproducibilidad de los experimentos realizados, se emplearon medidas de dispersión tales como la desviación estándar, el

coeficiente de variación y la media. Cada síntesis y cada proceso de degradación fue realizada por triplicado, y los valores reportados corresponden al promedio de las mediciones obtenidas.

$$S = \frac{\%R_{CC}}{\left(\%R_{OD} + \%R_{AD}\right)} \qquad Eq.1$$

$Donde:$

$S = Sinergia$

$\%R_{CC} = Porcentaje\ de\ remoción\ en\ la\ carbocatálisis$

$\%R_{OD} = Porcentaje\ de\ remoción\ en\ la\ oxidación\ directa$

$\%R_{AD} = Porcentaje\ de\ remoción\ en\ la\ adsorción$

Resultados y discusión

La **Tabla 2** presenta el rendimiento global de los materiales obtenidos. Se observa que los materiales del grupo TC-500-SA (sonicados después de la pirólisis) presentaron los menores rendimientos. Esta disminución puede atribuirse a dos fenómenos principales. En primer lugar, el hecho de que estos materiales fueron sometidos inicialmente al proceso de pirólisis, el cual promueve el desarrollo de características texturales al inducir la formación de poros, genera una estructura propensa a ser modificada posteriormente. En segundo lugar, al aplicar sonicación posterior a la pirólisis, por efectos de cavitación, se generan microexplosiones de alta energía, capaces no solo de remover material inorgánico residual, sino también de inducir fracturas en la estructura carbonosa y redistribuir la porosidad. Como consecuencia, se pierde parte del material carbonoso, lo que explica la disminución del rendimiento.

Esta interpretación se sustenta además en los resultados del contenido de cenizas, en los que los materiales sonicados después de la pirólisis también presentaron menores contenidos de residuos inorgánicos. Esto sugiere que la sonicación contribuyó a remover impurezas remanentes del proceso de carbonización, las cuales se dispersaron en el medio líquido y fueron eliminadas durante el proceso de lavado posterior.Adicionalmente, se considera que la sonicación posterior a la pirólisis induce cambios morfológicos significativos. Las fracturas generadas pueden facilitar el acceso de las ondas ultrasónicas a zonas previamente inaccesibles del material, permitiendo así la desaglomeración de trazas inorgánicas o residuos no eliminados remanentes del proceso de pirólisis. Esta eliminación se ve reflejada en el menor contenido de cenizas y menor rendimiento global.

Tabla 2. Rendimientos globales y contenido total de cenizas con sus respectivas desviaciones estándar y coeficientes de variación para los diferentes materiales sintetizados.

Material	Rendimiento global promedio (%)			Contenido de cenizas promedio (%)		
	%	SD	CV	%	SD	CV
TC-500	11.13	0.82	0.07	18.13	0.02	0.00
TC-500-SB-80	11.15	0.14	0.01	18.57	0.01	0.00
TC-500-SA-80	9.86	0.78	0.08	15.56	0.02	0.00
TC-500-SB-100	11.40	0.49	0.04	18.19	0.00	0.00
TC-500-SA-100	9.61	0.78	0.08	16.83	0.01	0.00

En la **Tabla 3** se presentan las propiedades texturales de los materiales. Se evidencia que todos los materiales modificados por sonicación muestran un aumento en el área superficial y el tamaño de poro respecto al material base (TC-500), lo cual indica un desarrollo estructural más avanzado. En particular, los materiales del grupo TC-500-SA presentan los valores más altos de área superficial y volumen de poro, lo que se alinea con el efecto combinado de pirólisis previa y posterior sonicación.

Por otro lado, el análisis del tamaño de poro revela que los materiales sonicados antes de la pirólisis (SB-80 y SB-100) presentan una distribución más uniforme en comparación con los sonicados después (SA-80 y SA-100), cuya variabilidad es mayor (33 y 32 nm vs. 28 y 34 nm, respectivamente). Este comportamiento sugiere que la sonicación previa puede generar una estructura más homogénea antes de la carbonización, mientras que la sonicación posterior podría inducir cambios menos controlados debido a la fragilidad estructural post-pirólisis.

Tabla 3. Propiedades texturales.

Material	Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (nm)
TC-500	62.20	0.45	27.68
TC-500-SA-80	83.19	0.54	28.64
TC-500-SB-80	67.95	0.44	33.39
TC-500-SB-100	64.01	0.42	32.02
TC-500-SA-100	79.83	0.52	34.66

Los resultados de remoción de colorantes y sinergia entre los mecanismos de adsorción, oxidación y carbocatálisis se resumen en la **Tabla 4**. Se observa que todos los materiales, excepto el TC-500-SA-100, presentan valores de sinergia mayores a 1.0, lo que indica la existencia de un efecto sinérgico positivo entre el material carbonoso y el agente oxidante, facilitando la formación de especies oxidantes (radicalarias y no radicalarias) altamente reactivas para la degradación de contaminantes.

El valor de sinergia más bajo (0.83) se presenta en el material TC-500-SA-100, lo cual representa un comportamiento antagónico. Este efecto podría deberse a que la sonicación posterior a la pirólisis, especialmente a altas amplitudes, puede provocar la pérdida de grupos funcionales relevantes para la formación de especies reactivas o incluso el taponamiento de sitios activos por material inorgánico residual. Además, una alta afinidad del material por el agente oxidante puede promover su adsorción sin permitir su disponibilidad en el medio para llevar a cabo la reacción carbocatalítica.

La evaluación de la actividad carbocatalítica en términos de remoción por adsorción directa (%RAD), remoción por oxidación directa (%ROD), remoción catalítica combinada (%RCC), sinergia y demanda química de oxígeno (DQO) permite establecer relaciones claras entre el desempeño funcional de los materiales y sus propiedades texturales y estructurales. El material base TC-500 presentó una remoción combinada del 75.51 %, una sinergia de 1.73 y una DQO de 26.00 mgO_2/L, lo cual refleja una eficiencia catalítica aceptable con buen equilibrio entre adsorción y oxidación superficial, además de un bajo contenido de subproductos orgánicos residuales. La modificación del TC-500 con un 80 % de SA dio lugar a un material con mayor área superficial y volumen poroso, lo que se tradujo en una mejora en el desempeño carbocatalítico. El material TC-500-SA-80 alcanzó un $\%R_{CC}$ de 86.93 % y una sinergia de 1.50, manteniendo además la DQO más baja entre todos los materiales (15.67 mgO_2/L). Estos resultados sugieren que la estructura carbonosa del SA facilita el acceso de los reactivos a los sitios activos, mejorando la conversión del contaminante y reduciendo la formación de subproductos parcialmente oxidados.

En contraste, el material TC-500-SA-100 mostró un descenso significativo en la actividad catalítica, con una $\%R_{CC}$ de solo 37.21 %, sinergia menor a 1 (0.83) y una DQO considerablemente alta (180.95 mgO_2/L). Este comportamiento indica que una carga excesiva de sonicación pudo haber disminuido grupos funcionales activos para la degradación, reduciendo la eficiencia del proceso y favoreciendo la acumulación de productos parcialmente oxidados. Los materiales modificados con SB, por su parte, exhibieron comportamientos distintos. El catalizador TC-500-SB-80 alcanzó un $\%R_{CC}$ de 80.80 % y una sinergia de 1.42, con una DQO de 105.20 mgO_2/L. Aunque la remoción total fue elevada, la alta DQO sugiere una conversión incompleta del contaminante o una acumulación de subproductos intermedios en solución. El material TC-500-SB-100 mostró el mejor desempeño global en términos de remoción ($\%R_{CC}$ = 93.55 %), con una sinergia de 1.74 similar al catalizador base, pero también

presentó una DQO elevada (153.40 mgO_2/L), lo cual puede indicar una elevada actividad superficial con formación de productos parcialmente oxidados de difícil mineralización. En conjunto, los resultados demuestran que el equilibrio entre la porosidad, el tipo de grupos funcionales y la accesibilidad a los sitios catalíticos determina el desempeño funcional. Asimismo, un alto $\%R_{CC}$ no siempre se asocia a baja DQO, lo que resalta la importancia de considerar la selectividad del proceso carbocatalítico hacia productos finales menos recalcitrantes, y no solo la conversión global.

Tabla 4. Resultados remoción y sinergia.

Material	% R_{AD}	% R_{OD}	% R_{CC}	Sinergia	DQO (mgO_2/L)
TC-500	3.08	40.49	75.51	1.73	26.00
TC-500-SA-80	5.29	40.49	86.93	1.50	15.67
TC-500-SB-80	3.37	40.49	80.80	1.42	105.20
TC-500-SB-100	4.31	40.49	93.55	1.74	153.40
TC-500-SA-100	4.32	40.49	37.21	0.83	180.95

Conclusiones

El catalizador base TC-500 presentó un desempeño catalítico equilibrado, con buena remoción, sinergia significativa y baja DQO, lo cual lo posiciona como un material activo y selectivo. La modificación con SA en un 80 % mejoró el rendimiento catalítico y la eficiencia oxidativa, resultando en la remoción más limpia y eficaz, con la DQO más baja, lo que sugiere una mejor mineralización del contaminante. Los materiales modificados con SB mostraron una alta capacidad de remoción, especialmente el TC-500-SB-100, pero su alta DQO indica que la reacción favorece la formación de productos parcialmente oxidados, con menor grado de mineralización.La sinergia catalítica no siempre se correlaciona con una baja DQO, lo que resalta la importancia de evaluar no solo la eficiencia de remoción, sino también la calidad del efluente tratado.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Minciencias por la financiación del proyecto de investigación titulado “Valorización integral de residuos postconsumo e industriales para el desarrollo de materiales con potencial catalítico bajo un enfoque de economía circular, código 82312”, aprobado en el marco de la Convocatoria No. 890 de 2020 "Convocatoria para el fortalecimiento de CTeI en Instituciones de Educación de Educación Superior (IES) Públicas 2020”.

Referencias

[1] V. Márquez, R. Torres, F. Solís; Appl. Catal. B: Environmental 138 (2000) 345-355.
[2] G. Maire, L. Hilaire, O. Zahraa en Metal-Support Effects in Catalysis, B. Imelik (Ed.). Elsevier Scientific, Amsterdam (1982) Vol. 11: 285-293.
[3] L. González, J. Cruz, C. Bianchi en Anales del 13º Congreso Brasilero de Catálisis. Foz de Iguazú-PR (1999) Vol. 3: 1751-1757.
[4] Battista, M., Gobetti, A., Agnelli, S. & Ramorino, G. Post-consumer tires as a valuable resource: review of different types of material recovery. Environ. Technol. Rev. 10, 1–25 (2021).
[5] Nuramirah, S., Muhammad, R., Fatahah, N., Zainal, A. & Chay, C. Global trends of waste tire pyrolysis research : a bibliometric analysis. Clean. Energy Syst. 10, 100181 (2025).
[6] Xiao, Z., Pramanik, A., Basak, A. K., Prakash, C. & Shankar, S. Material recovery and recycling of waste tyres-A review. Clean. Mater. 5, 100115 (2022).
[7] Rennhofer, H. & Zanghellini, B. Dispersion State and Damage of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers by Ultrasonic Dispersion: A Review. Nanomaterials vol. 11 at https://doi.org/10.3390/nano11061469 (2021).
[8] Zhang, X., Li, H., Cao, Q., Jin, L. & Wang, F. Upgrading pyrolytic residue from waste tires to commercial carbon black. Waste Manag. Res. J. a Sustain. Circ. Econ. 36, 436–444 (2018).

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Uso de baterías ion – litio gastadas para la preparación de catalizadores soportados a base de cobalto

Santiago Bedoya Betancur[1], Erasmo Arriola-Villaseñor[2], Alba N. Ardila A.[3]*, Luz Marina Ocampo-Carmona[4]

[1,2,3]Grupo de Investigación en Catálisis Ambiental y Energías Renovables (CAMER) y [4]Ciencia y Tecnologías de Materiales (CTM), Universidad Nacional, Facultad de Minas, Av. 80 # 65 – 223, Villa Flora, Medellín, Colombia, 050034, anardila@elpoli.edu.co

Palabras Claves: Sonicación, Baterías Ion-litio, Lixiviación, Catalizadores soportados a base de cobalto.

Resumen

Este trabajo presenta resultados preliminares sobre el uso de baterías de ion-litio (BILs) gastadas para preparar catalizadores soportados a base de cobalto. Como soporte se utilizó grafito, ya sea comercial o recuperado de las BILs. El cobalto fue extraído del cátodo de las BILs mediante dos procesos de lixiviación asistidos por ultrasonido: uno empleó peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, y el otro, ácido cítrico. Los licores obtenidos fueron usados en una etapa de deposición-precipitación para anclar el cobalto en el soporte carbonoso. Los análisis por absorción atómica indicaron que el contenido promedio de cobalto depositado fue de 0.016 % con el licor de ácido sulfúrico y 0.008 % con el de ácido cítrico, sin trazas detectables de otros metales como aluminio, níquel, cobre o manganeso. La espectroscopía Raman mostró diferencias en la intensidad de la banda D, asociada a defectos estructurales, siendo más alta en el catalizador derivado del licor de ácido sulfúrico, lo que sugiere una mayor interacción entre el cobalto y el soporte. Estos resultados demuestran cómo el medio ácido influye en la deposición del cobalto y resaltan el potencial de valorización de las BILs en aplicaciones catalíticas avanzadas.

Abstract

This work presents preliminary results on the use of spent lithium-ion batteries (ILBs) to prepare cobalt-based supported catalysts. Graphite, either commercial or recovered from the BILs, was used as support. Cobalt was extracted from the cathode of the ILBs by two ultrasound-assisted leaching processes: one using hydrogen peroxide and sulfuric acid, and the other using citric acid. The liquors obtained were used in a deposition-precipitation step to anchor the cobalt on the carbonaceous support. Atomic absorption analysis indicated that the average deposited cobalt content was 0.016 % with the sulfuric acid liquor and 0.008 % with the citric acid liquor, with no detectable traces of other metals such as aluminum, nickel, copper or manganese. Raman spectroscopy showed differences in the intensity of the D band, associated with structural defects, being higher in the catalyst derived from the sulfuric acid liquor, suggesting a greater interaction between cobalt and the support. These results demonstrate how the acidic medium influences cobalt deposition and highlight the potential for valorization of BILs in advanced catalytic applications.

Introducción

La gestión de baterías de ion-litio (BILs) gastadas al final de su vida útil ha ganado interés debido a su impacto ambiental y la necesidad de recuperar materiales críticos como metales y grafito. En la literatura, se destaca el uso de procesos de lixiviación asistidos por ultrasonido, empleando ácidos fuertes como el ácido sulfúrico y débiles como el ácido cítrico, como estrategias eficientes y sostenibles para la extracción de metales valiosos [1]. Algunas investigaciones han implementado procesos en los que se mezclan el ánodo y el cátodo de las BILs para obtener materiales catalíticos. Sin embargo, esta aproximación dificulta el control sobre el contenido de cobalto, así como el tamaño y la dispersión de las partículas, factores determinantes en las aplicaciones catalíticas. A pesar de esto, la búsqueda enfocada en el desarrollo de catalizadores que aprovechen tanto el grafito como el cobalto recuperado de las BILs con enfoque catalítico carecen de estudios [2].

Las investigaciones han demostrado que el cobalto puede anclarse en soportes carbonosos a través de métodos como la deposición-precipitación, donde la naturaleza del medio lixiviante juega un papel crucial en la interacción entre el metal y el soporte [3]. En este trabajó se usaron BILs gastadas para la preparación de catalizadores soportados a base de cobalto para lo cual se emplearon dos métodos de lixiviación para obtener el precursor y como materiales carbonosos se utilizó grafito (comercial y de origen de BILs gastadas).

Experimental

Las baterías fueron recolectadas y clasificadas de la empresa ASEI, específicamente la marca Samsung y Nokia (las que mayormente correspondían a un lote). Las baterías fueron pesadas, descargadas en una solución de NaCl durante 24 h y luego secadas a 100 °C durante 12 h. Posteriormente se desmantelaron manualmente, para determinar la masa del ánodo, el cátodo y sus componentes adicionales. En este sentido se separó el ánodo (lámina de cobre recubierta con grafito), binder (aglutinante) y cátodo (lámina de aluminio recubierta con polvo negro con los metales pesados). El material catódico fue triturado a 2000 rpm durante 5 min. Posteriormente fue tamizado mediante un juego de mallas No 40, 80 y 120. El pasante de la malla No 120 fue utilizado como materia prima.

El material anódico fue sumergido en agua desionizada y lavado manualmente, luego la solución resultante se dejó sedimentar durante 24 h. Posteriormente, se separó el sobrenadante del sedimentado. El sobrenadante, fue centrifugado a 10000 rpm durante 15 min, filtrado al vacío y secado a 80 °C durante 24 h. Similarmente, el decantado, fue llevado a 80 °C durante 24 h.

Extracción de precursores catalíticos

Previamente a las extracciones de los precursores los materiales resultantes, es decir, el polvo negro del cátodo y el grafito del ánodo de las BILs, fueron analizados mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica de Llama (espectrofotómetro Agilent 240 FS). Estos materiales se emplearon para la preparación de los precursores metálicos y como soporte del catalizador.

El polvo negro del cátodo fue sometido a un proceso de sonicación en un volumen de agua desionizada de 350 ml, 15 ml de peróxido de hidrógeno, aproximadamente 8.7567 g de ácido cítrico o ácido sulfúrico según el caso y empleando una amplitud de sonicación del 100 % durante 4 h. El licor rico en metales se empleó para el proceso de deposición – coprecipitación de metales en los soportes carbonosos.

Preparación de catalizadores

Los licores obtenidos se usaron para la preparación de cuatro catalizadores, dos soportados en grafito comercial como material de referencia y dos soportados en grafito proceden de BILs. La deposición del Co en el soporte carbonoso se realizó por deposición – coprecipitación. Para ello se añadió gota a gota (gota/1.5 s) una solución de NaOH 2 M y para obtener un cambio de pH de 3.1 (solución lixiviada con ácido cítrico) hasta 14 en un baño de recirculación manteniendo una temperatura de 40 °C. Similarmente se procedió con la solución lixiviada con ácido sulfúrico.

Los catalizadores obtenidos, fueron filtrados, lavados, secados y calcinados a 400 °C durante 2 h con una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo atmosfera de aire. A la fecha Los materiales se han caracterizado por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Llama (espectrofotómetro Agilent 240 FS) y Espectroscopia Raman.

Resultados y discusión

Se estimaron las medidas de tendencia central y de dispersión para las masas de las baterías de las marcas Samsung y Nokia, así como para los principales elementos de interés ánodo y cátodo (Tabla 1).

Tabla 1. Masa de los componentes de las BILs gastadas.

Medidas de tendencia central y de dispersión	Masa (g)		
	Batería	Ánodo	Cátodo
$\bar{X}$	29.075	5.670	9.153
DS	9.320	1.367	2.967
CV	0.321	0.241	0.324

El coeficiente de variación nos indica que los valores de desviación estándar para las masas de las baterías, ánodo y cátodo, es bajo en relación con la media ya que son <10 %, es decir, no existe una variabilidad significativa en estos parámetros. Lo que indica poca variabilidad entre las marcas y las referencias de las baterías analizadas.

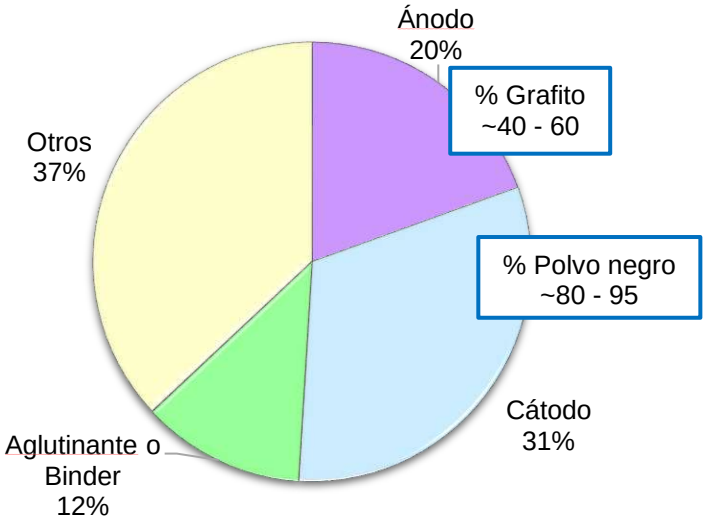


Figura 1. Porcentajes de material anódico y catódico en las BILs gastadas.

Además, de acuerdo con los datos (Figura 1) se evidencia que el 20% del ánodo entre el 40 – 60 % corresponde a grafito y del 31 % del material catódico entre el 80 – 95 % corresponde al polvo negro [4] estos resultados son comparables con lo reportado en la literatura.

Por otra parte, los resultados asociados a la cantidad de metales presentes en el carbón grafito comercial y el grafito recuperado de BILs evidencia diferencias significativas en su composición química (Tabla 2). El grafito comercial, con una cantidad nula de metales y solo trazas de aluminio (0.06 % m/m), asegura una interacción homogénea con los metales activos, minimizando interferencias. Por otro lado, el grafito recuperado presenta impurezas como cobre (1.85 % m/m), litio (0.18 % m/m), manganeso (0.09 % m/m) y aluminio (0.11 % m/m), coherentes con los reportes en la literatura sobre materiales derivados de BILs [5]. Estas impurezas, aunque potencialmente desventajosas, pueden generar defectos estructurales que aumenten la dispersión de los metales catalíticos y, en algunos casos, mejorar la actividad catalítica al actuar como sitios activos adicionales por lo que son objeto de estudio. Sin embargo, la presencia de litio residual y cobre podría interferir con las reacciones catalíticas, destacando la necesidad de optimizar procesos de purificación.

Tabla 2. Porcentaje de metal presente en el grafito comercial y grafito de BILs.

Metal (% m/m)	Soporte Carbonoso	
	Grafito comercial	Grafito de BILs
Li	0.00	0.18
Co	0.00	0.00
Ni	0.00	0.01
Mn	0.00	0.09
Cu	0.00	1.85
Zn	0.00	0.00
Al	0.06	0.11

Los resultados obtenidos a partir del análisis de la composición del cátodo fresco o sin tratamiento permitieron establecer una referencia para predecir la eficiencia de lixiviación de los metales presentes, tal como se muestra en la Figura 2. En general, el empleo de peróxido de hidrógeno en el proceso de lixiviación favoreció un incremento significativo en la recuperación de la mayoría de los metales analizados, incluyendo cobalto, manganeso, níquel y litio. Este comportamiento se relaciona con la acción del peróxido como agente oxidante, el cual contribuye a desestabilizar la estructura laminar del material catódico y a facilitar la disolución de los metales de transición.

En particular, las condiciones con ácido sulfúrico y peróxido (M4) lograron las mayores eficiencias, superando el 90% para elementos clave como litio, cobalto y manganeso, mientras que el ácido cítrico con peróxido de hidrógeno (M2) también mostró un buen desempeño, aunque ligeramente inferior. Por otro lado, los métodos sin peróxido (M1 y M3) presentaron eficiencias significativamente menores, especialmente para cobalto y aluminio, evidenciando la importancia del agente oxidante en la disolución de los metales

La presencia de H_2O_2 mejora la oxidación de especies metálicas menos solubles en condiciones ácidas, incrementando así su movilidad hacia la fase líquida. De esta manera, el peróxido de hidrógeno potencia la eficiencia global del proceso de lixiviación, asegurando mayores porcentajes de recuperación en comparación con sistemas que emplean únicamente ácidos minerales o ácidos orgánicos. Estos hallazgos refuerzan la importancia del peróxido como coadyuvante en estrategias de recuperación de materiales críticos a partir de baterías de ion litio gastadas.

El menor favorecimiento del peróxido de hidrógeno en la lixiviación de Al y Cu se explica porque estos metales tienden a formar capas pasivantes en condiciones ácidas y oxidantes. En el caso del aluminio, la rápida formación de una película de óxido o hidróxido de aluminio (Al_2O_3 o $Al(OH)_3$) genera una barrera protectora poco soluble que limita su disolución. De forma similar, el cobre puede desarrollar óxidos estables (CuO, Cu_2O) o complejos superficiales que bloquean el contacto entre el metal y el lixiviante. Estas películas protectoras reducen la disponibilidad de los iones metálicos en solución, explicando por qué, a diferencia de Co, Ni, Li o Mn, la acción oxidante del peróxido no aumenta significativamente la eficiencia de lixiviación en el caso de Al y Cu.

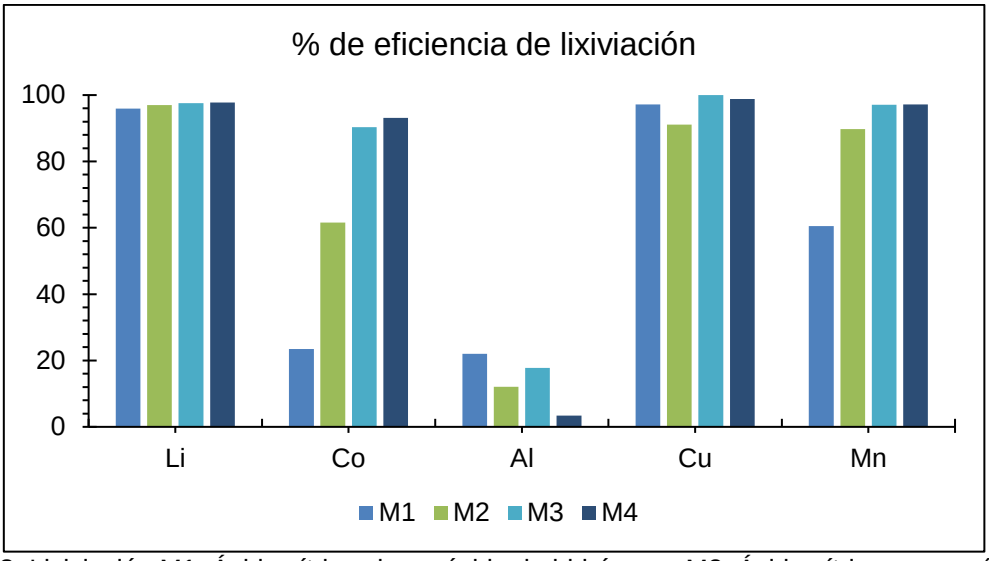


Figura 2. Lixiviación M1: Ácido cítrico sin peróxido de hidrógeno, M2: Ácido cítrico con peróxido de hidrógeno, M3: Ácido sulfúrico sin peróxido de hidrógeno y M4: Ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno.

En relación con la síntesis de los catalizadores, los análisis de absorción atómica revelaron que el mayor contenido de cobalto depositado en el soporte de grafito comercial se logró con el licor obtenido usando ácido sulfúrico como agente lixiviante seguido del ácido cítrico, con valores de 0.016 % y 0.008 %, respectivamente. Este resultado refleja la influencia del medio lixiviante en el anclaje del cobalto al soporte. El ácido sulfúrico, un medio ácido fuerte, favorece una mayor disolución del cobalto durante la lixiviación, lo que proporciona un licor más rico en este metal, facilitando su deposición durante la etapa de síntesis del catalizador [6]. En contraste, el ácido cítrico, un agente lixiviante más suave, genera un licor con menor concentración de cobalto debido a su limitada capacidad para romper las estructuras de los compuestos del cátodo.

La mayor cantidad de cobalto depositada en el grafito con ácido sulfúrico podría estar relacionada con una interacción química más fuerte entre los grupos funcionales oxigenados generados en la superficie del grafito y el cobalto en el licor. Esto es consistente con estudios previos que destacan la importancia de los grupos funcionales superficiales en el anclaje de metales de transición a soportes carbonosos en la literatura.

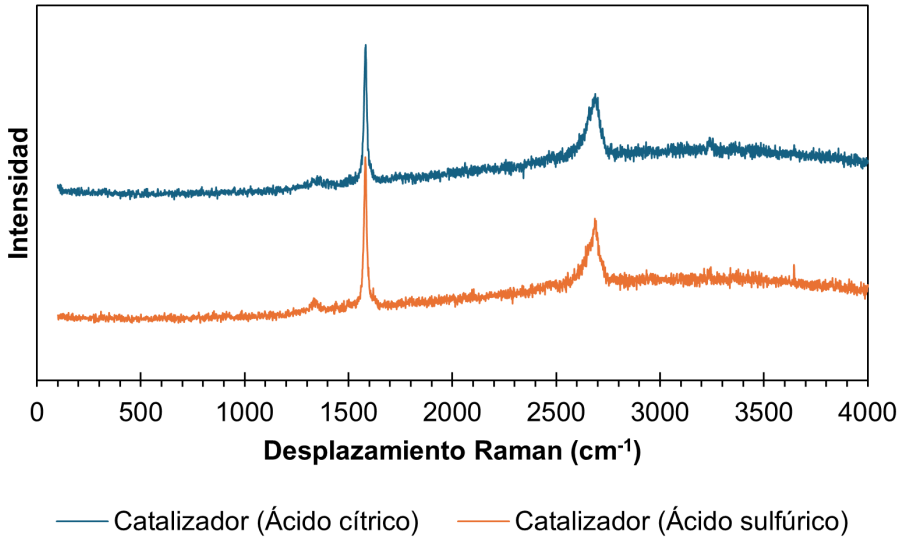


Figura 3. Espectro Raman de los catalizadores preparados a partir de los precursores provenientes de los licores lixiviados con ácido cítrico y ácido sulfúrico.

Los espectros Raman obtenidos para los catalizadores sintetizados a partir de los lixiviados de ácido cítrico y ácido sulfúrico revelan diferencias moderadas en las bandas asociadas a defectos estructurales (D-band ~1300 cm^{-1}) y orden estructural (G-band ~1500-1600 cm^{-1}) del grafito. El espectro correspondiente al catalizador derivado del ácido cítrico muestra un pico en la región D-band más esbelto y menos intenso en comparación con el del ácido sulfúrico, que presenta un pico más amplio y pronunciado [7]. Estas diferencias están directamente relacionadas con la cantidad de cobalto depositada en los soportes: 0.008 % en el caso del ácido cítrico y 0.016 % en el del ácido sulfúrico, resultado que sugiere una interacción más efectiva entre el cobalto y los defectos generados en el soporte cuando se utiliza el medio ácido más fuerte.

La menor cantidad de cobalto depositado con ácido cítrico podría atribuirse a la naturaleza suave de este agente lixiviante, que preserva en mayor medida la estructura del grafito, generando menos defectos estructurales. Por el contrario, el ácido sulfúrico, al ser un agente más agresivo, induce un mayor número de defectos en el grafito, aumentando los sitios activos disponibles para el anclaje del cobalto. Esta correlación entre la intensidad relativa de los picos D y G y el contenido de cobalto está en concordancia con estudios reportados en la literatura, que destacan el papel del medio ácido en la modificación estructural de los soportes grafíticos y en la eficiencia de la deposición de metales [8].

Conclusiones

En este trabajo en curso, se han explorado los primeros pasos hacia la recuperación y aprovechamiento de materiales provenientes de baterías de ion-litio gastadas para la preparación de catalizadores soportados a base de cobalto. Los estudios preliminares han demostrado la viabilidad de los procesos de lixiviación asistidos por ultrasonido con ácido sulfúrico y ácido cítrico para la obtención de precursores y su posterior deposición de cobalto sobre el soporte de grafito comercial. Las caracterizaciones realizadas, particularmente mediante espectroscopía Raman, evidencian diferencias estructurales entre los catalizadores obtenidos, reflejadas en la intensidad y forma de las bandas D y G, lo cual está directamente relacionado con el medio ácido empleado y el contenido de cobalto depositado.

Los resultados obtenidos hasta el momento resaltan la influencia del medio lixiviante en la generación de defectos estructurales en el soporte grafítico y su interacción con el cobalto

recuperado, lo que potencialmente impacta las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados. Aunque aún no se han evaluado las actividades catalíticas de estos materiales, los análisis preliminares sugieren que los catalizadores preparados a partir de los precursores obtenidos del licor lixiviado con ácido sulfúrico podrían tener una mayor reactividad debido a su mayor densidad de defectos y contenido de cobalto, mientras que el derivado del ácido cítrico podría ofrecer ventajas en términos de estabilidad estructural.

Agradecimientos

MINCIENCIAS, por la financiación del proyecto macro “Valorización integral de residuos postconsumo e industriales para el desarrollo de materiales con potencial catalítico bajo un enfoque de economía circular - Código Registro: 82312”, aprobado en la “Convocatoria 890, Convocatoria para el fortalecimiento de CTeI en Instituciones de Educación Superior (IES) Públicas, Mecanismo 1” de 2020. A los grupos de investigación CAMER (Catálisis Ambiental y Energías Renovables) del Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid y CTM (Ciencia y Tecnología de Materiales) de la Universidad Nacional de Colombia

Referencias

[1] K. Liivand, J. Sainio, B. P. Wilson, I. Kruusenberg, and M. Lundström, “Overlooked residue of Li-ion battery recycling waste as high-value bifunctional oxygen electrocatalyst for Zn-air batteries,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 332, no. April, 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.122767.

[2] J. Zhang, D. Chen, J. Jiao, W. Zeng, and S. Mu, “Valorization of spent lithium-ion battery cathode materials for energy conversion reactions,” *Green Energy Environ.*, 2025, doi: 10.1016/j.gee.2024.10.006.

[3] B. P. Shivamurthy, S. P. Kirdant, S. Katakam, P. Rawat, V. H. Jadhav, and G. P. Nayaka, “Performance scrutiny of spent lithium-ion batteries cathode material as a catalyst for oxidation of benzyl alcohol,” *Next Sustain.*, vol. 3, no. November 2023, p. 100017, 2024, doi: 10.1016/j.nxsust.2023.100017.

[4] B. Dziejarski *et al.*, “Valorization of hazardous graphite from black mass (NMC 111) of lithium-ion battery recycling via KOH activation for functional carbon design,” *Mater. Des.*, vol. 254, no. March, 2025, doi: 10.1016/j.matdes.2025.114073.

[5] P. A. Rondomanski *et al.*, “Comparison of physical and chemical vapor deposition for magnesium intercalation underneath epitaxial graphene,” *J. Cryst. Growth*, vol. 627, no. October 2023, 2024, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2023.127521.

[6] C. Lee, D. S. Arby, C. Kim, J. Lim, K. Kwon, and E. Chung, “Hydrometallurgical process of spent lithium-ion battery recycling Part. 1 Chemical leaching of valuable metals from cathode active materials: Review and case study,” *Hydrometallurgy*, vol. 235, no. December 2024, p. 106494, 2025, doi: 10.1016/j.hydromet.2025.106494.

[7] S. Huang *et al.*, “Edge-N-doped porous graphitic carbon as platinum-based catalyst support for alkaline hydrogen evolution reaction,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 991, no. February, 2025, doi: 10.1016/j.jelechem.2025.119205.

[8] S. Gao *et al.*, “Heterogeneous cobalt-based catalysts for boosting peroxymonosulfate activation: A review on cobalt-ion leaching inhibition strategies,” *Clean. Chem. Eng.*, vol. 11, no. March, p. 100173, 2025, doi: 10.1016/j.clce.2025.100173.

[1] K. Liivand, et al., Appl. Catal. B Environ., vol. 332, no. April, 2023.

[2] J. Zhang, D. et al., Green Energy Environ., 2025.

[3] B. P. Shivamurthy, et al., *Next Sustain.*, vol. 3, p. 100017, 2024

[4] B. Dziejarski et al., Mater. Des., vol. 254, no. March, 2025.

[5] P. A. Rondomanski et al., J. Cryst. Growth, vol. 627, 2024.

[6] C. Lee, et al., Hydrometallurgy, vol. 235, p. 106494, 2025.
[7] S. Huang et al., J. Electroanal. Chem., vol. 991, no. February 2025.
[8] S. Gao et al., Clean. Chem. Eng., vol. 11, p. 100173, 2025.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Valorización del grafito y del cátodo de baterías de ion-litio: efecto de las impurezas sobre la estabilidad de materiales tipo grafeno y su actividad catalítica

Erasmo Arriola-Villaseñor[1,2], Santiago A. Betancur B. [1,2], Alba N. Ardila A.[1*], Melissa Arango Arias[1], Luz M. Ocampo-Carmona[2].

[1]Research Group on Environmental Catalysis and Renewable Energies - CAMER, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín 050010, Antioquia Colombia.

[2]Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín - UNAL, Medellín Colombia, Medellín 050034, Antioquia, Colombia.

E-mail autor de correspondencia: anardila@elpoli.edu.co

Palabras Claves: baterías ion-litio desgastadas, exfoliación en fase líquida, impurezas orgánicas y metálicas, grafeno.

Resumen

Este trabajo analiza el impacto de las impurezas presentes en el grafito recuperado de baterías de ion-litio (BILs) sobre la estabilidad coloidal del grafeno exfoliado en agua mediante ultrasonido, y sobre su desempeño como soporte catalítico en la reacción de desplazamiento gas–agua (WGS). Se compararon dispersiones de grafeno obtenidas a partir de grafito de BILs sin tratar, tratado térmicamente, y lavado con solventes ácidos y orgánicos, frente a un grafito comercial. Se observó que el grafeno exfoliado a partir del grafito de BILs sin purificar mostró la mayor estabilidad, atribuida a la presencia de impurezas metálicas, restos de PVDF y disolventes orgánicos. Posteriormente, se sintetizaron catalizadores carbonosos incorporando metales del cátodo (Co, Mn, Ni) mediante lixiviación ácida y tratamiento térmico. La actividad catalítica en la reacción WGS se evaluó mediante DRIFT-FTIR, identificando una mayor conversión de CO en catalizadores con alta proporción de cátodo y mayor densidad de defectos estructurales en la matriz carbonosa. Estos resultados demuestran que el control del contenido de impurezas permite no solo estabilizar las dispersiones de grafeno, sino también potenciar la actividad catalítica de los materiales, destacando el valor de los residuos de BILs como precursores funcionales en procesos de interés energético.

Abstract

This work analyzes the impact of impurities present in graphite recovered from lithium-ion batteries (LIBs) on the colloidal stability of graphene exfoliated in water via ultrasound, and on its performance as a catalytic support in the water-gas shift (WGS) reaction. Graphene dispersions from untreated LIB graphite, thermally treated graphite, and graphite washed with acidic and organic solvents were compared against commercial graphite. The graphene obtained from untreated LIB graphite exhibited the highest stability, attributed to the presence of metallic impurities, residual PVDF, and organic solvents. Subsequently, carbon-based catalysts were synthesized by incorporating transition metals from the cathode (Co, Mn, Ni) through acid leaching and thermal treatment. The catalytic activity was evaluated by DRIFT-FTIR, revealing higher CO conversion in catalysts with higher cathode content and greater structural disorder in the carbon matrix. These results demonstrate that controlling impurity content not only enhances graphene dispersion stability but also boosts catalytic activity, highlighting the potential of LIB waste as a source of functional materials for energy-relevant applications.

Introducción

La creciente generación de residuos tecnológicos, como las baterías de ion litio (BILs), ha impulsado la búsqueda de estrategias sostenibles para su valorización debido al volumen de residuos generados al final de su vida útil [1] [2]. Estos residuos tecnológicos no solo representan un riesgo ambiental por su contenido metálico y electrolítico, sino que también constituyen una fuente valiosa de materiales reutilizables. Entre ellos, el grafito anódico es uno de los más abundantes y prometedores, particularmente por su potencial para ser reutilizado en la producción de grafeno, un material de alto valor estratégico por sus propiedades fisicoquímicas excepcionales.

Diversos estudios han explorado la exfoliación de grafeno a partir de grafito comercial mediante técnicas en fase líquida asistidas por ultrasonido, sin embargo, dichas estrategias suelen requerir el uso de surfactantes o solventes orgánicos tóxicos para lograr una dispersión estable [2] [3]. En contraste, el grafito recuperado de BILs contiene impurezas residuales, tanto orgánicas como metálicas, que podrían favorecer la estabilidad del grafeno en medios acuosos sin necesidad de estabilizantes externos [4]. No obstante, el rol de estas impurezas ha sido escasamente estudiado, y aún existen interrogantes sobre su influencia en la exfoliación, la estabilidad coloidal del grafeno y su funcionalidad en aplicaciones catalíticas.

En este trabajo se estudia la exfoliación de grafeno en agua a partir de grafito de BILs bajo diferentes condiciones de pretratamiento, evaluando la influencia de las impurezas sobre la estabilidad de las dispersiones. Además, se propone una estrategia de valorización mediante la síntesis de catalizadores funcionales tipo carbono-metal, incorporando metales del cátodo mediante lixiviación ácida y tratamiento térmico. Los catalizadores fueron caracterizados estructural, textural y químicamente, y su actividad fue evaluada en la reacción de desplazamiento gas–agua (WGS), relevante para la producción limpia de hidrógeno. Este enfoque integral busca contribuir a la economía circular, transformando residuos peligrosos en materiales funcionales con aplicaciones en energía.

Experimental

Influencia de las impurezas en el grafito de BILs sobre la estabilidad el grafeno exfoliado: El pretratamiento de las BILs involucró múltiples etapas, incluyendo descarga segura, desmantelación manual, trituración, tamizado y limpieza básica. Inicialmente, diferentes tipos de BILs usadas se colocaron en tanques de descarga separados y se sumergieron en una solución al 5 % de NaCl durante 24 horas para asegurar una descarga completa y segura, y posteriormente se lavaron con agua desionizada. Después, las BILs descargadas fueron desarmadas manualmente y se extrajeron las tiras del electrodo negativo a base de grafito. Estas tiras de grafito, provenientes de diversas BILs, fueron luego alimentadas a un triturador universal y pulverizadas durante 5 minutos, seguido de un tamizado con una malla de 80 para lograr un tamaño de partícula uniforme. Se realizaron pruebas específicas para investigar el impacto de las impurezas presentes en el grafito extraído de BILs.

Pruebas 1 y 2: 100 mg del grafito (comercial: **GC-S8-Di**, Bils: **Gn-S8-Di**) sin ningún tratamiento se dispersaron en 150 mL de agua desionizada y se sometieron a exfoliación al 80 % de amplitud durante 2 horas en un procesador ultrasónico Hielscher UP200St-T (200 W, 26 kHz) equipado con un baño manteniendo la temperatura en 45 ± 2 °C mediante un sistema externo de enfriamiento con circulación continua de agua alrededor del vaso de reacción. Después del proceso de sonicación, se observó una capa superficial delgada con color gris plateado, correspondiente a material no exfoliado. Esta fracción fue removida cuidadosamente usando una pipeta de vidrio Pasteur (masa menor al 1 % del grafito inicial) y excluida del análisis del rendimiento. Posteriormente, las dispersiones se centrifugaron a 6000 rpm durante 30 minutos. Las fracciones resultantes -sobrenadante (fracción dispersa) y sedimento (fracción decantada)- se separaron cuidadosamente y se secaron en un horno a 80 °C hasta alcanzar peso constante. El rendimiento aproximado de grafeno en cada fracción se estimó mediante un método gravimétrico, dividiendo la masa seca de cada fracción por la suma de

las masas secas totales de ambas fracciones, multiplicado por 100 %. Este enfoque se adoptó como una aproximación relativa de la distribución del material exfoliado, siguiendo metodologías similares reportadas en la literatura [referencia]. Aunque este método no proporciona una cuantificación completamente precisa del contenido puro de grafeno, los análisis estructurales incluidos en este estudio indican que ambas fracciones contienen material con características similares al grafeno.

Prueba 3 (Gn-P7-S8-Di): el grafito proveniente de las BiLS se sometió a un tratamiento térmico a 700 °C en atmósfera de N_2, antes de la sonicación. Posteriormente el sólido se sometió a sonicación y secado bajo las mismas condiciones.

Prueba 4 (PRI1): Se mezclaron 3.0 g de polvo de grafito en 15 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP) a 40 °C durante 4 horas para eliminar las impurezas orgánicas. Posteriormente, la mezcla fue lavada con etanol y agua destilada hasta alcanzar un pH entre 6.5 y 7.0, esto mediante lavados y separaciones mediante centrifugación a 17000 rpm, seguidamente fue secada a 80 °C por 12 horas. Luego, se dispersaron 100 mg del sólido final en 150 mL de agua desionizada y se sometieron a exfoliación al 80 % de amplitud durante 2 horas usando el mismo procesador ultrasónico y las mismas condiciones de sonicación.

Pruebas 5 y 6: Se mezclaron 3.0 g de polvo de grafito (proveniente de Bils (**PRI2)** y comercial **(PRI4)**) en 15 mL de H_2SO_4 5 M a 40 °C durante 4 horas para eliminar las impurezas metálicas. Posteriormente, la mezcla final fue lavada con agua desionizada y centrifugada varias veces a 17000 rpm hasta alcanzar un pH entre 6.5 y 7.0, y seguidamente secada a 80 °C. Luego, se dispersaron 100 mg del sólido final en 150 mL de agua desionizada y se sometieron a cizallamiento utilizando el mismo procesador ultrasónico al 80 % de amplitud durante 2 horas.

Síntesis de catalizadores y evaluación de la actividad catalítica: la síntesis de materiales **PRI3** y **PRI5** incluyó una mezcla equitativa de 3 g de ánodo (comercial o de BILs) y 3 g de cátodo, tratada con 30 mL de H_2SO_4 5 M. Después del proceso de lixiviación, se realizó una filtración para separar el sólido del sobrenadante, el cual fue analizado por AAS. Posteriormente, el sólido se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH cercano a la neutralidad, y se secó en estufa a 80 °C hasta su completo secado. Luego de la etapa de sonicación, se pesó 2.5 g del material previamente lixiviado y secado, el cual se dispersó en 250 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado de 400 mL. Esta suspensión se sometió a un tratamiento ultrasónico durante 2 horas, con una amplitud del 80%, en modo de pulsos (3 segundos de sonicación por 1 segundo de descanso). La energía suministrada fue aproximadamente 150.000 Wh. Finalmente, los materiales (PRI2, PRI3, PRI4 y PRI5) fueron calcinados en una mufla bajo atmósfera de aire. El tratamiento térmico se realizó incrementando la temperatura desde ambiente hasta 350 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura final, los materiales se mantuvieron a esa condición durante 3 horas en régimen estático. La composición y estructura de los materiales fueron evaluadas por FRX, AAS, BET, Raman y HRTEM. La actividad catalítica se evaluó mediante espectroscopía DRIFT-FTIR, utilizando una mezcla reactiva $CO:H_2O:N_2$ y monitoreando la formación de CO_2.

Resultados y discusión

Influencia de las impurezas en el grafito de baterías de iones de litio desgastadas sobre la estabilidad el grafeno exfoliado

El seguimiento de las dispersiones de los materiales, revelan que, después de 90 días de sonicación, los materiales derivados de grafito comercial sonicado al 80 % de amplitud sedimentaron completamente. En contraste, los materiales derivados del grafito de BILs permanecieron altamente dispersos. En particular, estos últimos materiales mostraron una mayor estabilidad, evidenciada por la intensidad del color oscuro de las muestras, atribuida a la abundante suspensión de material en el agua. Además, los materiales obtenidos del grafito de BILs previamente pirolizado antes de la sonicación presentaron un menor grado de dispersión en comparación con aquellos obtenidos de grafito de BILs sin pirolizar. Cuando el

grafito fresco de BILs fue tratado con H_2SO_4 concentrado para solubilizar impurezas metálicas antes del proceso de exfoliación por sonicación, el tiempo de estabilidad de la dispersión de grafeno disminuyó significativamente. Asimismo, al tratar el grafito anódico con N-metil-2-pirrolidona (NMP), etanol y agua, se eliminaron impurezas orgánicas y metálicas, y el tiempo de estabilidad también fue menor. Este fenómeno sugiere un efecto positivo de las impurezas tanto en el grafito de BILs no pirolizado como en el no lavado. La pirólisis y el uso de solventes reducen la producción y dispersión del grafeno al eliminar impurezas como solventes orgánicos y otros polímeros.

La estabilidad de la dispersión del grafeno en agua depende de diversos factores, incluyendo las propiedades superficiales del material y su interacción con el medio circundante. En el caso del grafeno obtenido a partir de grafito de BILs, es probable que contenga impurezas o funcionalidades superficiales que lo hagan más compatible con el agua. Estas impurezas pueden incluir grupos funcionales que interactúan con el agua, facilitando la estabilización de la dispersión. En cambio, el grafito comercial, al carecer de dichos grupos funcionales o impurezas superficiales, presenta una mayor influencia de las fuerzas de Van der Waals entre las capas de grafeno, lo que favorece su agregación y sedimentación con el tiempo en agua. Además, los materiales obtenidos de grafito de BILs previamente pirolizado antes de la sonicación mostraron una menor dispersión en comparación con los obtenidos de grafito no pirolizado, lo que sugiere un efecto aparentemente positivo de las impurezas presentes en estos últimos sobre la dispersión del material, ya que la pirólisis elimina impurezas como solventes orgánicos y polímeros residuales (Tabla 3).

Este comportamiento puede explicarse con la teoría DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) sobre la estabilidad coloidal, según la cual las nanopartículas interactúan mediante fuerzas de Van der Waals (atractivas y de corto alcance) y fuerzas electrostáticas (repulsivas y de largo alcance). La fuerza electrostática es clave para evitar la agregación y estabilizar la suspensión. Generalmente, se forma una doble capa eléctrica alrededor de las nanopartículas debido a los iones disueltos en el solvente, provocando repulsión entre ellas. Bajo estas condiciones, el aumento del grosor de la doble capa incrementa también el potencial Zeta, lo cual se confirma con los valores más altos observados en las dispersiones más estables y en las obtenidas de grafito de BILs sin tratar [5] .

Esta afirmación está bien respaldada por los datos experimentales (**Tabla 1**) y es coherente con la evidencia visual. Las suspensiones más oscuras y homogéneas en los viales asociados con grafito de baterías LIBs sin tratamiento, especialmente a mayores amplitudes de sonicación, confirman visualmente que hay una mayor estabilidad de la dispersión, un mayor rendimiento de grafeno en agua, y que las impurezas como PVDF residual, partículas metálicas y disolventes orgánicos (como NMP) actúan como estabilizantes o promotores de la exfoliación.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los materiales.

Material	Área Superficial BET (m^2/g)	Volumen Promedio de Poro BJH (cm^3/g)	Diámetro Promedio de Poro BJH (nm)	pH de Dispersión	Potencial Zeta (mV)	Conductividad Eléctrica (μS/cm)	Ángulo de Contacto (°)
Gf-C	2.11	0.008	15.45	8.48	-57.6	-	148.1
GPi	5.13	0.036	22.35	8.15	-54.8	-	143.9
Gn-C	49.05	0.096	11.97	8.91	-47.8	-	19.4
Gc-S8-Di	4.39	0.020	37.56	9.33	-50.8	104.3	22.1
Gn-S8-Di	14.75	0.060	17.63	9.85	-58.0	352	13.9
Gn-P7-S8-Di	10.23	0.053	15.34	6.62	-38.4	P	P

P: En proceso de análisis.

Síntesis de catalizadores y evaluación de la actividad catalítica

Los análisis de FRX y AAS (**Tabla 2**) confirmaron que el contenido metálico (principalmente Co y Mn) depende directamente de la proporción de cátodo en la mezcla inicial. PRI3 y PRI5 (50% cátodo) presentaron los mayores contenidos de Co medidos por AAS (12.7 y 12.4%, respectivamente), mientras que las muestras sin cátodo mostraron concentraciones despreciables. Las propiedades texturales evaluadas por BET revelaron áreas superficiales

moderadas (2.9-5.9 m²/g), siendo mayor en PRI3, junto con un volumen de poro de 0.007 cm³/g y un diámetro promedio de 6.95 nm, lo que sugiere una estructura mesoporosa moderada. Los espectros Raman mostraron bandas características del carbono desordenado (D ~1332-1350 cm^{-1}) y grafítico (G ~1585-1600 cm^{-1}), con mayor relación I_D/I_G en PRI3 y PRI5, indicando una mayor densidad de defectos estructurales, posiblemente inducidos por la incorporación de metales de transición en la matriz grafítica [6] [3].
La actividad catalítica se evaluó mediante espectroscopía DRIFT-FTIR, utilizando una mezcla reactiva $CO:H_2O:N_2$ y monitoreando la formación de CO_2. Los resultados mostraron un aumento progresivo en la banda característica del CO_2 (2350-2400 cm^{-1}) con la temperatura, especialmente en PRI3, lo que indica una mayor conversión de CO por la reacción water gas shift (WGS). Por el contrario, PRI2 y PRI4, sin contenido metálico significativo, mostraron baja o nula actividad. En algunos casos, como PRI3, se observó un comportamiento catalítico estable incluso a temperaturas inferiores a 400 °C, lo que sugiere una eficiencia potencial a menores requerimientos energéticos.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados.

Código	Tipo de ánodo	Proporción (%) Ánodo-Cátodo	Composición metálica por AAS (% w/w)							Área Superficial BET (m^2/g)	Volumen Poro BHJ (cm^3/g)	Diámetro Poro BHJ (nm)
			Co	Ni	Mn	Li	Cu	Al	Zn			
Cátodo	-	0-100	25.3	0.08	15.40	0.04	0.38	1.59	0.17	-	-	-
PRI2	Bils	100-0	0.00	0.00	0.00	0.09	0.01	0.00	0.01	2.89	0.002	10.21
PRI3	Bils	50-50	12.7	0.01	3.67	0.03	0.01	0.00	0.06	5.90	0.007	6.95
PRI4	Comercial	100-0	0.00	0.00	0.00	0.11	0.01	0.70	0.17	3.57	0.003	10.89
PRI5	Comercial	50-50	12.4	0.02	4.41	0.00	0.01	0.22	0.06	3.33	0.002	11.17

Conclusiones

La recuperación de grafito proveniente de baterías de iones de litio (BILs) para la preparación de grafeno mediante métodos simples y ambientalmente amigables ha sido confirmada por pocos estudios. No existen investigaciones que analicen específicamente el efecto de las impurezas del grafito de BILs en la producción de grafeno. Experimentos realizados para la obtención de grafeno a partir de grafito de baterías pretratado térmicamente y grafito comercial demostraron que las dispersiones de grafeno obtenidas a partir de grafito de BILs sin tratar son más estables en el tiempo, en comparación con aquellas derivadas del grafito comercial o del grafito de BILs tratado térmicamente antes de la sonicación. Esta estabilidad se atribuye principalmente a la presencia de impurezas en el grafito de batería, como metales en traza, residuos de solventes orgánicos y aglutinante PVDF, lo cual fue confirmado mediante diversas técnicas, incluyendo AAS, GC, DRIFT-ATR y HRTEM/EDS.

Aunque el agua se considera generalmente un medio de dispersión óptimo debido a su disponibilidad y bajo costo, la mayoría de los estudios sobre exfoliación en fase líquida se han realizado utilizando solventes orgánicos y surfactantes, ya que han demostrado que la estabilidad de las dispersiones de grafeno derivado de grafito comercial es muy baja. Esto se debe a la naturaleza hidrofóbica del grafito comercial. En este estudio, el grafito se exfolió directamente en agua pura a partir de BILs, evitando el uso de agentes químicos o surfactantes. Se encontró que la presencia de impurezas en el grafito extraído de BILs, como metales y residuos de solventes orgánicos, favorece tanto la exfoliación como la estabilidad de la dispersión de grafeno en agua. Este trabajo demuestra que es posible valorizar el material grafítico anódico proveniente de baterías de iones de litio gastadas (BILs) como materia prima para la producción de grafeno multicapa mediante exfoliación en fase líquida; un método simple, económico y ambientalmente amigable. En contraste con la productividad del grafeno derivado de polvos de grafito prístino adquiridos de Sigma-Aldrich, el grafeno extraído de ánodos de baterías mostró un notable aumento de rendimiento de hasta cuatro veces, lo que resalta la gran relevancia del grafeno obtenido a partir de baterías en términos de eficiencia productiva.

La proporción entre ánodo y cátodo en la mezcla inicial tiene un impacto decisivo sobre las propiedades fisicoquímicas, estructurales y catalíticas de los materiales sintetizados. La presencia de cátodo es clave para introducir metales de transición (Co, Mn, Ni), los cuales están directamente relacionados con la actividad en la reacción WGS. Los catalizadores PRI 3 y PRI 5 (relación 1:1 entre ánodo y cátodo) presentaron las mejores características: contenidos metálicos significativos, mayor desorden estructural (I_D/I_G elevado), y una superficie específica moderadamente alta, condiciones que se tradujeron en una actividad catalítica superior, especialmente a 400 °C. Los espectros Raman confirmaron que la incorporación de cátodo induce defectos en la matriz carbonosa, reflejados por un aumento de la intensidad de la banda D y un corrimiento leve de las bandas D y G. Este desorden favorece la dispersión de especies metálicas y promueve sitios activos para la reacción. Las muestras compuestas únicamente por grafito (PRI 1, 2, 4) exhibieron mayor orden estructural, baja o nula carga metálica y baja actividad catalítica, evidenciando que el grafito actúa como soporte, pero no aporta funcionalidad catalítica sin la presencia de especies metálicas activas. Los resultados DRIFT demostraron que todos los materiales con cátodo fueron capaces de catalizar la formación de CO_2, y que algunos de ellos podrían operar a temperaturas más bajas de lo esperado, posibilitando una operación catalítica energéticamente más eficiente. Este estudio demuestra el potencial de los residuos de BILs como fuente de materiales catalíticos funcionales, abriendo oportunidades para la valorización de estos residuos y su integración en procesos de interés energético e industrial.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Minciencias por la financiación del proyecto de investigación titulado “Valorización integral de residuos postconsumo e industriales para el desarrollo de materiales con potencial catalítico bajo un enfoque de economía circular, código 82312”, aprobado en el marco de la Convocatoria No. 890 de 2020 "Convocatoria para el fortalecimiento de CTeI en Instituciones de Educación de Educación Superior (IES) Públicas 2020”. También agradecen por la infraestructura proporcionada y los análisis realizados en el Laboratorio Central de Microscopía Electrónica UAM-I de la CB, Iztapalapa, México.

Referencias

[1] E. Arriola-villaseñor *et al.*, “Graphene Recovery in Both Dispersed and Decanted Fractions from Lithium-Ion Battery Graphite via Sonication,” *Recycling*, vol. 10, no. 119, pp. 1–33, 2025, doi: 10.3390/recycling10030119.

[2] M. I. Khan, W. Shixing, E. Ullah, M. Sajjad, L. Zhang, and L. Fu, “Enhanced metal recovery using ultrasound assisted leaching (UAL). An overview,” *J. Mol. Liq.*, vol. 410, no. July, p. 125545, 2024, doi: 10.1016/j.molliq.2024.125545.

[3] Y. Zhao, X. Yuan, L. Jiang, X. Li, J. Zhang, and H. Wang, “Reutilization of cathode material from spent batteries as a heterogeneous catalyst to remove antibiotics in wastewater via peroxymonosulfate activation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 400, no. June, p. 125903, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125903.

[4] A. V. Tyurnina *et al.*, “Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study,” *Carbon N. Y.*, vol. 168, no. 2020, pp. 737–747, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.06.029.

[5] M. L. Divya, S. Natarajan, and V. Aravindan, “Graphene from Spent Lithium-Ion Batteries,” *Batter. Supercaps*, vol. 5, no. 6, pp. 1–12, 2022, doi: 10.1002/batt.202200046.

[6] B. Gürünlü, Ç. Taşdelen-Yücedağ, and M. Bayramoğlu, “Graphene synthesis by ultrasound energy-assisted exfoliation of graphite in various solvents,” *Crystals*, vol. 10, no. 11, pp. 1–12, 2020, doi: 10.3390/cryst10111037.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estabilización en superficie de TiO_2-II mediante Molienda Mecánica de Alta Energía: Mejora en la actividad catalítica de fotoreducción de CO_2

Mufari, A[a]; Capelupi, T[c], Saleta M. [d, e, f], Zelaya, E.[e], Furlong O.[g], Zanoni Boldrin V.[c], Cadús L.[a], Ferreira de Brito J [b,c*] and Larrégola S.A.[a*]

[a] *Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL - CONICET, Almirante Brown 1455, 5700, San Luis, Argentina.*

[b] *Departamento de Química, Universidad Federal de São Carlos, Brasil.*

[c] *Instituto de Química, Universidad Estadual Paulista, Rua Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, 14800-900 Araraquara, SP, Brasil.*

[d] *Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina*

[e] *Instituto de Física Aplicada, INFAP (UNSL-CONICET), Av. Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina*

abigailmufari@gmail.com

Palabras Claves: Fotocatalisis, CO_2, TiO_2, HEBM

Resumen

En este trabajo se investigan los fenómenos estructurales y electrónicos, tanto en volumen como en superficie, asociados a la transformación de fase del TiO_2 en su fase anatasa inducida por molienda de alta energía (HEBM). Las condiciones extremas generadas durante el proceso, tales como impactos localizados de alta presión y esfuerzos de corte, provocan modificaciones significativas en la estructura cristalina y electrónica del bulk y la superficie. Se observa una reducción progresiva del tamaño de cristalita de anatasa, acompañada por la formación superficial del polimorfo TiO_2-II, estable solo bajo alta presión. Esta combinación favorece la fotorreducción de CO_2 a CH_3OH sin requerir la incorporación de metales nobles ni cocatalizadores. La posibilidad de inducir transiciones de fase fuera del equilibrio termodinámico resalta el carácter excepcional de las condiciones alcanzadas mediante HEBM. Se proponen correlaciones entre las propiedades estructurales y electrónicas del sistema y su desempeño fotocatalítico.

Abstract

We report on the structural and electronic phenomena, at both the bulk and surface levels, linked to the phase transformation of anatase TiO_2 induced by high-energy ball milling (HEBM). The process extreme conditions, including localized high-pressure impacts and shear stress, lead to significant modifications in the material's crystal and electronic structure. A progressive decrease in anatase crystallite size is observed, along with the surface formation of the high-pressure TiO_2-II polymorph. This configuration enables the photoreduction of CO_2 to CH_3OH without noble metal or co-catalyst incorporation. The induction of non-equilibrium phase transitions highlights the unique conditions achieved by HEBM. Finally, we propose correlations between the system's structural/electronic properties and its photocatalytic performance

Introducción

El crecimiento industrial y el uso intensivo de combustibles fósiles han generado significativas emisiones de CO_2, impulsando el interés en su fotorreducción como vía para producir combustibles solares. Este proceso, análogo a la fotosíntesis natural y activado por radiación UV-Vis, enfrenta limitaciones como baja eficiencia cuántica, escasa absorción de luz y rápida recombinación de cargas, lo que hace esencial desarrollar fotocatalizadores más eficientes y selectivos [1,2]. La anatasa de TiO_2 es un material ampliamente empleado por su estabilidad, no toxicidad y propiedades ópticas y electrónicas; su band gap (~3,2 eV)[3] permite aprovechar radiación UV, aunque restringe la absorción visible y, junto con la rápida recombinación de cargas, reduce el rendimiento fotocatalítico [1,2]. Estas limitaciones han motivado estrategias de mejora como dopaje (metálico, no metálico o autogenerado) y formación de heterouniones [4–10]. Entre ellas, los tratamientos de torsión a alta presión (HPT) mostraron incrementar la actividad bajo luz visible al estabilizar superficialmente TiO_2-II, favoreciendo la generación de H_2 [11]; este proceso induce deformación plástica en anatasa bajo 6 GPa a temperatura ambiente, estabilizando TiO_2-II y generando defectos (vacancias de oxígeno, dislocaciones y límites de grano).

La molienda de alta energía (HEBM) constituye otra técnica eficaz para modificar propiedades estructurales y superficiales. Al inducir fuertes tensiones mecánicas, altera la estructura cristalina, reduce tamaño de partícula o cristalita y modifica la composición superficial y de volumen. En anatasa de TiO_2, según las condiciones de molienda, la HEBM puede inducir transformaciones Anatasa → TiO_2-II (columbita) → Rutilo, con impacto directo en las propiedades fotocatalíticas [12,13]. El análisis superficial de nanopolvos de anatasa obtenidos por HEBM muestra un incremento progresivo en la densidad de sitios reactivos, especialmente grupos –OH, con el tiempo de molienda [14]. Sin embargo, a pesar de este aumento, se reporta una disminución en la actividad fotocatalítica atribuida a nuevos estados de fotoluminiscencia con alta eficiencia cuántica [15], que funcionan como canales de recombinación y afectan la generación de radicales •OH, esenciales para la fotooxidación de compuestos como NO, ácido salicílico y otros aromáticos.

Este trabajo aborda la preparación de nanocompuestos de distintos polimorfos de TiO_2 mediante HEBM, evaluando sus propiedades estructurales y superficiales junto con su actividad en fotorreducción de CO_2. Las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X (XRPD) y análisis de Rietveld, Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), microscopía TEM (HAADF, HR-TEM, SAED) y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). Los efectos superficiales se estudiaron por XPS y ensayos de actividad fotocatalítica. Estos resultados adquieren relevancia en el marco del interés creciente por la fotosíntesis artificial para producir combustibles alternativos como metanol, ofreciendo además una ruta sustentable para estabilizar polimorfos metaestables sin recurrir a metales nobles ni cocatalizadores.

Experimental

Los materiales se sintetizaron por molienda de alta energía (HEBM) en un molino planetario Fritsch Pulverisette 6 con un vial de 80 mL y bolas de carburo de tungsteno (dB = 15 mm), manteniendo una relación sólido/bolas de 1:35 y empleando anatasa comercial como partida. La molienda se realizó a 350 rpm durante 5, 15 y 45 min en aire, y las muestras se calcinadas a 450 °C por 2 h. Se denominaron MX según el tiempo de molienda: M00 (0 min), M05, M15 y M45.

Las muestras se caracterizaron mediante: i) difracción de rayos X de polvos (DRXP) con radiación Cu Kα (λ = 1.5418 Å) en un Rigaku Ultima IV (20 mA, 30 kV); ii) microscopía electrónica de transmisión (TEM); iii) espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRS, 350–700 nm); iv) resonancia paramagnética electrónica (EPR); y v) espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La fotorreducción de CO_2 se efectuó en un reactor hermético con ventana de cuarzo, utilizando 100 mL de agua Milli-Q saturada con CO_2 y 100 mg de MX, bajo agitación e irradiación UV-Vis (lámpara de xenón 300 W, Oriel) por 1 h. Los productos se cuantificaron mediante microextracción en fase sólida seguida de cromatografía de gases (Shimadzu GC-2010 Pro, GC-FID, columna Stabilwax® 30 m × 0,25 mm) [18]. El programa comenzó a 57 °C

(4 min), con rampa de 45 °C min^{-1} hasta 170 °C (4 min), inyector a 240 °C, detector a 260 °C y N_2 como gas portador (14 mL min^{-1}) [19].

Resultados y discusión

La molienda de alta energía (HEBM) genera condiciones extremas en anatasa, promoviendo transformaciones estructurales por impactos de alta presión y esfuerzos de corte. El análisis de DRX (Figura 1.a) muestra una disminución del tamaño de cristalita de anatasa junto con la formación de TiO_2-II, detectable incluso tras 5 min de molienda. Para M45 se observa la coexistencia de tres fases. Las composiciones determinadas fueron: M00, 100 % anatasa; M05, >99 % anatasa y <1 % TiO_2-II; M15, 72(1) % anatasa y 28(1) % TiO_2-II; y M45, 32.9(6) % anatasa, 60(1) % TiO_2-II y 7.1(6) % rutilo. Los volúmenes de celda de TiO_2-II en M15 y M45 (122.8(2) y 122.9(1) $Å^3$) superan el valor reportado para muestras estequiométricas bajo alta presión y temperatura (121.94 $Å^3$) [16]. El tamaño medio de cristalita de anatasa disminuye de 200.2(2) nm (M00) a 49.9(3) nm (M45), mientras que TiO_2-II presenta nanocristalitas de 6 nm en M15 y M45.

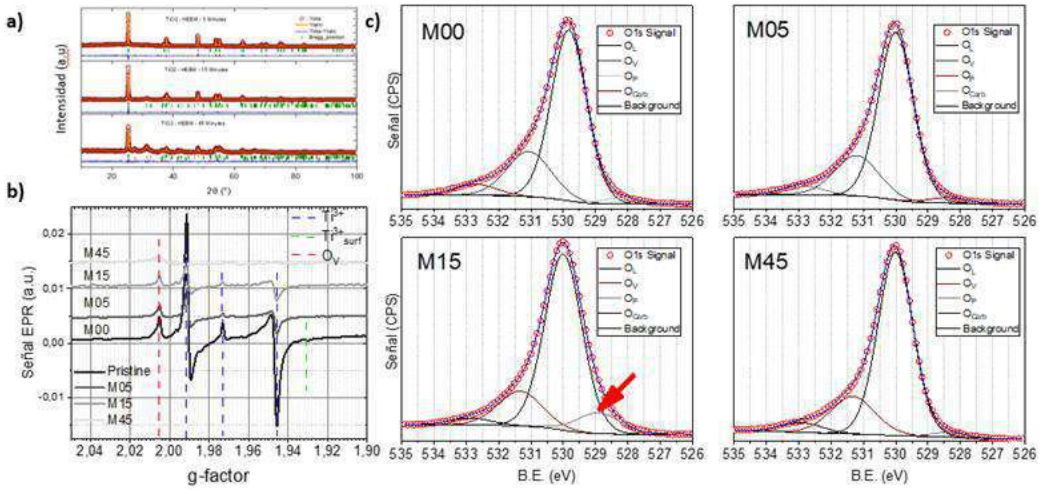


Figura 1. a) Gráficos de refinamiento Rietveld obtenidos para las muestras M05, M15 y M45.b) Espectros EPR colectados a T = 114 K para las muestras en estudio. c) Espectros XPS de alta resolución de O1s obtenidos para las muestras en estudio.

La composición química y los estados superficiales fueron evaluados mediante XPS. Los espectros generales revelaron la presencia de Ti, O y C como componentes mayoritarios. La relación OTotal/Ti indicó una sobreestequiometría de oxígeno que disminuyó con el tiempo de molienda: 2.70, 2.55, 2.50 y 2.46 para M00, M05, M15 y M45, respectivamente. La señal Ti 2p3/2 (no mostrada) presentó un ensanchamiento progresivo del pico hacia bajas energías, con un máximo en M15, lo que sugiere un aumento del desorden superficial, posiblemente asociado a la formación de TiO_2-II. En M45, la disminución del FWHM indicaría un reordenamiento superficial correlacionado con la mayor fracción de esta fase (60%). No se detectaron señales claras atribuibles a Ti^{3+} en superficie.

Los espectros O 1s (Figura 1.c) mostraron una evolución del oxígeno de red (O_L, 529.8-530.0 eV), que aumenta desde el 68.4 % (M00) al 74.2 % (M45). La componente centrada en 531.1-531.3 eV (O_V), asociada a especies -OH y agua fisisorbida, disminuyó con el tiempo de molienda. Cabe destacar que esta señal, si bien en ocasiones se vincula a vacancias de oxígeno, puede tener múltiples orígenes, por lo que su interpretación debe considerarse cualitativa. Por otro lado, la componente O_P mostró un máximo en M15. Su naturaleza es aún incierta, aunque su energía de enlace sugiere una densidad electrónica aumentada, compatible con sitios nucleofílicos superficiales potencialmente activos para la adsorción y activación de CO_2. Una señal de características similares ha sido reportada en la literatura, sin asignación concluyente [11].

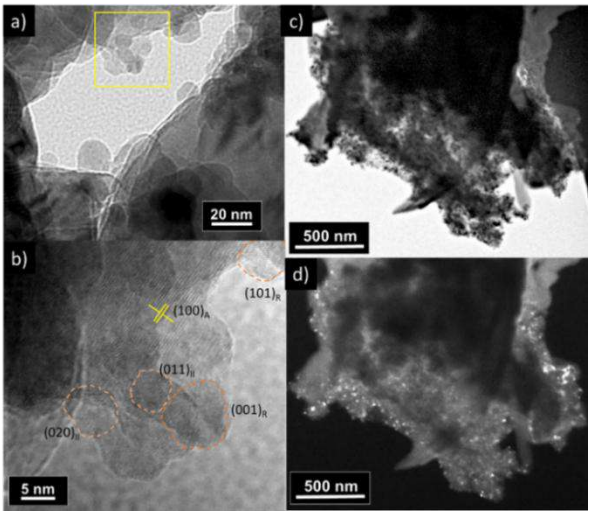


Figura 2. a y b) Imágenes TEM de la muestra M-45. c) Imagen en campo claro y d) imagen en campo oscuro. Las imágenes en campo oscuro se obtuvieron posicionando el diafragma del objetivo sobre el anillo de difracción correspondiente a TiO_2-II.

Los estudios TEM de M00 y M15 muestran partículas casi esféricas y submicrométricas (148 nm, σ = 0.35). Las imágenes en campo claro y oscuro muestran regiones superficiales de 20-30 nm asociadas al polimorfo de alta presión TiO_2-II. La energía aportada en el caso de M45 genera una morfología distinta, caracterizada por partículas grandes, similares a la muestra prístina, rodeadas por partículas más pequeñas. La Figura 2.b, muestra la naturaleza y composición de las nanopartículas de TiO_2-II segregadas, mostrando nanopartículas de rutilo segregadas hacia los bordes en M45. La interacción de estas partículas con la superficie de anatasa corresponde a la interface TiO_2-II/TiO_2-A. Acumulando defectos uni y bidimensionales tales como bordes de grano A/II, bordes entre cristalitas de anatasa y entre cristalitas de TiO_2-II, generando regiones con modificaciones marcadas en las propiedades electrónicas.

La evolución de la composición superficial analizada por XPS revela un comportamiento singular en la muestra M15. La menor concentración de sitios OH (frecuentemente asignados a moléculas de agua adsorbidas en vacantes de oxígeno), la disminución en la relación O_L/Ti y el aumento del FWHM señalan una superficie más desordenada y sometida a tensión. Estos efectos se atribuyen a la formación de nanocristales de TiO_2-II y a la proximidad de la interfaz anatasa/TiO_2-II.

Para indagar la naturaleza de bulk y superficie, se realizaron mediciones EPR (Figura 1.b) a 114 K. Se observó una disminución progresiva de las señales centradas en g = 1.991(1), 1.974(1) y 1.947(1), atribuidas a Ti^{3+} (electrones atrapados en sitios de red de anatasa), hasta su casi desaparición en M45. Asimismo, aparece una señal ancha y levemente asimétrica centrada en g = 2.004, compatible con vacancias de oxígeno paramagnéticas (F^+) o con huecos localizados en oxígeno (O^-) [20-22]; esta señal disminuye tras 5 min de molienda y luego permanece aproximadamente constante. La señal en g = 1.93, reportada para Ti^{3+} superficial [20, 23], no se detectó en las muestras molidas, lo que sugiere pasivación o eliminación de estos centros. Si bien no es posible asignar inequívocamente la localización de todas las especies paramagnéticas, el ancho/forma de la señal en g = 2.004, junto con su evolución con el tratamiento y la variación de la componente O_V del espectro O 1s (asociada a especies superficiales), sugieren una contribución predominantemente superficial para dichas entidades [24,25].

Los resultados de la fotoreducción de CO_2, expresados en μmol h^{-1}, se muestran en la Figura 3.a. La muestra sin tratar (M00) generó 2.5 μmol h^{-1} de metanol, aumentando levemente en M05 (3 μmol h^{-1}). La literatura reporta que el metanol formado puede oxidarse por los huecos altamente eficientes presentes en la banda de valencia del fotocatalizador de TiO_2, y como se observó en experimentos de degradación de anaranjado de metilo (MO) previos (Figura 3.b.), la muestra M00 presenta una gran capacidad para reacciones de oxidación. Este incremento inicial podría asociarse a una menor capacidad oxidativa del material (M05) y a una mayor área superficial con más sitios activos. Luego de 15 minutos de molienda, la tasa de producción de metanol aumenta hasta 19.0 μmol h^{-1} y puede ser atribuida a la formación de una concentración superficial óptima de nanocristales de TiO_2-II sobre anatasa, mejorando la adsorción de CO_2 y favoreciendo la transferencia electrónica para la reducción (Figura 3.b.). Con 45 minutos de molienda (M45), la producción disminuyó a 7 μmol

h^{-1} debido a la formación excesiva de TiO_2-II y rutilo. Aun así, M45 triplica la producción de metanol respecto a M00.

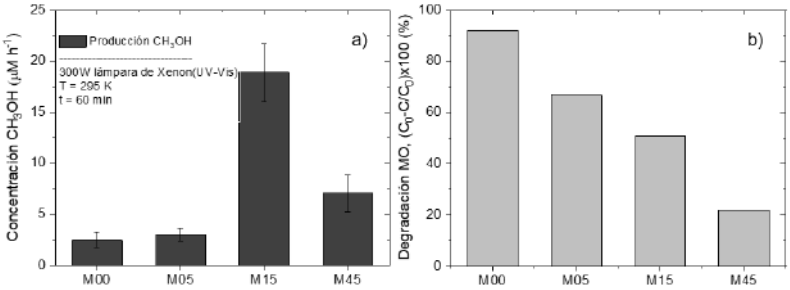


Figura 3. a) Fotogeneración de metanol y b) Degradación de MO bajo condiciones de irradiación UV-Vis. Desarrolladas en [17].

La eficiencia del proceso de fotoreducción de CO_2 depende de las propiedades superficiales y de la estructura electrónica del fotocatalizador. La formación de TiO_2-II durante la molienda genera una concentración de uniones superficiales A/II que parecen proporcionar sitios reactivos, afectando la adsorción y reducción del CO_2. La molienda excesiva y la consecuente sobrepoblación de TiO_2-II y rutilo conducen a una disminución adicional en la efectividad del proceso fotocatalítico, sugiriendo la importancia de estas interfaces en el proceso.

Conclusiones

Se estabilizaron nanocristales del polimorfo de alta presión TiO_2-II en la superficie de anatasa mediante molienda mecánica de alta energía. La adecuada elección de las condiciones de procesamiento permitió obtener una mezcla polimórfica con una proporción óptima para la fotoproducción de metanol (CH_3OH). Como resultado, las propiedades superficiales y de volumen de las muestras se modificaron, conduciendo a una estructura polimórfica controlable, lo cual resulta prometedor para el diseño de nuevos fotocatalizadores basados en TiO_2 mediante técnicas de síntesis verdes y sencillas.

Estos hallazgos demuestran que la mejora de la fotorreducción de CO_2 en ausencia de metales nobles puede lograrse eficazmente mediante la molienda mecánica del TiO_2. Este enfoque, de bajo costo y respetuoso con el medio ambiente, se revela como una estrategia viable para optimizar el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 en procesos de conversión de CO_2. Es destacable que la actividad óptima solo se alcanza cuando la concentración superficial de la fase TiO_2-II se encuentra dentro de un rango específico, lo que subraya el papel fundamental de la ingeniería de fases controlada a escala nanométrica. Mejoras adicionales podrían lograrse incorporando agentes químicos durante el proceso de molienda, depositando metales u óxidos metálicos, o induciendo autodopaje superficial mediante reducciones topotácticas con H_2; enfoques que ofrecen vías prometedoras para maximizar la fotorreducción de CO_2 sin recurrir al uso de metales nobles.

Referencias

[1] S.N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk; Angewandte Chemie 52 (2013) 7372–7408
[2] O. Ola, M.M. Maroto-Valer; Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 24 (2015) 16–42.
[3] Q. Wang, K. Domen; Chem Rev 120 (2019) 919–985.
[4] K. Connelly, A.K. Wahab, H. Idriss; Mater Renew Sustain Energy 1 (2012) 1–3.
[5] X. Chen, S.S. Mao; Chem. Rev. (2007) 2891–2959.
[6] G. Liu, L.C. Yin, J. Wang, P. Niu, C. Zhen, Y. Xie, H.M. Cheng; Energy Environ Sci 5 (2012) 9603–9610.
[7] J. Zhao, L. Zhang, W. Xing, K. Lu; Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 7732–7737.
[8] X. Zhou, E.M. Zolnhofer, N.T. Nguyen, N. Liu, K. Meyer, P. Schmuki; Angewandte Chemie 127 (2015) 13583–13587.
[9] N. Liu, H.G. Steinrück, A. Osvet, Y. Yang, P. Schmuki, Appl Phys Lett 110 (2017).
[10] X. Zhou, E.M. Zolnhofer, N.T. Nguyen, N. Liu, K. Meyer, P. Schmuki; Angewandte Chemie 127 (2015) 13583–13587.
[11] H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, M. Hirayama, H. Emami, M. Arita, M. Yamauchi, H. Hagiwara, S. Ida, T. Ishihara, E. Akiba, Z. Horita, M. Fuji; ACS Catal 6 (2016) 5103–5107.
[12] T. Friščić, C. Mottillo, H.M. Titi; Angewandte Chemie - International Edition 59 (2020) 1018–1029.
[13] C. Suryanarayana; Prog Mater Sci 46 (2001) 1–184.
[14] R. Amade, P. Heitjans, S. Indris, M. Finger, A. Haeger, D. Hesse; J Photochem Photobiol A Chem 207 (2009) 231–235.
[15] S. Bégin-Colin, A. Gadalla, G. Le Caër, O. Humbert, F. Thomas, O. Barres, F. Villiéras, L.F. Toma, G. Bertrand, O. Zahraa, M. Gallart, B. Hönerlage, P. Gilliot; Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 16589–16602.
[16] S.K. Filatov, N.A. Bendeliani, B. Albert, J. Kopf, T.I. Dyuzheva, L.M. Lityagina; Doklady Physics 52 (2007) 195–199.

[17] A. Mufari, T. Capelupi, J. Ferreira de Brito, M.V. Zanoni Boldrin, L.E. Cadús, S.A. Larrégola; XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis Del Mercosur. Salta (2023) 88–94.
[18] J. Ferreira de Brito, A. A. da Silva, A. J. Cavalheiro, M. V. Boldrin Zanoni; Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 5961–5973.
[19] C. A. dos Santos, J. A. L. Perini, K. Irikura, L. P. C. Romão, M. V. Boldrin Zanoni; J. Mater. Sci. 59 (2024) 1364–1379.
[20] D. C Hurum,A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer; J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4545–4549.
[21] M. Chiesa, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 15872–15881.
[22] A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C. L. Bianchi, R. Psaro, V. Dal Santo; J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 7600–7603.
[23] S, Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, G. J. Pacchioni; Phys. Chem. C 111 (2007) 16792–16801.
[24] M. Chiesa, M. C. Paganini, S. Livraghi, E. Giamello; Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 9435.
[25] Y. Sun, E. Takashi, S. Chunlin, Z. Liangying, Y. Xi; J. Phys. and Chem. of Sol. 75 (2004) 1793–1797.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Impacto de la funcionalización de MWCNTs en la interacción Cu–soporte y su efecto en la hidrogenólisis de glicerol.

Juan S. Morales Giurato[1], Matías G. Rinaudo[1], Miriam Parreño-Romero[2], Marcelo E. Domine[2], M. Roxana Morales[1]*

[1]Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455 (5700) San Luis – Argentina.

[2]Instituto de Tecnología Química (ITQ - CSIC), Universidad politécnica de Valencia (UPV). Avda. Los Naranjos S/N - 46022 - Valencia- España

***E-mail:** mrmorale14@gmail.com*

Palabras clave: Nanotubos de carbono multicapa, funcionalización superficial, cobre, interacción metal-soporte, hidrogenólisis de glicerol

Resumen

En este trabajo se evaluó el efecto de la funcionalización superficial de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs) mediante oxidación líquida con HNO_3 y oxidación gaseosa con aire, sobre sus propiedades estructurales y texturales; su influencia en la interacción con especies de cobre y su desempeño en la reacción de hidrogenólisis de glicerol. La caracterización de los materiales se realizó mediante S_{BET}, DRX, FTIR, XPS y RTP-H_2. Los resultados indican que la funcionalización disminuye el área superficial de los soportes y modifica tanto la dispersión como el estado de oxidación del cobre depositado. La naturaleza del tratamiento influye notablemente en la interacción metal–soporte, afectando la accesibilidad y reducibilidad de las especies metálicas, lo que se traduce en variaciones en la actividad y selectividad catalítica hacia los distintos productos de reacción. Estos hallazgos contribuyen al entendimiento del rol del soporte en esteos sistemas y ofrecen lineamientos para el diseño racional de catalizadores de cobre aplicables a procesos de valorización de biomasa, como la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida.

Abstract

In this work, the effect of surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) by liquid-phase oxidation with HNO_3 and gas-phase oxidation with air was evaluated in terms of their structural and textural properties, and its influence on the interaction with copper species in the resulting catalysts. The materials were characterized by S_{BET}, XRD, FTIR, XPS, and H_2-TPR. The results indicate that functionalization reduces the surface area of the supports and modifies both the dispersion and oxidation state of the deposited copper. The nature of the treatment significantly influences the metal–support interaction, affecting the accessibility and reducibility of the metallic species, which in turn leads to changes in catalytic activity and selectivity toward different reaction products. These findings contribute to a better understanding of the role of the support in such systems and provide guidelines for the rational design of copper-based catalysts applicable to biomass valorization processes, such as liquid-phase glycerol hydrogenolysis.

Introducción

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) han despertado un gran interés como soportes de metales en catálisis heterogénea debido a su alta área superficial, excelente conductividad eléctrica, estabilidad térmica y propiedades mecánicas excepcionales [1]. Su superficie puede ser modificada a través de la incorporación de grupos funcionales oxigenados (GFOs) que permitan mejorar la dispersión y anclaje de especies metálicas como el cobre (Cu). La funcionalización de los MWCNT mediante tratamientos químicos o físicos, pueden introducir GFOs del tipo, –COOH, –OH, que pueden modificar su polaridad y generar sitios activos para una mejor interacción metal-soporte [2,3]. En este contexto, el comportamiento del Cu puede verse significativamente influenciado por la naturaleza de la funcionalización superficial, afectando tanto su dispersión como su estado de oxidación y, en consecuencia, su desempeño catalítico [4]. Por ello, el estudio de las propiedades estructurales y químicas de los MWCNT funcionalizados como soporte de Cu resulta fundamental para el diseño de catalizadores más eficientes. El objetivo de este trabajo es analizar cómo la funcionalización de la superficie de los MWCNT (mediante tratamiento con aire o HNO_3) influye en la disposición de las especies de Cu y su interacción con el soporte, con el fin de evaluar su impacto en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.

Experimental

Los MWCNTs comerciales fueron funcionalizados mediante dos métodos: i) oxidación con HNO_3 1 M a 70 °C por 1 h, y ii) oxidación en flujo de aire (300 mL min^{-1}) a 300 °C por 3 h. Los catalizadores de Cu (1% p/p) se prepararon por impregnación asistida por ultrasonido. Los materiales se denominaron MW, MW-N (N_2), MW-A (aire), Cu/MW, Cu/MW-N y Cu/MW-A. Soportes y catalizadores se caracterizaron por SBET, DRX, FTIR, XPS y RTP-H_2. Se realizaron ensayos preliminares en la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 250 °C, 30 bar de H_2, 0,1 g cat. Durante 5 h de reacción.

Resultados y discusión

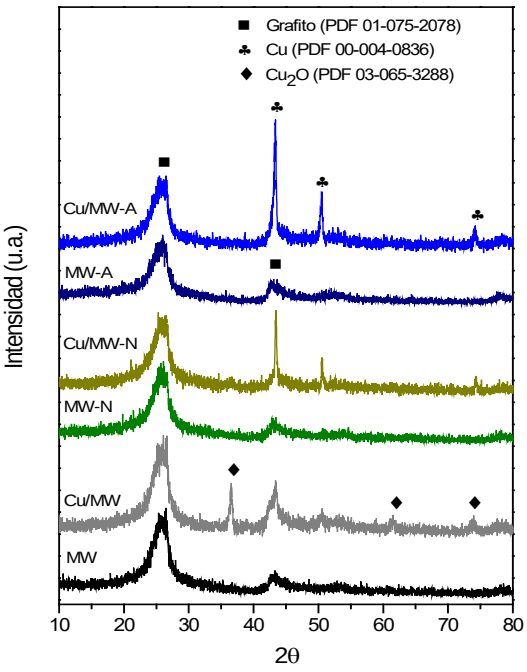


Figura 1. Difractogramas de soportes y catalizadores.

La Figura 1 muestra los difractogramas correspondientes a los soportes y catalizadores. En los soportes se observaron líneas de difracción anchas ubicadas en 26° (002) y 43° (010), características de la estructura grafítica amorfa de los nanotubos de carbono. En los tres catalizadores se identificaron señales atribuibles a cobre metálico (Cu^0), mientras que en el catalizador Cu/MW también se detectaron líneas correspondientes a la fase Cu_2O. No se observaron señales asociadas a CuO, aunque su presencia no puede descartarse debido a la posibilidad de que se encuentre altamente dispersa o en una concentración inferior al límite de detección de la técnica. La autorreducción de especies de cobre en soportes carbonosos bajo atmósfera inerte ha sido ampliamente documentada [5-7] y se asocia a la presencia de grupos funcionales oxigenados (GFOs) en la superficie. En este sentido, la presencia exclusiva de Cu^0 en los catalizadores con soportes funcionalizados sugeriría un mayor contenido de GFOs, o bien la presencia de GFOs con mayor capacidad reductora que los

naturalmente presentes en los nanotubos sin tratamiento. La Tabla 1 muestra que los valores de área superficial específica (S_{BET}) de los soportes disminuyen tras los tratamientos de funcionalización, siendo este efecto más pronunciado en el caso de MW-A. Esta disminución podría atribuirse a la incorporación de GFOs en las bocas de los poros, lo que limitaría el acceso del gas adsorbente. En los catalizadores, los valores de S_{BET} son ligeramente inferiores a los de sus respectivos soportes, especialmente en Cu/MW y Cu/MW-N, posiblemente debido al bloqueo parcial de los poros por partículas metálicas de mayor tamaño. En contraste, el catalizador Cu/MW-A presenta un valor de área superficial específica más similar al de su soporte, lo que sugiere una mejor dispersión y un menor tamaño de los dominios metálicos, en concordancia con los resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX).

Tabla 1. Áreas superficiales específicas y energías de enlace (BE) y porcentaje de composición para C1s, O1s y Cu2p desde XPS.

Soportes y Catalizadores	S_{BET} (m^2 g^{-1})	C1s					O1s	Cu 2p	
		C=C (eV)	C-C/C-H (eV)	C-OH/C-O-C (eV)	C=O (eV)	π-π* (eV)	C-OH/ C-O-C (eV)	2p3/2 (eV)	
MW	243	284.21 (40%)	284.62 (34%)	285.97 (10%)	287.20 (4%)	290.39 (12%)	533.30 (77%)		
MW-A	220	284.21 (44.5%)	284.66 (33%)	286.10 (9%)	287.61 (2%)	290.56 (11.5%)	532.85 (100%)		
MW-N	237	284.16 (43%)	284.56 (33%)	286.12 (9%)	287.83 (3%)	290.65 (12%)	532.33 (90%)	Cu^{2+}	$Cu°/Cu^{+}$
Cu/MW	215	284.21 (43.5%)	284.70 (34%)	286.42 (9%)	288.00 (2%)	291.03 (11.5%)	533.71 (100%)	934.82	932.71
Cu/MW-A	219	283.15 (39%)	284.47 (30%)	285.62 (11%)	287.09 (6%)	290.59 (14%)	532.61 (63%)	934.43	931.97
Cu/MW-N	213	284.23 (43%)	284.60 (30%)	285.80 (9%)	287.25 (4.5%)	290.62 (13.5%)0	532.50 (79%)	934.55	932.21

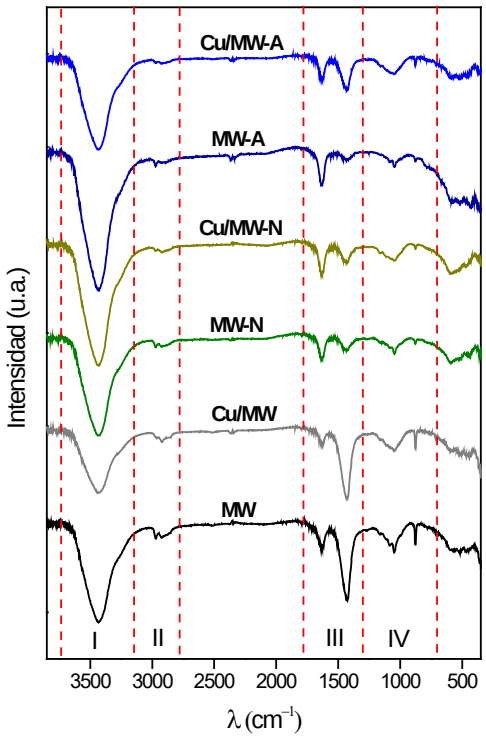


Figura 2. FTIR de soportes y catalizadores.

Soportes y catalizadores fueron caracterizados por FTIR (Figura 2). Se identificaron 4 zonas. La zona I muestra señales a 3430 cm^{-1}, correspondientes a estiramientos O-H correspondientes a grupos hidroxilo, carboxílico, fenólico, agua y estiramientos N-H; y a 3241 cm^{-1} correspondientes a estiramientos N-H. La zona II muestra señales de baja intensidad a 2970-2903 cm^{-1} asociadas a estiramientos C-H. En la zona III se observan dos bandas ubicadas a 1633 cm^{-1} correspondiente a estiramientos C=C del esqueleto aromático y C=O en amidas y quinonas; y 1420 cm^{-1} estiramientos C-OH en grupos carboxílicos, además de flexiones asimétricas de C-H. En la zona IV se observan un grupo de bandas a aproximadamente 1052 cm^{-1} correspondientes a estiramientos C-O y C-OC en grupos ácidos carboxílicos, anhidridos, lactonas, ésteres, éteres, fenoles y epóxidos; y la banda a 883 cm^{-1} se asocia a estiramientos C-C [8]. En los soportes las funcionalizaciones cambian la distribución de los GFOs, disminuyendo la intensidad de las señales ubicadas en las zonas III (1420 cm^{-1}) y zona IV (1052 cm^{-1}). En MW-A se observa un incremento de intensidad de las bandas de la zona I y zona III (1633 cm^{-1}), lo que indicaría una superficie con una reactividad un poco diferente. En los

catalizadores la incorporación de Cu no cambia la distribución de los GFOs, pero si se observa una disminución en sus intensidades respecto de los soportes, lo que indicaría una disposición preferencia del cobre en las cercanías de los GFOs.

XPS fue empleado para obtener más información sobre la superficie de los soportes y catalizadores. Las señales de C1s fueron deconvolucionadas en 5 señales correspondientes a C=C (≈284.2 eV), C-C/C-H (≈284.6 eV), C-OH/C-O-C (≈286 eV), C=O (≈287 eV) y π-π* (≈291 eV) [8,9]. Se observó una disminución en las intensidades de las señales correspondientes a los GFOs en los soportes funcionalizados, en línea con los resultados de FTIR. Sin embargo, se observa una mayor interacción de estos GFOs con la superficie de los nanotubos, debido a desplazamientos a mayores energías de enlace (BE) (Tabla 1). En los catalizadores la incorporación de Cu incrementa la intensidad de la señal a ≈287 eV (C=O), mientras que para Cu/MW, disminuyen las intensidades de los GFOs (≈286 eV y ≈287 eV), lo cual puede estar asociado al tratamiento térmico de la descomposición del precursor de Cu. Las interacciones de los GFOs con la incorporación de Cu son diferentes en cada catalizador; en Cu/MW posiblemente haya una mayor interacción entre los GFOs y el soporte o metal, ya que las señales de los GFOs se desplazan a mayores BE. Por otro lado, para Cu/MW-N y Cu/MW-A, las interacciones son diferentes ya que las señales correspondientes a C-C/C=C se desplazan en sentido contrario, mientras que las señales correspondientes a los GFOs, se desplazan en el mismo sentido, indicando una interacción diferente con la superficie del soporte o con el metal; o bien un flujo de electrones en diferentes direcciones, lo que implicaría diferentes especies de cobre y/o diferentes interacciones.

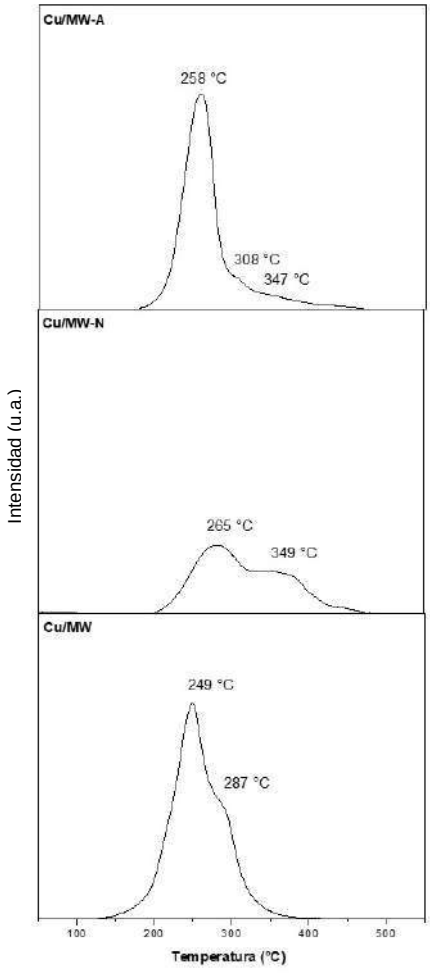


Figura 3. Perfiles de RTP de los catalizadores

Desde la deconvolución de la señal de O1s se obtuvo una señal de mayor intensidad correspondiente a C-OH/C-O-C (≈533.3-532.3 eV) y en algunos casos señales de baja intensidad asociadas a agua adsorbida (≈535.2 eV). Esta señal tanto en soportes como en catalizadores se desplaza a menores BE en los soportes funcionalizados, lo que indicaría una mayor interacción con la superficie de los soportes y/o metal en los catalizadores. Las señales correspondientes a Cu 2p fueron de muy baja intensidad, particularmente en los catalizadores con los soportes funcionalizados. En los 3 casos la deconvolución de las señales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, mostraron la presencia de Cu^{2+}, además de las señales satélites (≈444 y ≈441 eV) de muy baja intensidad para Cu/MW-N y Cu/MW-A que confirman la presencia de esta fase. Las señales más intensas en los tres casos corresponden a la presencia de $Cu°/Cu^{+}$ (≈952 eV – $2p_{3/2}$ y ≈932eV-$2p_{1/2}$), en línea con lo observado por DRX. Estas señales se encuentran desplazadas a menores BE en los catalizadores con los soportes funcionalizados, particularmente para Cu/MW-A; indicando una mayor interacción metal-soporte. Se calculó el porcentaje aproximado de Cu^{2+} según lo reportado por Salim y col. [10]. Estos valores corresponden a: 48 % Cu/MW, 42% Cu/MW-A y 39% Cu/MW-N, lo que sugiere la presencia mayoritaria de especies reducidas en la superficie de los soportes; particularmente en los catalizadores con los soportes funcionalizados. El contenido superficial de Cu fue de 0.94% para Cu/MW, 0.53% para Cu/MW-A y 0.50% para Cu/MW-N; lo que indica que en Cu/MW el cobre se ubica preferencialmente en la superficie de los nanotubos, a diferencia de los otros dos

catalizadores. La caracterización de RTP es un método útil para estudiar el comportamiento de reducción de un óxido metálico con diferentes estados. Generalmente, un óxido metálico altamente disperso o con una baja interacción con el soporte se reduce más fácilmente que el masivo o con mayor interacción. El Figura 3 se presentan los perfiles de reducción de los tres catalizadores. Teniendo en cuenta que los catalizadores previos a la reducción no fueron oxidados, los perfiles de reducción solo representan el consumo de H_2 de especies de óxido de cobre presentes en los catalizadores frescos. Los tres catalizadores presentan perfiles muy diferentes, mostrando la superposición de 2 o 3 señales, correspondientes a la reducción de especies del tipo CuOx. En general las señales a menores temperaturas pueden ser asociadas a la reducción de especies CuOx más dispersas, de menor tamaño y/o con una baja interacción con el soporte; mientras que las ubicadas a mayor temperatura corresponderían a la reducción de especies CuOx de mayor tamaño y/o con mayor interacción con el soporte [11]. En los catalizadores las especies CuOx detectadas son Cu_2O (DRX y XPS) y CuO (XPS). El perfil de reducción de Cu/MW muestra las menores temperaturas y la señal más intensa, lo que sugiere un mayor contenido de especies de cobre fácilmente reducibles, con alta dispersión y baja interacción con el soporte. En el otro extremo, Cu/MW-N presenta señales de baja intensidad a temperaturas más altas, indicando un menor contenido de especies reducibles, de mayor tamaño y con mayor interacción con el soporte. Cu/MW-A exhibe un comportamiento intermedio, con una señal intensa a bajas temperaturas —asociada a especies pequeñas y dispersas— y señales débiles a altas temperaturas, atribuibles a especies más interaccionadas y posiblemente de mayor tamaño, aunque en baja proporción. En conjunto, el corrimiento de las señales hacia mayores temperaturas en los catalizadores con soportes funcionalizados evidencia una interacción metal-soporte distinta respecto a la observada en los nanotubos no funcionalizados. Ensayos preliminares en la hidrogenólisis de glicerol fueron llevadas a cabo. Los valores TON (Turnover Number) fueron de $8{,}2.10^3$, $5{,}7.10^2$ y $6{,}2.10^3$ moles de GLY/mol de Cu para Cu/MW, Cu/MW-A y Cu/MW-N, respectivamente. Los 3 catalizadores mostraron una mayor selectividad a Acetol (A), mientras que Cu/MW-A mostró la mayor selectividad a 1,2-propanodiol (1,2-PDO). Esta distribución de productos muestra una superficie particularmente ácida, asociada a los GFOs para los 3 catalizadores; mientras que para Cu/MW-A, posiblemente hay un equilibrio entre los GFOs y los sitios de Cu (XPS y RTP-H_2), que modifica las características ácido-base superficiales y favorece también la formación de 1,2-PDO. El mayor valor TON para Cu/MW esta asociado directamente con el mayor contenido superficial de cobre (XPS), con tamaños de dominios metálicos menores y más dispersos (RTP-H_2). Sin embargo, se debe destacar el comportamiento catalítico de Cu/MW-N, que si bien en principalmente selectivo a Acetol, presenta un TON elevado para un contenido de Cu superficial de aproximadamente la mitad del de Cu/MW (XPS) y dominios metálicos de mayor tamaño y menos dispersos (RTP-H_2). También esta conformación de la superficie deja expuestos más GFOs que le confieren una característica más ácida a la superficie [12].

Se prevé realizar ensayos de test de descomposición de isopropílico para determinar la característica ácido-base de soportes y catalizadores; y también modificar la masa de catalizador en el test catalítico, además de evaluar el aumento del contenido de Cu (5 y 10 %p/p) sobre el soporte MW-N.

Conclusiones

La funcionalización de los MWCNTs mediante oxidación con HNO_3 o con aire altera significativamente su estructura superficial, reduciendo el área específica y modificando la distribución de grupos funcionales oxigenados (GFOs). Los cambios en la superficie de los soportes afectan la dispersión, localización y estado de oxidación del cobre, promoviendo una mayor interacción metal-soporte en los catalizadores preparados con nanotubos funcionalizados. Esto se correlaciona con los resultados catalíticos preliminares en la hidrogenólisis de glicerol, donde se observaron variaciones en la actividad y selectividad vinculadas al tipo de soporte. En su conjunto, los resultados indican que la funcionalización controlada de los MWCNTs es una herramienta clave para modular la estructura y

propiedades del catalizador, contribuyendo al desarrollo de sistemas más eficientes para aplicaciones catalíticas específicas.

Agradecimientos
Los autores agradecen al Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET) y a la Universidad Nacional de San Luis (UNSL) por el apoyo financiero y técnico brindado durante la realización de este trabajo.

Referencias

[1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354 (1991) 56–58.
[2] D.Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato. Chemistry of carbon nanotubes. Chem. Rev., 106(3) (2006) 1105–1136.
[3] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. Carbon, 46(6) (2008) 833–840.
[4] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. Science 332(6028) (2011) 443–447.
[5] T. Fu, X. Wang, H. Zheng, Z. Li, Effect of Cu location and dispersion on carbon sphere supported Cu catalysts for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate, Carbon 115 (2017) 363–374.
[6] H. Xiong, M. Moyo, M.K. Rayner, L.L. Jewell, D.G. Billing, N.J. Coville, Autoreduction and Catalytic Performance of a Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst Supported on Nitrogen-Doped Carbon Spheres, ChemCatChem 2 (2010) 514–518.
[7] N. Gómez González, S. L. Flores-López, L.E. Cadus, A. Arenillas, M.R. Morales. Towards the valorisation of glycerol by designing the surface chemistry of carbon xerogels by doping and oxygen functionalization. Environm. Res. 256 (2024) 119190.
[8] D.Toloman, A. Popa, M. Stan, M. Stefan, G. Vlad, S. Ulinici, G. Baisan, T.D. Silipas, S. Macavei, C. Leostean, S. Pruneanu, F. Pogacean, R.C. Suciu, L. Barbu-Tudoran, O. Pana. Visible-light-driven photocatalytic degradation of different organic pollutants using Cu doped ZnO-MWCNT nanocomposites.Journal of Alloys and Compounds. 866 (2021) 159010.
[9] M. de Sousa, D.S.T. Martinez, O.L. Alves. Alternative mannosylation method for nanomaterials: application to oxidized debris-free multiwalled carbon nanotubes. J Nanopart Res 18 (2016) 143.
[10] M.A. Salim, G.D. Khattak, N. Tabet, L.E. Wenger. X -Ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of copper–sodium tellurite glasses. J. Elect. Spect. Rel. Phen. 128 (2003) 75–83.
[11] Y. Gao, K. Xie, W. Wang, S. Mi, N. Liu, G. Pan, W. Huang. Structural features and catalytic performance in CO preferential oxidation of $CuO–CeO_2$ supported on multi-walled carbon nanotubes. Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 1568.
[12] D. Durán-Martín, M. Ojeda, M. Granados, J.L.G Fierro, R. Mariscal. Stability and regeneration of $Cu–ZrO_2$ catalysts used in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. Catal. Today. 210 (2013) 98–105.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Catalizadores bimetálicos Fe-Ni soportados en carbón para la descomposición de etanol y síntesis de nanomateriales.

Agustín E. Galetti, Esther Fixman, Alejandra C. Villagran-Olivares, M. Noelia Barroso.
Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-UNSL), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455, San Luis, 5700, Argentina. E-mail: agugaletti@gmail.com

Palabras Claves: Ni/Fe, CNT, etanol, hidrógeno, carbón.

Resumen

En este trabajo se estudian catalizadores soportados en carbono obtenidos a partir de papel de celulosa como biotemplate, con hierro (Fe) y níquel (Ni) como fases activas. Se evalúa la actividad de los catalizadores en la descomposición de etanol, buscando una ruta más verde y económica para la obtención de materiales carbonosos nanoestructurados e H_2. Se analizó el efecto del agregado de alúmina al soporte. La caracterización de los catalizadores sugiere presencia de óxidos de níquel y hierro de distinto grado de interacción con el soporte. El TPR indicó la existencia de diversas especies de óxidos de Fe y Ni, y además se detectó una aleación NiFe por DRX. Las pruebas de actividad catalítica a 600°C en la descomposición de etanol revelaron que tanto la composición como el método de síntesis impactan significativamente el rendimiento. Se identificaron catalizadores prometedores con alta actividad y selectividad hacia la producción de hidrógeno, subrayando la relevancia de la relación Ni/Fe y la interacción metal-soporte.

Abstract

This work investigates carbon-supported catalysts derived from cellulose paper as a biotemplate, and iron (Fe) and nickel (Ni) as active phases. The catalytic activity in ethanol decomposition is evaluated, aiming for a greener and more economical route to produce nanostructured carbon materials and H_2. The effect of alumina addition to the support was analyzed. Characterization of the catalysts suggests the presence of nickel, iron oxides with varying degrees of interaction with the support and a NiFe alloy was detected by XRD. TPR indicated the existence of diverse metallic oxide species and their interaction with the support. Catalytic activity tests at 600°C in ethanol decomposition revealed that both composition and synthesis method significantly impact performance. Promising catalysts with high activity and selectivity toward hydrogen production were identified, highlighting the relevance of the Ni/Fe ratio and metal-support interaction.

Introducción

En el marco de la necesidad de descarbonizar la matriz energética global y avanzar hacia fuentes de energía más limpias, el hidrógeno se posiciona como un vector energético clave para el futuro [1, 2]. En este contexto surgen múltiples alternativas para la obtención de H_2 y reducción de las emisiones de carbono, y entre ellas podemos destacar los procesos de descomposición o pirólisis de diversos materiales que van desde plásticos hasta residuos directos o derivados de la biomasa. La descomposición catalítica de etanol (DCE) emerge como una vía prometedora para la generación de H_2, dada la disponibilidad de etanol como materia prima renovable proveniente de biomasa y su menor impacto ambiental en comparación con otras fuentes [3]. Con esta tecnología es posible obtener H_2 y nanotubos de carbono de creciente interés económico [4, 5].

Sin embargo, la viabilidad comercial de los procesos de descomposición y pirólisis se ve obstaculizada principalmente por la desactivación de los catalizadores debido a la deposición de coque, lo que exige el desarrollo de materiales catalíticos más robustos y capaces de mantener su actividad aún luego de haber depositado grandes cantidades de carbón [6]. Los metales de transición como el níquel (Ni) y el hierro (Fe) han demostrado ser activos en procesos de reformado y descomposición y pirólisis [7-12]. Sistemas Ni-Fe soportados en biocarbón se han utilizado en la gasificación de biomasa para aumentar la conversión de alquitrán de una manera eficaz y económica [13]. La combinación de Ni y Fe puede generar sinergias que mejoren la actividad, la selectividad y los mecanismos de deposición/remoción de carbón, a través de interacciones electrónicas y estructurales [14, 15]. Por otro lado, los soportes carbonosos son ampliamente utilizados debido a su bajo costo, alta superficie específica, estabilidad térmica, evaluando además la capacidad de influir en la dispersión de las partículas metálicas activas [9, 10].

En este trabajo, se aborda el diseño y la síntesis de catalizadores con distintas relaciones Ni-Fe, soportados en carbón obtenido a partir de papel de celulosa y evaluando la influencia de la incorporación de Al_2O_3 al soporte. La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de descomposición de etanol para la producción de CNTs.

Experimental

Síntesis de las muestras

Se obtuvieron dos series de catalizadores bimetálicos con similares cargas metálicas teóricas sobre dos tipos de soportes carbonosos, utilizando un método de síntesis basado en el de A. Galetti y col. [16].

Soportes de carbón biomórfico; i) Serie A: se obtuvo a partir de papel de filtro de celulosa (plantilla biomórfica) cortado en tiras rectangulares de aproximadamente 20x80 mm y enrolladas formando cilindros 80 mm de largo y 7 mm de diámetro. Los cilindros de papel fueron calcinados en un reactor con un flujo de 100 mL/min de una mezcla de 5% H_2/N_2. La temperatura se incrementó desde ambiente hasta 600 °C a 20 °C/min permaneciendo a esta temperatura durante 30 min. *ii) Serie B*: este procedimiento es análogo al de la Serie A, pero se incluyó una etapa inicial de impregnación con una solución de alúmina coloidal NYACOL AL20 por inmersión del papel, seguido de eliminación del exceso por escurrimiento ayudado por la acción de un flujo de aire comprimido y secado en estufa a 100°C por 12 h. Luego fue cortado, enrollado y calcinado de manera idéntica al soporte de la Serie A.

Incorporación de la fase activa; los soportes fueron impregnados por inmersión en soluciones de sales mixtas de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ y $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ en concentraciones adecuadas para dar

cargas variables Ni y Fe. Luego de la inmersión, los cilindros embebidos fueron depositados sobre papel absorbente para eliminar el exceso de líquido, secados en estufa a 100 °C y posteriormente calcinados en las mismas condiciones que los soportes.
Se obtuvieron cinco catalizadores con cada soporte. Los soportes de la Serie A se denotan con la letra *C* y los de la Serie B con las letras *AlC*. Los catalizadores finales resultaron Ni_xFe_y/C y Ni_xFe_y/AlC donde *x* e *y* representan la carga metálica porcentual en peso de los metales y toman los conjuntos de valores 20/0, 15/5, 10/10, 5/15 y 0/20. La carga metálica total de todas las muestras es de 20 %p/p y la carga de Al_2O_3 en los catalizadores Ni_xFe_y/AlC es de 55 %p/p.

Caracterización y evaluación catalítica

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), reducción térmica programada (RTP) y análisis Termogravimétrico (TG). La actividad catalítica se evaluó en la reacción de descomposición de etanol a 600 °C en un reactor de flujo de cuarzo de lecho fijo de 4 mm de diámetro interno, a presión atmosférica. La masa de catalizador fue de 50 mg. Antes de cada ensayo, el catalizador se sometió a un tratamiento de reducción in situ bajo un flujo de 10 % H_2/N_2 a 600 °C durante 60 min. La mezcla de alimentación fue de 40 %v/v de etanol en He con un flujo total de 290 NmL/min. El tiempo de reacción de cada muestra estuvo sujeto a dos posibles eventos observables durante el transcurso del ensayo: i) aumento excesivo de la caída de presión en el lecho; ii) pérdida de actividad, evidenciada por un aumento de la temperatura del reactor debido a una baja conversión de reactivo. La cantidad de carbón depositado fue determinada por la diferencia de peso entre el reactor antes y después del ensayo y expresada como:

$$\text{Rendimiento a carbono} = {(m_{final} - m_{inicial})}/{m_{inicial}}\, x100$$

Resultados y discusión

En la Tabla N°1 se resume la composición nominal de los catalizadores junto con los principales resultados obtenidos en los ensayos catalíticos presentados en la Figura 1.

Tabla 1. Composición y resultados de los ensayos de los catalizadores.

Catalizador	Composición				Tiempo reacción (min)	Motivo finalización test	Rendimiento a carbón (%p/p)
	Ni (%p/p)	Fe (%p/p)	Al_2O_3 (%p/p)	Carbón (%p/p)			
$Ni_{20}Fe_0/C$	20	0	0	80	3.2	Bloqueo	82.6
$Ni_{15}Fe_5/C$	15	5	0	80	2.7	Bloqueo	52.4
$Ni_{10}Fe_{10}/C$	10	10	0	80	1.8	Bloqueo	23.7
Ni_5Fe_{15}/C	5	15	0	80	3	Bloqueo	116.8
Ni_0Fe_{20}/C	0	20	0	80	60	Pérdida de actividad	143.6
Ni_0Fe_0/AlC	0	0	69	31	23	Pérdida de actividad	20.9
$Ni_{20}Fe_0$/AlC	20	0	55	25	74	Pérdida de actividad	149.8
$Ni_{15}Fe_5$/AlC	15	5	55	25	6	Bloqueo	120.4
$Ni_{10}Fe_{10}$/AlC	10	10	55	25	3	Bloqueo	76.0
Ni_5Fe_{15}/AlC	5	15	55	25	18	Bloqueo	163.1
Ni_0Fe_{20}/AlC	0	20	55	25	20	Bloqueo	355.8

Las variables que se analizaron como resultado de los ensayos de descomposición de etanol a 600 °C son: cantidad de carbono depositado, duración del ensayo y el motivo de su detención (Tabla N°1). Los catalizadores soportados en AlC generaron depósitos de mayor tamaño al de sus análogos sobre C. Existe una correlación entre la cantidad de carbón depositado y la relación Ni/Fe que se repite en ambos soportes, tal como se muestra en la Figura 1. Los catalizadores con relaciones Ni/Fe próxima a la unidad generaron depósitos de menor tamaño y la cantidad de carbono depositado aumentó a medida que la relación Ni/Fe se alejó de la unidad, siendo este efecto más pronunciado con relaciones inferiores a 1. Este

comportamiento se puede asociar a un efecto estabilizador de la dupla Ni-Fe el cual depende de la proporción en la que se encuentren los metales.

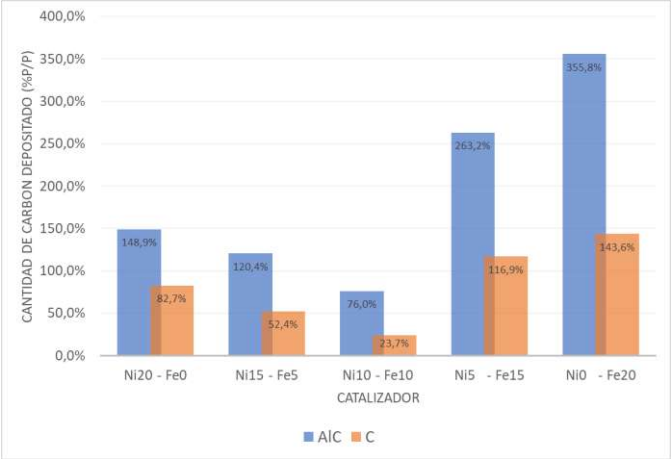


Figura 1. Carbón depositado durante la descomposición de etanol a 600°C

No se observa una correlación entre la cantidad de carbón depositado y el aumento de la caída de presión en el lecho y consecuente detención de los ensayos, sugiriendo que la morfología de los depósitos depende de la naturaleza de cada catalizador. Los sistemas con una relación Ni/Fe = 1 resultaron en ensayos de menor duración, indicando elevadas velocidades de reacción o la formación de carbono con estructuras más compactas.

El análisis termogravimétrico de los catalizadores usados, Figura 2, confirma la presencia de depósitos con distintas temperaturas de combustión. En general las temperaturas de

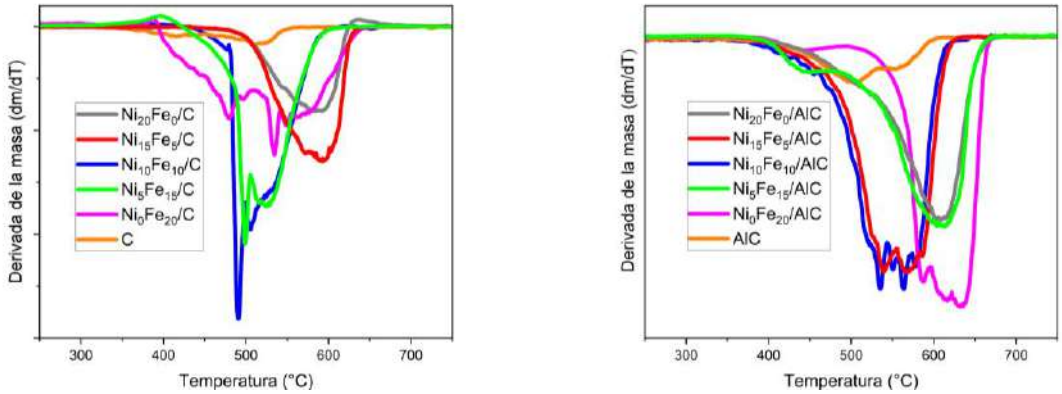


Figura 2. TGA de catalizadores usados en reacción de descomposición de etanol a 600°C: izquierda Serie NixFey/C; derecha Serie NixFey/AlC.

combustión en los catalizadores de la serie Ni_xFe_y/AlC son mayores a las de la serie Ni_xFe_y/C. Acomb y col. [10] definieron en su trabajo dos tipos de carbono según la temperatura de oxidación: entre 350 a 450 °C, se relacionó con los carbonos amorfos, y entre 500 y 700 °C, se asoció con los carbonos filamentosos. El catalizador Ni_0Fe_{20}/AlC presenta una zona de combustión que alcanza los 635 °C. Por otro lado, su análogo Ni_0Fe_{20}/C es el catalizador con mayor producción de carbón de su serie, pero presenta temperaturas de combustión en una zona ancha que comienza alrededor de los 400 °C y presenta 2 picos centrados en 479 y 535 °C. El sistema Ni_0Fe_{20}/C se desactivó sin aumento significativo de la presión, aun cuando sobre éste se depositó mucho más carbón que en otros catalizadores que produjeron la detención del ensayo por bloqueo. Esto sugiere que los catalizadores de Fe libres de Ni son los más activos y que el agregado de Al_2O_3 en el soporte favorece la formación de depósitos de carbono más ordenado o estructurado. Dingding Yao y col. [17] evaluaron catalizadores bimetálicos de Ni-Fe/γ-Al_2O_3 en pirólisis de plásticos y observaron mayor cantidad, pureza y

grafitización de los CNT en los catalizadores libres de Ni, atribuyéndolo a una mayor actividad del Fe en las reacciones de cracking de hidrocarburos.

El material de carbono formado a partir de la celulosa es de tipo amorfo por lo que no se observa un pico grafítico en los DRX, Figura 3. En la muestra $Ni_{20}Fe_0$/C se observa claramente los picos correspondientes a Ni^0 en 44.6, 51.9 y 76.6° (JCPDS 04-0850). En Ni_0Fe_{20}/C también se distingue claramente el pico a correspondiente a Fe^0 en 44.7°(JCPDS 06-0696). Al incrementar la relación Fe/Ni, aparecen nuevos picos en 43.9 y 50.9 °, que coinciden con una fase de aleación NiFe (JCPDS 038-0419). El corrimiento de los picos de la fase NiFe a menores ángulos respecto de la fase de Ni, sugiere que el Fe se ha incorporado en su estructura [18]. En Ni_5Fe_{15}/C se observa también la coexistencia de todas las fases de Ni^0, Fe^0 y NiFe. El agregado de Al_2O_3 modifica las fases detectadas por DRX. Excepto en Ni_0Fe_{20}/AlC, se observa en toda la serie los picos de γ-Al_2O_3 (JCPDS 029-1486). En $Ni_{10}Fe_{10}$/AlC también se observa la fase NiFe (JCPDS 038-0419) y en Ni_0Fe_{20}/AlC la de a Fe^0 (JCPDS 06-0696). La ausencia de otros picos en las otras muestras sugiere que la incorporación de Al_2O_3 podría mejorar la dispersión de las fases metálicas. Los tamaños de cristalita se obtuvieron empleando la ecuación de Scherrer, para $Ni_{20}Fe_0$/C y Ni_0Fe_{20}/C, 37.9 nm para Ni^0 y 25.3 nm para Fe^0. En la muestra Ni_0Fe_{20}/AlC fue de 28.6 nm para Fe.

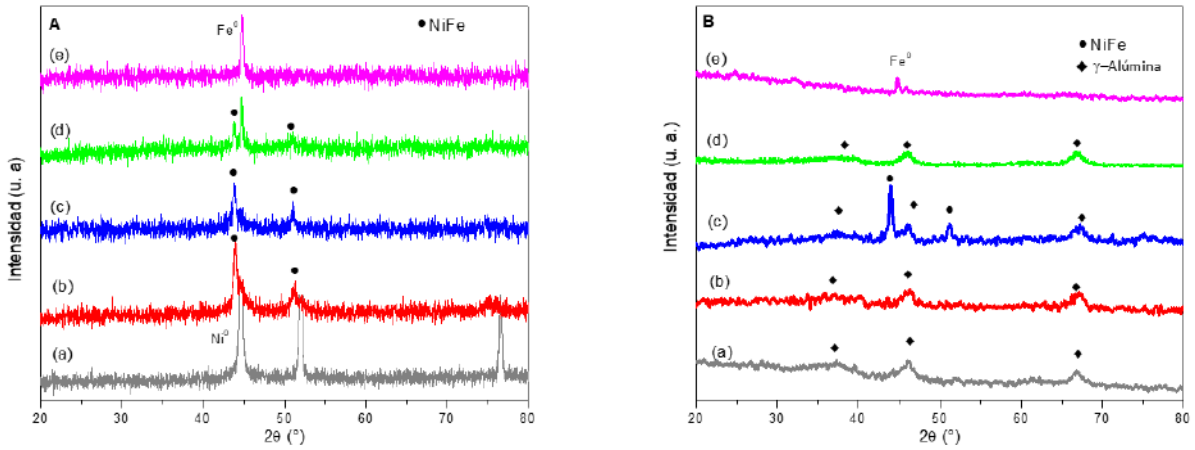


Figura 3. DRX de las muestras: **A.** (a) $Ni_{20}Fe_0$/C, (b) $Ni_{15}Fe_5$/C, (c) $Ni_{10}Fe_{10}$/C, (d) Ni_5Fe_{15}/C y (e) Ni_0Fe_{20}/C; **B.** (a) $Ni_{20}Fe_0$/AlC, (b) $Ni_{15}Fe_5$/AlC, (c) $Ni_{10}Fe_{10}$/AlC, (d) Ni_5Fe_{15}/AlC y (e) Ni_0Fe_{20}/AlC.

Los perfiles de reducción de los catalizadores soportados en carbón (/C) se muestran en la Figura 4.A (a-e). En los sistemas $Ni_{20}Fe_0$/C y $Ni_{15}Fe_5$/C (a y b), se observa un pico de baja temperatura (~150 °C) atribuido a la reducción de óxidos de níquel con escasa interacción con el soporte de carbono. Las muestras con Fe, Figura 3.A. (b-e), muestran dos zonas de reducción (300-420 °C y 540-665 °C) con picos que se desplazan al aumentar la relación Fe/Ni, lo que sugiere la presencia de óxidos con distinta interacción con el soporte y/o variaciones en el tamaño de partícula que afectan su reducibilidad. Li y col. [19] han reportado que, en catalizadores de Ni/carbón, una mayor temperatura de reducción se asocia con una interacción más fuerte entre el metal y el soporte, atribuida a una mayor dispersión y menor tamaño de las partículas metálicas.

En los catalizadores soportados en carbón modificado con alúmina (/AlC), Figura 4.B (a-e), las muestras libres o con bajo contenido hierro presentan picos entre 310 y 350 °C, con un corrimiento a menor temperatura en comparación con los catalizadores sin alúmina. En las muestras libres o de bajo contenido de Ni (Ni_5Fe_{15}/AlC y Ni_0Fe_{20}/AlC) se observa un ensanchamiento y/o corrimiento hacia mayores temperaturas respecto de sus análogos libres de Al_2O_3, lo que sugiere una mayor dispersión de la fase Fe. En muestras de Fe/Al_2O_3 temperaturas alrededor de 350 °C fueron asignadas a la reducción de $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ y temperaturas próximas a 600 °C para el proceso $Fe^{+2} \rightarrow Fe^0$ [20]. Dado que los catalizadores fueron calcinados en atmósfera reductora, las especies óxido presentes son superficiales y no fueron detectadas por DRX, lo que sugiere que se generaron por exposición al aire durante la manipulación de las muestras.

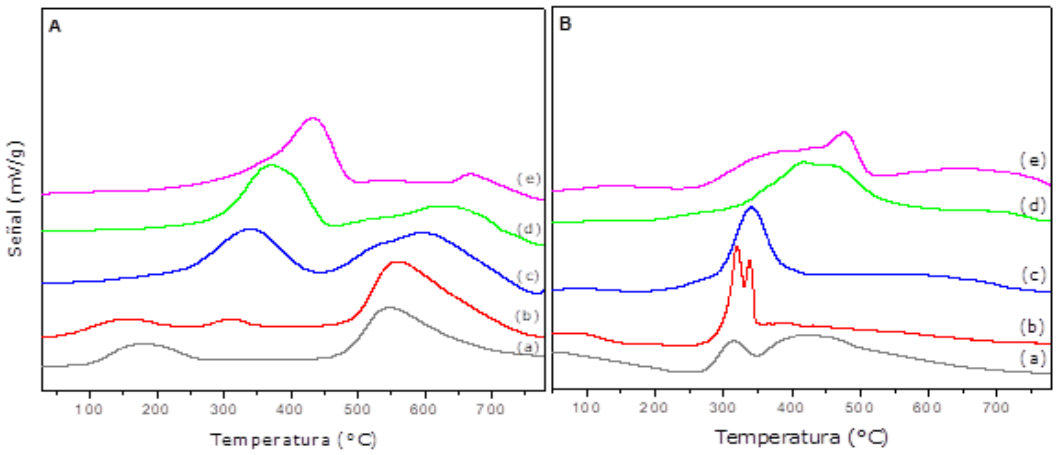


Figura 4. Perfiles de RTP de las muestras. **A.** (a) $Ni_{20}Fe_0$/C, (b) $Ni_{15}Fe_5$/C, (c) $Ni_{10}Fe_{10}$/C, (d) Ni_5Fe_{15}/C y (e) Ni_0Fe_{20}/C; **B.** (a) $Ni_{20}Fe_0$/AlC, (b) $Ni_{15}Fe_5$/AlC, (c) $Ni_{10}Fe_{10}$/AlC, (d) Ni_5Fe_{15}/AlC y (e) Ni_0Fe_{20}/AlC.

Conclusiones

El método de síntesis permitió obtener catalizadores activos en la reacción de descomposición de etanol. Tanto la relación Ni/Fe como la incorporación de alúmina al soporte de carbono modificaron la actividad y naturaleza de los depósitos de carbono. La impregnación del papel con una solución de alúmina coloidal llevó a la obtención de γ-Al_2O_3, cuya incorporación potenció la actividad de los catalizadores al modificar la reducibilidad de los metales de la fase activa. El soporte Al_2O_3-carbón aporta puntos de anclaje mixtos con propiedades distintas a la de los soportes individuales. A medida que la relación Ni/Fe se aproxima a la unidad los catalizadores depositaron menores cantidades de carbono, pero produjeron un rápido bloqueo de los lechos por aumento excesivo de la caída de presión. La aleación NiFe fue detectada por DRX en ambas series y su presencia contribuyó a reducir el tamaño de los depósitos de carbono detectados.

Referencias

[1] L. B. Weger, A. Abánades, & T. Butler; Int. J. of Hydrogen Energy 42 (1) (2017) 720-731.
[2] N. Muradov; Int. J. of Hydrogen Energy 26 (11) (2001) 1165-1175.
[3] J. Zhang, X. Li, H. Chen, M. Qi, G. Zhang, H. Hu, X. Ma; Int. J. of Hydrogen Energy 42 (31) (2017) 19755-19775.
[4] S. Kumar, R. Rani, N. Dilbaghi, K. Tankeshwar, K.-H. Kim; Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 158-196.
[5] M.F. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart; Science 339 (2013) 535-539.
[6] J.L. Figueiredo, J.J. Orfao, A.F. Cunha; Int. J. of Hydrogen Energy 35 (18) (2010) 795-800.
[7] S. K. Saraswat, K.K. Pant; Int. J. of Hydrogen Energy 36 (21) (2011) 13352-13360.
[8] J.Chen, Q. Ma, T.E. Rufford, Y. Li, Z. Zhu; Appl. Catal. A Gen 362 (1-2) (2009) 1-7.
[9] C. Wu, M.A. Nahil, N. Miskolczi, J. Huang, P.T., Williams; Environ. Sci. Technol. 48 (2013) 819-826.
[10] J.C. Acomb, C. Wu, P.T. Williams; J. Anal Appl. Pyrol. 113 (2015) 231-238.
[11] J. Liu, Z. Jiang, H. Yu, T. Tang; Polym. Degrad. Stabil. 96 (2011) 1711-1719.
[12] R.-X. Yang, K.-H. Chuang, M.-Y. Wey; Energy Fuel 29 (12) (2015) 8178–8187.
[13] Y. Shen, P. Zhao, Q. Shao, F. Takahashi, K. Yoshikawa; Appl. Energy, 160 (2015) 808-819.
[14] W. Wang, H. Wang, Y. Yang, S. Jiang; Int. J. of Hydrogen Energy 37(11) (2012) 9058-9066.
[15] M. Khzouz, J. Wood, G. Pollet & W. Bujalski; Int. J. of Hydrogen Energy, 38(3) (2013) 1664-1675.
[16] A. Galetti, M. N. Barroso, A. Monzón, M. C. Abello; Mat. Research 18(6) (2015)1278-1283.
[17] D. Yao, Y. Zhang, P. T. Williams, H. Yang, H. Chen; App. Catal. B: Environ. 221(2018) 584-597.
[18] Z. Zhang, W. Lin, Y. Li, F. Okejiri, Y. Lu, J. Liu, H. Chen, X. Lu, J. Fu; Chem. Sus. Chem. 13 (2020) 4922-4928.
[19] L. B. Wang, P. Xu, Y. Wang, C. Wang, Q. Cui, Y. Yue; Catal. Comm. 186 (2024) 106826-106833.
[20] A.S. Al-Fatesh, A.H. Fakeeha, A.A. Ibrahim, W.U. Khan, H. Atia, R. Eckelt, K. Seshan, B. Chowdhury; J. Saudi Chem. Soc. 22(2) (2018) 239-247.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estudio cinético de la reducción de isómeros de nitrofenol utilizando Ag/g-C_3N_4 como catalizador

Bettina M. Sosa[1,2], Cristian A. Ferretti[1], Santiago E. Vaillard[2]

[1]Laboratorio Fester, Química Orgánica, Instituto de Química Aplicada del Litoral - IQAL- (UNL-CONICET). Santiago del Estero 2829, (3000) Santa Fe, Argentina.
[2]Grupo de Química Orgánica Aplicada (GCOA), Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química – INTEC - (UNL- CONICET), Predio CCT CONICET "Dr. Alberto Cassano", Colectora RN 168, Km 0, Paraje El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina
**Email:bmsosa@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: nitrofenol, reducción catalítica, carbonitruro

Resumen

Los compuestos de nitrofenol (NPCs) son contaminantes orgánicos de interés ambiental debido a su elevada toxicidad y persistencia en medios acuáticos, representando un riesgo significativo para la salud humana. En el presente trabajo, se evaluó la actividad catalítica de carbonitruros grafíticos soportados con Ag (Ag/CN), preparados mediante impregnación húmeda con diferentes cargas metálicas (1, 2.5, 5 y 10 wt.%), con el objetivo de reducir los isómeros *p*-nitrofenol (*p*-NP), *m*-nitrofenol (*m*-NP) y *o*-nitrofenol (*o*-NP) a sus correspondientes aminas. Se realizaron estudios cinéticos a distintas temperaturas (25-50 °C), monitoreando la conversión mediante espectrometría UV-Vis para determinar parámetros termodinámicos asociados. Los resultados revelaron conversiones superiores al 80 % en menos de 10 minutos, observándose una mejora en la velocidad de reacción con el incremento del contenido de Ag. Además, se identificó que las diferencias estructurales entre los isómeros influyen significativamente en la eficiencia del proceso, efecto atribuible a factores estéricos e inductivos propios de cada configuración molecular.

Abstract

Nitrophenol compounds (NPCs) are environmentally relevant organic pollutants due to their high toxicity and persistence in aquatic environments, constituting a significant risk to human health. In this study, the catalytic activity of silver-supported graphitic carbonitrides (Ag/CN) was evaluated. These catalysts were synthesized via wet impregnation with different metal loadings (1, 2.5, 5, and 10 wt.%) and were applied to the reduction of *p*-nitrophenol (*p*-NP), *m*-nitrophenol (*m*-NP), and *o*-nitrophenol (*o*-NP) isomers. Kinetic studies were conducted at various temperatures (25–50 °C), and conversion was monitored using UV-Vis spectrometry to determine the associated thermodynamic parameters. The results showed conversions higher than 80% in less than 10 minutes, with an increase in reaction rate observed as the silver content increased. Furthermore, it was found that structural differences among the isomers significantly influenced the efficiency of the process; this effect is attributed to the steric and inductive factors specific to each molecular configuration.

Introducción

En los últimos años, la preocupación por la presencia de contaminantes en fuentes hídricas destinadas al consumo humano ha adquirido una creciente relevancia a nivel global. Entre estos contaminantes, los compuestos de nitrofenol (NPCs) destacan por su alta estabilidad química, lo que dificulta su eliminación y favorece su persistencia en los ecosistemas acuáticos [1]. Su principal origen se vincula a efluentes industriales que no han sido sometidos a tratamientos adecuados. Debido a sus propiedades tóxicas, estos compuestos representan una amenaza significativa para la salud humana y la integridad ambiental, ya que pueden provocar daños severos en órganos vitales como el hígado, los riñones y los pulmones. Diversas metodologías se han propuesto para su tratamiento, como la degradación bacteriana, la adsorción y, más recientemente, la reducción catalítica. En particular, la reducción de NPCs a sus correspondientes aminas (APCs) empleando catalizadores heterogéneos ha mostrado gran potencial por sus aplicaciones industriales [2]. Esta estrategia presenta varias ventajas como bajos costos operativos, condiciones de reacción suaves y la reutilización de los catalizadores.

En este contexto, el $NaBH_4$ se presenta como un agente reductor eficiente, capaz de operar bajo condiciones experimentales moderadas. No obstante, en ausencia de un catalizador, la reducción de los NPCs se ve limitada por una cinética lenta y escasa conversión [3]. Entre los soportes más prometedores se encuentran los carbonitruros grafíticos (g-C_3N_4), los cuales exhiben propiedades fisicoquímicas y termoestabilidad sobresalientes. La incorporación de metales nobles en su superficie constituye una estrategia ampliamente empleada para mejorar la eficiencia catalítica, siendo la Ag el metal seleccionado en este trabajo.

Experimental

El soporte g-C_3N_4 se obtuvo mediante calcinación térmica de melamina a 550 °C, proceso que dio lugar a un polvo fino de color amarillo, denominado CN. A partir de este material, se prepararon los catalizadores mediante la técnica de impregnación húmeda, en la cual cantidades definidas de CN se mezclaron con soluciones acuosas de $AgNO_3$ ajustadas a los porcentajes de peso deseados (1, 2.5, 5 y 10 wt.%). Las muestras obtenidas se denominaron como xAg/CN, donde x indica el porcentaje en peso de Ag incorporado al soporte.

Las propiedades reductoras de los catalizadores Ag/CN se evaluaron mediante dos metodologías adaptadas de la literatura: poder reductor (RP) [4] y actividad reductora (RA) [5]. El RP se determinó mediante la reducción de ferricianuro ($Fe(CN)_6^{3-}$) a ferrocianuro ($Fe(CN)_6^{4-}$), monitoreando la formación de Azul de Prusia (PB) por espectroscopía UV-Vis a 700 nm. La concentración del producto se calculó usando la ley de Beer-Lambert, y los resultados se expresaron como moles de PB formados y micromoles de $Fe(CN)_6^{3-}$ consumidos por gramo de catalizador. La RA se determinó mediante la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} en medio ácido, tanto en ausencia como en presencia de $NaBH_4$, que es el reductor final. El Fe^{2+} generado forma un complejo coloreado con fenantrolina, cuya formación fue monitoreada por espectroscopía UV-Vis a 510 nm. La cuantificación del Fe^{2+} se llevó a cabo empleando una curva de calibración estándar. Los resultados se expresaron en micromoles de Fe^{2+} producidos por gramo de catalizador.

Las reacciones de reducción de NPCs sobre catalizadores Ag/CN se llevaron a cabo en cubetas de cuarzo a distintas temperaturas (25-50 °C). Cada isómero (*o*-NP, *m*-NP y *p*-NP) se usó a una concentración inicial de 5 mM, con $NaBH_4$ como agente reductor a una concentración 0.05 M. La mezcla de reacción contenía 400 µL del isómero, 1 mL de $NaBH_4$ recién preparado, 2 mL de agua destilada y 1 mg del catalizador. La conversión de NPCs a APCs se monitoreó por espectrometría UV-Vis (200–500 nm).

Resultados y discusión

Caracterización reductora de los catalizadores

Las propiedades reductoras de los catalizadores sintetizados se evaluaron mediante dos ensayos complementarios que permitieron comparar su capacidad reductora. El RP se determinó por espectrofotometría, a partir de la formación del complejo PB. En este método, los catalizadores se dispersaron en una solución de $K_3[Fe(CN)_6]$, donde las especies reductoras superficiales redujeron $Fe(CN)_6^{3-}$ a $Fe(CN)_6^{4-}$. Este último reaccionó con Fe^{3+} proveniente de $FeCl_3$ en presencia de ácido tricloroacético, generando el complejo PB, cuya absorbancia se midió a 700 nm. La cantidad de complejo formado se relaciona directamente con la cantidad de especie activa reductora Ag^0 dispersa sobre CN.

En este contexto, la Figura 1.A muestra que el material CN no exhibe una actividad reductora significativa, mientras que los catalizadores Ag/CN presentan una mayor capacidad reductora, la cual aumenta en función del contenido de Ag incorporado. La actividad reductora se evaluó a partir de la conversión cinética del $Fe(CN)_6^{3-}$, registrándose incrementos del 8 % al 45 % en comparación con el soporte CN, dependiendo de la proporción de Ag presente en cada muestra.

Por otro lado, para el análisis de RA, el catalizador 10Ag/CN fue seleccionado por su mayor actividad reductora demostrada en el ensayo anterior. En este caso, se monitoreó la obtención de un complejo Fe^{2+}-fenantrolina a 510 nm formado a partir de la reducción de Fe^{3+} encontrados en solución. En la Figura 1.B, se observa que la combinación 10Ag/CN + $NaBH_4$ presenta la mayor actividad reductora, seguida por 10Ag/CN tratado ex situ con $NaBH_4$, $NaBH_4$ solo y, por último, 10Ag/CN sin tratamiento.

Bajo las condiciones de reacción, los ensayos demostraron que el $NaBH_4$ es un agente reductor más eficaz que el catalizador 10Ag/CN por sí solo. Cuando ambos están presentes, el $NaBH_4$ no solo actúa como reductor directo de Fe^{3+}, sino que también reduce *in situ* el Ag_2O presente inicialmente y el que se genera durante la reacción, incrementando así la cantidad de sitios activos de Ag^0 en el catalizador.

En los ensayos con 10Ag/CN pretratado con $NaBH_4$, se observó un aumento en la actividad reductora, evidenciando que el $NaBH_4$ transforma el Ag_2O en Ag^0 antes de la reacción. En conjunto, estos resultados indican que el $NaBH_4$ potencia el poder reductor del sistema tanto por su acción directa como por su capacidad de regenerar las especies activas del catalizador durante la reacción.

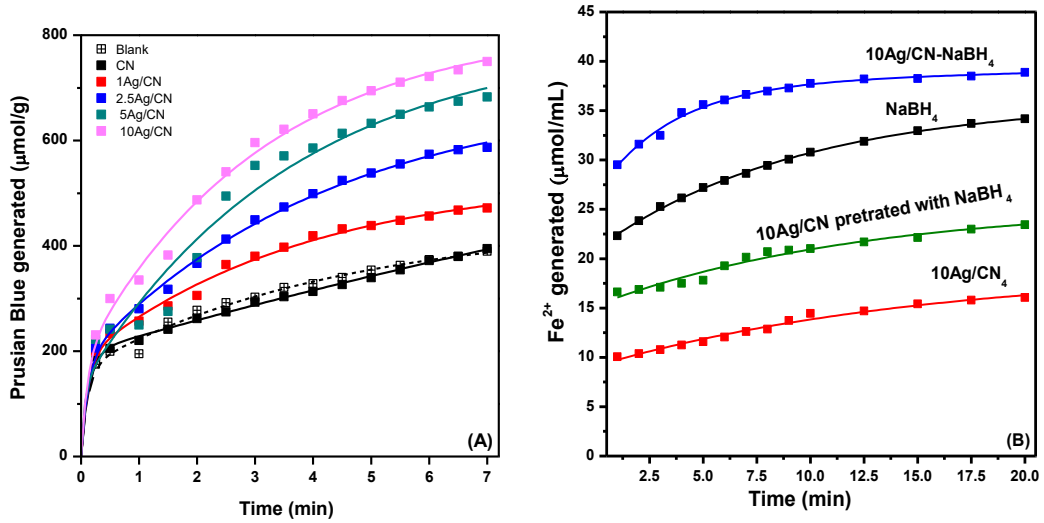


Figura 1. A) Poder reductor de los catalizadores evaluado mediante la reacción de formación de PB; B) Actividad reductora del sistema 10Ag/CN-$NaBH_4$ en la reducción de iones Fe^{3+} en solución acuosa.

Análisis cinético de la reducción de nitrofenoles

El estudio cinético de los materiales Ag/CN en la reducción de NPCs se realizó mediante espectrometría UV-Vis, utilizando un exceso de $NaBH_4$ respecto a los isómeros de nitrofenol, lo que permitió considerar que la cinética de reacción era independiente de la concentración del agente reductor. Durante los ensayos, se observó inicialmente la aparición de una coloración amarilla, atribuida a la formación de los nitrofenolatos de sodio, seguida de una decoloración progresiva conforme se generaban las aminas correspondientes. Este proceso se evidenció en la disminución gradual de la intensidad de las bandas de absorción características: 400 nm para *p*-NP, 390 nm para *m*-NP y 415 nm para *o*-NP.

La expresión del modelo cinético de pseudo-primer orden utilizada para describir la reducción del NP corresponde a la Ecuación I:

$$ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k_a t \qquad \textbf{Ecuación I}$$

donde C_t, C_o, A_t y A_o corresponden a la concentración y absorbancia en λ_{max} de los isómeros de nitrofenol en los tiempos t y t_0 (en minutos), respectivamente; y k_a es la constante de velocidad aparente (en min^{-1}). Por otro lado, la actividad catalítica se evaluó mediante la constante de velocidad normalizada (k_n, en $min^{-1} \cdot g^{-1}$), utilizando la Ecuación II.

$$k_n = \frac{k_a}{w_c} \qquad \textbf{Ecuación II}$$

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos para cada isómero (a 25°C).

Catalizador	Parámetros	Isómero		
		o-NP	*m*-NP	*p*-NP
1Ag/CN	k_a (min^{-1})	0.096	0.060	0.168
	R^2	0.97	0.98	0.96
	k_n ($min^{-1}g^{-1}$)	96	60	168
2.5Ag/CN	k_a (min^{-1})	0.188	0.081	0.297
	R^2	0.96	0.97	0.98
	k_n ($min^{-1}g^{-1}$)	188	81	297
5Ag/CN	k_a (min^{-1})	0.266	0.135	0.349
	R^2	0.96	0.99	0.97
	k_n ($min^{-1}g^{-1}$)	266	135	349
10Ag/CN	k_a (min^{-1})	0.277	0.147	0.371
	R^2	0.96	0.99	0.98
	k_n ($min^{-1}g^{-1}$)	277	147	371

En la Tabla 1, se observa que el orden de reactividad en la reducción de los isómeros de nitrofenol es *p*-NP > *o*-NP > *m*-NP. Este comportamiento se atribuye a una combinación de factores estructurales y electrónicos, los cuales explican las distintas capacidades de reducción entre los isómeros. En la Figura 2.A, se evidencia, para cada uno de los isómeros, una correlación creciente entre la actividad catalítica y el contenido de Ag en el rango de 1–5 % en peso. En cambio, no se observan diferencias significativas en la actividad al comparar catalizadores con contenidos de 5 % y 10 % de Ag. Estos resultados indican que una carga de plata superior al 5 % no generaría un aumento sustancial en la actividad catalítica; por lo tanto, el catalizador 5Ag/CN fue seleccionado para los ensayos catalíticos posteriores.

Análisis termodinámico de la reducción de nitrofenoles

Dado que el catalizador seleccionado en la etapa anterior fue 5Ag/CN, se realizaron ensayos catalíticos adicionales con los isómeros de nitrofenol a distintas temperaturas, con el objetivo de calcular las Energías de Activación aparentes (E_a) mediante la ecuación de Arrhenius y verificar experimentalmente el orden de reactividad observado. Las reacciones se llevaron a cabo bajo condiciones previamente establecidas, controlando la temperatura en un rango de 25 a 50 °C. A partir de estos datos, las energías de activación aparentes se determinaron utilizando la Ecuación III.

$$Ln\ k_a = Ln\ A - \frac{E_a}{R\ .\ T} \qquad \textbf{Ecuación III}$$

Donde E_a representa la energía de activación aparente (kJ/mol), A es el factor preexponencial, T la temperatura (K) y R la constante de los gases ideales (8,314 J/K·mol). Los valores de E_a para cada isómero de nitrofenol se determinaron a partir de la representación gráfica de lnk_a en función de $1/T$ (Figura 2.B), correspondiendo la pendiente de cada recta a su respectiva E_a. Los valores obtenidos para *o*-NP, *m*-NP y *p*-NP fueron 22,04; 35,23 y 16,12 kJ/mol, respectivamente, en concordancia con los reportados en la literatura. Estos resultados confirman un orden creciente de reactividad: *p*-NP > *o*-NP > *m*-NP, lo que sugiere que la conversión de los isómeros de NP a sus correspondientes aminofenoles está influenciada por una combinación de factores moleculares y electrónicos que favorecen su reducción.

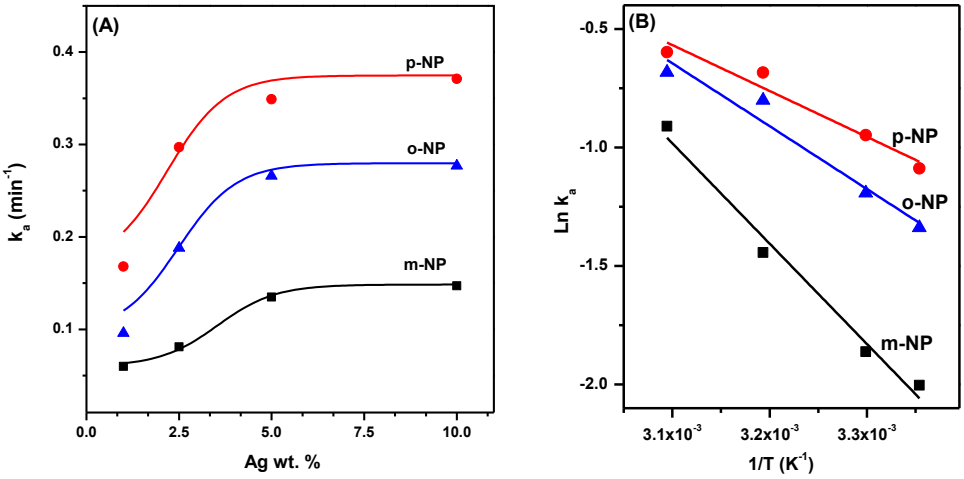


Figura 2. Evaluación catalítica de la reducción de isómeros de NP con catalizadores Ag/CN. A) Relación entre ka y el porcentaje en peso de Ag presente en los catalizadores; B) Gráficas de Arrhenius de Ln k_a vs. 1/T para la reacción de reducción de los isómeros de NP.

Conclusiones

El soporte CN se obtuvo exitosamente mediante tratamiento térmico de melamina y su impregnación con distintas proporciones de Ag se realizó por impregnación húmeda. Aunque el CN presenta una actividad catalítica leve, la incorporación de Ag mejora significativamente la velocidad de reducción de los isómeros de nitrofenol, alcanzando conversiones superiores al 80 % en menos de 10 minutos bajo condiciones suaves. La cinética de reacción sigue un modelo de pseudo-primer orden según Langmuir–Hinshelwood, con mayor eficiencia observada para el isómero *p*-nitrofenol. La actividad catalítica mostró dependencia directa con la carga de Ag, siendo 5Ag/CN el catalizador más eficiente, seleccionado para estudios termodinámicos adicionales. El análisis reveló energías de activación que reflejan el orden *p*-NP < *o*-NP < *m*-NP, atribuible a factores estéricos e inductivos de cada isómero. Estos resultados confirman el alto potencial de los catalizadores Ag/CN para la descontaminación de aguas naturales contaminadas con NPCs.

Referencias

[1] K. Ju, R.E. Parales; Microbiol. Mol. Biol. Rev. 74 (2010) 250–272.
[2] J. Gil, L. Ferreira, V. Silva, A. Oliveira, R. De Oliveira, M. Jacinto; Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 11 (2019) 100220.
[3] T.B. Nguyen, C.P. Huang, R. Doong; Appl. Catal. B: Environ. 240 (2018) 337–347.
[4] M. Oyaizu; Jpn. J. Nutr. Diet. 44 (1986) 307–315.
[5] G. D. Christian, P. K. Dasgupta, K. A. Schug en Analytical Chemistry, 7ª Ed., Wiley, Hoboken (2013). ISBN: 978-0-470-88757-8

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Bi-reformado de metano sobre catalizadores de cobalto soportados en CeO_2 y óxidos de Ce modificados con Zr y La

Yelisbeth Escalante[1], John Múnera[2], Giselle Keim[1], Fernando Mariño[1], Ana M. Tarditi[2], María Laura Dieuzeide[1]

[1]Laboratorio de Procesos Catalíticos. Depto. Ing. Química. Facultad de Ingeniería. UBA. Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (UBA-CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. E-mail: yescalante.ext@fi.uba.ar
[2]Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero, 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.

Palabras Claves: Bi-reformado, Cobalto, Ceria, Gas de síntesis, tiempo de residencia.

Resumen

En este trabajo se evaluaron catalizadores de cobalto soportados en CeO_2 y óxido de cerio modificado con Zr o La para la producción de gas de síntesis a partir del bi-reformado de metano. Se prepararon sólidos con bajas cargas metálicas (5 y 10 %p/p de Co) y se estudió la influencia del soporte, el tiempo de residencia (W/F) y composición de alimentación sobre la conversión de CH_4 y el rendimiento a H_2. Entre los resultados, se encontró que el sólido dopado con Zr mejora significativamente la actividad catalítica y el rendimiento a H_2, seguido por la ceria pura y, en menor medida, por el sistema promovido con La. Se observó además que la conversión de CH_4 y la producción de H_2 aumentan al incrementar el W/F. En condiciones con exceso de vapor, el catalizador más activo (Co(10)/Zr-CeO_2) presentó desactivación, la cual podría atribuirse a la reoxidación de especies metálicas de Co. El análisis Raman confirmó la presencia de Co_3O_4 y defectos de oxígeno, descartando la formación de depósitos carbonosos. Finalmente, los catalizadores Co(10)/Zr–CeO_2 y Co(10)/CeO_2 resultaron estables a 600 °C bajo una relación H_2O:CO_2:CH_4 = 1:1:1 destacando el sistema Co(10)/Zr-CeO_2 por su mejor desempeño global.

Abstract

In this work, cobalt catalysts supported on CeO_2 and cerium oxide modified with Zr or La were evaluated for syngas production via methane bi-reforming. Catalysts with low metal loadings (5 and 10 wt% Co) were prepared, and the influence of the support, residence time (W/F), and feed composition on CH_4 conversion and H_2 yield was studied. The results showed that the Zr-doped solid significantly improves catalytic activity and H_2 yield, followed by pure ceria and, to a lesser extent, the La-promoted system. It was also observed that CH_4 conversion and H_2 production increase with increasing W/F. Under conditions with excess steam, the most active catalyst (Co(10)/Zr-CeO_2) exhibited deactivation, which could be attributed to the reoxidation of metallic Co species. Raman analysis confirmed the presence of Co_3O_4 and oxygen defects, ruling out the formation of carbonaceous deposits. Finally, catalysts (Co(10)/Zr–CeO_2 and Co(10)/CeO_2) were stable at 600 °C under H_2O:CO_2:CH_4 = 1:1:1 ratio, with the Co(10)/Zr-CeO_2 system showing the best overall performance.

Introducción

La reacción de bireformado de metano (BRM), que combina el reformado con vapor (SRM) y el reformado seco con CO_2 (DRM), ha despertado un gran interés como vía eficiente para la producción de gas de síntesis con una relación H_2/CO ajustable cercana a 2, según la reacción global: $3CH_4 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow 8H_2 + 4CO$ ($\Delta H°_{298} = +220$ kJ/mol). Este tipo de gas de síntesis es ampliamente utilizado en la producción de metanol y en procesos Fischer–Tropsch para la producción de combustibles líquidos de alto valor. Además, la BRM permite la valorización simultánea de dos gases de efecto invernadero (CH_4 y CO_2), contribuyendo a la mitigación de emisiones y a la transición hacia tecnologías energéticas más sostenibles [1, 2]. Sin embargo, la desactivación de los catalizadores, principalmente por formación de coque y sinterización de la fase activa, sigue siendo uno de los principales retos para la implementación industrial de este proceso.

Los sistemas basados en Ni han sido los más estudiados, por su buena actividad y bajo costo, pero son susceptibles a desactivarse rápidamente por sinterización o formación de depósitos carbonosos [3]. En comparación, el cobalto ofrece menor actividad intrínseca [4], pero presenta mayor resistencia al coque y al sinterizado, especialmente a bajas cargas de catalizador, lo que lo convierte en una alternativa atractiva y menos explorada en la literatura [4, 5].

En este trabajo se investigó el desempeño de catalizadores de Co (5 y 10 %p/p) soportados en CeO_2 puro y CeO_2 modificado con Zr o La. Estos soportes fueron seleccionados por su capacidad para mejorar la dispersión metálica, su alta movilidad de oxígeno y sus propiedades redox, factores clave para inhibir la formación de carbono. Se evaluó su actividad catalítica en condiciones de bajo W/F, comparando su comportamiento con lo reportado en la literatura para sistemas similares con mayores cargas metálicas.

Experimental

Preparación de catalizadores

Los soportes de CeO_2 puro y CeO_2 modificado con Zr o La (15 % at.) fueron obtenidos por coprecipitación asistida por hidrólisis de urea, mezclando soluciones acuosas de los nitratos metálicos (0,05 M) con urea (1 M) y manteniéndolas en un baño termostatizado a 90 °C durante 24 h. Los sólidos precipitados se recuperaron por centrifugación, se lavaron con agua destilada y se secaron a 70 °C por 24 h. Finalmente, se calcinaron en mufla a 450 °C por 5 h con una rampa de 10 °C/min. Sobre estos soportes se prepararon catalizadores con 5 y 10 % p/p de cobalto mediante impregnación a humedad incipiente, utilizando soluciones (1,2 y 1,5 M) de nitrato de cobalto (Merck, ≥ 99,0%). Los materiales obtenidos se secaron a 70 °C por 16 h y se calcinaron a 600 °C durante 5 h.

Técnicas de caracterización

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020 para evaluar las propiedades texturales. Los difractogramas de rayos X se registraron en un equipo Empyrean (Malvern Panalytical) operando con radiación Cu Kα ($\lambda = 0{,}1542$ nm), a 40 kV y 45 mA, en el rango 2θ de 20–80°, con velocidad de barrido de 1°/min. Los perfiles de reducción se obtuvieron en un equipo Micromeritics Autochem II, empleando 50 mg de muestra, con una corriente de 5 % H_2/Ar (50 mL/min) y una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La composición de Co se determinó por SEM-EDS, utilizando un microscopio electrónico Phenom ProX Benchtop equipado con un analizador EDS. Los espectros Raman se registraron en un espectrómetro LabRam (Horiba–Jobin–Yvon) acoplado a un microscopio confocal Olympus y equipado con un detector CCD.

Ensayos catalíticos

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de acero inoxidable de lecho fijo operado a 600 °C y presión atmosférica, empleando catalizadores diluidos con un inerte de mayor granulometría (1:1 en masa). La temperatura se controló con una termocupla tipo K ubicada justo por debajo del lecho y el conjunto se alojó en un horno con calefacción eléctrica. Los sólidos fueron previamente reducidos in situ a 600 °C durante 1 h en una corriente de 25 % H_2/N_2. La alimentación gaseosa (CH_4, CO_2 e inertes) se ingresó con controladores de flujo másico (Aalborg AFC), mientras que el agua se inyectó con una bomba de jeringa PC11C (APEMA) hacia un evaporador y fue arrastrada por N_2 al reactor. El análisis de gases se realizó por cromatografía gaseosa (Shimadzu GC-14B) equipada con columnas CTR1 y Porapak, detectores FID y TCD, y un metanador. Se estudió el efecto del soporte bajo una relación $H_2O:CO_2:CH_4$ = 1:1:1 y un tiempo de contacto W/F de 2,4 g.min/NmL. Posteriormente, se analizó el desempeño de un catalizador seleccionado variando el W/F entre 1,2 y 2,4 g.min/NmL, a 600 ºC y misma composición de alimentación. Luego, se estudió el efecto del agua sobre la relación $H_2O:CO_2:CH_4$ = 2:1:1 a un W/F igual a 2,4 g.min/NmL. Finalmente, se realizó un ensayo de DRM a 600 °C utilizando una relación molar de reactivos $CO_2:CH_4$ = 1:1. La actividad se expresó en términos de conversión de CH_4 y rendimiento de H_2.

Resultados y discusión

Las propiedades fisicoquímicas de los sólidos se presentan en la Tabla 1. Los soportes exhibieron áreas específicas cercanas a 100 m²/g, mientras que los catalizadores mostraron una disminución de ésta debido principalmente a la incorporación de cobalto, la cual podría deberse a un efecto de bloqueo de poros y a la mayor temperatura de calcinación (600 °C) respecto a la del soporte (450 °C). Los patrones de difracción de los soportes (figura 1) revelaron las reflexiones típicas de la fase fluorita de CeO_2 (JCPDS 34-0394); en el caso del soporte dopado con La, se detectaron señales incipientes correspondientes a La_2O_3 (JCPDS 02-0688), y un corrimiento de las señales hacia menor valor de 2θ, indicando que parte del La se incorporó en la red metálica de la fase CeO_2 [6]. En el soporte modificado con Zr no se evidenció la incorporación del metal en la red ni se observaron reflexiones atribuibles a óxidos de circonio, probablemente debido a que el tamaño de cristalita se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica. En los catalizadores, además del soporte, se identificaron picos correspondientes a la fase Co_3O_4 (JCPDS-42-1467), siendo más pronunciados en los sólidos con mayor contenido de cobalto. El contenido de Co en los catalizadores con 5 %p/p del metal se determinó por SEM-EDS, el cual fue consistente con el valor nominal. Los perfiles de reducción de los soportes y catalizadores se presentan en la figura 2. En los soportes se aprecia a baja temperatura (300-550 °C) la reducción de especies de oxígeno superficial asociado a defectos/vacancias y a mayor temperatura (600-900 °C), la reducción de especies de oxígeno de red en el bulk. Tras incorporar Co, los perfiles muestran nuevas señales entre 200–450 °C que se asignan a la reducción escalonada de $Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co^0$ junto con la reducción de oxígeno superficial de CeO_2 [5]. Un ligero corrimiento de los picos hacia mayor temperatura en los sólidos promovidos con La sugieren una mayor interacción metal-soporte.

Tabla 1. Características de los soportes y catalizadores.

Sólido	Área BET (m^2/g)	Co %p/p
CeO_2	90	-
Zr-CeO_2	106	-
La-CeO_2	83	-
Co(5)/CeO_2	49	4,4
Co(5)/Zr-CeO_2	41	4,3
Co(5)/La-CeO_2	35	4,6
Co(10)/CeO_2	46	nd
Co(10)/Zr-CeO_2	44	nd
Co(10)/La-CeO_2	35	nd

nd: no determinado.

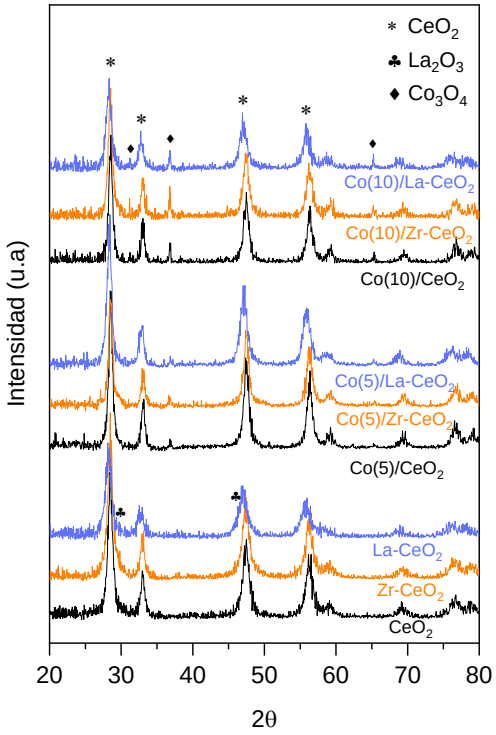


Figura 1. Patrones DRX de los sólidos.

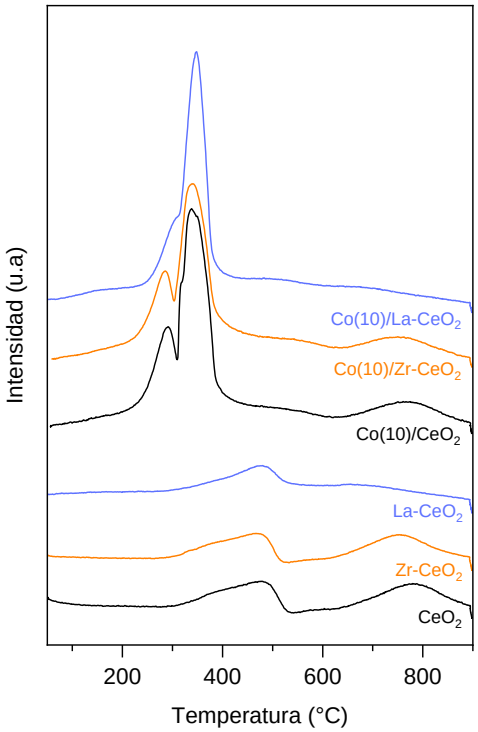


Figura 2. Perfiles de TPR de los sólidos.

Los catalizadores con 5 %p/p Co fueron evaluados en la reacción de bi-reformado a 600 °C utilizando una alimentación equimolar de H_2O:CO_2:CH_4 = 1:1:1 y una relación W/F de 0,6 g·min/NmL. Bajo estas condiciones iniciales, no se observó conversión de metano, lo que sugiere que el tiempo de contacto no fue suficiente para promover la reacción (datos no mostrados). Al aumentar el tiempo de contacto a 1,2 g.min/NmL, el orden de conversión de metano fue: 8 % (Co(5)/La-CeO_2) < 12 % (Co(5)/CeO_2) < 16 % (Co(5)/Zr-CeO_2), indicando que el sólido promovido con Zr es el más activo bajo las condiciones evaluadas. Posteriormente, se estudió el efecto del soporte en catalizadores con 10 %p/p Co, manteniendo la temperatura de reacción a 600 °C, con la misma relación de reactivos y un W/F igual a 2,4 g.min/NmL. Los resultados (Figuras 3A y B) muestran una mayor conversión de metano y rendimiento a H_2 para el catalizador Co(10)/Zr-CeO_2, seguido de Co(10)/CeO_2 y con menor desempeño el sólido Co(10)/La-CeO_2. Es importante destacar que los sólidos fueron estables durante el tiempo de reacción a excepción del sistema Co(10)/La-CeO_2. Luego, el catalizador más activo (Co(10)/Zr-CeO_2) se evaluó a diferentes tiempos de contacto (1,2; 1,8 y 2,4 min/NmL), manteniendo la relación equimolar de reactivos, observándose que un incremento en W/F favorece tanto la conversión de CH_4 como el rendimiento a H_2, lo que indica que la reacción está fuertemente influenciada por el tiempo de residencia (Figuras 4A y B). Para la reacción de bi-reformado, operando a 600 °C, Zhang y colaboradores reportaron una conversión de metano cercana al 50 % utilizando 5 gramos de un catalizador con 7 %p/p de Co, preparado por impregnación, y una relación de alimentación molar CO_2:CH_4 = 1:2, (caudal de reactivos gaseosos 60 mL/min), con un caudal de agua de 0,6 mL/h [5]. En contraste, en este trabajo se alcanzó un buen desempeño empleando solo 200 mg de catalizador con 10 %p/p de Co y una relación molar CO_2:CH_4 = 1:1 (caudal total 70 mL/min), con el mismo caudal de agua, lo que evidencia la alta eficiencia de este sistema bajo condiciones más exigentes.

El catalizador Co(10)/Zr-CeO_2, que previamente mostró la mayor actividad, fue evaluado con una relación de alimentación H_2O:CO_2:CH_4 = 2:1:1 a 600 °C (datos no mostrados). Bajo estas condiciones se observó una rápida desactivación del sólido (conversión inicial de CH_4, 19 %; rendimiento a H_2, 0,5), atribuible al exceso de vapor de agua, que podría favorecer la sinterización de las especies activas de Co, la formación de hidróxidos superficiales o la

reoxidación parcial del cobalto metálico, disminuyendo los sitios activos disponibles para la reacción. Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura, donde se ha indicado que un alto contenido de vapor favorece la oxidación de las fases metálicas de Co y, en consecuencia, una disminución significativa en la conversión de los reactivos [4]. Por último, se evaluó el sólido Co(10)/Zr-CeO_2 en la reacción DRM a 600 °C, utilizando una relación molar CO_2:CH_4 = 1:1. El catalizador se mantuvo estable durante 6 horas de reacción (datos no mostrados), alcanzando una conversión de CH_4 de 21 % y un rendimiento a H_2 cercano a 0,4. Se pudo notar que, la conversión de CH_4 y la relación H_2/CO (~0,9) fueron más bajas que los valores obtenidos empleando el mismo sistema en bi-reformado (38 % y 1,5 respectivamente). Estos resultados demuestran que existe un rango de composiciones de H_2O que promueven tanto la conversión de metano como el rendimiento a H_2 sin promover la desactivación del catalizador.

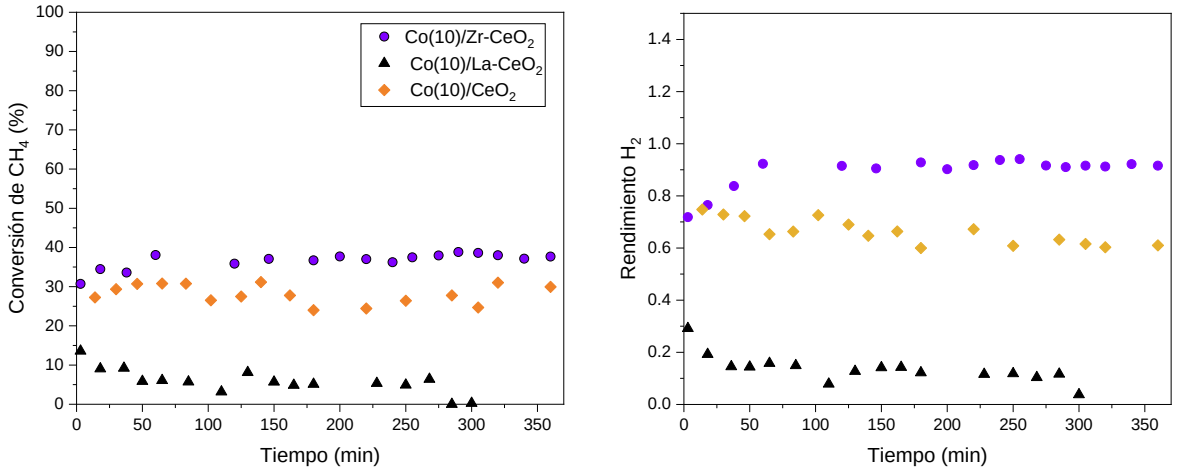


Figura 3. Efecto del soporte en la conversión de metano (A) y rendimiento a H_2 (B) empleando catalizadores con 10 %p/p Co. (H_2O:CO_2:CH_4 = 1:1:1, W/F=2,4 g.min/NmL).

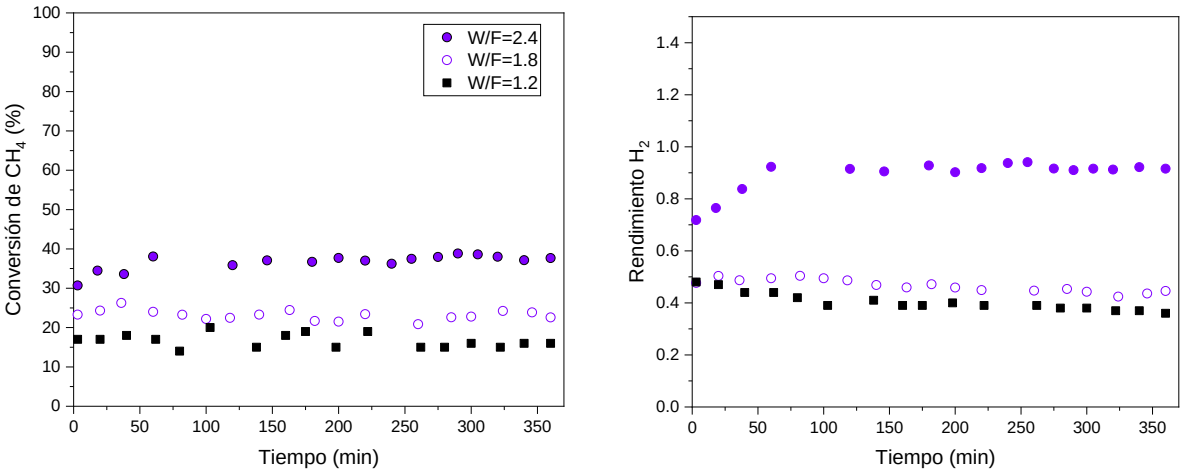


Figura 4. Conversión de metano (A) y rendimiento a H_2 (B) variando el término W/F y empleando el sólido Co(10)/Zr-CeO_2. (H_2O:CO_2:CH_4 = 1:1:1).

Un análisis Raman (Figura 5) del sólido Co(10)/Zr-CeO_2 usado a distintos valores de W/F mostró una banda de baja intensidad (696 cm^{-1}) característica de la espinera Co_3O_4, lo que indica la presencia de especies oxidadas de Co, en concordancia con lo observado por DRX.

Asimismo, se observó una banda intensa atribuida al modo F2g de la ceria en 466 cm^{-1} y una banda ancha alrededor de 550 cm^{-1} asociada a defectos de oxígeno o vacancias en la red. Por otro lado, se descartó la formación de depósitos carbonosos debido a la ausencia de las bandas características ubicadas en 1350 y 1580 cm^{-1}.

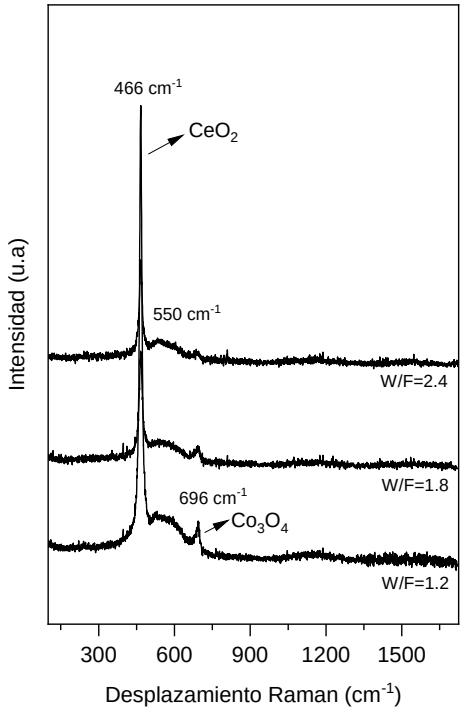


Figura 5. Espectros Raman del sólido Co(10)/Zr-CeO_2 usado a distintos W/F.

Conclusiones

Se prepararon catalizadores con 5 y 10 %p/p de Co soportados sobre CeO_2 puro y CeO_2 modificado con Zr o La, y se evaluaron en el bi-reformado de metano a 600 °C. Los resultados mostraron que el soporte influye notablemente en la actividad, destacándose el sistema Co(10)/Zr–CeO_2 como el más activo en la reacción. La conversión de CH_4 y el rendimiento a H_2 aumentan con el W/F, indicando una marcada dependencia del tiempo de residencia. Sin embargo, un exceso de vapor en la alimentación provoca desactivación rápida por reoxidación de las especies de Co, en concordancia con lo reportado en la literatura. Los sólidos Co(10)/Zr–CeO_2 y Co(10)/CeO_2 mostraron estabilidad durante el tiempo de reacción sin observarse formación de depósitos carbonosos, como lo confirmó el análisis Raman. Un análisis comparativo sobre el desempeño del sólido Co(10)/Zr–CeO_2 en la reacción DRM y en el bi-reformado, reflejó que existe un rango de concentraciones de H_2O que promueven el rendimiento del catalizador sin que ocurra la desactivación.

Agradecimientos

Agradecemos a la UBA, CONICET y Agencia por el financiamiento otorgado.

Referencias

[1] U.S. Mohanty, M. Ali, M.R. Azhar, A. Al-Yaseri, A. Keshavarz, S. Iglauer; Int. J. Hydrogen Energy 46 (2021) 32809-32845.
[2] S.M.W. Hasnain, A.S. Farooqi, B.V. Ayodele, A.S. Farooqi, K. Sanaullah, B. Abdullah; J. Clean. Prod. 434 (2024) 139904.
[3] R.D. Alli, P.A.L. de Souza, M. Mohamedali, L.D. Virla, N. Mahinpey; Catal. Today 407 (2023) 107-124.
[4] S. Panda, M.J. Gazi, R. Bal, A. Bordoloi; Chem. Eng. Res. Des 197 (2023) 536-547.
[5] Y. Zhang, J. Wang, G. Zhang, J. Liu, L. Dou, Y. Xu, G. Li; Int. J. Hydrogen Energy 47 (2022) 2914-2925.
[6] P. Kaisook, P. Athikaphan, S. Nijpanich, T. Minato, S. Neramittagapong, A. Neramittagapong; RINENG 25 (2025) 103795.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Estudio de las condiciones de la reacción tipo foto-Fenton mediada por cromo para la degradación de ácido gálico

Mariana Del Pópolo Grzona[1,2], Alejandro A. Orden[1,3], Karla V. Leite Lima[4], Jany H. Ferreira De Jesus[4], Jorge L. Leporati[2], Raquel F. Pupo Nogueira[4], Bibiana P. Barbero[1,3*]

[1] Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL-CONICET, Almirante Brown 1455, 5700 San Luis, Argentina.

[2] Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA), UNSL, Ruta 55 extremo norte, 5730 Villa Mercedes, SL, Argentina.

[3] Departamento de Química, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (FQByF), UNSL, Ejército de los Andes 950, 5700 San Luis, Argentina.

[4] Universidad Estatal Paulista (UNESP), Instituto de Química, 14800-060 Araraquara, SP, Brasil.

** bbarbero@unsl.edu.ar*

Palabras Claves: Cr-foto-Fenton, proceso de oxidación avanzada, aguas residuales de curtiembre, diseño de experimentos, metodología de superficie de respuesta.

Resumen

Este estudio apunta a utilizar el cromo presente en las aguas residuales de la curtiembre como un catalizador de la reacción tipo foto-Fenton. El ácido gálico, monómero del ácido tánico, fue elegido como compuesto modelo debido a su recalcitrancia y toxicidad. Un diseño factorial completo 2^k seguido de un diseño central compuesto fueron aplicados para evaluar los efectos de las concentraciones iniciales de H_2O_2 y Cr(III), así como el pH inicial de la solución, sobre la remoción de carbono orgánico total (COT). El análisis estadístico mostró que todas las variables influyeron significativamente en la remoción de COT, desarrollando un modelo polinómico de segundo orden (R^2 = 0,8502, R^2_{aj} = 0,7967, valor p < 0,0001). Las condiciones más favorables fueron $[H_2O_2]_i$ > 35 mM, $[Cr(III)]_i$ > 130 mg/L y pH_i 6,5–7,0, alcanzando 26 % de remoción de COT en 120 minutos. Los resultados confirmaron la degradación de ácido gálico, aunque los subproductos generados serían muy recalcitrantes o inhibirían la acción catalítica del Cr(III), limitando la remoción de COT.

Abstract

This study aims to utilize the chromium present in tannery wastewaters as a catalyst of photo-Fenton-like reaction. Gallic acid, a monomer of tannic acid, was chosen as a model compound due to its recalcitrance and toxicity. A 2^k full factorial design followed by a central composite design was applied to evaluate the effects of H_2O_2 and Cr(III) initial concentrations, as well as solution initial pH, on total organic carbon (TOC) removal. Statistical analysis showed all variables significantly influenced TOC removal, developing a second-order polynomial model (R^2 = 0.8502, R^2_{adj} = 0.7967, p-value < 0.0001). The most favorable conditions were $[H_2O_2]_i$ > 35 mM, $[Cr(III)]_i$ > 130 mg L^{-1}, and pH_i 6.5–7.0, achieving up to 26 % TOC removal in 120 min. Results confirmed gallic acid degradation; although, the byproducts generated would be very recalcitrant or would inhibit the catalytic action of Cr(III), limiting the TOC removal.

Introducción

Las aguas residuales de la industria del cuero se caracterizan por altos niveles de contaminantes orgánicos, principalmente taninos, y sales de cromo empleadas en la etapa de curtido [1]. Debido a la toxicidad y riesgo ambiental que implica la descarga de estas aguas es indispensable aplicar un tratamiento adecuado [2]. En los últimos años, diversos procesos de oxidación avanzada se han desarrollado para el tratamiento de aguas residuales industriales. Entre ellos, uno de los más estudiados es el proceso Fenton, el cual se basa en la generación de radicales hidroxilos (HO•) desde H_2O_2 por acción catalítica del par redox Fe(II)/Fe(III). El HO• es un oxidante fuerte que puede degradar moléculas orgánicas en medio acuoso. Además del Fe, otros metales multivalentes son potenciales catalizadores para la reacción tipo Fenton [3]. El cromo, en particular, tiene varios estados de oxidación, prevaleciendo en solución como Cr(III) o Cr(VI). Se ha demostrado que Cr(VI) puede generar HO• desde H_2O_2 en un amplio rango de pH (3-11) [4], y que Cr(III) también puede hacerlo con la oxidación gradual de Cr(III) a Cr(VI) [5]. Este ciclo redox Cr(III)/Cr(VI) es posible debido a que el H_2O_2 puede actuar como agente oxidante (E_0 H_2O_2/H_2O = 1,77 V) y como agente reductor (E_0 O_2/H_2O_2 = 0,68 V) [6]. Por lo tanto, sería posible llevar a cabo un proceso de oxidación avanzada basado en el ciclo redox Cr(III)/Cr(VI), pero la adición deliberada de cromo para el tratamiento de aguas residuales no es razonable, debido a la toxicidad del Cr(VI). Sin embargo, cuando el cromo está presente en las aguas residuales, como es el caso de la industria de la curtiembre, un proceso tipo Fenton mediado por cromo puede llegar a ser viable.

En este trabajo, se estudia la aplicación de un proceso tipo foto-Fenton para la degradación de ácido gálico, usando cromo como catalizador homogéneo y H_2O_2 como fuente de HO•. El ácido gálico es un monómero del ácido tánico, por lo que fue seleccionado como molécula modelo para la reacción. Para conocer el efecto de las condiciones de reacción, tales como el pH inicial de la solución y las concentraciones iniciales de H_2O_2 y Cr(III), se aplicaron diseños de experimentos.

Experimental

Las reacciones tipo foto-Fenton mediadas por Cr(III) homogéneo, en adelante llamadas Cr-foto-Fenton, se llevaron a cabo en modo batch, usando 300 mL de una solución de ácido gálico (AG) con concentración inicial de 27 mg/L de carbono orgánico total (COT) y distintas cantidades de H_2O_2 y $Cr_2(SO_4)_3$. El pH natural de la solución fue aproximadamente 3, y se aumentó al valor deseado agregando NaOH 1 M. Como fuente de radiación en la región UVA se usaron dos lámparas de luz negra de 15 W. La temperatura fue constante alrededor de 28 °C. Durante la reacción, se extrajeron alícuotas de la solución periódicamente y se midió: a) el COT en un analizador Shimadzu TOC-L CSH/CSN; b) el espectro UV-visible desde 200 a 800 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UVmini-1240; c) la concentración de Cr(VI) por el método colorimétrico de la difenilcarbazida a 540 nm; y d) el H_2O_2 residual por el método del NH_4VO_3.

Para estudiar el efecto de las variables de reacción se aplicaron dos diseños experimentales multivariables; primero, un diseño factorial completo 2^k (DFC), y luego, un diseño central compuesto (DCC). La reducción de COT se seleccionó como factor respuesta y se calculó según (1).

$$\text{Reducción de COT (\%)} = (COT_i - COT_f) / COT_i \times 100 \quad (1)$$

donde COT_i representa el valor inicial de COT de la solución de AG y COT_f es el valor de COT después de 1 hora de reacción.

El análisis estadístico se realizó usando la versión 4.1.1 del lenguaje de programación R. Después de verificar los supuestos de normalidad y homocedasticidad, se obtuvo un modelo polinomial y la superficie de respuesta. Las gráficas fueron creadas con los paquetes ggplot2 y plotly.

Resultados y discusión

Es bien conocido que las condiciones de reacción influyen sobre la reacción Fe-Fenton clásica, para la cual se ha estudiado el efecto del pH de la solución, las concentraciones de Fe y H_2O_2, la concentración de compuestos orgánicos, la temperatura, el tiempo de contacto, etc. Por lo tanto, es esperable que la reacción Cr-foto-Fenton también sea influenciada por distintas variables de proceso. Estudiar el efecto individual de todos los factores es una tarea laboriosa y costosa, por lo que, en este trabajo, los factores a estudiar y sus rangos de valores se seleccionaron en base a información reportada en la literatura y la experiencia propia del grupo de trabajo. Uno de los factores seleccionados es el pH de la solución, ya que se ha reportado la existencia de diferentes especies de cromo a diferentes valores de pH [5]. A pH inferior a 4, el Cr(III) forma el hexaacuocomplejo $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ cuya reacción con H_2O_2 mediante sustitución de moléculas de agua de coordinación es muy lenta y limita la actividad catalítica. Desde pH 5 hasta pH neutro, el hexaacuocomplejo se hidroliza a $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ y exhibe mayor velocidad de intercambio de agua por H_2O_2, favoreciendo la reacción Cr-Fenton. A pH mayor a 7, se favorece la condensación hidrolítica de los hidroxocomplejos, formando oligómeros poco reactivos hacia la descomposición del H_2O_2. Entonces, se eligió estudiar el efecto del pH entre 5 y 7. Otro factor a estudiar es la concentración inicial de Cr(III), la cual se varió entre 10 y 200 mg/L. Este rango de valores se seleccionó considerando que los efluentes finales de la mezcla de corrientes de las distintas etapas de un proceso de curtiembre contienen entre 30 y 260 mg/L de Cr(III) y aún después de aplicar tratamientos de coagulación-floculación, el contenido de Cr(III) es entre 5 y 15 mg/L [7]. La concentración de H_2O_2 también se consideró un factor relevante, dado el rol dual de ser fuente de HO• y contribuir a la reducción de las especies Cr^{n+} (n > 3) que inevitablemente se producen durante la reacción Fenton. El rango elegido fue entre 20 y 40 mM, en base a lo reportado [5,8]. La concentración de AG podría haber sido una variable a explorar, pero se decidió mantenerla fija en un valor próximo al reportado en literatura para ensayos similares [5,8]. La temperatura de reacción es una variable operativa ampliamente estudiada en la reacción Fe-Fenton clásica; sin embargo, su efecto ha sido irrelevante en muchos estudios [9,10], por lo que se decidió dejarla constante a 28 °C (temperatura ambiente). Respecto al tiempo de reacción, se decidió analizar el COT después de 1 hora, para obtener respuestas sensibles a los parámetros bajo estudio. Finalmente, el volumen de la solución, la velocidad de agitación y la intensidad de la radiación UV se mantuvieron constantes en función de la instalación experimental disponible.

El diseño factorial 2^3 involucró 11 experimentos y los resultados de reducción de COT indicaron que este factor respuesta varía con las condiciones operativas evaluadas (Tabla 1).

Tabla 1. Matriz del DFC y resultados de reducción de COT.

No. exp.	Factores codificados			Valores reales			Respuesta
	X_1	X_2	X_3	$[H_2O_2]_i$ (mM)	$[Cr(III)]_i$ (mg/L)	pH_i	Reducción COT (%)
1	-1	-1	-1	20	10	5	0,0
2	+1	-1	-1	40	10	5	0,9
3	-1	+1	-1	20	200	5	4,8
4	+1	+1	-1	40	200	5	8,6
5	-1	-1	+1	20	10	7	2,1
6	+1	-1	+1	40	10	7	5,8
7	-1	+1	+1	20	200	7	13,7
8	+1	+1	+1	40	200	7	18,7
9	0	0	0	30	105	6	15,8
10	0	0	0	30	105	6	18,8
11	0	0	0	30	105	6	16,6

Los resultados fueron ajustados con un modelo lineal, y al hacer el ANOVA se encontró que los tres factores son estadísticamente significativos (valores $p < 0,05$). Además, el término cuadrático del modelo también resultó significativo, por lo que el modelo lineal no es suficientemente bueno para representar los puntos experimentales. Ante esto, se decidió implementar un diseño central compuesto (DCC), incluyendo puntos axiales y seis puntos centrales, lo que resulta en 20 experimentos (Tabla 2).

Tabla 2. Matriz experimental del DCC y resultados de reducción de COT. α = 1,68 (diseño rotable).

No. exp.	Factores codificados			Valores reales			Respuesta
	X_1	X_2	X_3	$[H_2O_2]_i$ (mM)	$[Cr(III)]_i$ (mg/L)	pH_i	Reducción COT (%)
	-1	-1	-1	20	60	5	1,6
2	+1	-1	-1	40	60	5	3,2
3	-1	+1	-1	20	200	5	4,5
4	+1	+1	-1	40	200	5	6,2
5	-1	-1	+1	20	60	7	11,9
6	+1	-1	+1	40	60	7	20,8
7	-1	+1	+1	20	200	7	13,6
8	+1	+1	+1	40	200	7	20,1
9	-α	0	0	13,2	130	6	8,8
10	+α	0	0	46,8	130	6	22,3
11	0	-α	0	30	12,4	6	6,5
12	0	+α	0	30	247,6	6	21,4
13	0	0	-α	30	130	4,32	0,0
14	0	0	+α	30	130	7,68	20,5
15	0	0	0	30	130	6	16,5
16	0	0	0	30	130	6	14,5
17	0	0	0	30	130	6	18,5
18	0	0	0	30	130	6	18,2
19	0	0	0	30	130	6	22,3
20	0	0	0	30	130	6	16,4

El análisis estadístico indicó que sólo las contribuciones lineales de los tres factores y la contribución cuadrática del pH_i son significativas (valores $p < 0,05$). El término cuadrático de $[Cr(III)]_i$, cuyo valor p fue 0,0536, se conservó en el modelo, ya que al comparar los modelos obtenidos con y sin el término $[Cr(III)]_i^2$ se observó un mejor ajuste en el modelo con $[Cr(III)]_i^2$. Finalmente, el modelo que incluye los términos estadísticamente significativos (ec. 2), con $R^2 = 0,8502$, $R^2_{aj} = 0,7967$, valor $p < 0,0001$, se validó experimentalmente en las condiciones más favorables: $[H_2O_2]_i$ = 38 mM, $[Cr(III)]_i$ = 164 mg/L y pH_i = 6,6, midiendo 3 réplicas. Bajo estas condiciones, la reducción de COT fue 23,1 %, lo cual está dentro del valor predicho por el modelo (22,7 ± 3,4).

$$\text{Red. COT (\%)} = 16,7376 + 3,0179 * X_1 + 2,3370 * X_2 + 6,2596 * X_3 - 1,7949 * X_2^2 - 3,0987 X_3^2 \quad (2)$$

Una forma conveniente de interpretar los efectos de las condiciones operativas es a través de gráficos tridimensionales como los mostrados en la Figura 1.

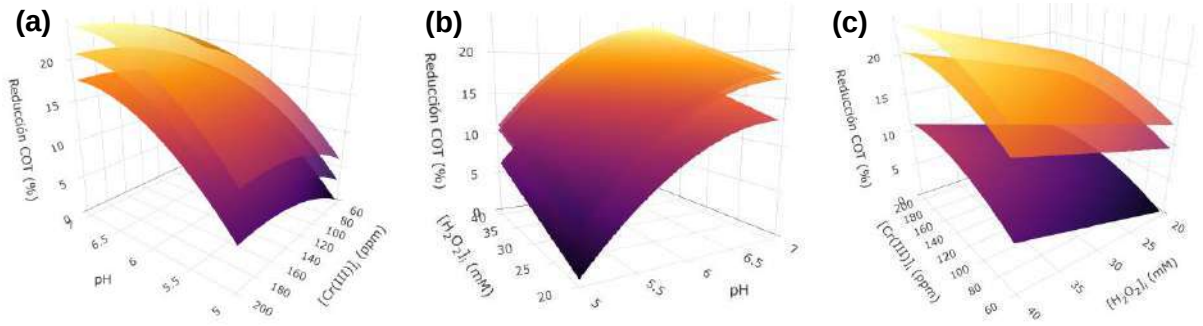


Figura 1. Superficies de respuesta de la reducción de COT (%) bajo diferentes condiciones operativas: a) 20, 30 y 40 mM de H_2O_2; b) 60, 130 y 200 mg/L de Cr(III); y c) pH_i 5, 6 y 7, desde abajo hacia arriba en cada gráfica.

Como puede apreciarse, al aumentar la $[H_2O_2]_i$, la $[Cr(III)]_i$ y el pH_i se logra aumentar la reducción de COT, por lo que puede decirse que los tres factores tienen efectos positivos dentro del rango de valores estudiado. Es interesante notar que el pH es el factor que más influye en la reducción de COT, y evidentemente, un pH cercano a la neutralidad es el mejor compromiso entre la velocidad de intercambio de agua y la oligomerización de los hidroxocomplejos de cromo. En cuanto al efecto de la $[H_2O_2]_i$, se deduce que el empleo de mayores concentraciones conduciría a mayor reducción de COT. Sin embargo, se debe tener en cuenta que dosis excesivas de H_2O_2 pueden favorecer la captación de HO• por H_2O_2, como ha sido observado en la reacción Fe-Fenton [11], lo cual disminuye la eficiencia del proceso. Además, el H_2O_2 es una contribución importante al costo operativo del proceso. Por lo tanto, para determinar la dosis óptima de H_2O_2, el análisis también debería considerar aspectos económicos. El efecto de la $[Cr(III)]_i$ es inesperado, ya que generalmente la reducción de COT aumenta con el aumento de la concentración de catalizador. Sin embargo, en algunos ensayos de Fe-Fenton se encontró que dosis excesivas de Fe^{2+} no resultaban convenientes, debido al consumo de HO• por Fe^{2+} [12]. En consecuencia, la mínima diferencia de reducción de COT a $[Cr(III)]_i$ entre 130 y 200 mg/L se podría atribuir a reacciones de consumo de HO•.

Con la intención de conocer la evolución de la reacción de degradación de AG y explicar el limitado grado de remoción de COT alcanzado, la reacción se extendió por 2 horas y se monitoreó (Figura 2), tanto en las condiciones favorables usadas para validar el modelo matemático, como en condiciones no favorables: $[H_2O_2]_i$ = 20 mM, $[Cr(III)]_i$ = 60 mg/L y pH_i = 5. Bajo condiciones favorables, la $[H_2O_2]$ disminuyó durante la reacción, alcanzando un valor ligeramente inferior a 20 mM, mientras que la [Cr(VI)] aumentó a casi 20 mg/L. Este hecho es esperado como consecuencia de la reacción entre H_2O_2 y Cr(III), que a pH superiores a 5 lleva a la generación de HO• y la formación de Cr(VI) a través de un proceso de oxidación [5]. Con el aumento del tiempo de reacción, la velocidad de generación de Cr(VI) disminuye y la [Cr(VI)] entre 90 y 120 minutos permanece prácticamente constante, sugiriendo una detención de la reacción. Esto explicaría el 26 % de reducción de COT a los 120 min de reacción, el cual fue apenas superior al 23,1 % logrado en 60 min. En condiciones no favorables, la $[H_2O_2]$ disminuyó durante la reacción y la [Cr(VI)] aumentó, pero en menor medida que bajo condiciones favorables, lo cual está en línea con el menor avance de la reacción (reducción de COT = 11 % en 120 min). Los espectros UV-visibles a distintos tiempos de reacción (Figura 2.b) muestran que la banda de absorción a 270 nm, característica del AG, desaparece durante los primeros 15 minutos de reacción, indicando una rápida degradación de AG. Simultáneamente, las bandas a 420 y 590 nm, asignadas a Cr(III) por comparación con un espectro de una solución de $Cr_2(SO_4)_3$ (línea punteada verde), disminuyen durante la reacción y progresivamente emergen las bandas a 258 y 353 nm, correspondientes a Cr(VI), según el espectro de $K_2Cr_2O_7$ (línea punteada naranja) tomado como referencia.

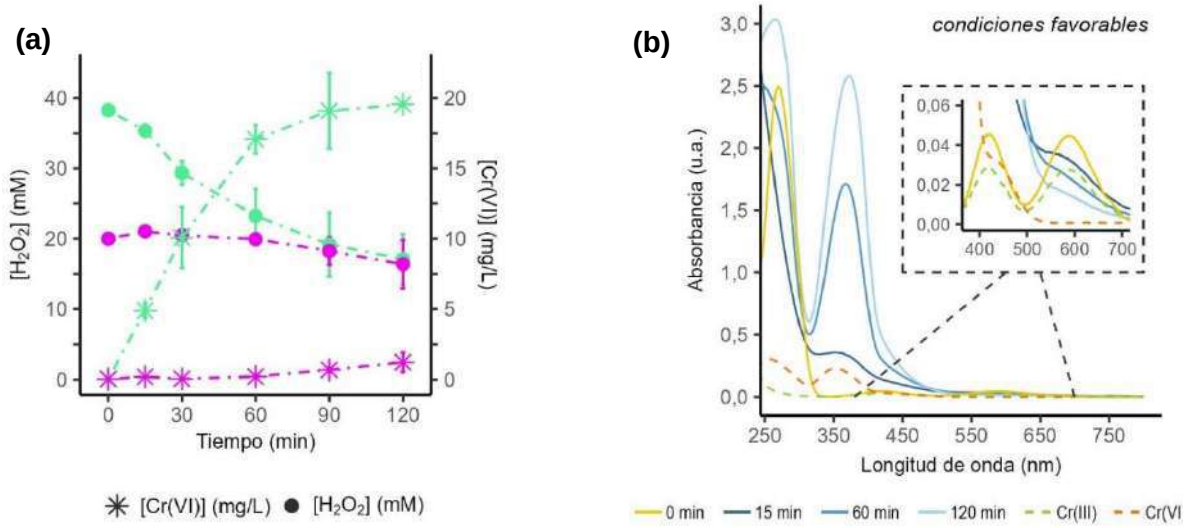


Figura 2. a) Variación de $[H_2O_2]$ y [Cr(VI)] bajo condiciones operativas favorables (verde) y no favorables (magenta). b) Espectro UV-visibles a diferentes tiempos de reacción.

Los espectros UV-visible no mostraron otras bandas de absorción que puedan ser atribuidas a intermediarios de reacción formados por la degradación del AG, por lo que tales intermediarios no pudieron ser identificados por esta técnica. Sin embargo, la disminución de pH en el medio de reacción permite suponer que la degradación del AG genera ácidos carboxílicos de cadena corta, los cuales son muy recalcitrantes a los procesos de oxidación, y podrían ser los responsables del bajo nivel de mineralización alcanzado. Por otro lado, no se descarta que los intermediarios orgánicos formen complejos con el Cr(III) en solución, lo que causaría la inhibición de la actividad catalítica del mismo.

Conclusiones

Los resultados demuestran que el ácido gálico puede ser degradado mediante una reacción tipo foto-Fenton mediada por Cr(III) homogéneo. El estudio estadístico de las variables operativas permite concluir que las concentraciones iniciales de H_2O_2 y Cr(III), así como el pH inicial de la solución, influyen significativamente sobre la reducción de COT, siendo el pH la variable más relevante. Bajo las condiciones operativas más favorables se logró un 26 % de remoción de COT, por lo que los subproductos de reacción serían muy recalcitrantes o inhibirían la acción catalítica del Cr(III) por formación de complejos Cr-orgánicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del Consejo Nacional para el Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq 465571/2014-0), la Fundación para la Investigación de São Paulo (FAPESP 2014/50945-4), la Coordinación para el Mejoramiento del Personal de Educación Superior (CAPES 88887136426/2017/00), la Universidad Nacional de San Luis (PROICO 02-0120), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT-2018-02916) y el CONICET (PUE 71-INTEQUI). M. Del Pópolo agradece la beca del Programa de Estudiantes de Posgrado ESCALA de la AUGM.

Referencias

[1] H. Selvaraj, P. Aravind, H.S. George, M. Sundaram; J. Ind. Eng. Chem. 83 (2020) 164–172.
[2] J. Zhao, Q. Wu, Y. Tang, J. Zhou, H. Guo; J. Leather Sci. Eng. 4 (2022) 10.
[3] Y. Liu, J. Wang; Chem. Eng. J. 466 (2023) 143147.
[4] A. D. Bokare, W. Choi; Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 7232–7237.
[5] A. D. Bokare, W. Choi; Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 9332–9338.
[6] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann en Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. (1999).
[7] G. Lofrano, S. Meriç, G.E. Zengin, D. Orhon; Sci. Total Environ. 461–462 (2013) 265–281.
[8] K. Lu, M. Gao, B. Sun, M. Wang, S. Wang, X. Wang; Chemosphere 287 (2022) 131991.
[9] A. Elhalil, H. Tounsadi, R., Elmoubarki, F.Z., Mahjoubi, M. Farnane, M., Sadiq, M., Abdennouri, S. Qourzal, N. Barka; Water Resour. Ind. 15 (2016) 41–48.
[10] F. Torrades, J. García-Montaño; Dye Pigment. 100 (2014) 184–189.
[11] C. Jiang, S. Pang, F. Ouyang, J. Ma, J. Jiang; J. Hazard. Mater. 174 (2010) 813–817.
[12] M. Hui Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. Xi Wang, D. Meng; Sci. Total Environ. 670 (2019) 110–121.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Perovskitas como precursores de catalizadores de Ni usados en la metanación de CO_2

Julio C. Pedrozo Alfonso, Flavia Duran, Luis E. Cadús, Fabiola N. Agüero*

[a] *Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL - CONICET, Almirante Brown 1455 5700 San Luis, Argentina. 54 (0266) 4520300 int 3148,*

**E-mail: fabiolanerinaaguero@gmail.com*

Palabras Claves: Perovskitas, reducción, níquel, hidrogenación, CO_2.

Resumen

En el siguiente trabajo, se investigó la utilización de perovskitas como precursores de catalizadores de níquel para la metanación del CO_2. Los resultados revelaron cambios en la estructura de las perovskitas con la disminución del tamaño de cristalita debido a la incorporación de níquel. Se observo la segregación de Ni como NiO y produjo un aumento en la SBET de la perovskita base. La evaluación catalítica demostró una alta selectividad a metano, especialmente en los catalizadores $CaTi_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ y $CaTi_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ que presentaron mayor cantidad de sitios básicos medios y microdeformaciones por el aporte de las vacancias de oxígeno. Se logro determinar que la exsolución controlada de partículas de níquel desde estructuras tipo perovskita mostró una mayor actividad catalítica obteniéndose una fracción molar de metano en los productos del 90%. Estos hallazgos sugieren que las perovskitas modificadas con níquel representan una mejora significativa en la síntesis de catalizadores para la metanación del CO_2, ofreciendo perspectivas prometedoras para abordar los desafíos ambientales mediante tecnologías más eficientes y sostenibles.

Abstract

In this work, the use of perovskites as nickel catalysts precursors used for CO_2 methanation was investigated. Results reveal changes in the perovskite structure with a decrease of crystallite size due to the nickel incorporation. The segregation of Ni as NiO was observed and it increased the SBET of base perovskite. Catalytic evaluation showed a high methane selectivity, especially with $CaTi_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ y $CaTi_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ catalysts which presented a higher amount of medium basic sites and microdeformations due to oxygen vacancies. It could be observed that the controlled exholution of nickel particles from the perovskite structure showed a higher catalytic activity reaching a methane molar fraction of 90%. These findings suggest that nickel modified perovskites represent a significant improvement in the synthesis of catalysts for CO_2 methanation, offering promising perspectives to address environmental challenges through more efficient and sustainable technologies.

Introducción

En la actualidad, los problemas ambientales han aumentado debido al rápido desarrollo económico global, impulsando un consumo desmedido de combustibles fósiles y emisiones de CO_2. Las emisiones han llevado al efecto invernadero y al aumento de temperatura media terrestre desde la revolución industrial [1]. Organismos internacionales buscan limitar el aumento de temperatura a más de 2 °C respecto a los niveles preindustriales, como se acordó en el Acuerdo de París en 2016 [2]. La reducción de emisiones requiere transiciones a energías renovables y economías bajas en carbono, con tecnologías como la captura y almacenamiento de CO_2 aplicando el concepto de Power to Gas [3], que transforma al CO_2 almacenado en metano. Sin embargo, la tecnología presenta desafíos, especialmente en la conversión de CO_2 a metano, que requiere catalizadores eficientes a bajas temperaturas. Aunque se han propuesto varios catalizadores, el Ni destaca por su eficiencia y bajo costo [4]. A pesar de su uso común, los catalizadores basados en Ni enfrentan desafíos de desactivación debido a factores como envenenamiento, sinterizado y desgaste mecánico [5]. Para abordar estos desafíos, se ha explorado el uso de perovskitas de fórmula ABO_3 como soporte catalítico. Estas perovskitas ofrecen propiedades electrónicas destacadas y estabilidad térmica, permitiendo la modulación controlada de cationes en posiciones A y B [6]. Esta estrategia facilita la obtención de catalizadores *in situ* con una excelente interacción metal-soporte y la generación de defectos por vacancias de oxígeno [7]. Aunque las perovskitas son comúnmente utilizadas en el reformado de metano, su aplicación en la hidrogenación del CO_2 ha sido escasamente reportada. El objetivo de este trabajo es obtener y caracterizar un catalizador basado en Ni a partir de una perovskita precursora y analizar el efecto de la carga de Ni en la actividad catalítica en la reacción de metanación del CO_2.

Experimental

2.1 Preparación de las perovskitas

Se prepararon soluciones de $C_6H_8O_7$. $5H_2O$,$[(CH_3)_2CHO]_2Ti(C_5H_7O_2)_2$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ con alcohol isopropílico. Se homogeneizó y concentro en rotavapor a 65ºC y 90 rpm. Se secó en vacío a 75ºC y se elevó la temperatura hasta 100ºC durante toda la noche. Se calcinó a 700ºC a 3ºC/min durante 2 h. Las perovskitas se denominaron $CaTi1\text{-}xNi_xO_3$ siendo x: 0, 0.1, 0.2 y 0.3 y la impregnada por humedad incipiente ($Ni/CaTiO_3$).

2.2 Caracterización

Área superficial específica (S_{BET}): Se determinaron por el método BET a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K. Se empleó un equipo Micromeritics Accusorb 2100E.

Difracción de rayos X (DRX): Se usó un difractómetro Rigaku operado a 30kV y 20mA con radiación de Cu Kα y filtro de Ni (λ = 0.15418nm). Se utilizó Scherrer para calcular tamaño de cristalita y microdeformaciones [8] y Rietveld para el volumen de celda y % de fase.

Reducción térmica programada (RTP): se usó un reactor de cuarzo tubular y un TCD como detector. Se emplearon 100 mg de muestra y mezcla de 5%H_2/N_2 a velocidad de flujo total de 30 ml/min. La temperatura fue de 25ºC hasta 700ºC a 5ºC/min.

Desorción térmica programada de CO_2 (DTP-CO_2): se utilizó 500 mg de muestra y se usó el mismo equipo utilizado para RTP. Los catalizadores fueron reducidos a 600 ºC con H_2/N_2 5 % en vol. durante 1 h. Luego se enfrió a 25°C y por 1 h circuló una mezcla de gases CO_2/He al 15 % se purgo con He y la temperatura fue a 700ºC con 10ºC/min durante 30 min.

Desorción térmica programada de O_2 (DTP-O_2): Fue realizado de la misma forma que con el DTP-CO_2 pero se utilizó O_2 como gas adsorbato en una mezcla de gases al 20 % en volumen y la temperatura se elevó hasta 850ºC.

2.3 Evaluación catalítica

Se diluyeron 50 mg de catalizador con 0.26 g de cordierita con tamaños de partícula entre 35 - 50 µm. La relación molar CO_2/H_2 fue de (1:4) y 30 mL/min de la mezcla reactiva con 30 mL/min en corriente de Ar. Los reactivos y productos fueron analizados con un cromatógrafo Shimatzu 9A. Los ensayos se realizaron entre 100 a 475°C con reducción previa a 600 ºC y 30 ml/min de H_2/N_2 al 5 % durante 1 h. Las fracciones molares de los productos: CH_4 y CO se calcularon a través de la ecuación 1 donde n_i es el número de moles del compuesto "i"

producidos y $n_j$es el número total de moles de los productos y la conversión de CO_2 se calculó por la ecuación 2 donde $x_i$es el número de moles de CO_2 alimentados y x_j es el número de moles en la corriente de salida.

$$S_i = \frac{n_i}{n_j} * 100 \qquad (1)$$

$$\%\ CO_2 = \frac{(x_i - x_j)}{x_i} * 100 \qquad (2)$$

Resultados y discusión

La Tabla 1 refleja el impacto de la incorporación de níquel en la estructura sobre la superficie específica. Se observa al soporte con un valor de 10.7 g/m^2, que disminuye a 5.3 g/m^2 en el caso del dopado al 10 %, mientras que los dopados al 20% y 30% aumentan considerablemente su área específica a valores de 18.5 y 21.7 g/m^2, respectivamente. El comportamiento anterior podría indicar que la incorporación de Ni modifica la superficie específica porque induce cambios en la estructura cristalina original, mientras que al aumentar el dopaje se observa un aumento para 20% y 30% indicando que el níquel podría estar quedando fuera de la estructura y la porosidad se la estaría otorgando el óxido de níquel [9]. Se puede confirmar lo anteriormente planteado con los estudios que se llevaron a cabo de DRX para analizar la composición de las fases cristalinas obtenidas luego de la etapa de calcinación y los difractogramas resultantes se presentan en la Figura 1.

TABLA 1: Superficie especifica S_{BET}. Volumen de poro.

Catalizador	Área superficial BET(m^2/g)	Volumen de poro total (cm^3/g)
$CaTio_3$	10,7	0,0046
$CaTi_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	5,3	0,0026
$CaTi_{0,8}Ni_{0,2}O_3$	18,5	0,0041
$CaTi_{0,7}Ni_{0,3}O_3$	21,7	0,0061

En el difractograma de la perovskita original ($CaTiO_3$), se identificaron además de los picos característicos correspondientes al patrón de referencia (PDF 01-089-6949) de grupo espacial Fm-3m, cinco picos adicionales que no se identifican con esta fase correspondiéndose con impurezas de CaO y TiO_2.

Los difractogramas de la perovskita base dopada con Ni al 10%, 20%, y 30% molar revelan, además de los picos característicos de la perovskita, dos nuevos picos a 43.38° y 63.02°, correspondientes a la fase de óxido de níquel (PDF 03-065-5745), cuya intensidad aumenta con el incremento del dopaje, coincidiendo con el incremento de la porosidad observada por el cálculo de la S_{BET}. En la Tabla 2 se presentan los parámetros de celda y el porcentaje de fases, obtenidos mediante análisis de Rietveld, así como el tamaño de cristalita y las microdeformaciones según la técnica de Scherrer. Se logró un 98.82% de la perovskita base con una baja impureza.

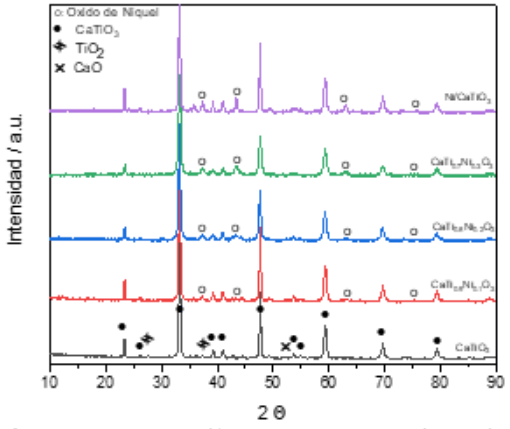


Figura 1: Difractogramas de los catalizadores y el soporte.

En el caso de las perovskitas dopadas al 10%, 20%, y 30% con níquel, se obtuvo un 2.90%, 6.89%, y 12.96% de la fase óxido de níquel respectivamente. El incremento de la fase de NiO observado en las muestras se atribuye al hecho de que, con el aumento en el dopaje, se dificulta la incorporación del ion Ni en la estructura de la perovskita [7]. En el caso del catalizador impregnado con níquel se obtuvo un 91.42 % de la perovskita y un 8.58 % de óxido de níquel concordando con el porciento de níquel añadido. En cuanto al volumen de celda, se registraron variaciones mínimas, ya que el ión Ti^{4+} tiene un radio de 0.68 Å, mientras que el ión Ni^{3+}, que sustituye al Ti^{4+}, tiene un radio de 0.78 Å Las variaciones observadas se correlacionan con la proporción de Ni que logró incorporarse en la estructura cristalina de la perovskita base y en el caso de la impregnada se obtuvo el mismo volumen de celda que el soporte, ya que el níquel no entró a la estructura de la perovskita por ser este catalizador obtenido por humedad incipiente.Las microdeformaciones se encuentran asociadas a defectos cristalinos

caracterizados por una sumatoria de defectos puntuales tales como: vacancias, átomos intersticiales, átomos sustitucionales, fallas de apilamientos y fronteras de granos [10]. Se puede observar en la Tabla 2 una disminución de las microdeformaciones del soporte al dopar con 10 % de níquel. En el caso de dopajes mayor al 10 % aumenta con la menor incorporación de Ni a la red cristalina de la perovskita con respecto al valor teórico. Esto se podría relacionar con la disminución del tamaño de cristalita ya que los defectos superficiales, como las fronteras de grano, interfases, superficies "libres" etc, delimitan el volumen coherente de difracción[10]. El $Ni/CaTiO_3$ presenta microdeformaciones similares que el soporte y al catalizador dopado al 10 % debido a que no incorporó níquel a la estructura y solo presenta determinadas interacciones superficiales con $CaTiO_3$.

Tabla 2: Resultados de Rietveld y tamaño de cristalita calculada según la Ec. de Scherrer. Perovskita base-(P) y óxido de Níquel-(ON).

Catalizador	Volumen de celda å ± error	Tamaño de cristalita nm	Microd. Scherrer	% de fases
$CaTiO_3$	223,62 ± 0,04	44,18	0,3592	98.82± 2,4 (P) + impurezas
$CaTi_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	224,03 ± 0,13	46,79	0,3484	97,0 ± 0,76 (P) 2,90 ± 0,76 (ON)
$CaTi_{0,8}Ni_{0,2}O_3$	223,5 ± 0,28	29,00	0,4418	93,11 ± 3,45 (P) 6,89 ± 1,47 (ON)
$CaTi_{0,7}Ni_{0,3}O_3$	224,41 ± 0,38	20,64	0,5504	87,04 ± 3,40 (P) 12,96 ± 2.24 (ON)
$Ni/CaTiO_3$	223.65 ± 0.02	45.74	0.3479	91.42 ±1.38 (P) 8.58 ±0.65 (ON)

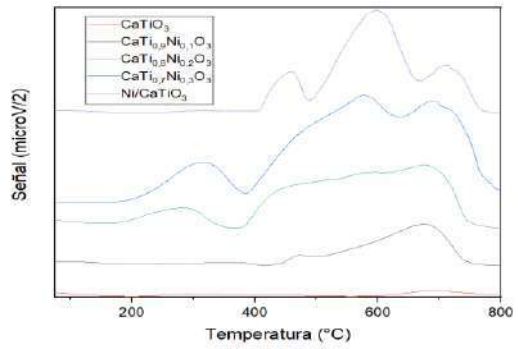


Figura 2: Perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores y el soporte.

Para analizar la reducibilidad de las perovskitas sintetizadas se realizó un ensayo de RTP. Los resultados obtenidos por esta técnica revelan de manera evidente la influencia del dopaje de Ni en la estructura de la perovskita. La reducción de los materiales se detalla en la Figura 2. En el caso de $CaTiO_3$, se identifican tres señales de baja intensidad con máximos a 77, 300 y 688 °C, los cuales podrían asociarse a la presencia de oxígenos superficiales[11]. En la muestra $CaTi_{0.9}Ni_{0.1}O_3$, se observan una señal de baja intensidad a 472 y otra más intensa a 674 °C , esta última es una señal más ancha que indicaría el solapamiento de más de una señal y se podría atribuir a la reducción de Ni^{3+} a Ni^{2+} y de Ni^{2+} a Ni^0 [12]. Los catalizadores dopados con un 20% y 30% de Ni, muestran señales con valores máximos a 280 y 314°C respectivamente, correspondiente a la reducción del Ni que no se incorporó a la estructura de la perovskita, formando NiO con diferente grado de interacción con el soporte. A temperaturas más elevadas, ambos catalizadores presentan tres máximos asociados a las etapas de reducción de Ni^{3+} a Ni^O, a 477, 585 y 677 °C para $CaTi_{0.8}Ni_{0.2}O_3$, mientras que para $CaTi_{0.7}Ni_{0.3}O_3$, los máximos se desplazan a temperaturas mayores, a 481, 477 y 689 °C evidenciando la fuerte interacción del níquel en la estructura de la perovskita. El catalizador impregnado registra tres máximos bien definidos a 459, 598 y 713 ^oC debido a diferentes niveles de interacción con el soporte. Para determinar sobre la fortaleza de los sitios básicos presentes en los catalizadores se realizó un ensayo de DTP-CO_2 .A temperaturas más bajas, los sitios básicos son más débiles, indicando una adsorción física, mientras que, a temperaturas más altas, la fortaleza de los sitios básicos aumenta [13]. La Figura 3 ilustra como el soporte y el catalizador dopado con un 10% muestran la menor cantidad de sitios básicos de intensidad media. Los catalizadores dopados con un 20% y un 30% de níquel presentan una mayor cantidad de sitios básicos de intensidad media, siendo el de 20% el de mayor acumulación. Es beneficioso que predominen los sitios de basicidad media, ya que esto permite que el CO_2 permanezca adsorbido el tiempo necesario para su

transformación [14]. Solo se observa sitios básicos fuerte en el catalizador dopado con un 20% de Ni pero con una pequeña cantidad, no siendo así para los sitios básicos medios que se puede apreciar su disminución en el siguiente orden: $CaTi_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ > $CaTi_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ > $Ni/CaTiO_3$ > $CaTi_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ > $CaTiO_3$.

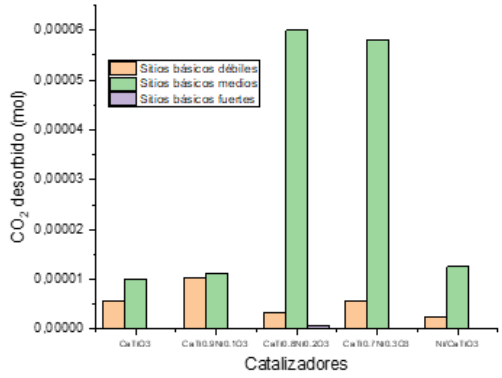


Figura 3: Fortaleza de los sitios básicos.

La temperatura en la que se produce la desorción de oxígeno puede ofrecer información valiosa sobre la energía de enlace en los sitios de oxígeno del catalizador. Las vacancias de oxígeno suelen influir en la energía de enlace de los oxígenos adyacentes, manifestándose en los perfiles de desorción térmica. La cantidad total de oxígeno desorbido durante la DTP-O_2 puede vincularse con la concentración de vacancias de oxígeno en la red. Un aumento en la cantidad de oxígeno desorbido podría indicar una mayor presencia de sitios defectuosos en la red. La ubicación de los picos en relación con la temperatura proporciona información detallada sobre las características del oxígeno: el pico de desorción a T < 500 °C se atribuye al oxígeno adsorbido químicamente en la superficie (denotado como α); el pico entre 500 < T < 800 °C se asocia al oxígeno químicamente adsorbido en la vacante de oxígeno superficial (denotado como β); y el pico a T > 800 °C se relaciona con el oxígeno de red (denominado γ) [15]. En la Figura 4, se observan dos pequeños picos a temperaturas inferiores a 500 °C muy débiles para el $CaTiO_3$, correspondientes al oxígeno α, que coincide con la señal obtenida en RTP contribuyendo a la formación de H_2O, mientras que el $Ni/CaTiO_3$ presenta un comportamiento similar al soporte. Además de presentar oxígeno tipo α, el $CaTi_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ exhibe también oxígenos tipo β. Los catalizadores dopados al 20% y 30% presentan una mayor cantidad de oxígeno tipo β, siendo el de 30% el más prominente. Además, se evidencia la presencia de oxígeno relacionado a la red (γ) como se aprecia en el inicio de la formación de un pico a temperaturas superiores a 800 °C siendo más intenso para el de 30%. La cantidad máxima de oxígeno, tanto del tipo β como del tipo γ, para el catalizador $CaTi_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ es consistente con las microdeformaciones obtenidas por Scherrer. Esto se debe a que estas microdeformaciones incorporan la contribución de las vacancias de oxígeno como defecto puntual [10].

Actividad catalítica

Los parámetros de rendimiento evaluados fueron la conversión de CO_2 y las fracciones molares de CH_4 y CO. En general se obtuvieron elevados de CH_4, cercanos al 90% para dos de los catalizadores sintetizados y bajas fracciones de CO. Los catalizadores que exhibieron los resultados más destacados fueron el $CaTi_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ y el $CaTi_{0.7}Ni_{0.3}O_3$, con una fracci{on molar máxima de metano del 91.51% y 87.30%, respectivamente, a una temperatura de 450°C.

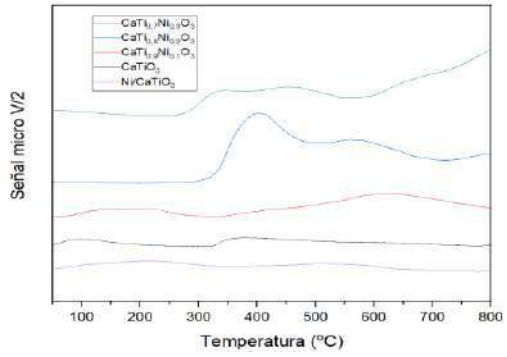


Figura 4: Perfiles de desorción de O_2.

Este rendimiento se correlaciona con el hecho de que estos dos catalizadores presentan las mayores microdeformaciones relacionadas a la presencia de vacancias de oxígeno y la mayor cantidad de sitios básicos medios [16]. Es interesante notar que los catalizadores $CaTi_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ y $CaTi_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ presentaron un comportamiento catalítico similar, a pesar de exhibir un dopaje de Ni muy diferente, esto coincide con la cantidad de níquel que logró entrar en la estructura de la perovskita y la similar cantidad de sitios básicos medios entre ambos. Se evaluó también una muestra de referencia obtenida por el método clásico de impregnación, Ni/CaTiO3 con un 8.5 % en peso de Ni. El $Ni/CaTiO_3$ presentó una menor fracción molar de CH_4 que las perovskitas dopadas [17]. Por otro lado, $CaTi_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ presentó el valor de

fracción molar de CH_4 más bajo, alrededor del 61 % y la más alta fracción molar de CO (89%). Indudablemente, la exsolución de las partículas de Ni de forma controlada a partir de una estructura definida, genera más sitios activos con mayor interacción con el soporte que el generado a partir del catalizador impregnado. El porcentaje de Ni en peso del catalizador impregnado es igual al porcentaje en peso de la perovskita dopada al 20% molar. Este hecho evidenció la mayor actividad catalítica de las partículas del Ni generadas a partir de una estructura tipo perovskita.

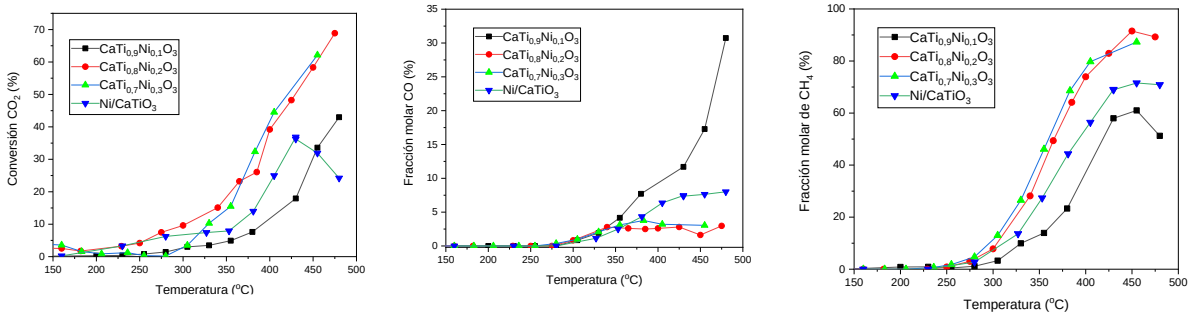


Figura 7: Resultados del test catalítico.

Conclusiones

La incorporación de níquel afecta la superficie específica del soporte generando cambios en la porosidad. Los difractogramas confirman la presencia de fases segregadas de óxido de níquel, siendo más prominentes con mayores niveles de dopaje. La evaluación catalítica revela una fracción molar del 90% hacia de metano, destacando la importancia de la relación existente entre las vacancias de oxígeno y sitios básicos medios con respecto a la mejor actividad catalítica. La exsolución controlada de partículas de níquel desde una estructura tipo perovskita muestra una mayor actividad catalítica en comparación con las especies de Ni en un catalizador impregnado.

Agradecimientos

Los Autores agradecen el financiamiento de este trabajo a la Universidad Nacional de San Luis, al CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica.

Referencias

[1] M. Rüdisüli R. Mutschler, S.L. Teske, *Int. J. Hydrog. Energy*, 48(2023)14527-14542
[2] «El Acuerdo de París | Naciones Unidas». Accedido: 29 de diciembre de 2023.
[3] A. Tabebordbar, M. Rastegar, y M. Ebrahimi, , *Sustain. Cities Soc.*, 95(2023)104593
[4] X. Chen, Y. He, X. Cui, y L. Liu, , *Fuel*, 338(2023)127309,
[5] L. P. C. Silva, M. M. Freitas, G. Pérez, *Int. J. Hydrog. Energy*, 43, n.º 6, (2018)3190-3202
[6] R. Chava, A. K. Seriyala, K. Yeluvu, B. Roy, S. Appari, , *Int. J. Hydrog. Energy*, (2023) 27652-27670
[7] A. Blanco, *Fuel*, 320 (2022)123954,
[8] S. Nasiri M. Rabiei, A. Palevicius, G. Janusas, *Nano Trends*, 3(2023) 100015,
[9] F. Ma, Y. Zhao, J. Li, X. Zhang, H. Gu, y J. You, , *J. Energy Chem.*, 52,(2021) 393-411
[10] S. U. Veselyanski, Y. M. Kulish, y G. P. Umanski, , *Phys. Lett. A*, 146, (1990)426-430
[11] F. G. Adriana Blancoa Josefina Carocaa, Rocío Tamayoa, 1, Marcos Floresb, Manuel Romero-Sáeza, Rodrigo Espinoza-Gonzáleza, *Fuel*, 320(2022) 123954
[12] T. Babii K. Jirátová, J. Balabánová, *Catal. Today*, 428(2024) 114438
[13] M. Safdar, M. González-Castaño, A. Penkova, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, y H. Arellano-García, *Appl. Mater. Today*, 29(2022) 101577,
[14] J. A. Onrubia-Calvo, A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J. A. González-Marcos, y J. R. González-Velasco, , *Appl. Catal. B Environ.*, 321(2023) 122045
[15] J. Zhu, Z. Zhao, D. Xiao, J. Li, X. Yang, y Y. Wu, *J. Mol. Catal. Chem.*, 238(2005) 35-40
[16] M. González-Castaño, J. C. N. de Miguel, A. Penkova, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, y H. Arellano-Garcia, *Appl. Mater. Today*, 23(2021)101055
[17] H. S. Lim G. Kim, Y. Kim, M. Lee,*Chem. Eng. J.*, 412(2021)127557.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Influencia de la molienda previa en las propiedades texturales y superficiales de biocarbones obtenidos a partir de bagazo cervecero

Matías G. Rinaudo[1*], Alexia Flores Mangoni[1], María L. Martínez Bocanegra[2], M. Roxana Morales[1]

[1]Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455 (5700) San Luis – Argentina

[2]Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina

E-mail: *matirinaudo@gmail.com*

Palabras clave: Bagazo cervecero; valorización de biomasa; biocarbones; soportes catalíticos; catalizadores libres de metales

Resumen

En el presente trabajo se utilizó bagazo cervecero como biomasa precursora para la obtención de biocarbones, empleando el proceso de pirólisis. El bagazo fue en primer lugar acondicionado mediante su lavado y secado. Posteriormente fue molido a diferentes tiempos: 0, 10, 20 y 30 s en un molino de anillos, con el objetivo de disminuir el tamaño de partículas, previo proceso de pirólisis en condiciones controladas. Los distintos biocarbones sintetizados fueron caracterizados por XRD, S_{BET}, FT-IR, XPS y SEM. Para todos los casos se observó la misma fase correspondiente a carbono amorfo, mientras que las propiedades texturales y superficiales mostraron significativas diferencias gracias a los distintos tiempos de molienda. Los biocarbones aquí reportados, a partir de un residuo agroindustrial, presentan características afines a su potencial uso como soportes catalíticos y/o catalizadores libres de metales soportados.

Abstract

In present work beer bagasse was used as biomass precursor to obtain biochars, employing pyrolysis process. The bagasse was firstly conditioned by washing and drying. Afterwards, it was milled for different times: 0, 10, 20 and 30 s in a rings mill with the aim of reducing particle size before pyrolysis process in controlled conditions. The different synthesized biochars were characterized by XRD, S_{BET}, FT-IR, XPS and SEM. In all cases the same phase corresponding to amorphous carbon was observed, while textural and surface properties showed significant differences due to the different milling times. The biochars reported herein, from an agro-industrial waste, present features related to its potential use as catalytic supports and/or catalysts free of supported metals.

Introducción

Los biocarbones (BC) son materiales carbonosos sólidos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa en condiciones de atmósfera inerte. Su estructura porosa, alta estabilidad química y contenido de grupos funcionales en superficie los convierten en materiales versátiles con múltiples aplicaciones en el ámbito ambiental, agrícola e industrial. Las propiedades de los biocarbones, tales como la superficie específica, el volumen y tamaño de poro, así como la composición química superficial, dependen fuertemente del tipo de biomasa utilizada, de las condiciones de pirólisis (temperatura, tiempo, atmósfera) y de las características físicas de la materia prima, como el tamaño de partícula [1].

Desde el punto de vista estructural, los biocarbones presentan una textura heterogénea con fracciones micro, meso y macroporosas, cuya proporción influye directamente en su desempeño como adsorbentes de contaminantes, soportes catalíticos, enmiendas de suelos o materiales de almacenamiento de energía [2]. Los grupos funcionales oxigenados superficiales (GFO), tales como grupos carboxilos, hidroxilos o carbonilos, pueden ser responsables de interacciones específicas con metales pesados, compuestos orgánicos, nutrientes o microorganismos del suelo, favoreciendo así su utilización en procesos de remediación ambiental o mejora de suelos degradados.

Además de su funcionalidad técnica, los biocarbones han cobrado creciente interés por su potencial contribución a la mitigación del cambio climático. Al ser producidos a partir de residuos orgánicos, su uso promueve la valorización de desechos agroindustriales y la fijación de carbono en formas estables, reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorando la sostenibilidad de diferentes procesos productivos [3]. En este contexto, la caracterización integral de sus propiedades fisicoquímicas es fundamental para optimizar su diseño y adecuación a cada aplicación específica.

En este trabajo, se propone evaluar el efecto de la molienda de la biomasa antes de la pirólisis sobre la textura, estructura y propiedades superficiales de los biocarbones, con el fin de comprender cómo estas modificaciones pueden optimizar su desempeño y adecuar su aplicación en distintos campos, como adsorción de contaminantes, mejora de suelos y soporte catalítico/catalizador libre de metales.

Experimental

El bagazo cervecero fue lavado con agua (tres veces) y secado en estufa de vacío a 70 °C por 24 h. Luego fue molido en un molino de anillos a diferentes tiempos: 0, 10, 20 y 30 s. El proceso de pirólisis fue llevado a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable. Se trabajó con un flujo de N_2 de 40 $cm^3\ min^{-1}$; 3 h; 10 °C min^{-1} y 400 °C. Los biocarbones fueron denominados: BCx, para x = 00, 10, 20 y 30, correspondiente al tiempo de molienda. Los biocarbones fueron caracterizados por XRD, S_{BET}, FT-IR, XPS y SEM.

Resultados y discusión

Los rendimientos a biocarbón obtenidos a partir de la pirólisis del bagazo cervecero oscilaron entre 26 y 29% para los cuatro tiempos de molienda estudiados. En la Figura 1 se presentan los difractogramas correspondientes a los biocarbones (BC). En los cuatro casos, se observan líneas de difracción características del carbono amorfo. La señal ubicada aproximadamente a 24° se atribuye a las reflexiones cristalinas de grafito [002], correspondientes principalmente a capas de carbono monoatómico dispuestas en monocristales; mientras que la señal de baja intensidad alrededor de 42° se relaciona con los planos cristalinos [100] del grafito. El ensanchamiento de las líneas de difracción se debe a las dimensiones de los cristalitos perpendiculares a las capas aromáticas [4]. No se observan cambios significativos en los difractogramas en función del tiempo de molienda, lo que indica que la estructura amorfa se mantiene. Desde el análisis de los datos de la Tabla 1, puede observarse que la molienda previa influye de manera significativa en la

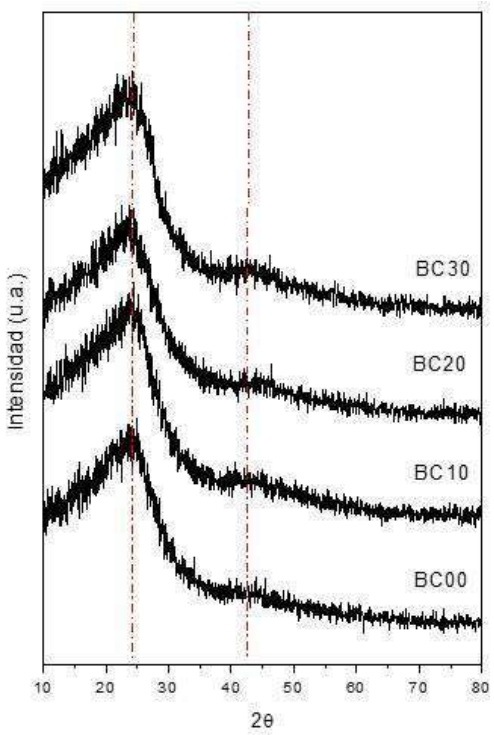


Figura 1. Difractogramas de los BC

estructura porosa de los BC obtenidos. El área superficial y el volumen total de poro disminuyen progresivamente desde la muestra sin molienda (BC00) hasta BC20, con una recuperación parcial en BC30. Paralelamente, la fracción microporosa aumenta en las primeras etapas de molienda, indicando que la reducción moderada de tamaño de partícula favorece la generación de microporos, aunque a costa de una pérdida de meso/macroporos. En niveles intermedios de molienda, la caída marcada de S_{BET} y V_{total} puede atribuirse al colapso estructural, taponamiento por volátiles y mayor exposición de cenizas, fenómenos reportados en la literatura para biomasas excesivamente fragmentadas [5]. Finalmente, una molienda más intensa (BC30) promueve una leve recuperación del área y volumen de mesoporos, posiblemente por la generación de nuevos poros o redistribución de los existentes.

El análisis mediante FT-IR permitió detectar cambios en la estructura y en los grupos funcionales superficiales de los BC. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2. En la zona A se observan bandas características de hidroxilos y aminas: una señal ancha a 3437 cm^{-1} asociada a O–H de agua adsorbida y a grupos hidroxilo superficiales, y otra a 3263 cm^{-1} correspondiente a vibraciones O–H de grupos fenólicos y/o N–H de aminas. Este tipo de señales es frecuente en biochars derivados de biomasa lignocelulósica y tiende a atenuarse con el incremento de la temperatira de pirólisis [6,7]. En la zona B, las bandas a 2927 y 2850 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento C–H de grupos alifáticos (–CH_2, –CH_3), que reflejan restos de cadenas lipídicas o celulósicas que no fueron completamenre degradadas; asociado a la moderada temperatura de pirólisis [8]. En la zona B, las bandas a 2927 y 2850 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento C–H de grupos alifáticos (–CH_2, –CH_3), que reflejan restos de cadenas lipídicas o celulósicas que no fueron completamenre degradadas; asociado a la moderada temperatura de pirólisis [8].

Tabla 1. Áreas superficiales específicas, volúmes de poro, tamaño medio de poro y porcentajes de micro y mesoporos de los BC

Muestra	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Volumen total de poro (V_{Total}) ($cm^3\ g^{-1}$)	Volumen de microporo (V_{micro}) ($cm^3\ g^{-1}$)	Volumen de mesoporo (V_{meso}) ($cm^3\ g^{-1}$)	Tamaño medio de poro (nm)	% microporo	% mesoporo
BC00	96,3	0,0541	0,0184	0,0357	3,8	34,1	65,9
BC10	92,6	0,0525	0,0263	0,0261	4,6	50,2	49,8
BC20	63,4	0,0348	0,0177	0,0171	4,9	50,9	49,1
BC30	68,6	0,0396	0,0172	0,0224	3,3	43,4	56,5

La zona C concentra las principales señales de grupos oxigenados y aromáticos. La banda a 1620 cm^{-1} se asigna tanto a estiramientos C=O (quinonas, ácidos carboxílicos) como a C=C de anillos aromáticos, mientras que la banda a 1567 cm^{-1} corresponde a grupos carboxilato (–COO^-), con mayor intensidad en BC30. A 1420 cm^{-1} se observan vibraciones C–O^- de fenoles y/o flexiones de O–H fenólicos, y a 1386 cm^{-1} aparece una señal asociada a O–H fenólicos, cuya intensidad disminuye con el aumento del tiempo de

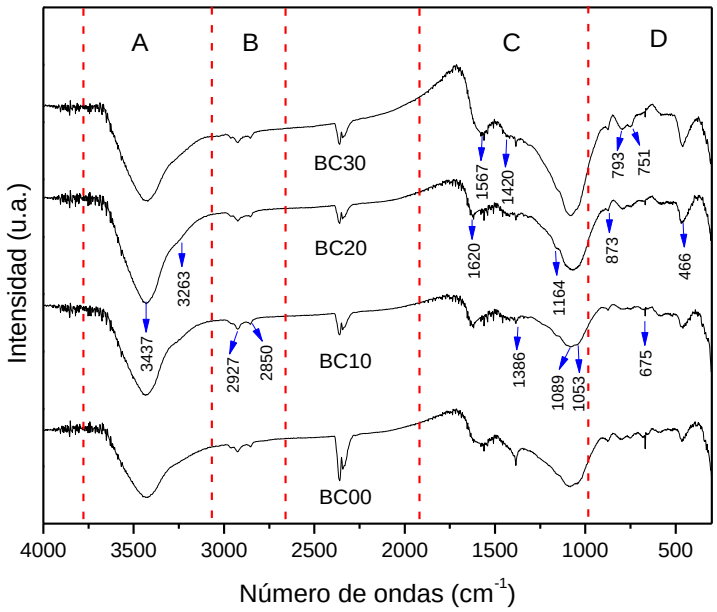


Figura 2. Espectros FT-IR de los BC

molienda pre-pirólisis, lo que sugiere la degradación de estas funcionalidades. Una banda distintiva aparece 1164 cm^{-1}, evidente en los BC molidos, la cual puede asociarse a estiramientos C–O–C de éteres o ésteres remanentes de lignina/celulosa, así como a C–O de ácidos carboxílicos y ésteres [6,9]. Adicionalmente, la señal a 1089 cm^{-1} se vincula con estiramientos C–O de estructuras alifáticas y la de 1053 cm^{-1} con vibraciones C–N de grupos amina. En la zona D se destacan las bandas correspondientes a vibraciones fuera del plano de anillos aromáticos. Las señales a 873 y 675 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones C–H aromáticas fuera del plano y a enlaces β-glucosídicos, mientras que las bandas a 793 y 751 cm^{-1} corresponden a O–H fuera del plano. Estas señales incrementan su intensidad con el tiempo de molienda, lo que sugiere una mayor exposición de estructuras aromáticas condensadas [10]. Finalmente, la banda a 466 cm^{-1} se asigna a vibraciones Si–O–Si, cuya intensificación con la molienda indica una mayor exposición de la fracción inorgánica, posiblemente proveniente de minerales silíceos de la biomasa original [11]. Estos resultados muestran que la molienda pre-pirólisis modifica la distribución y accesibilidad de grupos funcionales superficiales en los biocarbones, favoreciendo la aparición de señales relacionadas con GFO y aromáticos, al tiempo que expone con mayor claridad la fracción inorgánica del material.

Se empleó XPS para caracterizar la superficie de los BC (no mostrados aquí). Las señales de C 1s se deconvolucionaron en cinco componentes: C=C (≈284,2 eV), C–C/C–H (≈284,6 eV), C–OH/C–O–C (≈286 eV), C=O (≈287 eV) y π–π* (≈291 eV) [12]. Como se muestra en la Tabla 2, las señales de C 1s se desplazan a mayores energías de enlace (BE) para los tiempos de molienda de 10 y 20 s, sugiriendo cambios en la química superficial, como mayor oxidación, transformación de grupos funcionales y aumento de centros defectuosos sp^3, mientras que en BC30 disminuyen, indicando posible reorganización estructural o pérdida de especies de elevada BE.

Tabla 2. Energías de enlace (BE) y porcentajes en peso (%p/p) para C 1s, N 1s, O 1s, Si 2p, P 2p, Ca 2p y Mn $2p_{3/2}$ en los BC

Muestra		C 1s	N 1s	O 1s	Si 2p	P 2p	Ca 2p	Mn $2p_{3/2}$
BC00	BE (eV)	284,89	400,23	532,89	103,00	134,10	349,50	-
	%p/p	77,5	3,4	13,9	4,2	0,8	0,2	-
BC10	BE (eV)	284,92	400,07	532,91	103,57	134,14	347,71	
	%w/w	78,4	3,7	13,0	3,4	1,2	0,3	
BC20	BE (eV)	284,93	400,12	532,85	102,97	134,20	350,13	
	%w/w	73,7	3,5	15,6	5,6	1,2	0,4	
BC30	BE (eV)	284,87	399,92	532,80	103,53	133,88	349,69	642,35
	%w/w	73,1	3,2	16,4	4,4	1,8	0,3	0,7

BC00 presenta mayor intensidad en la señal C=C, reflejando superficies más grafíticas o aromáticas, mientras que en los BC molidos predomina la señal C–C/C–H, lo que sugiere fragmentación y formación de enlaces menos aromáticos. Los desplazamientos de las

señales sp^2–sp^3 hacia mayores BE y de los grupos funcionales oxigenados hacia menores BE también fueron evidentes, así como la disminución del porcentaje de C 1s a tiempos de molienda más prolongados. La deconvolución de O 1s reveló cuatro componentes: la primera, de baja intensidad, se observó a ~530,5 eV en BC00 y BC10, asignada a C=O en carbonilos, quinonas y carboxilos; en BC20 y BC30 se desplazó a ~531,5 eV, asociada a C=O en ésteres, anhídridos o lactonas. La señal más intensa, a ~532,6 eV, corresponde a C–O–C en fenoles, lactonas, anhídridos y éteres; la tercera, a ~533,8 eV, a grupos C–(O)–OH; y finalmente, una señal de baja intensidad a ~535,2 eV se relaciona con agua adsorbida en la superficie [12]. A partir de la deconvolución de las señales de O 1s, se observó que el aumento del tiempo de molienda incrementa el contenido de GFO, especialmente en BC30, donde disminuye la señal alrededor de 532,6 eV y aumenta notablemente la señal a 531,5 eV, en concordancia con los cambios observados en las señales de C 1s (Tabla 2). En cuanto a la señal de N 1s, su contenido no presentó variaciones significativas con el tiempo de molienda (Tabla 2). La señal se deconvolucionó en dos componentes: la primera, ubicada entre 398,34 y 398,84 eV, correspondiente a C–N y C≡N (piridina), que se desplaza hacia mayores energías de enlace con el aumento del tiempo de molienda; y la segunda, a 400,43–400,91 eV, atribuida a N pirrólico y/o N piridónico [13]. Por otra parte, la señal de Si 2p se deconvolucionó en tres componentes: 102,48–102,62 eV (Si–C), 103,79–103,95 eV (Si–O–C/Si–O) y 105,5–105,9 eV (SiO_2) [14]. Cabe destacar que BC30 presenta el mayor contenido de SiO_2, mientras que en los demás BC la señal es de muy baja intensidad. Las señales de P 2p y Ca 2p mostraron baja intensidad; el contenido de P fue similar para los cuatro BC, mientras que el de Ca, aunque bajo, aumentó con el tiempo de molienda. Finalmente, la señal de Mn $2p_{3/2}$ se detectó únicamente en BC30 (Tabla 2). Desde el análisis de estos resultados puede observarse que la molienda previa a la pirólisis modula la superficie del biocarbón, cambiando el contenido y tipo de GFO y exponiendo mienrales presentes en la biomasa de partida.

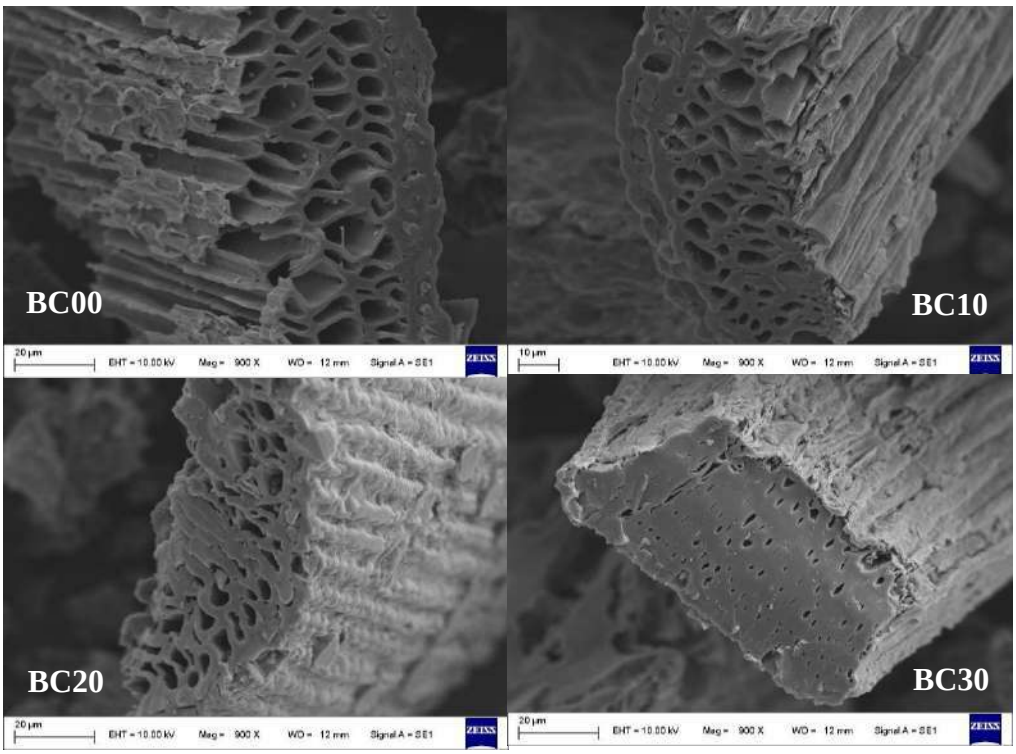


Figura 3. Micrografías SEM de los BC

Las imágenes SEM mostradas en la Figura 3 evidencian los cambios en el tamaño de poro con el aumento del tiempo de molienda, en concordancia con los resultados de la Tabla 1. Estos cambios se relacionan con el tipo de molienda aplicada; en los molinos de anillos, la reducción de la biomasa ocurre por una combinación de fuerzas de impacto,

compresión, fricción y abrasión/corte. Al aplicarse sobre la biomasa seca antes de la pirólisis, la molienda rompe la estructura fibrosa y lignocelulósica, reduciendo los poros naturales de la pared celular. La disminución del tamaño de partícula expone nuevas superficies, pero también puede colapsar poros preexistentes, disminuyendo especialmente el volumen de macroporos y mesoporos en materiales frágiles. El estrés mecánico puede alterar la red aromática (sp^2) y favorecer la transición a dominios sp^3, como indican los resultados de XPS, lo que se relaciona con pérdida de porosidad estructural y aumento de la funcionalización superficial. En consecuencia, la molienda intensa puede reducir el tamaño promedio de poro y el volumen total de poros.

Conclusiones

La molienda previa a la pirólisis influyó de manera significativa en las propiedades texturales y superficiales de los biocarbones obtenidos a partir de bagazo cervecero. Los resultados mostraron que tiempos intermedios de molienda (10–20 s) promovieron la fragmentación de dominios aromáticos, el aumento de sitios sp^3 y la incorporación de grupos oxigenados funcionales, aunque con una disminución del área superficial y el volumen de meso/macroporos, lo que puede favorecer aplicaciones en adsorción y catálisis (soportes catalíticos o catalizadores “metal-free”). En cambio, tiempos de molienda más prolongados (30 s) condujeron a una reorganización estructural acompañada por la exposición de fases inorgánicas (SiO_2, Ca, Mn, P), junto con un incremento de grupos oxigenados, características que resultan beneficiosas para su empleo como enmienda o sustrato en suelos, al mejorar la retención de agua, la capacidad de intercambio catiónico y la disponibilidad de nutrientes.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI, UNSL-CONICET) y a la Universidad Nacional de San Luis (UNSL) por el apoyo financiero y técnico brindado durante la realización de este trabajo. También agradecen a la cervecería “Un Tal René” por la provisión del bagazo cervecero.

Referencias

[1] Kumar, S., Choong, T. S. Y., & Idle, N. Rev. Environm. Sc. Biotech. 19 (2020) 191–215.
[2] Saladini, F., Buffi, M., & Mazza, G. Biom. Conv. Bioref. 4 (2024) 5901–5911.
[3] Rodrigues, M. Europ. J. Soil Sc. 74 (2023) e13396.
[4] L. Liu, X. Zhao, J. Li, D. Ma, R. Desalin. Wat. Treat. 46 (2012) 115-123.
[5] L. Jia, B. Fan, B. Li, Y. Yao, R. Hou, R. Zhao, X. Qiao, Y. Jin. BioResources 13 (2018) 5450-5471.
[6] Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. Environm. Sc.Tech. 44(4) (2010) 1247–1253.
[7] Chen, B., Zhou, D., Zhu, L. Environm. Sc. Tech. 42(14) (2011) 5137–5143.
[8] S.K. Das, G.K. Ghosh, R.K. Avasthe, K. Sinha. J. Environm. Man. 278 (2021) 111501.
[9] Zhuang, J., Li, M., Pu, Y., Ragauskas, A. J. Appl.Sc. 10(12) (2020) 4345.
[10] Minatre, K. L., Arienzo, M. M., Moosmüller, H., & Maezumi. Fron.Ear.Sc.12 (2024) 1354080.
[11] Méndez, A., Gómez, A., Paz-Ferreiro, J., & Gascó, G. Chemosph. 89(11) (2013) 1354–1359.
[12] B. Singh, Y. Fang, B.C.C. Cowie, L. Thomsen. Org. Geoch. 77 (2014) 1-10,
[13] W. Yu, F. Lian, G. Cui, Z. Liu. Chemosph. 193 (2018) 8-16.
[14] A. Kaur, P. Chahal, T. Hogan. IEEE Electron Device Letters. 37 (2016) 142-145.

XXIV Congreso Argentino de Catálisis

San Luis, Argentina

29 al 31 de octubre de 2025

Efecto del tratamiento con agua sobre la actividad catalítica de nanopartículas de Pt soportadas sobre Al-SBA-15 en la oxidación preferencial de CO

Eduardo López[1], Pablo Daniel Giunta[2], Gabriela Tonetto[1,3], María Esperanza Adrover[1,3*]

[1] Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS – CONICET), Camino La Carrindanga km 7, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

[2] Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES, UBA - CONICET), Intendente Guiraldes 2160, 1428, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

[3] Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avenida Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

**eadrover@plapiqui.edu.ar*

Palabras Claves: Pt, Al-SBA-15, pretratamiento con agua, oxidación preferencial de CO.

Resumen

En el contexto de la transición energética hacia fuentes renovables, el hidrógeno generado a partir del reformado de etanol con vapor requiere etapas de purificación antes de ser alimentado a celdas de combustible de membrana de intercambio protónico de baja temperatura (LT-PEMFC). Una de estas etapas es la oxidación preferencial de CO (CO-PrOx), que requiere catalizadores activos y selectivos a bajas temperaturas. En este trabajo se estudió la actividad catalítica de nanopartículas de platino soportadas sobre materiales mesoporosos tipo Al-SBA-15 con diferente contenido de aluminio. Además, se evaluaron dos tipos de pretratamiento. Por un lado, la reducción en atmósfera de hidrógeno y por otro, la reducción seguida de tratamiento con agua. Se observó que el agregado de aluminio mejora el ordenamiento de largo alcance de los poros y las propiedades texturales del soporte, aumentando el área específica y volumen de poro. Los catalizadores pretratados únicamente con hidrógeno mostraron mayor actividad a bajas temperaturas con mayor contenido de aluminio, alcanzando conversiones completas a ~220 °C. Por otro lado, el tratamiento adicional con agua permitió reducir la temperatura a la que se alcanza conversión completa a ~110 °C, representando una ventaja significativa para su integración con celdas de combustible.

Abstract

In the context of the energy transition to renewable sources, hydrogen generated from steam reforming of ethanol requires purification steps before being fed to low-temperature proton exchange membrane fuel cells (LT-PEMFCs). One of these steps is the preferential oxidation of CO (CO-PrOx), which requires active and selective catalysts at low temperatures. In this work, the catalytic activity of platinum nanoparticles supported on Al-SBA-15 mesoporous materials with different aluminum contents was studied. In addition, two types of pretreatment will be evaluated: reduction in a hydrogen atmosphere, and reduction followed by treatment with water. It will be observed that the addition of aluminum improves the long-range pore ordering and textural properties of the support, increasing the specific area and pore volume. Catalysts pretreated solely with hydrogen showed greater activity at low temperatures with higher aluminum contents, reaching complete conversions at ~220°C. On the other hand, additional water treatment allowed reducing the temperature at which complete conversion is reached to ~110°C, representing a significant advantage for its integration with fuel cells.

Introducción

En los últimos años, el hidrógeno obtenido a partir de fuentes renovables como bioetanol, bioglicerol o biogás se ha posicionado como una alternativa energética limpia. El reformado con vapor de bioetanol (ESR) destaca como la tecnología más adecuada para producir hidrógeno debido al alto rendimiento de etanol a hidrógeno [1]. Sin embargo, si el hidrógeno se utiliza en celdas de combustible membrana de intercambio de protones de baja temperatura (LT-PEMFC), requiere ser purificado para evitar el envenenamiento del catalizador del ánodo de la celda de combustible. Este proceso incluye una etapa de reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) para reducir el CO y generar más hidrógeno, seguida por la oxidación preferencial de CO (CO-PrOx) para disminuir su concentración a menos de 100 ppm. En esta última etapa, son necesarios catalizadores activos y selectivos a bajas temperaturas. En consecuencia, se han estudiado diferentes formulaciones de catalizadores para esta reacción, incluyendo metales no nobles como Co, Cu, Ni, Fe y metales nobles como Pt, Ru, Rh, Au e Ir [2]. Los catalizadores basados en metales nobles han mostrado una excelente actividad y selectividad a temperaturas inferiores a 175 °C, pero facilitan considerablemente el consumo de H_2 a temperaturas superiores [3]. Los catalizadores de Pt soportados se han estudiado exhaustivamente debido a su excepcional actividad y estabilidad a la temperatura adecuada [4,5]. En particular, la actividad catalítica de nanopartículas metálicas soportadas debe estudiarse específicamente en cada caso debido a sus distintos tamaños de partícula e interacciones con el soporte [5]. El soporte juega un papel fundamental en la actividad catalítica en la oxidación preferencial de CO [6]. Los materiales mesoporosos (MCM-41, SBA-15, SBA-16, etc.) han sido ampliamente estudiados como soporte de catalizadores, ya que tienen una alta área superficial, un gran volumen de poros y una estructura de poros ordenada de largo alcance [7]. En particular para la reacción bajo estudio, Chiang y col. [8] sintetizaron catalizadores de nanopartículas de Au soportadas sobre Al-SBA-15 y obtuvieron alta actividad catalítica para la oxidación de CO a baja temperatura y encontraron una notable dependencia de la actividad catalítica con la relación Si/Al del soporte. Adrover y col. [9] compararon la actividad de un soporte mesoporoso modificado con Al (Pt/Al-MCM-41) con la actividad de un catalizador de Pt mesoestructurado (Pt/MCM-41) que logró una mayor conversión a temperaturas más bajas. Por su parte, Son y col. [10] mejoraron la actividad y selectividad de la reacción de oxidación preferencial de CO mediante un nuevo pretratamiento de un catalizador 5% Pt/γ-Al_2O_3, que consistió en saturar el catalizador reducido con agua y dejarla vaporizar durante la reducción. El mejor desempeño se atribuyó a la disminución en el tamaño de las partículas metálicas de Pt, comprobada por XRD y TEM. Con base en estos resultados, y considerando que los materiales mesoporosos tipo SBA-15 presentan mayor estabilidad hidrotérmica y mecánica que los MCM-41 [10,11], así como la influencia decisiva del soporte y del pretratamiento, el objetivo de este estudio es analizar la actividad catalítica de nanopartículas de Pt soportadas sobre materiales mesoporosos Al-SBA-15 con diferente contenido de Al. Se estudiarán dos tipos de pretratamientos, el primero consistente en una reducción en atmósfera de hidrógeno y el segundo, dicha reducción seguida de un pretratamiento con agua.

Experimental

Síntesis del soporte

Los materiales Al-SBA-15, fueron sintetizados de acuerdo al protocolo de Meynen y col. [11] en el que se disuelve Pluronic P123 en una solución de ácido clorhídrico a 50°C. Luego de agitar durante la noche, se añadió TEOS como fuente de silicio. El medio se agitó durante 1 h. Se utilizó aluminato de sodio como fuente de aluminio y se ajustó su cantidad para obtener diferentes relaciones Si/Al. La mezcla resultante se agitó otra noche a 25 ºC. El pH de la solución se ajustó a 2,5 con una solución de NaOH 4 M. La composición molar de la mezcla resultante fue 1 TEOS: 0,018 P123: 0,206 HCl: 0,098 - 0,028 - 0,01 $NaAlO_2$:115 H_2O donde el aluminato de sodio se modificó para obtener una relación Si/Al teórica de 10, 35 y 98, respectivamente.

La síntesis hidrotermal se llevó a cabo a 100 °C durante 72 h. Mediante centrifugación, se recuperó el sólido que fue secado a 100 ºC y calcinado a 500 ºC en una mufla durante 6 horas.

Síntesis del catalizador de Pt

Los catalizadores de platino mesoestructurados se prepararon mediante el método de impregnación a humedad incipiente (IWI). Los soportes se secaron a 120 ºC. Luego, para lograr una carga de Pt del 2% en peso, se empleó una solución acuosa (0,05 M) de nitrato de tetraaminoplatino (II). Se evaluaron dos métodos de pretratamiento. El método estándar implica reducir los catalizadores sintetizados en H_2 con una rampa de calentamiento de 2 ºC/min desde temperatura ambiente hasta 400 ºC, manteniendo a esta temperatura por 1 h. En el método con agua, el catalizador fue pretratado como se describió anteriormente. Sin embargo, después de reducir en hidrógeno durante 1 h, el reactor se enfrió a aproximadamente 30 ºC y se agregó agua destilada al lecho con un caudal de 0,5 ml/min para humedecer el catalizador. El agua se evaporó en una atmósfera de hidrógeno mientras se aumentaba la temperatura hasta 400 ºC con una rampa de 10 ºC/min y luego se mantuvo a 400 ºC durante 1 h.

Caracterización y test catalítico

La morfología se estudió mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, LEO EVO 40 XVP), con detector de electrones secundarios. Mediante un Sistema de Microanálisis de rayos X por Energía Dispersiva (EDS, Oxford X-max 50) adosado al microscopio, se realizó un microanálisis que brindó información de la composición química elemental de un área de la muestra. Previamente, los soportes se secaron con flujo de aire antes de ser recubiertos con oro (PELCO 91000 sputter coater).

Los difractogramas se obtuvieron usando un difractómetro PANalytical Empyrean 3 con radiación CuKα filtrada con níquel y un detector PIXcel3D con un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA. Los datos se obtuvieron en modo de escaneo continuo con una rendija de divergencia de 1/16° y una velocidad angular de escaneo de 0,42°/min para el rango 2θ de 0,7° a 10°.

Se midieron isotermas de adsorción-desorción de N_2 usando un analizador Quantachrome Instruments NOVA 1200e a -196 °C. El área superficial se calculó con el modelo BET en el rango de presión relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,35, y el volumen total de poro se calculó con la cantidad de nitrógeno adsorbido a P/P_0 = 0,99. La distribución del tamaño de poro (PSD) se determinó con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Las muestras se desgasificaron a 393 K durante 24 h en vacío antes del análisis.

Para determinar la distribución del tamaño de partícula de Pt, se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL, 100 CX) con un potencial de aceleración de 100 kV. El polvo se dispersó en una solución de etanol y se sonicó durante 15 minutos. Luego, se depositaron algunas gotas sobre una película en rejillas de 200 mallas.

Tras disolver los catalizadores, se determinó el contenido de Pt mediante espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en un espectrómetro Shimadzu 9000.

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un lecho fijo de acero inoxidable. El reactor (d.i. 4 mm) se ubicó en un horno eléctrico. Cada experimento se realizó empleando 120 mg de catalizador. Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases en línea (HP 4890D GC/TCD). Las condiciones de alimentación fueron: Relación $\lambda = 2\,F^o_{O_2}/F^o_{CO} = 3$, WHSV=325 [ml/(gcat min)], y_{CO}=1,7%, y_{O2}=2,7% y_{N2}= 10%, en balance con H_2.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los difractogramas correspondientes los materiales Al-SBA-15 con diferentes relaciones Si/Al. Se observan tres picos bien resueltos en 2θ alrededor de 0,95, 1,5 1,7°, indexados como (100), (110) y (200) que corresponden a reflexiones asociadas con simetría hexagonal p6mm [12] para las relaciones Si/Al de 10 y 35. En el caso de Si/Al=98, el difractograma presenta una reflexión (100) a 1°, con reflexiones (110) y (200) menos prominentes indicando una reducción en la uniformidad del ordenamiento de los poros [13]. A

medida que se introducen menores cantidades de aluminio en el soporte, el grado de ordenamiento disminuye [14].

En la Figura 2 se presentan las imágenes SEM, así como la composición elemental de los soportes correspondientes a una región de la muestra. La Fig. 2a muestra partículas dispersas tipo bastón de 0,65 x 0,62 μm^2. En la Fig. 2b se observan fibras de 18 x 4,4 μm² constituidas por partículas tipo bastón de 1,1 x 0,7 μm². La Fig. 2c exhibe partículas con una forma irregular que miden en promedio 22 x 11 μm^2. A partir de los resultados de EDS de la Figura 2, puede determinarse que la relación Si/Al real promedio de los soportes es de 10, 37 y 92, respectivamente.

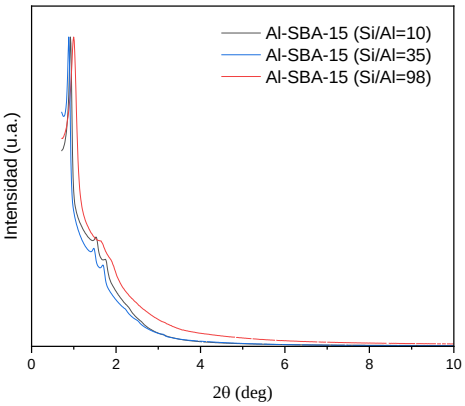


Figura 1. Difractogramas de los soportes mesoporosos Al-SBA-15.

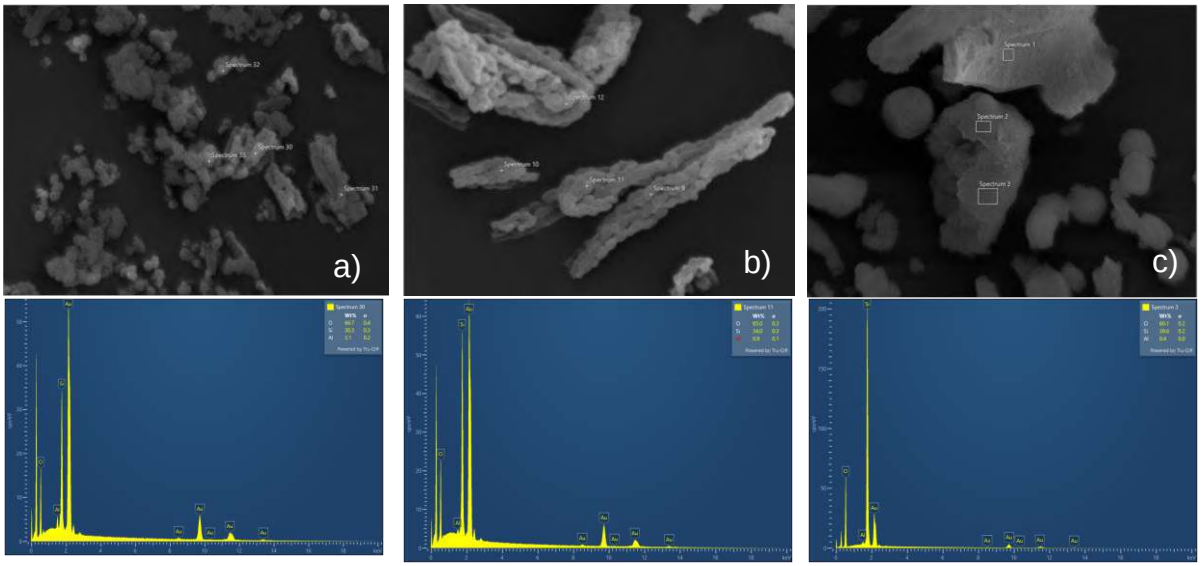


Figura 2. Imágenes SEM (arriba) y resultados EDS (abajo). Referencias: (a) Si/Al =10, (b) Si/Al =35 y (c) Si/Al =98.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales de los soportes. Se puede observar que, a medida que aumenta el contenido de Al de la relación Si/Al=98 a Si/Al=35, aumentan las áreas superficiales (de 590 m²g^{-1} a 665 m²g^{-1}) y el volumen de poro (de 0,82 cm³g^{-1} a 1,01 cm³g^{-1}). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por XRD, ya que indican que el ordenamiento estructural aumenta con la disminución de la relación Si/Al tal como observaron Ungureanu y col. [14]. Sin embargo, los soportes con relaciones Si/Al de 10 y 35 presentan áreas superficiales y volumen de poro similares. Esta similitud en las propiedades texturales fue también observada por Kumaran y col. [15] para muestras con una relación Si/Al real de 11,4 y 33,9.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes.

Catalizador	S_{BET}[a] (m^2/g)	Vp[b] (cm^3/g)	BJH-PSD[c] (nm)
Al-SBA-15 (Si/Al=10)	646	1,09	7
Al-SBA-15 (Si/Al=35)	665	1,01	6,6
Al-SBA-15 (Si/Al=98)	590	0,82	7,3

[a] Superficie específica BET.
[b] Calculado/medido a P/P_0=0,98
[c] Diámetro de poro determinado por BJH de la rama de desorción.

El contenido de Pt obtenido a partir de los resultados de ICP-AES, resultó de 1,6±0,1, 2,0±0,1 y 1,5±0,1 para los catalizadores de Pt (2%)/ Al-SBA-15 (Si/Al=10), Pt (2%)/ Al-SBA-15 (Si/Al=35) y Pt (2%)/ Al-SBA-15 (Si/Al=98), respectivamente.

En la Figura 3 se presentan las imágenes TEM de los tres catalizadores sintetizados luego de ser pretratados en atmósfera de H_2. El tamaño de las partículas metálicas obtenidas por TEM es de 2,33±0,46, 3,08±0,88 y 2,86±1,12 y la dispersión metálica calculada a partir estos tamaños de partícula es de 48,6, 36,8 y 39,6 para los catalizadores de Pt (2%)/ Al-SBA-15 (Si/Al=10), Pt (2%)/ Al-SBA-15 (Si/Al=35) y Pt (2%)/ Al-SBA-15 (Si/Al=98), respectivamente.

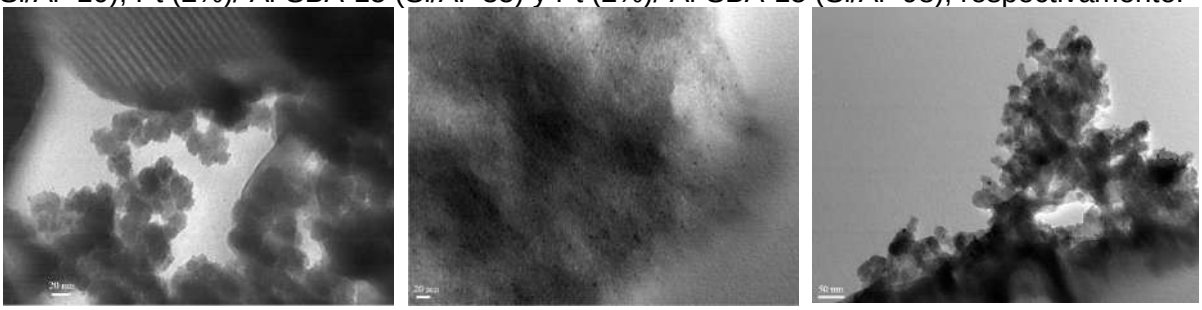


Figura 3. Imágenes TEM de los catalizadores. Referencias: (a) Si/Al =10, (b) Si/Al =35 y (c) Si/Al =98.

La Figura 4 compara el efecto aumentar del contenido de aluminio del soporte sobre la conversión de CO a diferentes temperaturas de operación. Es importante destacar que al aumentar el contenido de aluminio es posible alcanzar conversión completa a temperaturas significativamente menores. Esto se puede atribuir no sólo a la acidez del soporte sino también el menor diámetro de las partículas de Pt. En el caso del catalizador de Pt(2%)/Al-SBA-15 (Si/Al=98) no se alcanza conversión completa.

Con el objetivo de disminuir la temperatura a la que se alcanza conversión completa, se estudió el efecto de pretratar el catalizador con agua previo al test catalítico. El rendimiento catalítico en términos de actividad y selectividad de la muestra de Pt (2%)/Al-SBA-15 (Si/Al =10) se muestra en la Fig. 5 para diferentes temperaturas de operación. La conversión de CO aumenta con la temperatura, alcanzando el 100% a 110 ºC (Fig. 5a). Son y col. [10] observaron mejoras significativas cuando pretrataron con agua un catalizador de Pt (5 wt%)/γ - Al_2O_3 alcanzado conversión completa a 150ºC. Los autores atribuyen esta mejora a una reducción del tamaño de las partículas metálicas de Pt dado que las partículas pequeñas de Pt interactúan más fuertemente con el CO y tienen una mayor actividad de oxidación del CO que las partículas grandes de Pt. Alrededor de 100 ºC, el error en la medición aumentó debido a la adsorción física del agua generada durante la reacción.

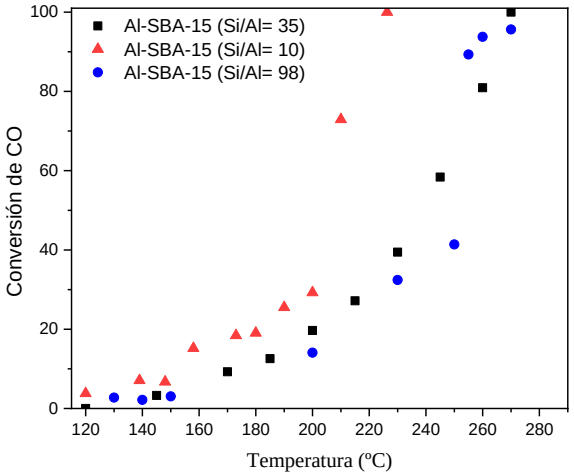


Figura 4. Efecto de la temperatura sobre la conversión de CO con diferentes relaciones Si/Al con reducción directa de H_2. WHSV=325 [ml/(gcat min)]. y_{CO}=1,7%, y_{O2}=2,7% y_{N2}= 10%, en H_2.

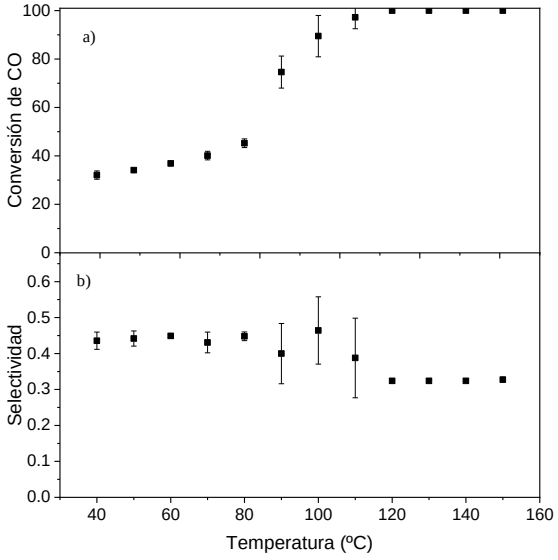


Figura 5. Efecto de la temperatura sobre la conversión y selectividad a CO (Si/Al=16) con pretratamiento con H_2O. WHSV=325 [ml/(gcat min)]. y_{CO}=1,7%, y_{O2}=2,7% y_{N2}= 10%, en H_2.

La Fig. 5b muestra el efecto de la temperatura sobre la selectividad. Como se observa, la selectividad disminuyó con el aumento de la temperatura, ya que la oxidación de H_2 se favorece progresivamente debido a una mayor energía de activación, en comparación con la oxidación de CO [16]. Se obtuvieron valores de selectividad superiores a 0,45 para temperaturas inferiores a aprox. 100 °C. Mayores temperaturas resultaron en una caída de la selectividad, ya que el CO se agota en el reactor y el O_2 restante reacciona con el H_2.

Conclusiones

En el presente trabajo se estudió por un lado el efecto del agregado de aluminio en un soporte del tipo SBA-15 y por otro el efecto de un segundo pretratamiento del catalizador ya impregnado y reducido con agua. Se comprobó que el agregado de aluminio al soporte aumenta tanto el área específica como el volumen poral de la muestra, y su consecuente disminución de tamaño de poro. Esto produce una mayor dispersión al impregnar el catalizador de Pt. En cuanto al desempeño de los catalizadores, se observó que para las muestras con el pretratamiento original con H_2, el agregado de aluminio permitió obtener una conversión completa a menores temperaturas, pudiendo alcanzar conversiones completas a ~220 °C para los soportes con mayor contenido de aluminio mientras que, con los de menor contenido, la conversión no alcanzó el 100% antes de los 270 °C, acercándose así, aunque no alcanzando, al objetivo de tener un catalizador activo en el rango adecuado de operación. Finalmente, el pretratamiento con agua mostró que podía reducirse la temperatura de conversión completa aún más, a un valor de ~110 °C, lo cual representa una ventaja sustancial respecto del caso anterior, ya que se reduce la diferencia de temperaturas con la de operación de la pila de combustible, lo cual permite reducir el requerimiento de enfriamiento del efluente de la CO-PrOx. Sin embargo, queda aún el desafío de obtener una selectividad mayor en este rango de temperaturas, que será motivo de futuros estudios, buscando formulaciones que tengan una mayor energía de activación para la oxidación de H_2 y/o una menor energía de activación para la oxidación de CO.

Referencias

[1] S. Wang, B. He, Y. Wang, X. Wu, H. Duan, J. Di, Z. Yu, Y. Liu, Z. Xin, L. Jia, X. Xie, Int. J. Hydrogen Energy. 46 (2021) 36245–36256.

[2] S.Y. Ahn, K.J. Kim, B.J. Kim, G.R. Hong, W.J. Jang, J.W. Bae, Y.K. Park, B.H. Jeon, H.S. Roh, Renew. Sustain. Energy Rev. 186 (2023) 113635-113660.

[3] T.M. Nyathi, M.I. Fadlalla, M. Claeys, ChemCatChem. 16 (2024) 1-13.

[4] H. Liu, D. Li, J. Guo, Y. Li, A. Liu, Y. Bai, D. He, 16 (2023) 4399–4410.

[5] G. Xiang, Z. Qiu, H. Fei, Z. Liu, S. Yin, Y. Wu, J. Power Sources. 591 (2024) 233873-233881.

[6] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, Appl. Catal. B Environ. 54 (2004) 59–66.

[7] R.A. Sacramento, O.M.S. Cysneiros, B.J.B. Silva, A.O.S. Silva, Ceramica. 65 (2019) 585–591.

[8] C.W. Chiang, A. Wang, B.Z. Wan, C.Y. Mou, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 18042–18047.

[9] M.E. Adrover, T. Wolff, G. Tonetto, E. López, J. Environ. Chem. Eng. 10 (2022) 107885 - 107893.

[10] I. Son, M. Shamsuzzoha, A.M. Lane, J. Catal. 210 (2002) 460–465.

[11] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, Microporous Mesoporous Mater. 125 (2009) 170–223.

[12] P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, J. Materails Chem. (2005) 5049–5053.

[13] J.P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, Beilstein J. Nanotechnol. 2 (2011) 110–118.

[14] A. Ungureanu, B. Dragoi, V. Hulea, T. Cacciaguerra, D. Meloni, V. Solinas, E. Dumitriu, Microporous Mesoporous Mater. 163 (2012) 51–64.

[15] G. Muthu Kumaran, S. Garg, K. Soni, M. Kumar, J.K. Gupta, L.D. Sharma, K.S. Rama Rao, G. Murali Dhar, Microporous Mesoporous Mater. 114 (2008) 103–109.

[16] J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco, M. a. Gutiérrez-Ortiz, Appl. Catal. B Environ. 70 (2007) 532–541.