



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



---

## Tesis

Presentada como parte de los requisitos de la UNL, para  
la obtención del Grado Académico de:

**Doctora en Ingeniería Química**

En el campo de:  
**CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

Título de tesis:  
**SÍNTESIS DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DE GLICEROL MEDIANTE  
CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS EN CeO<sub>2</sub>**

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)  
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE - UNL - CONICET)

**Autora: Giuliana Sofía Bianchi**

Director de Tesis: **Dra. Silvina Regenhardt**

Co- Director de Tesis: **Dr. Camilo Meyer**

Año de presentación:

2024

## ÍNDICE GENERAL

---

Agradecimientos

Resumen

### CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1 OBJETIVO DE TESIS .....	3
I.1.1 Objetivo General .....	3
I.1.2 Objetivos Específicos .....	3
I.2 INTRODUCCIÓN .....	4
I.2.1 Importancia del tema .....	4
I.2.2 Biodiesel .....	7
I.2.2.1. Procesos de producción de biodiesel .....	8
I.2.2.2 Producción de biodiesel en Argentina .....	10
I.3 OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA .....	12
I.3.1 Obtención de Glicerol. Propiedades y usos .....	13
I.4 ÁCIDO LÁCTICO .....	17
I.4.1 Métodos de producción de Ácido Láctico .....	18
I.4.2 Aplicaciones del Ácido Láctico .....	22
I.4.3 Mercado actual del ácido láctico .....	24
I.4.4 Polímeros del ácido láctico (APLs) .....	25
I.5 BIBLIOGRAFÍA .....	28

### CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. INTRODUCCIÓN .....	3
II.2 OBTENCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO .....	3
II.2.1 Producción de Ácido Láctico a partir de glicerol .....	4
II.2.2 Esquema de reacción .....	5
II.2.3.1 Efecto del álcali .....	7
II.2.3.2 Efecto de la relación molar NaOH/Gly .....	8
II.2.3.3 Efecto del O <sub>2</sub> .....	9
II.2.3.4 Efecto de la Temperatura .....	10
II.2.3.5 Efecto del catalizador (parte metálica) .....	10
II.2.3.5 Efecto del catalizador (soporte) .....	13
II.2.3.6 Efecto del tiempo de reacción .....	14
II.3 RESUMEN .....	15
II.4 BIBLIOGRAFÍA .....	16

**CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL**

<b>III.1 GASES, REACTIVOS Y SOPORTES SÓLIDOS EMPLEADOS</b> .....	3
III.1.1 Gases .....	3
III.1.2 Reactivos .....	3
III.1.3. Soportes sólidos .....	3
III.1.4. Precursores metálicos empleados en la síntesis de catalizadores .....	3
<b>III.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES</b> .....	4
III.2.1. Acondicionamiento del soporte .....	4
III.2.3. Método de precipitación-deposición .....	5
III.2.3.1 Fundamentos del método de precipitación-deposición .....	6
III.2.3.2. Equipo de preparación .....	7
III.2.3.3. Procedimiento del método de precipitación-deposición .....	7
III.2.4. Tratamiento térmico de los catalizadores .....	9
III.2.4.1. Conceptos e importancia .....	9
III.2.4.2. Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores .....	10
III.2.5. Activación de catalizadores .....	10
III.2.5.1. Equipo de activación de los catalizadores .....	10
III.2.5.2. Descripción experimental de la activación de muestras de óxidos metálicos .....	12
<b>III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES</b> .....	13
III.3.1 Espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo .....	14
III.3.1.1 Generalidades .....	14
III.3.1.2 Condiciones experimentales para el ICP-MS .....	17
III.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	17
III.3.2.1. Fundamentos de la técnica .....	17
III.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales .....	19
III.3.3 Quimisorción selectiva de gases (QSG) .....	19
III.3.3.1 Quimisorción de CO en catalizadores de Pd .....	21
III.3.3.1.1. Descripción experimental de la quimisorción de CO por volumetría estática .....	21
III.3.4. Oxidación a temperatura programada (OTP) .....	25
III.3.4.1. Descripción del equipo de OTP .....	26
III.3.4.2. Procedimiento experimental y condiciones .....	27
III.3.5.1. Descripción del equipo. ....	31
III.3.5.2.- Procedimiento y condiciones experimentales .....	31
III.3.6. Microscopía electrónica de transmisión .....	33
III.3.6.1. Fundamentos de la técnica .....	33
III.3.6.2. Procedimiento y condiciones experimentales .....	34
III.4.1 Análisis cualitativo de la fase líquida .....	35
III.4.2. Análisis cuantitativo de la fase líquida .....	37
III.4.2.1 Determinación de los factores respuesta empleados en Cromatografía Líquida (HPLC) .....	37
III.4.2.2 Determinación de conversión y selectividad .....	38
<b>III.5 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA</b> .....	40
III.5.1.- Descripción del equipo de reacción. ....	40
III.5.2. Descripción de los ensayos catalíticos realizados .....	46
III.5.2.1. Condiciones generales de operación del equipo. ....	46
III.5.2.2. Ensayos catalíticos realizados .....	47
<b>III.6 BIBLIOGRAFÍA</b> .....	49

## **CAPÍTULO IV: SELECCIÓN DEL METAL**

<b>IV.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	2
<b>IV.2. SOPORTE UTILIZADO</b> .....	2
<b>IV.2.1 Caracterización del soporte</b> .....	2
<b>IV.2.1.1. Propiedades texturales</b> .....	2
<b>IV.2.1.2 Propiedades ácidas</b> .....	3
<b>IV.2.1.3 Reducibilidad del soporte</b> .....	4
<b>IV.2.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</b> .....	6
<b>IV.3. PREPARACIÓN DE PRECURSORES SOBRE CeO<sub>2</sub></b> .....	7
<b>IV.3.1. Au (2%) /CeO<sub>2</sub></b> .....	8
<b>IV.3.2. Pd (2%) /CeO<sub>2</sub></b> .....	8
<b>IV.3.3. Cu (8%) /CeO<sub>2</sub></b> .....	9
<b>IV.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CALCINADOS</b> .....	9
<b>IV.4.1. Propiedades texturales y contenido metálico</b> .....	9
<b>IV.4.2 Dispersión</b> .....	10
<b>IV.4.3 Propiedades ácidas</b> .....	11
<b>IV.4.4 Tamaño de partícula</b> .....	12
<b>IV.4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</b> .....	16
<b>IV.5. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES MONOMETÁLICO</b>	19
<b>IV.5.1 Comparación entre catalizadores monometálicos</b> .....	20
<b>IV.5.2 Oxidación a temperatura programada</b> .....	31
<b>IV.5.2.1 Perfiles de OTP</b> .....	31
<b>IV.5.2.2 Contenido de carbón</b> .....	33
<b>IV.5.2.3 Resumen</b> .....	34
<b>IV.6. ANÁLISIS DE LA DESACTIVACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR</b> .....	34
<b>IV.6.1 Estudios de reutilización</b> .....	34
<b>IV.7 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO</b> .....	37
<b>IV.8 BIBLIOGRAFÍA</b> .....	40

## **CAPÍTULO V: CATALIZADORES BIMETÁLICOS**

<b>V.1 INTRODUCCIÓN</b> .....	2
<b>V.2. PREPARACIÓN DE PRECURSORES SOBRE CeO<sub>2</sub></b> .....	2
<b>V.2.1. AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub></b> .....	2
<b>V.2.2. AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub></b> .....	3
<b>V.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CALCINADOS</b> .....	3
<b>V.3.1. Propiedades texturales y contenido metálico</b> .....	3
<b>V.3.2 Propiedades ácidas</b> .....	5
<b>V.3.3 Microscopía electrónica</b> .....	7
<b>V.3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</b> .....	13
<b>V.4. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA</b> .....	17
<b>V.4.1 Comparación entre catalizadores bimetálicos</b> .....	17
<b>V.4.2 Oxidación a Temperatura Programada</b> .....	32
<b>V.4.2.1 Perfiles de OTP</b> .....	32
<b>V.4.2.2 Contenido de carbón</b> .....	34
<b>V.4.2.3 Resumen</b> .....	34
<b>V.5 ANÁLISIS DE LA DESACTIVACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR</b> .....	35
<b>V.5.1 Estudios de reutilización</b> .....	35
<b>V.6 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO</b> .....	38
<b>V.7 BIBLIOGRAFÍA</b> .....	39

## **CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES**

<b>VI.1. CONCLUSIONES</b> .....	2
<b>VI.2 TAREAS FUTURAS</b> .....	5

Deseo expresar mi gratitud a todas aquellas personas que colaboraron conmigo, tanto en lo humano como en lo profesional, en la realización de este trabajo de Tesis.

A mis directores, Silvina Regenhardt y Camilo Meyer, quienes me guiaron en cada etapa de este camino brindando generosamente sus opiniones y confianza. Creo que es oportuno también agradecerles por su profundo interés en mi formación científica y por la consideración con la que me han tratado durante todo este tiempo.

A quienes me acompañaron desde los primeros momentos en el laboratorio y la oficina, compartimos horas de trabajo, me enseñaron a desenvolverme en este ámbito y me brindaron todo su apoyo y con los que compartí infinidad de cotidianidades: Emanuel, Karla, Alejandro, Natalia, Milton, Kateryne, Federico y Ludmila.

También me gustaría agradecer al resto de los integrantes del GICIC por aportar su compañerismo y observaciones: Alberto Marchi, Nicolás Bertero, Hernan Duarte, Juan Zelin, Andrés Trasarti, María Eugenia Sad, Cristina Padró, Verónica Diez, Isabel Di Cosimo y Carlos Apestegua.

A los miembros del Jurado Dra. Nora Okulik, la Dra. María Soledad Renzini y al Ing. Raúl Comelli por la gentil tarea de leer, corregir y evaluar este trabajo de tesis.

A las instituciones que financiaron este trabajo: UNL, ANPCyT y especialmente CONICET, por otorgarme además una beca doctoral, y a todo el instituto INCAPE que me dio el lugar y las herramientas de cada día. Agradecerles a Belén por los ICP, a Joana por los TEM y a Fernanda por los XPS por todas esas horas con mis catalizadores con los que los molesté muchas veces, y al personal del taller y vitroplastía por solucionarme los equipos.

Por último, pero no menos importante, quiero agradecer a las personas que, aunque no colaboraron directamente en la concreción de este trabajo, siempre me dieron su apoyo y sin los cuales hubiera sido imposible perseverar: a mis padres y hermana, a mi compañero de vida, y a mis amigas, por compartir cada uno de mis días, por estar en los buenos y malos momentos, y por comprenderme y alentarme en todo momento.

A todos, mi más sincero agradecimiento.

Giuliana S. Bianchi

# RESUMEN

---

El glicerol, un subproducto de la industria del biodiésel, que tiene una gran producción en Argentina, es un recurso con alto potencial de reutilización y revalorización. Una manera de lograr esto es a través de una ruta catalítica que transforme selectivamente el glicerol en ácido láctico, una sustancia utilizada como materia prima para la obtención de ácido poliláctico. Esta transformación química es una oxidación que se lleva a cabo en un medio alcalino, utilizando catalizadores metálicos soportados (catálisis heterogénea). El principal objetivo de esta tesis es desarrollar un catalizador metálico soportado que sea activo y selectivo en la transformación de glicerol en ácido láctico.

A partir de la búsqueda y análisis de la bibliografía, se concluye que, aunque el método más utilizado para obtener ácido láctico es la síntesis enzimática, la catálisis heterogénea se presenta como una buena opción debido a la facilidad de separación del producto para ser utilizado en otro proceso como la posibilidad de reutilización del catalizador. Esto implica la necesidad de sintetizar un catalizador y determinar condiciones de reacción adecuadas y reproducibles a gran escala.

En una primera etapa, se prepararon muestras monometálicas de Au, Cu y Pd sobre  $\text{CeO}_2$  mediante el método de precipitación-deposición. Sus propiedades se compararon mediante distintos métodos de caracterización, y se realizaron reacciones bajo condiciones definidas para evaluar la actividad catalítica de las muestras. En esta primera etapa, se descartó el uso de Cu para esta reacción, ya que resultó ser muy poco activo. El Pd/ $\text{CeO}_2$  resultó ser más activo y selectivo que el Au/ $\text{CeO}_2$ . Posteriormente, se estudió el efecto de las condiciones operativas variando la temperatura, la concentración inicial de glicerol y la relación entre glicerol y álcali.

Los productos detectados en mayor concentración fueron ácido láctico (AL) y ácido glicérico (AGL); en menor concentración, se detectaron ácido fórmico (AF) y ácido oxálico (AO). El gliceraldehído (AG) y el piruvaldehído (PIRU), intermediarios típicos de la ruta sintética, generalmente se detectaron en concentraciones muy bajas, en el límite de detección, o no fueron detectados. Esto se debe a que, en las condiciones de reacción fuertemente alcalinas empleadas, el AG y el PIRU se transforman muy rápidamente en AL.

Se determinó que, a mayores temperaturas y mayores concentraciones iniciales de glicerol, se obtiene una mayor selectividad hacia ácido láctico, mientras que, utilizando condiciones intermedias, la selectividad se favorece hacia ácido glicérico. Además, se debe considerar que el

consumo total de glicerol por la reacción produce un efecto negativo sobre la síntesis de AL, ya que este comienza a disminuir notablemente.

Se concluyó de estas experiencias que se podría utilizar una combinación de Au y Pd para mejorar el desempeño catalítico y la selectividad hacia ácido láctico.

Por ello, tras ese análisis, se prepararon muestras bimetálicas soportadas sobre CeO<sub>2</sub> para determinar si la interacción entre estos metales funcionaría mejor. Se prepararon, caracterizaron y evaluaron dichas formulaciones bimetálicas, también soportadas sobre CeO<sub>2</sub>. Los resultados catalíticos permitieron determinar que el Au tiene un efecto negativo sobre la actividad del Pd, mientras que el agregado de Pd sobre Au produce el efecto contrario, mejorando la actividad del Au.

En síntesis, los resultados de esta tesis permitieron obtener una mejor comprensión del rol del catalizador en esta reacción y del efecto de las variables operativas.



# INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Síntesis de ácido láctico a partir de  
glicerol mediante catalizadores metálicos soportados en  $\text{CeO}_2$

Bianchi, Giuliana Sofa

*Capítulo 1*

---

## CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

<b>I.1 OBJETIVO DE TESIS</b> .....	3
<b>I.1.1 Objetivo General</b> .....	3
<b>I.1.2 Objetivos Específicos</b> .....	3
<b>I.2 INTRODUCCIÓN</b> .....	4
<b>I.2.1 Importancia del tema</b> .....	4
<b>I.2.2 Biodiesel</b> .....	7
<b>I.2.2.1. Procesos de producción de biodiesel</b> .....	8
<b>I.2.2.2 Producción de biodiesel en Argentina</b> .....	10
<b>I.3 OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA</b> .....	12
<b>I.3.1 Obtención de Glicerol. Propiedades y usos</b> .....	13
<b>I.4 ÁCIDO LÁCTICO</b> .....	17
<b>I.4.1 Métodos de producción de Ácido Láctico</b> .....	18
<b>I.4.2 Aplicaciones del Ácido Láctico</b> .....	22
<b>I.4.3 Mercado actual del ácido láctico</b> .....	24
<b>I.4.4 Polímeros del ácido láctico (APLs)</b> .....	25
<b>I.5 BIBLIOGRAFÍA</b> .....	28

## **CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

En este capítulo se describen los objetivos de la presente tesis, indicándose los mismos a nivel general y luego en forma específica. Luego se presentan los conceptos introductorios relacionados al tema de tesis, a fin de lograr una comprensión más clara del tema de estudio.

### **I.1 OBJETIVO DE TESIS**

#### **I.1.1 Objetivo General**

En esta tesis se estudia la producción de Ácido Láctico (AL) a partir de glicerol (GLY), un subproducto abundante de la manufactura del biodiesel en Argentina, especialmente en la región de Santa Fe. El AL es un ácido con numerosas ventajas tecnológicas y aplicaciones, tales como materia prima para la síntesis de Ácido Poliláctico (APL), un polímero que podría sustituir a los polímeros convencionales derivados del petróleo.

Estas etapas implican:

- Obtener AL por oxidación del GLY en medio acuoso empleando catalizadores sólidos de metales soportados.
- Llevar a cabo la síntesis selectiva de AL bajo condiciones de reacción moderadas.
- Evaluar la influencia de las distintas variables operativas que permitan obtener AL.

#### **I.1.2 Objetivos Específicos**

Los objetivos específicos de esta tesis son:

1. Producir Ácido Láctico (AL) selectivamente con bajo consumo de O<sub>2</sub> mediante la oxidación de glicerol en medio acuoso.
2. Preparar y caracterizar catalizadores sólidos seleccionados a partir de la revisión de los antecedentes bibliográficos.

3. Estudiar la influencia de las distintas condiciones de operación del sistema (temperatura, presión, tiempo de reacción, etc.) sobre la conversión de reactivo, selectividad y productividad de AL.
4. Establecer la dependencia del comportamiento de los catalizadores con las propiedades determinadas mediante la caracterización de los mismos.
5. Evaluar la evolución de los parámetros de actividad catalítica (conversión, selectividad, rendimiento) con respecto al tiempo de reacción para analizar la estabilidad del catalizador.
6. Optimizar el sistema de reacción combinando todos los resultados obtenidos para conseguir un sistema de reacción activo, selectivo y estable para producir AL.

## **I.2 INTRODUCCIÓN**

### **I.2.1 Importancia del tema**

En los últimos años, el concepto de bioeconomía ha adquirido una importancia global creciente como respuesta a las crecientes demandas poblacionales, la menor disponibilidad de recursos fósiles y las consecuencias del cambio climático. Ante estas problemáticas, se evidencian tendencias marcadas hacia patrones productivos más sostenibles desde el punto de vista económico, social y ambiental. Estas tendencias promueven el uso más eficiente de los recursos naturales y mayores requerimientos científico-tecnológicos en los procesos productivos.

Los biopolímeros son materiales poliméricos derivados de recursos naturales y renovables, destinados a reemplazar los polímeros tradicionales de origen petroquímico con el fin de reducir el impacto ambiental. Según la organización “European Bioplastics”, los biopolímeros se clasifican en dos categorías: biobasados y biodegradables, o que reúnen ambas características [1].

#### *Ejemplos de Biopolímeros:*

1. **Ácido Poliláctico (PLA):** Derivado del ácido láctico, obtenido a partir de la fermentación de azúcares provenientes de maíz, remolacha y otros cultivos ricos en carbohidratos. El PLA es biodegradable y se utiliza en aplicaciones como envases de alimentos, utensilios desechables y textiles.

2. Polihidroxialcanoatos (PHA): Producidos por microorganismos a partir de materias primas renovables, como aceites vegetales y ácidos grasos. Los PHAs son completamente biodegradables y se utilizan en aplicaciones médicas, embalajes y productos de consumo.

3. Polietileno de origen biológico (Bio-PE): Fabricado a partir de etanol derivado de la caña de azúcar. Aunque químicamente idéntico al polietileno convencional, el Bio-PE reduce la huella de carbono al utilizar una materia prima renovable.

Los biopolímeros ofrecen numerosas ventajas en comparación con los polímeros petroquímicos, como la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> y la dependencia de recursos fósiles. Sin embargo, enfrentan desafíos significativos, incluyendo:

- Elevado Costo de Producción: La producción de biopolímeros aún es más costosa que la de polímeros convencionales debido a procesos de síntesis y purificación más complejos.

- Disponibilidad de Materia Prima: La producción a gran escala requiere una fuente constante y económica de materias primas renovables.

- Proceso de Reciclado: La infraestructura de reciclaje para biopolímeros no está tan desarrollada como para los polímeros tradicionales, lo que puede limitar su uso y recuperación.

A pesar de estos desafíos, la investigación y desarrollo en biopolímeros están avanzando rápidamente. El bajo costo de las fuentes renovables y la demanda creciente por materiales sostenibles están impulsando el desarrollo de nuevos procesos de producción. Nuevas materias primas, como residuos agrícolas y algas, están siendo exploradas para producir biopolímeros con propiedades específicas y costos competitivos [2, 3]. La capacidad de innovar en la síntesis y aplicaciones de biopolímeros es crucial para su adopción masiva y para fomentar una economía circular más sostenible.

El Ácido Poliláctico (APL) está basado en el monómero ácido láctico, el cual es producido por fermentación de carbohidratos (azúcar, almidón, etc.) mediante la acción de microorganismos y luego sometido a un proceso de polimerización química. Este bioplástico es completamente biobasado y biodegradable bajo ciertas condiciones. El APL presenta características similares a los plásticos convencionales derivados del petróleo, como el polietileno y polipropileno. Sus ventajas son su alta rigidez, transparencia, así como su termoplasticidad, y presenta un buen rendimiento del procesamiento en equipos convencionales utilizados en la industria del plástico. Las propiedades de APL pueden modificarse por el agregado de aditivos u otros polímeros o mediante copolimerización. Se

utiliza en aplicaciones biomédicas, elaboración de vasos, tazas y botellas, así como también para envases de alimentos. Es un plástico altamente eficiente en comparación con otros bioplásticos, dado que se utiliza relativamente escasa materia prima para producir un kilogramo de APL [4].

Argentina posee características que ofrecen múltiples oportunidades para el desarrollo de la bioeconomía local, dispone de una amplia producción de biomasa y tiene potencialidad para aumentarla. En consecuencia, existen importantes oportunidades en relación a la provisión de tecnologías a aplicar en alimentos, energía y biomateriales ante las demandas mundiales de nuevos mercados. Esto constituye un buen punto de partida para el desarrollo de nuevas cadenas de valor. Las oportunidades más importantes están en la región centro pampeana, donde la confluencia de cantidad/calidad de recursos e infraestructura es más evidente y existen importantes desarrollos relacionados al agregado de valor en las cadenas agroindustriales y los biocombustibles. Por lo expuesto, se pretende obtener ácido láctico utilizando como materia prima el glicerol, que es un subproducto de la producción de biodiesel a partir de la soja, de bajo valor y por lo tanto de particular interés para la provincia de Santa Fe.

Se plantea obtener el monómero del biopolímero APL [5-7], que presenta ventajas a nivel tecnológico, ambiental, económico y productivo. En esta tesis, la ruta de síntesis de AL que se propone es a partir de la oxidación de GLY en medio acuoso mediante catálisis heterogénea, lo que conlleva a disminuir las etapas posteriores a la síntesis [7-13]. El catalizador sólido puede ser separado y recuperado de la mezcla de reacción, evitando las etapas de purificación posteriores. Además, por esta ruta de síntesis se valoriza un recurso abundante en nuestra región, el glicerol, que actualmente es exportado a otros países a muy bajo precio sin ser aprovechado en Argentina para la obtención de productos de mayor valor agregado. Las etapas de producción tendrían un efecto beneficioso a nivel ambiental ya que se evitan procesos contaminantes. Además, los catalizadores podrían ser reutilizados, valorizando aún más el proceso tecnológico.

Con respecto al impacto económico y productivo, es importante señalar que la presente tesis tiende a la producción eficiente tanto desde un punto de vista tecnológico como económico del monómero de un biopolímero con aplicaciones similares a las de los polímeros obtenidos de recursos no renovables, fabricado a partir de recursos renovables disponibles en la región. Además, se espera sustituir en el mercado interno los productos que actualmente se importan. Esto podría contribuir al desarrollo de la economía y la industria nacional, generando más empleo y un crecimiento de la producción y posiblemente de la exportación. En general, la sustitución de importaciones contribuye a dinamizar el crecimiento de la producción interna. En

este aspecto, se puede tener un alcance no sólo a nivel regional sino también a nivel nacional, tanto por su incidencia en el aspecto social (generación de fuentes de empleo) como en el aspecto productivo (aumento de la producción y sustitución de importaciones).

### **I.2.2 Biodiesel**

Según las normas ASTM PS 121/1999 y D 6751:2002, el biodiesel se define como un combustible alternativo constituido por ésteres monoalquílicos de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables, como aceites vegetales o grasas animales, para ser utilizado en motores diésel [14, 15].

El biodiesel es el único combustible alternativo que puede utilizarse directamente en cualquier motor diésel sin necesidad de modificaciones. Este combustible es altamente valorado por sus propiedades similares al gasoil, lo que permite mezclarlo en cualquier proporción sin generar problemas operativos. En base a su forma de utilización, el mismo es clasificado como:

**Combustible puro:** 100 % biodiesel denominado B100.

**Mezcla-base:** compuesto por 20-30 % de biodiesel y el resto diésel derivado del petróleo, denominados B20-B30 respectivamente.

**Aditivo de combustibles derivados del petróleo:** en proporciones de 1-5 %, denominados B1 a B5 según la proporción de biodiesel que corresponda.

A continuación, se describen los beneficios y desafíos del uso de biodiesel:

#### **Beneficios del Biodiesel**

##### *a) Ecológicos:*

- Proviene de un recurso renovable y es biodegradable [16].
- Menor contaminación comparada con el diésel derivado del petróleo, reduciendo emisiones de CO<sub>2</sub> y partículas en más del 50% [17].
- Libre de compuestos aromáticos potencialmente cancerígenos [18].

##### *b) Económicos:*

- Incentivos y exenciones fiscales a nivel nacional e internacional.

- Reducción de dependencia de petróleo y gas, con precios más estables.
- Uso de las mismas instalaciones de almacenamiento y manejo que el diésel convencional.

*c) Mecánicos:*

- Incrementa la eficiencia y durabilidad del motor, mejorando la ignición y lubricidad.
- Alto punto de inflamación (403 K comparado con 343 K del gasoil) [19].

**Desventajas del Biodiesel**

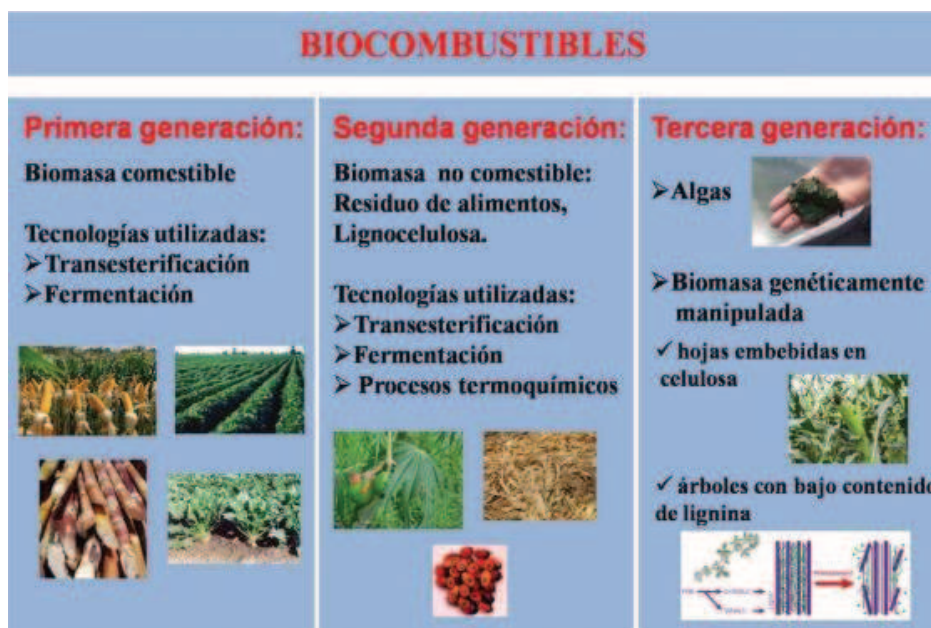
- A temperaturas inferiores a 273 K, puede solidificarse, afectando su fluidez.
- Escasa estabilidad oxidativa, con una vida útil máxima de 6 meses.
- Incompatibilidad con ciertos plásticos y derivados del caucho, por su poder solvente.
- Mayor generación de NOx en comparación con combustibles fósiles.

Para mitigar estos inconvenientes, se emplean aditivos, mezclas biodiesel-gasoil y catalizadores que disminuyen las emisiones de NOx [19, 20].

**I.2.2.1. Procesos de producción de biodiesel**

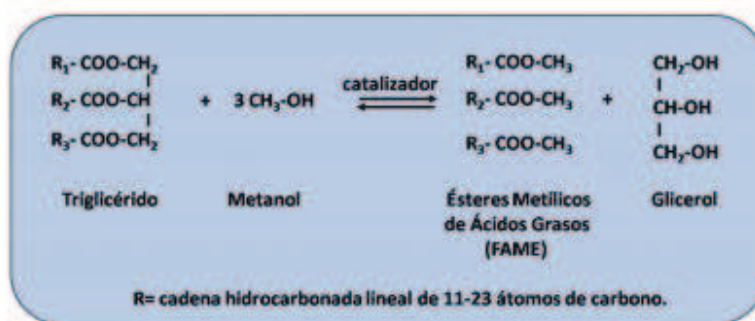
Se acostumbra a definir a los biocombustibles en tres grupos: biocombustibles de primera generación, biocombustibles de segunda generación y biocombustibles de tercera generación (Figura I.1). Los biocombustibles de primera generación son aquellos producidos de biomasa comestible, los de segunda generación son producidos de biomasa no comestible, y los de tercera generación son producidos a partir de tecnologías nuevas, tales como ingeniería genética.





**Figura I.1.** Biocombustibles de primera, segunda y tercera generación

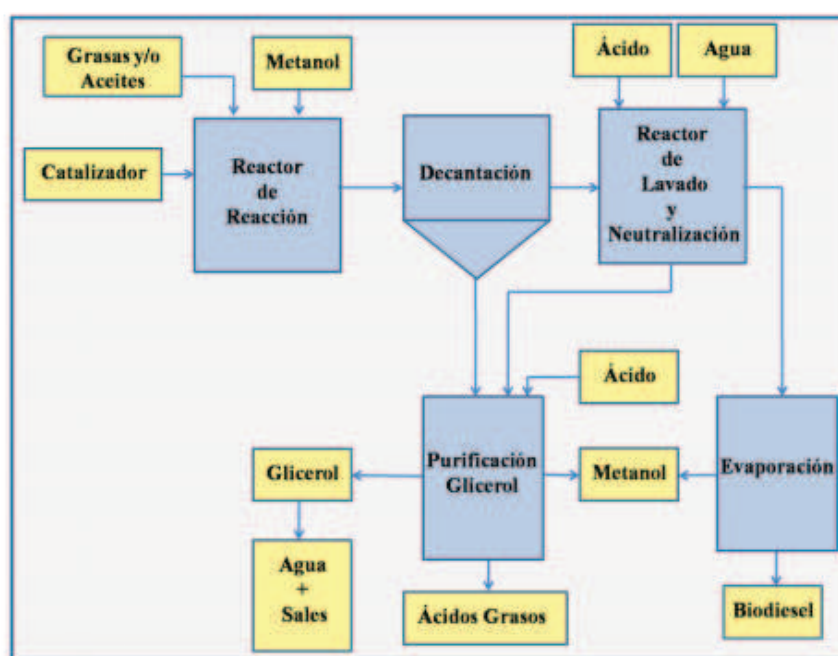
La Figura I.1 presenta un esquema de los biocombustibles de primera, segunda y tercera generación. Actualmente, el proceso más utilizado para la producción de biodiesel es la transesterificación de triglicéridos, también llamada metanolisis. Por medio de este proceso se obtiene un biocombustible de primera generación. En esta reacción, el triglicérido reacciona con metanol formando los ésteres metílicos deseados (FAME) y glicerol. La Figura I.2 muestra la reacción de obtención de biodiesel.



**Figura I.2.** Obtención de biodiesel por metanolisis de triglicéridos

Los triglicéridos utilizados pueden ser de origen animal o vegetal. El metanol se adiciona en exceso a fin de permitir la formación de una fase glicerol inferior y desplazar el equilibrio de la reacción hacia un máximo rendimiento a FAME (biodiesel), debido a que la reacción es reversible. El proceso generalmente es realizado por catálisis básica utilizando soluciones de bases fuertes tales como NaOH o metóxido de sodio en concentraciones de 0,5-3 % peso en

relación a la masa inicial del triglicérido [21, 22]. Un diagrama del proceso de obtención de biodiesel se presenta en la Figura I.3. La reacción de metanolisis es realizada comúnmente en un reactor tipo tanque agitado en forma discontinua a temperaturas de 303-353 K [23]. Luego de una etapa de separación de fases, el FAME es lavado con agua para remover el glicerol y los jabones formados durante la reacción. El sodio se presenta luego de la reacción de metanolisis como glicerato de sodio, metóxido de sodio y jabones de sodio solubles en la fase glicerol. Para neutralizar y decantar estas sales de sodio se emplean soluciones de ácidos diluidos. Finalmente, el biodiesel es separado de la mezcla reaccionante por evaporación y el glicerol es recuperado para su purificación. Dependiendo de este proceso, la pureza final del glicerol crudo es de aproximadamente 80-95 %. Durante el proceso de síntesis, por cada 9 kg de biodiesel se obtiene como subproducto alrededor de 1 kg de glicerol crudo [24].



**Figura I.3.** Esquema general del proceso de obtención de biodiesel por transesterificación

### I.2.2.2 Producción de biodiesel en Argentina

La producción de biodiesel en Argentina ha enfrentado varios desafíos en los últimos años, influenciados por factores climáticos y económicos. La sequía severa de los últimos años que afectó la cosecha de soja, principal materia prima para la producción de biodiesel, tuvo un impacto negativo significativo en la producción agroindustrial del país. En 2023, la producción

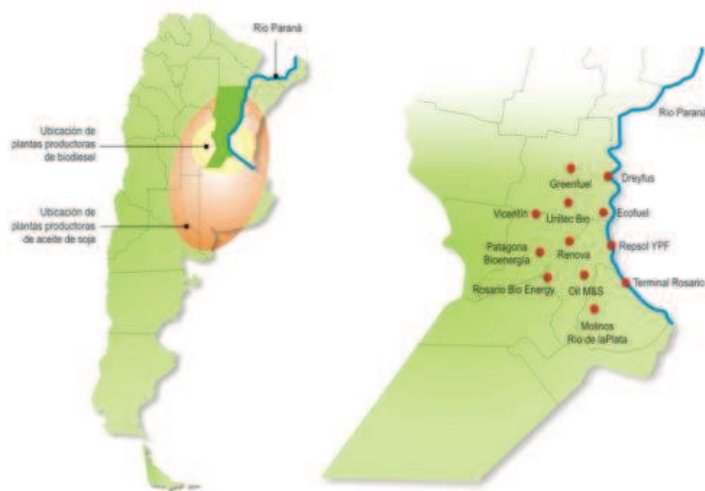
de biodiesel cayó a niveles comparables a los de 2008, con una capacidad instalada ociosa cercana al 80%.

En 2024, sin embargo, se observan señales de recuperación. La producción en enero fue de aproximadamente 70.000 toneladas, lo que representa un incremento del 15% respecto al mismo mes del año anterior. A pesar de esta mejora, la producción sigue estando un 25% por debajo del promedio de los últimos cinco años para el primer mes del año.

Las empresas que forman parte de la Cámara Argentina de Biocombustibles (Carbio) representan el 70% de la producción de biodiesel en el país y el 100% de las exportaciones. Sin embargo, las exportaciones de biodiesel cayeron significativamente en 2023, alcanzando las 300.000 toneladas, un descenso del 70% respecto al año anterior. La mayoría de estas exportaciones se dirigen a la Unión Europea y Canadá.

La legislación también ha jugado un papel crucial en el desarrollo del sector. La Ley 27.640, sancionada en el año 2021, redujo el contenido mandatorio de biodiesel en el gasoil del 10% al 5%, aunque recientemente se elevó al 7.5% de forma permanente, con un 5% adicional por 60 días. Estas modificaciones han sido vistas como insuficientes por el sector, que pide una revisión más profunda del marco regulatorio para incentivar la producción y mejorar la competitividad.

En conclusión, mientras que el sector del biodiesel en Argentina enfrenta desafíos significativos, hay indicios de recuperación y una creciente demanda tanto a nivel local como internacional. La industria sigue abogando por un marco regulatorio que promueva la inversión y la estabilidad a largo plazo. En la Figura I.4 se pueden observar las principales zonas productoras de aceite soja y biodiesel de Argentina y de la provincia de Santa Fe.



**Figura I.4.** Zonas productoras de aceite de soja y biodiesel en Argentina y ubicación de las compañías productoras de biodiesel en Santa Fe

### I.3 OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Las materias primas base para la obtención de compuestos químicos orgánicos a partir de biomasa son, en general, monosacáridos y disacáridos y se encuentran como tales en la naturaleza, como por ejemplo el disacárido sacarosa extraído a partir de caña de azúcar y remolacha azucarera, o se encuentran formando parte de moléculas de mayor peso molecular constituidas por la unión de pocas moléculas de monosacáridos o de grandes polímeros (polisacáridos).

A partir de estos azúcares se obtienen, principalmente mediante etapas biológicas, una gran cantidad de productos. Entre los más importantes a nivel mundial se encuentran el bioetanol, furfural y ácido láctico.

El Departamento de Energía de EEUU ha definido 12 moléculas plataforma como materiales de partida para producir productos químicos y polímeros mediante rutas catalíticas [25]:

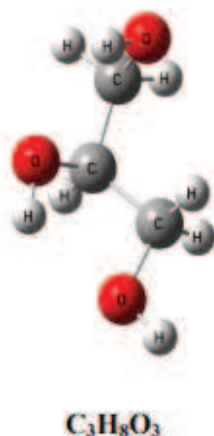
- 1,4 diácidos (succínico, maléico y fumárico)
- ácido 2,5-furándicarboxílico (FDCA)
- ácido 3-hidroxipropiónico
- ácido aspártico
- ácido glucárico
- ácido glutámico

- ácido itacónico
- ácido levulínico
- 3-hidroxibutirolactona
- sorbitol
- xilosa y arabinosa

Además de estos 12 compuestos, con el paso de los años se han planteado otros compuestos que pueden emplearse como moléculas plataforma. Este es el caso del glicerol de 3 átomos de carbono (Sección I.3.1) que permite obtener una gran cantidad de valiosos compuestos.

### I.3.1 Obtención de Glicerol. Propiedades y usos

Este polirol es un compuesto muy utilizado en la industria de los alimentos, cosmética y farmacéutica. El glicerol se obtiene de la biomasa como subproducto de la industria del biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos). El glicerol, comúnmente llamado glicerina, es un líquido higroscópico, viscoso, inodoro e incoloro. La fórmula empírica y estructural del glicerol se presenta en la Figura I.5.



**Figura I.5.** Fórmula empírica y estructural del glicerol

Las propiedades fisicoquímicas del glicerol se presentan en la Tabla I.1 [25]. El glicerol puro no es propenso a la oxidación por la atmósfera bajo condiciones normales de almacenamiento, pero se descompone por calentamiento. Puede cristalizar si es almacenado a bajas temperaturas; sin embargo, los cristales no se funden hasta que no se supere la

temperatura de 20°C. El glicerol presenta propiedades antimicrobianas, emolientes, humectantes y plastificantes. Además, puede actuar como solvente, edulcorante y como agente de tonicidad. Esto hace que el mismo se utilice en una variedad de formulaciones farmacéuticas, incluyendo preparaciones orales, óticas, oftálmicas, tópicas y parenterales. En formulaciones farmacéuticas tópicas y cosméticos, se usa primariamente por sus propiedades emolientes. En formulaciones parenterales actúa como solvente de principios activos y excipientes. En soluciones orales se emplea como solvente, agente edulcorante, antimicrobiano y viscosante. En formulaciones orales interviene como agente plastificante de la gelatina en la producción de cápsulas y supositorios [26]. Con estas mismas aplicaciones se lo emplea en la industria alimenticia. Además, es un excelente agente plastificante, ampliamente utilizado en la industria de los polímeros sintéticos y naturales [27, 28]. Entre otros usos pueden mencionarse: líquido calefactor para temperatura superiores a los 250°C; lubricante de maquinarias específicas; fabricación de explosivos como la nitroglicerina; anticongelante, debido a que baja el punto de fusión del agua por el descenso crioscópico; fluido separador en tubos capilares de instrumentos.

**Tabla I.1.** Propiedades físicoquímicas del glicerol [26]

<b>Número CAS</b>	56-81-5
<b>Fórmula Lineal</b>	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH
<b>Fórmula Molecular</b>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
<b>Peso Molecular</b>	92,09 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Familia Química</b>	Alcoholes
<b>Punto Fusión</b>	18°C
<b>Punto ebullición</b>	290°C
<b>Densidad</b>	1,25 g.ml <sup>-1</sup>
<b>Viscosidad</b>	1,5 Pa.s
<b>Solubilidad en agua</b>	Miscible

### I.3.2 Valorización del glicerol

Por cada tonelada de biodiesel que se produce se generan un poco más de 100 kg de glicerol. Debido al crecimiento de la industria de biodiesel en todo el mundo y en particular en nuestro país, existe un gran excedente de glicerol en el mercado, lo cual disminuye drásticamente el precio. El valor actual de mercado es de 0,6-0,9 dólares estadounidenses por kg de glicerol puro y 0,1-0,2 por kg de glicerol crudo (80% de pureza) [14]. La producción global de glicerol ha mostrado un crecimiento constante en los últimos años. En 2020, la producción mundial de glicerol se estimó en 2,8 millones de toneladas y se proyecta que alcanzará aproximadamente 4 millones de toneladas para 2027, con una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) del 5,2% durante el período de análisis. Por lo tanto, la eliminación de glicerol y/o su utilización se han convertido en un problema grave y un pasivo financiero y ambiental para la industria del biodiesel. La utilización económica de glicerol para producir compuestos de mayor valor agregado es de vital importancia para la sostenibilidad de la industria del biodiesel. Se han realizado investigaciones para la conversión de glicerol a diferentes productos químicos de mayor valor tales como: 1,3-propanodiol [15], 1,2-propanodiol [16], acroleína [17], hidrógeno [18], propilenglicol [19], glicerol carbonato [20], entre otros. El glicerol crudo, sin embargo, tiene una pureza entre 15-80% y contiene gran cantidad de contaminantes tales como agua, metanol, jabón, ácidos grasos libres (AGL), sales y reactivos no utilizados. También se encuentran restos de catalizador que le dan a la solución un pH por encima de 10. La presencia de estos contaminantes genera importantes problemas para lograr la utilización del glicerol como fuente renovable para la obtención de combustibles y productos químicos, haciendo necesaria la purificación previa del glicerol crudo.

El bajo costo y el aumento de la disponibilidad del glicerol lo convierten en punto de partida para la producción de numerosos compuestos [29]. Por tal motivo, actualmente se encuentran en estudio diversos procesos de conversión del glicerol en productos valiosos y varias industrias (Figura I.6). Las principales rutas de valorización del glicerol son presentadas en la Figura I.7 y pueden resumirse como:

- i) hidrogenólisis a propilenglicol [30].
- ii) reformado para obtener hidrógeno [31].
- iii) craqueo para obtener olefinas y parafinas livianas, hidrógeno, etc. [32].
- iv) oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos [33].

- v) polimerización a poligliceroles y ésteres de poligliceroles [34].
- vi) esterificación o transesterificación a monoglicéridos [35].
- vii) deshidratación a acroleína o acetol [36, 37].
- viii) halogenación a dicloropropanol [37].

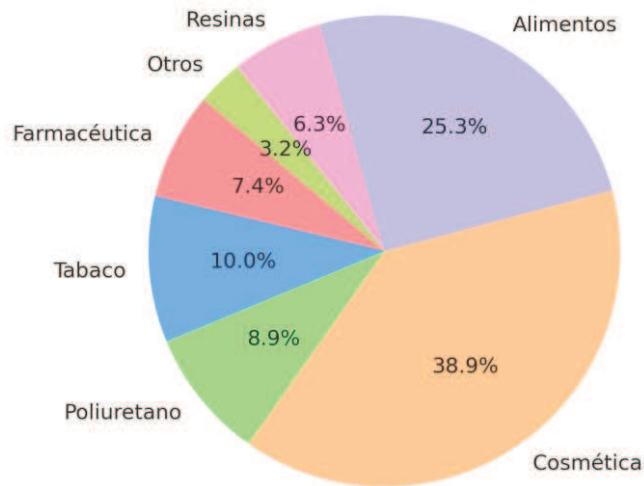


Figura I.7. Industrias en las que se utiliza el glicerol

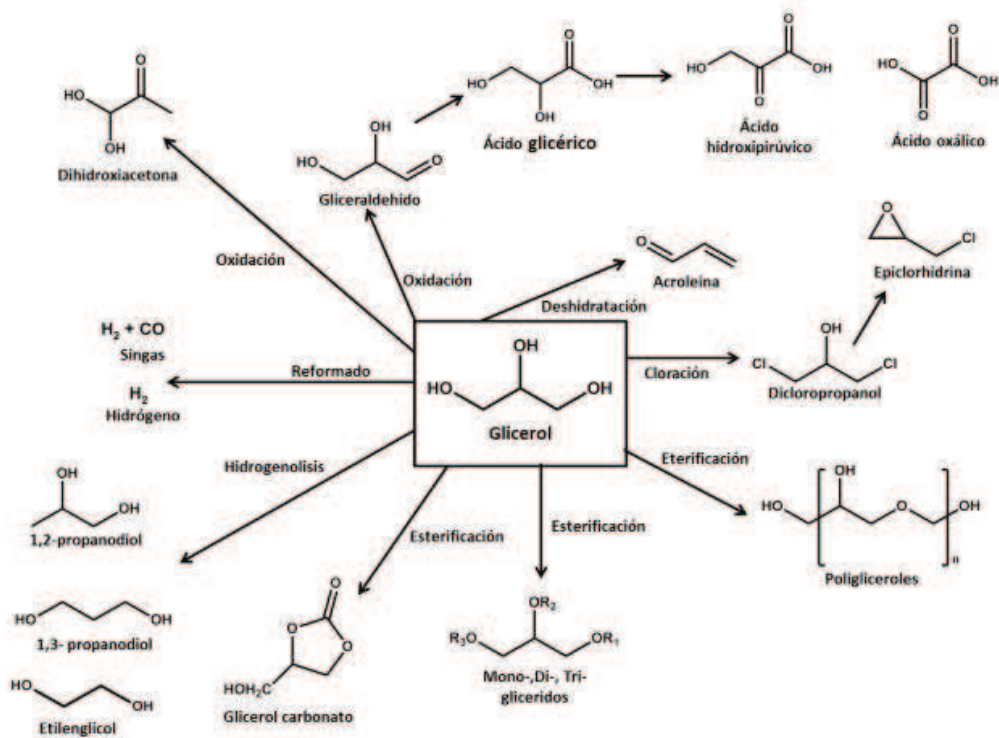


Figura I.6. Principales rutas de valorización del glicerol.

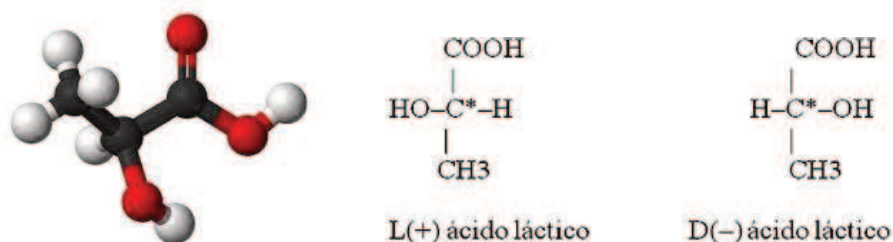


## I.4 ÁCIDO LÁCTICO

El ácido láctico (AL), conocido químicamente como ácido 2-hidroxiopropanoico, fue descubierto en 1780 por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele. Este compuesto comenzó a producirse comercialmente en 1895 por la compañía alemana Boehringer Ingelheim.

Existen dos métodos principales para la obtención de ácido láctico: rutas químicas y biotecnológicas. Actualmente, la industria biotecnológica produce más del 95% del ácido láctico consumido mundialmente, basándose en la fermentación de carbohidratos por bacterias y hongos.

El ácido láctico es un ácido orgánico con tres carbonos: dos terminales, uno parte del grupo carboxílico y otro parte de un metilo, y uno central unido a un grupo alcohol. Posee características polares que lo hacen muy soluble en agua. El AL es quiral y en solución acuosa se pueden encontrar dos estereoisómeros ópticos, uno es el dextrógiro ácido D-láctico (en este caso el ácido (R)-láctico) (Figura I.8); el otro es el levógiro ácido L-láctico (en este caso ácido (S)-láctico) (Figura I.8).

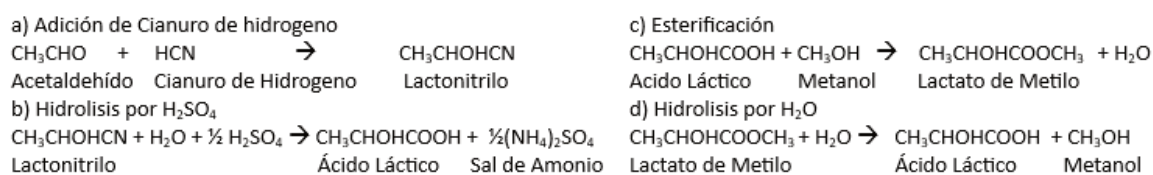


**Figura I.8.** Ácido Láctico y quiralidad del ácido láctico.

El ácido láctico como plataforma base de carbono para la obtención de productos que actualmente provienen del petróleo o que podrían desplazar productos provenientes de recursos no renovables ha sido explorado por algunos autores. Dentro de los productos obtenidos a partir del ácido láctico, el polímero poliláctico (APL) ha tenido un éxito marcado en las economías de primer mundo que buscan políticas amigables con el medio ambiente debido a que es biodegradable. A partir del ácido láctico se pueden producir otros productos no menos importantes como la 2,3-pentanodiona utilizada en la industria de la química fina, sales del ácido láctico como lacturos utilizados en la industria alimenticia y de polímeros, y ácido acrílico.

### I.4.1 Métodos de producción de Ácido Láctico

El ácido láctico puede ser obtenido por vía química o biotecnológica. La producción química de ácido láctico involucra la reacción de acetaldehído con ácido cianhídrico (HCN) en presencia de una base, formando lactonitrilo. Este se hidroliza en presencia de ácidos fuertes para producir ácido láctico. Luego, el ácido láctico se esterifica con metanol para producir lactato metílico, el cual se recupera y purifica mediante destilación e hidrólisis con agua en presencia de un catalizador ácido para producir ácido láctico y metanol; este último es recuperado y reciclado (Figura I.9).



**Figura I.9.** Obtención química de Ácido Láctico.

Otro tipo de reacción se basa en la reacción a alta presión de acetaldehído con monóxido de carbono y agua en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. La síntesis química tiene la desventaja de que el ácido láctico producido es una mezcla de D y L ácido láctico ópticamente inactiva [25, 38, 39]. Por lo tanto, el 90% del ácido láctico producido en el mundo se elabora por vía biotecnológica [40].

La producción biotecnológica está basada en la fermentación de sustratos ricos en carbohidratos por bacterias u hongos y tiene la ventaja de formar enantiómeros D(-) o L(+) ópticamente activos. La producción biotecnológica depende del tipo de microorganismo utilizado, la inmovilización o recirculación del microorganismo, el pH, la temperatura, la fuente de carbono, la fuente de nitrógeno, el modo de fermentación empleado y la formación de subproductos [40].

Cuando se utilizan bacterias en la producción por fermentación, se busca que estas sean termófilas, que fermenten rápida y completamente sustratos baratos con mínima adición de nutrientes nitrogenados, que crezcan en condiciones de pH reducido, que presenten poca producción de biomasa y una despreciable cantidad de subproductos [41]. Las bacterias que pueden utilizarse para la producción de ácido láctico son cocos y bacilos Gram positivos, anaerobios facultativos, no esporulados, inmóviles y catalasa negativos, pertenecientes a los géneros *Lactobacillus* (Lb), *Carnobacterium*, *Leuconostoc* (Leu), *Pediococcus* (Pd), *Streptococcus*

s (*Str*), *Tetragenococcus*, *Lactococcus* (Lc), *Vagococcus*, *Enterococcus* (Ent), *Aerococcus* y *Weissella* [40, 42].

La mayoría de bacterias ácido lácticas (LAB, por sus siglas en inglés) produce únicamente una forma isomérica de ácido láctico; las formas isoméricas de lactato deshidrogenasa presente en las LAB determinan el isómero de ácido láctico producido, ya que la deshidrogenasa láctica es estereoespecífica. Las especies de los géneros *Aerococcus*, *Carnobacterium*, *Enterococcus*, *Vagococcus* y *Tetragenococcus* producen únicamente isómeros L, mientras que las especies del género *Leuconostoc* producen únicamente isómeros D [43]. Sin embargo, algunas LAB producen formas racémicas, donde el isómero predominante depende de cambios en la aireación, cantidad de NaCl, tipo de fermentación, incrementos en el pH y concentración de sustrato [44]. Las especies del género *Lactobacillus*, por ejemplo, producen además de formas isoméricas L(+) y D(-) una mezcla racémica de ambos isómeros [43].

Según los productos finales de la fermentación de los carbohidratos, las LAB se dividen en homofermentativas y heterofermentativas. En el metabolismo homofermentativo se produce predominantemente ácido láctico y las bacterias utilizan las hexosas siguiendo la vía de Embden-Meyerhof. La estequiometría clásica de la fermentación homoláctica es la siguiente [43]:



La fermentación heteroláctica produce a partir de glucosa cantidades equimolares de otros productos de fermentación como ácido acético, etanol y dióxido de carbono. En la fermentación heteroláctica hay formación de xilulosa-5 fosfato por el sistema de la glucosa-6 fosfato deshidrogenasa [43, 45]. La estequiometría heteroláctica a partir de glucosa es la siguiente [43]:



Entre las LAB, *Lactobacillus delbrueckii* es el microorganismo más utilizado en la producción a gran escala de ácido láctico, ya que tiene la ventaja de producir únicamente isómeros L(+), consumir eficientemente glucosa y ser un microorganismo termófilo con temperatura óptima de crecimiento de 41,5°C, lo que reduce costes de enfriamiento y esterilización, así como riesgos de contaminación microbiológica en el fermentador. Este microorganismo crece bien a un pH entre 5,5 y 6,5, por lo cual el ácido producido debe ser

continuamente neutralizado; por ello, *Lactobacillus delbrueckii* ha sido sometido a mutagénesis para aumentar su tolerancia al ácido láctico [40, 46].

Los hongos y levaduras utilizados en la producción de ácido láctico son los que pertenecen a los géneros *Rhizopus*, *Zymomonas*, *Saccharomyces* y *Kluiveromyces* [38, 46]. Desde finales de los años ochenta se ha estudiado ampliamente *Rhizopus oryzae* para la producción biotecnológica de ácido láctico, ya que presenta la ventaja de que no requiere fuente de nitrógeno orgánico para su crecimiento, tiene la habilidad de producir directamente grandes cantidades de L(+) ácido láctico de almidón y es fácilmente separado del medio de fermentación en el proceso de recuperación y purificación [47-53]. Sin embargo, la dificultad que presenta la producción de ácido láctico con hongos es su forma física. El gran tamaño de los micelios o sus agregados puede provocar un aumento en la viscosidad del medio de fermentación. Esto causa un incremento en la demanda de oxígeno y resistencia a la transferencia de masa en el proceso fermentativo, aumentando así los tiempos de fermentación, la formación de subproductos, especialmente etanol, y disminuyendo los rendimientos en conversión. Dado que la forma física del crecimiento del hongo está influenciada por el pH del medio, la agitación, la aireación, el nivel de inóculo y la concentración de sustrato, estas variables deben ser controladas para disminuir la viscosidad en el medio de cultivo.

En la producción biotecnológica de ácido láctico con bacterias o con hongos se utilizan como sustratos sacarosa proveniente de azúcar de caña y remolacha azucarera, lactosa proveniente de lactosuero y dextrosa procedente de almidón hidrolizado; la sacarosa refinada y glucosa son los más utilizados [44]. Pero debido a que el azúcar puro es de alto costo [54], se han investigado otros sustratos para disminuir los costos de producción. Materiales celulósicos, licores sulfíticos, granos dañados, sustratos amiláceos disponibles en la forma de desechos agrícolas y porciones comestibles de granos y tubérculos sirven como materia prima para su producción.

Sin embargo, la producción de ácido láctico de estas fuentes renovables requiere de los siguientes pasos: i) hidrólisis del sustrato hasta azúcares fermentables; ii) fermentación de azúcares a ácido láctico; iii) separación de biomasa y partículas sólidas del medio de fermentación; iv) purificación del ácido láctico obtenido [40].

En la obtención comercial con bacterias lácticas, al sustrato puro se le adiciona una fuente de vitaminas y de cofactores. Se utiliza una mezcla de 10 a 15% de glucosa, cantidades menores de fosfato de amonio, extracto de levadura y 10% de neutralizante. Los neutralizantes

que pueden ser utilizados son carbonato de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de amonio, hidróxido de amonio o hidróxido de sodio, aunque las mejores alternativas son el carbonato de amonio o de calcio, que conducen a la formación de sulfato de amonio o dióxido de carbono, respectivamente [40]. El medio se inocula y se agita sin aireación para optimizar la neutralización del ácido formado. La fermentación dura entre 2 a 4 días y se termina cuando todo el azúcar es consumido para facilitar la purificación. Al final de la fermentación, el medio es ajustado a pH 10 y, si se utiliza carbonato de calcio, el medio es calentado para solubilizar el lactato de calcio y coagular proteínas presentes. Posteriormente, el medio se filtra para eliminar sustancias insolubles, así como biomasa. El ácido libre se obtiene por adición de ácido sulfúrico seguido de filtración para eliminar el sulfato de calcio formado. El ácido láctico es entonces concentrado por evaporación [55].

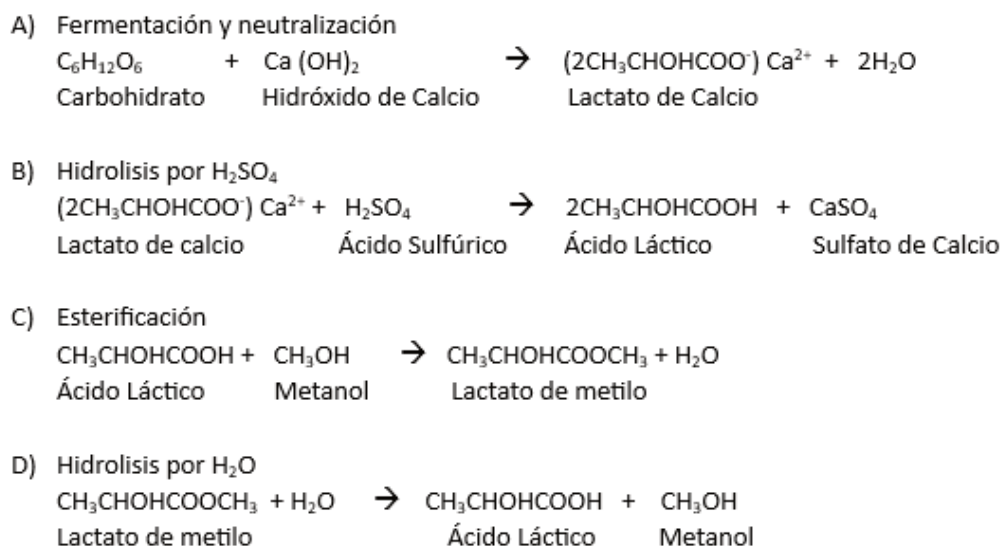
Debido a que el tipo de fermentación descrito (en discontinuo) está limitado por el daño que sufren las bacterias/células por la acumulación en el medio de fermentación de la forma no disociada del ácido, se han investigado otros modos de fermentación como son la fermentación en discontinuo con alimentación intermitente y la fermentación en continuo, y se han desarrollado una serie de procesos basados en la eliminación del producto por filtración y concentración de las células usando una unidad de retención [56-58].

La fermentación en discontinuo (Figura I.10) con alimentación intermitente es un proceso en el cual el biorreactor es alimentado continua o secuencialmente con sustrato sin la eliminación del medio de fermentación [59], mientras que en la fermentación en continuo la corriente de producto posee la misma composición que el líquido presente en el reactor; esto es posible mediante el uso de células microbianas inmovilizadas en carragenato, alginato [59, 60], polietilenamida, poliuretano, aceites, frutas [61], etc.

La efectividad del proceso biotecnológico de producción del ácido láctico puede ser medida como la concentración de ácido láctico producido, el rendimiento en ácido láctico basado en el sustrato consumido y como la velocidad de producción de ácido láctico. La separación continua del ácido láctico del medio de fermentación permite obtener las más altas concentraciones del mismo.

Referente a los microorganismos utilizados, en la mayoría de los casos, las cepas que dan altas concentraciones y rendimientos dan altas productividades. Por otro lado, la inmovilización de las células no siempre incrementa el rendimiento y la productividad en ácido láctico. Relativo al modo de fermentación, la fermentación en continuo da, en la mayoría de los

casos, mayores concentraciones y mayores rendimientos comparado con la fermentación en discontinuo. Altas o iguales concentraciones de ácido láctico se consiguen además manteniendo constante el pH durante la fermentación. La temperatura de fermentación también tiene influencia en la producción de ácido láctico; la temperatura que da la más alta productividad es, en algunos casos, inferior a la temperatura que da la más alta concentración y rendimiento en ácido láctico [40].



**Figura I.10.** Síntesis de Ácido Láctico mediante fermentación y etapas correspondientes

A pesar de que la producción industrial de ácido láctico se inició hace ya más de cien años, la investigación sigue aún muy activa. Esto es debido, básicamente, a dos factores: las nuevas aplicaciones que se le han encontrado al ácido por la posibilidad que ofrece de polimerizarse y producir plásticos biodegradables; y el coste, que resulta alto para aplicaciones a gran escala. Los investigadores proponen disminuir los costes de producción mediante el empleo de sustratos más baratos, como desechos agroindustriales.

#### I.4.2 Aplicaciones del Ácido Láctico

El uso del ácido láctico en la Industria Alimentaria es una de las aplicaciones más tradicionales y conocidas. Se emplea principalmente como saborizante y para extender la vida del alimento al inhibir el crecimiento de microorganismos que podrían alterar las características organolépticas. Con esta finalidad, el ácido láctico se utiliza para conservar carnes o incluso para desinfectar los envases de esos productos cárnicos. También se emplea para la conservación de

productos encurtidos o para verduras y frutas en conserva. En panadería y bollería también se usa como emulsionante y aporta estabilidad a las masas fermentadas; además es el responsable del color de la corteza del pan. En bebidas como zumos, bebidas carbonatadas, cerveza o vino se utiliza como acidulante y saborizante. Por último, en los productos lácteos y sus derivados es donde el ácido láctico tiene una gran importancia para producir quesos, yogures o requesones, entre otros [62, 63].

El ácido láctico también ofrece una amplia gama de aplicaciones en la industria cosmética, donde al ser un ingrediente natural se ajusta perfectamente con la tendencia actual hacia formulaciones que no incluyan aditivos sintéticos. Principalmente se emplea como humectante y regulador del pH, pero se ha visto que tiene otras propiedades: hidratante, relacionada con la capacidad de retener agua del lactato; aclarador de la piel, ya que el ácido láctico suprime la formación de tirosinas (precursores de la melanina en la piel); además, se utiliza como alternativa más suave al ácido glicólico y se comercializa como producto químico anti-edad que suaviza las líneas de expresión y reduce el daño de exposición al sol [63].

La industria farmacéutica emplea el ácido láctico como electrolito en sueros intravenosos para reponer fluidos corporales, además de aprovechar su propiedad antimicrobiana y usarlo como desinfectante. Por otro lado, las sales del ácido láctico presentan ventajas como buena absorción, solubilidad y se metabolizan fácilmente, por lo que se utilizan para la formulación y administración de muchos medicamentos [63].

Para las aplicaciones descritas, se utiliza el isómero L- del ácido láctico, ya que es el que pueden metabolizar los seres humanos y animales; de hecho, cantidades altas del isómero D- podrían ser peligrosas para la salud. Estas aplicaciones son las más tradicionales, pero hace relativamente poco tiempo se han descrito nuevas aplicaciones que han revolucionado el mercado y la demanda de ácido láctico.

En la industria química, el ácido láctico se ha empleado como desincrustante para desinfectar superficies y tuberías, como regulador de pH o agente neutralizante, entre otras. Actualmente, se ha descrito la producción de compuestos químicos a partir de ácido láctico que hasta ahora se obtenían del petróleo, llegando a considerarse el ácido láctico como un producto químico de base [62]. En la Figura I.11 se pueden observar los diferentes compuestos que se pueden sintetizar a partir del ácido láctico. Entre estos compuestos se encuentran químicos muy útiles, como el ácido acrílico, usado en pinturas y adhesivos, además de ser un aglutinante en la industria textil y del papel; en la síntesis de ácido pirúvico, que actúa como precursor de algunos

aminoácidos; para la elaboración de disolventes limpios basados en el etil-lactato; o para elaborar 1,2-propanodiol, que actúa como anticongelante [64, 65, 62, 66]. Además, el ácido láctico también se puede emplear como monómero para sintetizar ácido poliláctico, un polímero biodegradable.

Por tanto, en las últimas décadas, el ácido láctico ha ganado interés en la industria química debido al amplio número de posibles aplicaciones que ofrece. Sin embargo, esta tecnología está aún en desarrollo y tiene por delante el reto de reducir los costos de producción [67, 63].



**Figura I.11.** Diferentes compuestos que se pueden sintetizar a partir del ácido láctico.

#### I.4.3 Mercado actual del ácido láctico

Actualmente, el ácido láctico que se comercializa es al 88% de pureza para todo tipo de aplicaciones y el precio varía según el mercado entre 1,3 y 2,3 dólares estadounidenses por kilogramo. Se ha calculado que la demanda mundial de este ácido fue de 1200 kilotoneladas (kt) en 2016, estimando un crecimiento del 16,2% cada año hasta 2025, llegando a representar 9,8 billones de dólares estadounidenses en el mercado mundial. Este crecimiento se explica por las nuevas aplicaciones descritas que demandan grandes cantidades de ácido láctico, principalmente en la industria cosmética. Por otro lado, la preferencia de los consumidores por envases ecológicos y la creciente conciencia social por los problemas medioambientales implica que cada vez haya más empresas que empleen plásticos biodegradables como los APLs, lo que implica un crecimiento en la demanda de ácido láctico [62, 68].



En lo que respecta a la comercialización del ácido láctico, se ha observado que desde principios de siglo han ido apareciendo nuevas empresas que han invertido en I+D para mejorar el proceso y cubrir la demanda de ácido láctico, adaptándose al mercado actual. La mayoría de ellas trabajan con biomasa de primera generación, como caña de azúcar, almidón de maíz o trigo, por lo que se busca la manera de sustituir esta materia prima por biomasa lignocelulósica de segunda generación. Algunos ejemplos de estas empresas son: Corbion-Purac (Países Bajos), que suministra ácido láctico a diferentes sectores como el alimentario, farmacéutico o para síntesis de PLA, entre otros; Galactic (Bélgica), que es una de las empresas líderes en biotecnología y lleva operando más de 20 años; y NatureWorks LLC (EE. UU.), que se considera líder mundial en la producción de ácido láctico [62, 68].

Por último, Musashino Chemical Laboratory (Tokio) es una empresa que elabora el 2% del ácido láctico que se comercializa en el mundo y es la única empresa que lo hace por síntesis química, produciendo mezclas racémicas del producto, ya que el resto de compañías emplean la vía biotecnológica [62, 68].

#### **1.4.4 Polímeros del ácido láctico (APLs)**

Los polímeros del ácido láctico o APLs son polímeros biodegradables y muy versátiles, lo que permite que tengan un amplio número de aplicaciones. Se forman a partir del ácido láctico, que como se ha visto, se sintetiza por vía biotecnológica a partir de fuentes renovables [73]. Partiendo del ácido láctico, la síntesis puede llevarse a cabo de tres maneras distintas: polimerización por condensación directa, por condensación en una solución azeotrópica o bien por polimerización de lactidas, dímeros cíclicos de ácido láctico. Esta última forma de sintetizar APL se conoce como Ring Opening Polymerization, donde el primer paso es la síntesis de lactidas. Estos dímeros o lactidas pueden estar constituidos por el mismo isómero de ácido láctico, dando lugar a L-lactida o D-lactida, o bien por ambos, resultando en LD-lactida, también llamada meso-lactida [62, 69]. Tras la purificación de estas lactidas, se lleva a cabo la polimerización por apertura de anillo, dando lugar a ácido poli L-láctico (APLL), ácido poli D-láctico (APLD) y ácido poli LD-láctico (APLLD). Actualmente, se utiliza el método de polimerización de lactidas, ya que permite obtener polímeros de alto peso molecular y durante el proceso no se generan residuos tóxicos, ya que no se emplean disolventes, al contrario que en los otros dos métodos de síntesis de APLs [70]. Los polímeros sintetizados a partir de isómeros puros presentan una estructura

---

cristalina, mientras que aquellos polímeros sintetizados a partir de la meso-lactida presentan una estructura amorfa [68, 71].

Estos bioplásticos se descubrieron en 1932 por Carothers, quien sintetizó APL de bajo peso molecular. Posteriormente, se consiguió incrementar el peso molecular y en 1974 se comercializaron los APLs combinados con ácido poliglicólico como material de sutura en Estados Unidos. Debido a los costos de producción, las primeras aplicaciones de estos plásticos se ceñían a la industria farmacéutica y para aplicaciones médicas. Más tarde, a partir de los 90, cuando se implantó la producción biotecnológica del ácido L-láctico a un bajo coste, las aplicaciones se extendieron a otros sectores. Además, estos primeros APL estaban constituidos por L-lactida, ya que había y hay un mayor desarrollo en la tecnología de producción del isómero L- [68, 71, 72]. En 1987, se descubrió que la mezcla entre APLL y APDL daba lugar a estereocomplejos de APL que presentaban mejor estabilidad térmica, mayor resistencia y elongación a la tracción [68, 73]. Fue en este momento cuando la síntesis de plásticos a partir del isómero D- del ácido láctico comenzó a tener un gran interés para aplicaciones habituales. Sin embargo, mientras que la tendencia de crecimiento para los estudios del isómero D-láctico es exponencial, la evolución de los estudios en el isómero L-láctico parece haberse detenido.

Estos plásticos están ganando tanto interés porque son respetuosos con el medio ambiente, se pueden sintetizar a partir de fuentes renovables y son biodegradables, además de que su producción requiere entre un 25 y 55% menos de energía que los plásticos que derivan del petróleo. Por otro lado, y debido a su estructura, los APLs permiten una amplia gama de posibles modificaciones, lo que les confiere una gran adaptabilidad en el mercado a la aplicación requerida. Por esto, actualmente se están desarrollando mezclas de APLs con otros polímeros, lo que permite mejorar las propiedades del polímero resultante. Además, este tipo de biopolímeros son considerados seguros para estar en contacto con alimentos por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, Food and Drug Administration). Aunque debido a los costos de producción en sus inicios este tipo de biopolímeros eran exclusivos para su uso en aplicaciones médicas, actualmente se ha extendido a otras áreas como su uso para el envasado de alimentos, para cubrir algunas superficies como el interior de vehículos o para la fabricación de cascos de seguridad, entre otros [74, 75].

Sin embargo, este tipo de tecnología requiere mayor desarrollo para adaptarse al mercado actual, incrementando las aplicaciones de estos biopolímeros y reduciendo los costos de producción para que sea más competitiva. En la actualidad, el consumo y escaso reciclado de plásticos derivados del petróleo está generando un grave problema medioambiental, por tanto,

los APLs son uno de los mejores candidatos a sustituir estos plásticos, por lo que se prevé un incremento en la demanda del ácido láctico.

---

**I.5 BIBLIOGRAFÍA**

- [1] A. Vazquez, M. Velasco Perez, R. Valdemar, Rosa y M. Beltrán Villavicencio. *Bioplásticos y plásticos degradables*. (10.13140/RG.2.1.1294.4241) (2016).
- [2] F. Aeschelmann and M. Carus (2015) 2nd edition: Bio-based Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production, and Applications – *Status Quo and Trends Towards 2020*. *Industrial Biotechnology*. (11. 150514132956000. 10.1089/ind.2015.28999.fae)
- [3] *Plastics Market Watch*. *The Plastics Industry Trade Association*. (2016)
- [4] R. L. Reddy, V.S. Reddy, G.A. Gupta. *Int. J. of Emerging Technology and Advanced Engineering* 3(5) (2013) 82-89.
- [5] A.P. Gupta, V. Kumar *European Polym. J.* 43 (2007) 4053–4074
- [6] L-T Lim, R. Auras, M. Rubino. *Progress in Polym. Sci.* 33 (2008) 820–852
- [7] D. Bendix. *Polymer Degradation and Stability* 59 (1998) 129-135
- [8] C. Zhang, T. Wang, X. Liu, Y. Ding. *Chinese J Cat.* 37(4) (2016) 502-509
- [9] 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
- [10] K.T. Li, J.Y. Li, H.H. Li. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 79 (2017) 74-79.
- [11] J. Ftouni, N. Villandier, F. Auneau, M. Besson, L. Djakovitch, C. Pinel *Cat. Today* 257 (2015) 267-273
- [12] C.M. Olmos, L.E. Chinchilla, E.G. Rodrigues, J.J. Delgado, A.B. Hungría, G. Blanco, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.J. Calvino, X. Chen *App Cat B: Environmental* 197 (2016) 222-235
- [13] Z. Shen, F. Jin, Y. Zhang, B. Wu, A. Kishita, K. Tohji, H. Kishida *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(19) (2009) 8920-8925
- [14] Norma ASTM PS 121/1999 "*Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B 100) Blend Stock for Distillate Fuels*".
- [15] Norma ASTM D 6751:2002 "*Standard Specification for Biodiesel Fuel (B-100) Blend Stock for Distillate Fuels*."

- [16] P. Neto, *Química Nova*, 23 (2000) 531.
- [17] R. McCormick, *Env. Sci. Tech.* 35 (2001) 1742.
- [18] L. Schumacher, *Am. Soc. Agricul. Biol. Eng.* 44 (2001) 1465.
- [19] W. Wang, D. Lyons, N. Clark, M. Gautam, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 933.
- [20] P. Costa Neto, L. Rosi, G. Zagonel, L. Ramos, *Química Nova* 23 (2000) 531.
- [21] G. Antolín, F. Tinaut, Y. Briceño, V. Castaño, C. Pérez, A. Ramírez, *Biores. Technol.* 83 (2002) 111.
- [22] D. Kusdiana, S. Saka, *Fuel* 80 (2001) 693.
- [23] Z. Helwani, M. Othman, N. Aziz, W. Fernando, J. Kim, *Fuel Proces. Technol.* 90 (2009) 1502.
- [24] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, *Cat. Today* 106 (2005) 190.
- [25] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A: General* 347 (2008) 186.
- [26] <https://poica2010b.wordpress.com/2010/04/08/glicerina-reactivo-de-partida/>
- [27] S. Sweetman, *Martindale: The complete drug reference, 34 th Ed. London: pharmaceutical press* (2005).
- [28] S. Appalasami, R. de Vries, *Palm Oil Developments.* 18 (1990) 14-3
- [29] P. Palviainen, J. Heinamaki, P. Myllarinen, *Pharm. Dev. Technol.* 6 (2001) 353.
- [30] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* 108 (2008) 5253.
- [31] M. A. Dasari, P-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin and G.J. Suppes, *Appl. Catal. A: general* 281 (2005) 225.
- [32] J.W. Shabaker, G.W. Huber and J. A. Dumesic, *J. Catal.* 222 180 (2004)
- [33] A. Corma, G.W. Huber, L Sauvanaud, P.O'Connor, *J. Catal.* 247307 (2007)
- [34] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas and P. Claus, *Appl. Catal. B: Environmental* 70 (2007)

637.

[35] J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove and S. Bancquart, *Cat. Today*, 75 (2002) 177

[36] A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra and A. Velty, *J. Catal.* 234 (2005) 340.

[37] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* 257 (2008) 163.

[38] Chang y col., *Mol Cell Biol* 19(2) (1999) 1056-67

[39] Litchfield, *Adv. Appl. Microbiol.* 42 (1996) 45-95

[40] Hofvendahl y HhanHägerdal, *Enzyme and Microbial Technology*, 26 (2000) 87-107

[41] Akerberg y col., *Applied Microbiology and Biotechnology*, 49 (1998) 682–690

[42] P.H.A. Sneath, N.S. Mair, M.E. Sharpe, J.G. Holt, "*Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*" (1984) ISBN: 978-0683078944 (Volumen 1)

[43] Salminen, S and von Wright, A. *Lactic Acid Bacteria. Marcell Dekker Inc., New York.* (1993)

[44] Lazarova y Peeva; *Biotechnology and Bioengineering.* 43 (1994) 907-912

[45] R. Parés, (1997). *Parasitosis Humanas, Masson.*(1997)ISBN: 978-8445805103

[46] Demirchi y col., (1992) *Appl, Environ. Microbiol.*(1992)

[47] Hang, *Automatica*, 25 (1989) 1-16

[48] Tamada y col., *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 20 {1992} 543-547.

[49] Hamamci y Ryu, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 44 (1994) 125–133

[50] Soccol y col., *Applied Microbiology and Biotechnology*, 41 (1994) 286–290

[51] Kosakai y col., *Neuroscience Research*, 30 (1997) 101-110

[52] Du y col., *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2421–2423.

[53] Ruengruglikit y col., *LWT - Food Science and Technology*, 36 (2003) 573-575

[54] Akerberg y Zacchi, *Bioresource Technology*, 75 (2000) 119-126

- [55] Milcent y Carrère, *Separation and Purification Technology*, 22- 23(3) (2001) 393-401.
- [56] Boyaval, *Enzyme and Microbial Technology*, 15 (1987) 683-686
- [57] Ohashi y col., *Journal of Biotechnology*, 9 (1999)
- [58] Vick Roy y col., *Biotec. Letters*. 5 (1983) 665–670
- [59] Roukas y Kotzekidou, *Enzyme and Microbial Technology*, 22 (1998) 199-204
- [60] Zayed, *Educational Technology*, 35 (1995) 31-38.
- [61] Kourkoutas y col., *Food Microbiology*, 21 (2004) 377-397
- [62] A. Komesu, J.A.R. de Oliveira, L.H. da Silva Martins, M.R.W. Maciel, R. Maciel Filho, *BioResources*, 12 (2017) 4364-4383.
- [63] M.A. Abdel-Rahman, Y. Tashiro, K. Sonomoto, *Journal of Biotec.*, 156 (2011) 286-301.
- [64] M. Spadlo, E. Dziwinski, J. Wasilewski, *Przem. Chem.* 73(1994) 306.
- [65] Y. Fan, C. Zhou, X. Zhu, Selective catalysis of lactic acid to produce commodity chemicals, *Catalysis Reviews*, 51 (2009) 293-324.
- [66] J. Vijayakumar, R. Aravindan, T. Viruthagiri, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 22 (2008) 245-264.
- [67] R.A. de Oliveira, A. Komesu, C.E.V. Rossell, R. Maciel Filho, *Biochemical Engineering Journal*. 133 (2018) 219-239.
- [68] M.J. Bidy, C. Scarlata, C. Kinchin, *Chemicals from biomass: a market assessment of bioproducts with near-term potential, NREL Report*, (2016).
- [69] A.J. Lasprilla, G.A. Martinez, B.H. Lunelli, A.L. Jardini, R. Maciel Filho, *A review, Biotechnology Advances*, 30 (2012) 321-328.
- [70] M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9 (2010) 552-571.
- [71] L. Avérous, *Elsevier*, (2008) 433-450.
- [72] L. Shen, E. Worrell, M. Patel, *Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*, 4 (2010) 25 40.

[73] L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino, *Progress in Polymer Sci.*, 33 (2008) 820-852.

[74] H. Tsuji, *Macromolecular Bioscience*, 5 (2005) 569-597.

[75] R.M. Rasal, A.V. Janorkar, D.E. Hirt, *Progress in Polymer Sci.*, 35 (2010) 338-356.



# ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Síntesis de ácido láctico a partir de  
glicerol mediante catalizadores metálicos soportados en  $\text{CeO}_2$

Bianchi, Giuliana Sofía

*Capítulo  
II*

---

## CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. INTRODUCCIÓN .....	3
II.2 OBTENCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO.....	3
II.2.1 Producción de Ácido Láctico a partir de glicerol .....	4
II.2.2 Esquema de reacción.....	5
II.2.3.1 Efecto del álcali.....	7
II.2.3.2 Efecto de la relación molar NaOH/Gly .....	8
II.2.3.3 Efecto del O <sub>2</sub> .....	9
II.2.3.4 Efecto de la Temperatura.....	10
II.2.3.5 Efecto del catalizador (parte metálica) .....	10
II.2.3.5 Efecto del catalizador (soporte).....	13
II.2.3.6 Efecto del tiempo de reacción .....	14
II.3 RESUMEN .....	15
II.4 BIBLIOGRAFÍA .....	16

## CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

### II.1. INTRODUCCIÓN

Para cumplir con los objetivos planteados, es esencial conocer el estado del arte en el tema. Por este motivo, se llevó a cabo una revisión exhaustiva de la bibliografía científica relacionada. La información recopilada permitió identificar los diferentes catalizadores utilizados en la síntesis de ácido láctico a partir de glicerol en fase acuosa, así como las condiciones de reacción empleadas.

Existen una gran variedad de trabajos sobre la oxidación selectiva de glicerol y/o sobre la obtención de ácido láctico en sistemas discontinuos, utilizando sistemas catalíticos muy diversos. Por lo expuesto en el capítulo anterior, se seleccionaron trabajos en los que se realiza dicha oxidación selectiva de glicerol en medio acuoso a pH básico y utilizando catálisis heterogénea, que son de nuestro interés y de interés industrial. A partir de esa base, se diseñaron las experiencias catalíticas necesarias para cumplir con los objetivos planteados en la investigación.

### II.2 OBTENCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO

Existen diferentes métodos empleados industrialmente para la obtención de ácido láctico (AL), ya sea por síntesis química o por fermentación de carbohidratos, también conocido como proceso biotecnológico.

**Catálisis Heterogénea:** La catálisis heterogénea es un proceso en el cual el catalizador está en una fase diferente a la del reactivo. En la producción de ácido láctico, el catalizador sólido facilita la conversión de glicerol en ácido láctico en fase líquida. Este método se destaca por su capacidad de reutilización del catalizador y la facilidad de separación del producto final. La catálisis heterogénea produce una mezcla racémica de ácido láctico, obteniéndose tanto el isómero L (+) como el D (-).

**Producción Química:** La producción química de ácido láctico involucra la reacción de acetaldehído con ácido cianhídrico (HCN) en presencia de una base, formando lactonitrilo. Este se hidroliza en presencia de ácidos fuertes para producir ácido láctico. Luego, el ácido láctico se esterifica con metanol para producir lactato metílico, el cual se recupera y purifica mediante

destilación e hidrólisis con agua en presencia de un catalizador ácido para producir ácido láctico y metanol; este último es recuperado y reciclado.

**Fermentación Biotecnológica:** La fermentación biotecnológica implica el uso de microorganismos como bacterias o hongos para convertir carbohidratos en ácido láctico. Este proceso es altamente selectivo y permite obtener específicamente el isómero L (+) o D (-) según el tipo de microorganismo empleado. La fermentación biotecnológica se realiza en condiciones controladas de temperatura, pH y nutrientes, asegurando una alta eficiencia y pureza del producto. Este método es predominantemente utilizado debido a su sostenibilidad y menor impacto ambiental. Ambos métodos tienen sus ventajas y desafíos.

La elección entre los tres métodos depende de factores como el costo, la escala de producción y la aplicación final del ácido láctico.

### II.2.1 Producción de Ácido Láctico a partir de glicerol

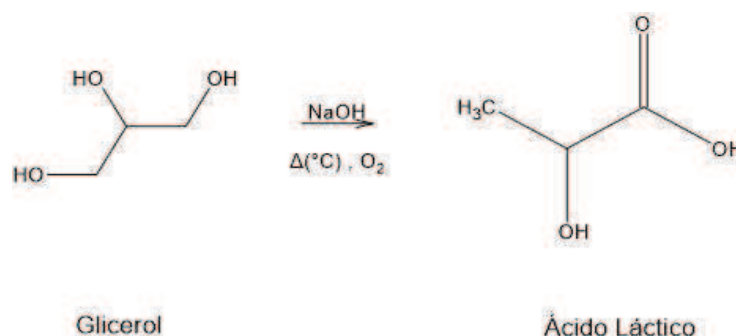
La ruptura de enlaces del glicerol para la obtención de ácido láctico puede ocurrir mediante varias rutas, dependiendo de las características del reactivo y la naturaleza del catalizador empleado.

#### Rutas de Conversión:

1. **Catálisis Heterogénea:** En este método, el glicerol interactúa con un catalizador sólido que facilita su descomposición en productos intermedios como gliceraldehído y dihidroxiacetona, los cuales se reordenan para formar ácido láctico bajo condiciones alcalinas. La eficiencia de la catálisis heterogénea depende en gran medida de la superficie y composición del catalizador. **Ventajas:** Alta estabilidad y reutilización del catalizador, facilidad de separación del producto. **Desafíos:** Producción de una mezcla racémica y posible formación de subproductos no deseados.
2. **Fermentación Biotecnológica:** Utiliza microorganismos como *Lactobacillus* para fermentar carbohidratos en condiciones controladas, transformándolos en ácido láctico. La selección del microorganismo es crucial para determinar el isómero producido. **Ventajas:** Alta selectividad y pureza del producto, proceso sostenible y menor impacto ambiental. **Desafíos:** Requiere condiciones estrictas de cultivo y puede ser más costoso a gran escala.

Debido a estas variaciones, numerosos estudios se enfocan en identificar los catalizadores que ofrecen la mayor conversión de glicerol y selectividad hacia el ácido láctico. Por ejemplo, C. Dai [1] investigó la oxidación electroquímica del glicerol en una celda tipo H utilizando un sistema de tres electrodos. Este tipo de estudios es fundamental para optimizar las condiciones de reacción y mejorar la eficiencia del proceso. Por otro lado, N. Mimura y col. [2] realizaron pruebas de actividad catalítica en un reactor de flujo de fase líquida (Modelo MCR-1000; EYELA) donde el reactor es alimentado a través de una bomba de diafragma con solución acuosa de glicerol y NaOH. También se incorpora oxígeno gaseoso en el reactor utilizando un controlador de flujo másico. La solución acuosa y el oxígeno se fusionaron en un conector en T. Los productos de reacción se recogieron en un matraz Erlenmeyer a la salida de la cámara de reacción [2].

En esta tesis, nos centraremos en el estudio de la oxidación selectiva de glicerol en medio acuoso mediante catálisis heterogénea en un reactor PARR discontinuo, como se observa en la Figura II.1 en un esquema simplificado. A continuación, se analiza la bibliografía relacionada con esta reacción.



**Figura II.1.** Obtención de LA a partir de GLY

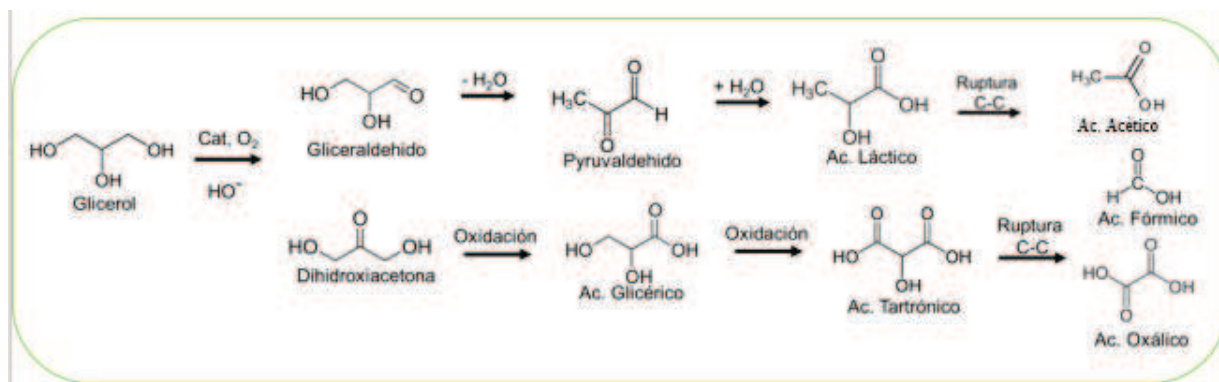
### II.2.2 Esquema de reacción

El esquema de reacción de oxidación catalítica de glicerol a ácido láctico propuesto en la literatura (Figura II.2) comienza con la deshidrogenación oxidativa inicial del glicerol a gliceraldehído [3]. En condiciones básicas, el gliceraldehído está en equilibrio con la dihidroxiacetona. Es bien conocido que las triosas como el gliceraldehído y la dihidroxiacetona se reordenan para formar ácido láctico en condiciones alcalinas [4-7]. Este esquema es respaldado por numerosas publicaciones, incluyendo las de Araujo [3] y Purushothaman [6]. Un catalizador óptimo para la conversión de glicerol a ácido láctico debe tener la capacidad de

realizar una deshidrogenación oxidativa eficiente en condiciones suaves y al mismo tiempo ser ineficiente para la conversión de gliceraldehído en ácido glicérico y su posterior oxidación a productos. Dai [1] menciona un esquema de reacción propuesto similar al planteado aquí.

Esto se debe a que hay un camino paralelo no deseado que implica la oxidación catalítica de gliceraldehído/dihidroxiacetona a ácido glicérico y posteriormente a una mayor oxidación y división de C a productos como ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido acético y ácido fórmico.

La primera reacción que ocurre en el método de oxidación selectiva es la oxidación de los grupos hidroxilo primarios en glicerol sobre el metal del catalizador. Luego sigue la formación de dihidroxiacetona (DHA) sobre gliceraldehído (AG), piruvaldehído (PAL) y posteriormente se someten a reordenamiento en ácido láctico bajo condiciones alcalinas. Yang y col. [8] presentan un esquema muy similar al propuesto, aunque con algunas modificaciones en la organización en la que aparecen algunos productos de reacción. Lo mismo ocurre con Razali [9], aunque más simplificado en detalles y subproductos. Muchas de esas variaciones tienen que ver con el desempeño del catalizador utilizado, pero estas similitudes nos indican con mayor certeza que todas las investigaciones que abordan el tema están orientadas hacia el mismo sentido.



**Figura II.2.** Esquema de reacción considerado para la oxidación selectiva del glicerol

### II.2.3 Condiciones de operación

Según la literatura, varios factores como el tamaño de las partículas del metal del catalizador, la naturaleza del soporte y las condiciones de reacción (es decir, presencia/ausencia de base, relación entre reactivos, temperatura de reacción y presión de oxígeno) influyen en el

rendimiento catalítico (es decir, conversión y selectividad) hacia reacciones de oxidación de glicerol [10].

Es bien sabido que la temperatura, presión y composición de la alimentación, entre otras variables, influyen en la producción selectiva de AL a partir de glicerol. La temperatura de reacción es la variable más importante y por lo tanto se estudiará su influencia en la producción de AL. Otro factor a tener en cuenta es la presión de operación del sistema, debido a que se trata de un proceso que se ve favorecido por una atmósfera oxidante. La relación molar de reactivos en la alimentación (mol NaOH/mol glicerol) influye directamente en la producción de AL. La colaboración del metal catalizador y la base es indispensable para la producción de AL en la oxidación de glicerol según lo informa Liu y col. [11].

### **II.2.3.1 Efecto del álcali**

La presencia de una base tiene un efecto positivo en el rendimiento catalítico de las reacciones de oxidación catalizadas por metales. Se espera que la base desprotonice el glicerol y catalice la isomerización sucesiva de los intermedios (gliceraldehído y dihidroxiacetona) en la sal de ácido láctico, logrando así una alta selectividad hacia el producto deseado. Esto es coherente con el esquema de reacción propuesto, donde la formación de ácido láctico a partir de gliceraldehído es catalizada por una base mientras que la oxidación posterior del gliceraldehído es una reacción catalizada por el metal. Dusselier y col. [12] explican que en general el mecanismo de reacción para la conversión de glicerol en ácido láctico requiere formalmente una oxidación y un paso de deshidratación/rehidratación. La oxidación puede realizarse mediante deshidrogenación en condiciones reductoras o inertes, oxidación con oxidantes o electroquímicamente. La deshidratación generalmente requiere condiciones ácidas, pero muchas reacciones de glicerol han sido reportadas en medios alcalinos. El rol de la base es aumentar la tasa de oxidación de glicerol ayudando en la desprotonación inicial sobre el catalizador y cambiando favorablemente el equilibrio para formar productos salinos. Además, la base favorece el reordenamiento intramolecular de Cannizzaro durante la producción de ácido láctico [4, 13]. Según Roy [14], la base acelera la formación de ácido láctico debido a dos factores: (1) favorece la transformación de piruvaldehído a ácido láctico y (2) cambia el equilibrio hacia la formación de ácido láctico al reducir la concentración de ácido láctico mediante la formación de lactato de sodio. Los hidróxidos LiOH, NaOH y KOH tienen menor carga eléctrica, menor peso molecular y estructura más pequeña que el Ba(OH)<sub>2</sub>, lo que podría permitirles

disociarse y moverse rápidamente en la solución de reacción, proporcionando iones hidroxilo disociados para promover las redes de reacción. En contraste, la mayor carga eléctrica y el mayor radio iónico de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  podrían favorecer la indeseable descomposición del ácido láctico en productos C1 y C2 [15]. De y col. [16] investigaron los efectos de diferentes bases como metales alcalinos y metales alcalinotérreos en la conversión de glicerol a ácido láctico, concluyendo que los hidróxidos de metales alcalinos fueron más efectivos que los hidróxidos de metales alcalinotérreos. Aunque los tres hidróxidos de metales alcalinos mostraron conversiones de glicerol similares, sus selectividades de ácido láctico fueron obviamente diferentes en el orden de  $\text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$ . Esto sugiere un mecanismo por el cual el ion metálico influye en el comportamiento de oxidación. Los cambios en el radio de iones metálicos provocan variación en propiedades fisicoquímicas como la alcalinidad de la solución, la solubilidad del oxígeno y la viscosidad [17, 18]. Operar en condiciones menos agresivas con menores cantidades de OH favorece la reducción de la corrosión en los reactores de acero inoxidable, haciendo que el proceso sea apto para producción industrial. En la práctica, este problema se resuelve con el uso de un vaso de teflón en el interior del reactor.

#### II.2.3.2 Efecto de la relación molar NaOH/Glicerol

La relación molar NaOH/Glicerol afecta significativamente el rendimiento. Un aumento en esta relación mejora la conversión de glicerol y la selectividad hacia el ácido láctico hasta cierto punto. Sin embargo, si la relación hidróxido/glicerol es demasiado alta, la selectividad disminuye debido a que se favorecen las reacciones que forman otros productos o la degradación del ácido láctico [19]. Según Ramirez-Lopez y col. [20], las conversiones aumentan con la concentración de glicerol para relaciones molares por debajo de 1/3, lo que indica que la velocidad de reacción también aumenta con esta variable. Sin embargo, la conversión es independiente de la concentración de glicerol e igual a 100% por encima de una relación molar de 1/3. Esto significa que la velocidad de reacción depende de ambas concentraciones de glicerol y NaOH. Con una relación molar baja de 1/1, el mismo rendimiento de ácido láctico (85%) se obtiene a las dos concentraciones estudiadas. Sin embargo, por encima de una relación molar de 1/1, el rendimiento de ácido láctico disminuye, mientras que las relaciones molares ácido fórmico/ácido láctico y carbonato/ácido láctico muestran una tendencia inversa, indicando una mayor prevalencia de las rutas de degradación de ácido láctico o intermedios a alto contenido de NaOH/Glicerol. Además, un aumento en la concentración de glicerol tiene un efecto negativo en los rendimientos de ácido láctico, disminuyendo entre 5 y 7 puntos dependiendo de la



relación molar NaOH/glicerol. Probablemente esto se deba a que un aumento en la concentración de glicerol implica un aumento de los intermedios y de las concentraciones de ácido láctico, lo que provoca a su vez un aumento en las velocidades de reacción de sus rutas de conversión a ácido fórmico y carbonato. Por lo tanto, el papel crucial que juega la concentración de glicerol tanto en el rendimiento de ácido láctico como en la generación de subproductos puede usarse para lograr un equilibrio entre una alta concentración de glicerol necesaria para un proceso industrialmente factible y una baja formación de subproductos necesaria para algunas aplicaciones. Además, esto puede simplificar las operaciones de separación y purificación del ácido láctico al disminuir la generación de subproductos [20].

### II.2.3.3 Efecto del O<sub>2</sub>

Según Davis y col. [21], el papel del O<sub>2</sub> es ayudar a la regeneración de iones hidróxido a través de la descomposición catalítica de un intermedio de peróxido sobre los sitios del metal del catalizador. Cuando se disuelve más oxígeno, los iones de hidróxido se regeneran más rápido y promueven la producción de ácido láctico en presencia del catalizador. Además, es posible que un ion metálico de radio más pequeño favorezca la deshidrogenación de glicerol hacia más dihidroxiacetona (DHA), mejorando así la formación de ácido láctico, aunque esta propuesta aún requiere verificación. Reacciones realizadas en condiciones libres de oxígeno dieron solo un 10% de conversión de glicerol después de 3 horas, pero con una selectividad del 99% hacia el ácido láctico. Según Purushothaman [6], la selectividad del ácido láctico está determinada por las velocidades relativas de las dos reacciones paralelas de gliceraldehído a ácido láctico y ácido glicérico. Al considerar la red de reacción propuesta, se espera que la tasa de producción de la vía no deseada del gliceraldehído al ácido glicérico mejore con presiones de oxígeno más altas, lo que lleva a selectividades más altas al ácido glicérico y por lo tanto menores de ácido láctico a altas presiones de oxígeno. Sin embargo, esto no se observa experimentalmente. Una posible explicación es que la reacción de oxidación del gliceraldehído a ácido glicérico es de orden cero en la presión de oxígeno; sin embargo, se requerirán más estudios cinéticos detallados para respaldar esta explicación. Recientemente, Zope y col. [22] informaron sobre el mecanismo de oxidación de etanol y glicerol a ácidos sobre varios catalizadores de oro y platino soportados. Han propuesto varias funciones para el O<sub>2</sub> durante las reacciones de oxidación en agua a pH alto, incluida la participación directa del O atómico durante las reacciones de deshidrogenación, la reducción del O atómico a agua a través de átomos de H adsorbidos en la superficie, la oxidación directa del aldehído intermedio con O atómico para formar los ácidos del producto de inserción

de O y la eliminación de adsorbatos orgánicos fuertemente unidos como el CO mediante oxidación. Todas estas rutas requieren la disociación de O<sub>2</sub> en la superficie del catalizador, lo cual no se ve favorecido en los catalizadores de Au y puede ser inhibido por agua o hidróxidos que se adsorben en catalizadores del grupo Pt.

#### **II.2.3.4 Efecto de la Temperatura**

Se espera que la conversión de glicerol aumente a temperaturas más altas, ya que la selectividad del ácido láctico también mejora a temperaturas elevadas [3]. Estos datos implican que la velocidad de reacción de la vía del ácido gliceraldehído-láctico tiene una mayor dependencia de la temperatura en comparación con la vía del ácido gliceraldehído-glicérico [8]. El consumo de glicerol se acelera al aumentar la temperatura porque se trata de una reacción endotérmica favorecida a altas temperaturas. En condiciones suaves, eliminar los grupos OH del glicerol y oxidar el glicerol a gliceraldehído (o dihidroxiacetona) es más difícil [19], especialmente en el primer paso de reacción según el mecanismo sugerido. Ramirez-Lopez y col. [20] concluyen que a temperaturas elevadas (por encima de 280 °C) se activan las rutas de conversión de ácido láctico y piruvaldehído a formiato y carbonato. Por ejemplo, la ruptura oxidativa del ácido láctico en ácido fórmico y dióxido de carbono (carbonato) así como la deshidratación en ácido acrílico se ven favorecidas en medio alcalino. Los rendimientos más bajos por debajo de dichas temperaturas se deben a una conversión incompleta de glicerol, lo cual puede solucionarse manipulando otras variables.

#### **II.2.3.5 Efecto del catalizador (parte metálica)**

Las reacciones de oxidación deseadas generalmente son catalizadas por diversos metales como paladio, platino, bismuto y oro. El oro (Au) es un excelente catalizador para la oxidación de alcohol por oxígeno molecular en fase líquida y a menudo demuestra alta actividad, selectividad y prometedora resistencia a la desactivación. El tamaño de partícula es un factor importante que puede controlar la selectividad de la oxidación selectiva del glicerol. Los catalizadores con tamaños de partícula más pequeños disminuyen la conversión de glicerol en subproductos y facilitan la reordenación de los productos intermedios para producir ácido láctico. Lakshamanan y col. [10] notaron que la formación de ácido láctico estaba fuertemente

influenciada por el tamaño de las nanopartículas de oro, dependiendo de la relación catalizador/glicerol.

La influencia del tamaño de partícula para monometálicos y bimetálicos en catalizadores soportados por nanopartículas de ceria (nCeO<sub>2</sub>) fue comparada por Purushotaman y col. [6]. La combinación de una gran área superficial y un tamaño pequeño de los cristalitos podría proporcionar un número adecuado de sitios superficiales para el anclaje de nanopartículas metálicas [23]. El tamaño de la fase activa juega un papel importante al influir en la activación de las moléculas reactivas, lo que conduce a diferencias en la actividad y/o selectividad.

En algunos trabajos se realizaron experimentos usando el soporte en lugar del catalizador. El máximo de conversión obtenida fue del 5%, lo que indica el papel crucial del metal en el rendimiento del catalizador.

### **Catalizadores de Au**

Hace ya un tiempo, los catalizadores que contienen nanopartículas de oro han cobrado gran interés debido a que son muy activos a bajas temperaturas en reacciones como: oxidación de CO [24], reducción de NO<sub>x</sub> [25], epoxidación de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [26], combustión de metano [27] y water gas shift (WGS) [28 - 32]. La actividad y la estabilidad de los catalizadores de oro dependen no solo del tamaño de partícula de la fase activa, sino también del estado y estructura del soporte y, por supuesto, de la interacción específica entre éste y el oro [33]. El método de preparación influye notablemente en la síntesis de nanopartículas de oro, determinando su interacción con el soporte [34]. Se ha demostrado que el método de impregnación a humedad incipiente no es adecuado para sintetizar catalizadores con partículas de oro altamente dispersas [35]. Por tal motivo, se han desarrollado otras técnicas que facilitan su obtención: co-precipitación (CP), co-sputtering, deposición-precipitación (DP), grafting en fase gaseosa [36] y gelificación con úrea/co-precipitación [37], entre otras.

En muestras Au/CeO<sub>2</sub> se ha observado que el tamaño de partícula promedio de la ceria es un factor controlante de su actividad [38, 39]. Tabakova y col. [40] demostraron que el depósito de oro modifica la ceria mediante la formación de vacancias de oxígeno y que las nanopartículas del metal en contacto con estas vacantes son los sitios activos donde se produce la WGS. La transferencia electrónica aumenta entre las nanopartículas metálicas y el soporte vía estas vacantes, lo que genera partículas de oro parcialmente cargadas. La presencia de cationes

con cargas inferiores a +4 favorece la generación de vacantes de oxígeno en la ceria. Sobre la base de este aspecto, se ha estudiado el dopaje de la ceria con aluminio +3 [41].

Con respecto al estado de oxidación del oro, se ha sugerido que la actividad catalítica de este tipo de catalizadores se debe a la presencia de Au<sup>0</sup> [9]. En cambio, Fu y col. [28], después de lavar muestras Au/CeO<sub>2</sub> con una solución de NaCN y remover todas las especies de oro débilmente unidas a la ceria, incluyendo las partículas metálicas, atribuyeron su actividad a la existencia de especies catiónicas.

En relación al pretratamiento de los catalizadores de Au, poco se ha especificado en la bibliografía accesible. Hua y col. [43] demostraron que los catalizadores calcinados a 200°C son más activos. Sin embargo, en otros trabajos relacionados con nanopartículas de Au soportadas en TiO<sub>2</sub> [44, 45], CeO<sub>2</sub> [46, 47], ZnO [48], ZrO<sub>2</sub> [48] y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [49], se calcinaron a 400°C, pero sin justificación alguna.

### **Catalizadores de Pd**

Las publicaciones que evalúan al paladio no son tan numerosas como las dedicadas al estudio del comportamiento de catalizadores de Au, Cu y Pt. Sin embargo, algunos trabajos resultan interesantes. Wang y Gorte [50] estudiaron el efecto de la adición de óxidos promotores en catalizadores Pd/CeO<sub>2</sub>, donde dicho catalizador resulta ser el segundo más activo, pero en este caso para una reacción WGS. Zope [22] determina que utilizando catalizadores de Pd y Pt soportados se obtienen menores conversiones que utilizando catalizadores de Au en idénticas condiciones.

### **Catalizadores de Cu**

Los catalizadores ternarios de Cu han sido empleados en la reacción WGS desde principios de la década del sesenta, entre otras ramas. La influencia del método de preparación de los catalizadores basados en Cu ha sido un aspecto considerado por varios autores, que demostraron que catalizadores Cu/SiO<sub>2</sub> preparados por el método de deposición-precipitación (DP) pueden ser más activos que catalizadores con contenidos metálicos similares preparados por impregnación. Moreira [51] realizó estudios de catalizadores de Cu sobre diferentes

soportes para la síntesis de ácido láctico a partir de glicerol en medio alcalino, obteniendo muy buenos resultados; al igual que Roy [14] o Kuo-Tseng Li [52].

### **Catalizadores bimetálicos**

Las formulaciones bimetálicas se utilizan para modificar la reactividad de catalizadores mediante efectos electrónicos y/o geométricos [53]. Allá por el año 1972, aparecieron dos artículos sobre el mismo tema en el mismo número del *Journal of Catalysis*, que independientemente de las diferencias en las explicaciones de ambos artículos, aportaron información convincente que apuntaba a la misma conclusión: la aleación de metales puede aumentar la selectividad en la reacción catalítica.

Los aspectos más importantes de la información relacionada al comportamiento de catalizadores bimetálicos en la reacción se mencionan a continuación. Tang y col. [54] apuntó a mejorar el rendimiento catalítico mediante la incorporación de otro componente metálico, es decir, Co o Cu [55, 56, 16] y comparó la actividad de los catalizadores bimetálicos con la de los catalizadores monometálicos, mientras que manteniendo la carga total de metal al 10% en peso (y con una relación de masa de 1:1 para los sistemas bimetálicos). La incorporación de Co y Cu en el catalizador fue muy beneficiosa cuando se utilizó CeO<sub>2</sub> como soporte. Chen Zhang [5] también ensayó el agregado de Cu a catalizadores de Pt en la reacción de oxidación de glicerol y obtuvo una mejoría en la conversión y la selectividad hacia AL e incluso en la dispersión del metal sobre el soporte en un cierto rango de metal. Una vez que supera cierto valor (5%) comenzaba a causar un efecto negativo, que podría deberse a que las partículas grandes de CuO podrían cubrir los sitios de Pt.

#### **II.2.3.5 Efecto del catalizador (soporte)**

La elección de un soporte apropiado es fundamental para lograr la síntesis de catalizadores activos. Es conocido que la actividad y la estabilidad de los catalizadores dependen de la naturaleza del óxido que soporta la fase metálica. A principios de los años 80, un trabajo de Yao y Yao [57] marcó el comienzo de un profundo estudio de las propiedades redox de la ceria, utilizadas luego en convertidores catalíticos para automóviles. La conversión de glicerol utilizando catalizadores soportados, tales como C, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>, ha sido ampliamente estudiada [58]. El uso de catalizadores soportados podría mejorar el rendimiento

catalítico al adaptar no solo la actividad catalítica sino también la selectividad del producto deseado. Los estudios sobre Au monometálico promovido en diferentes soportes de catalizador en la reacción de oxidación ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $n\text{CeO}_2$  de nanopartículas y carbón activado) revelaron un efecto significativo en la selectividad del producto. La más alta selectividad hacia el ácido láctico (60%) se logró cuando se utilizó Au soportado sobre  $n\text{CeO}_2$ . La alta eficiencia de  $n\text{CeO}_2$  en comparación con  $\text{CeO}_2$  regular (no nanoparticulada) se relaciona con su capacidad de estabilizar  $\text{O}_2$  como superóxido y especies de peróxido.

Los sitios ácidos de Lewis del soporte pueden promover las reacciones de deshidratación y rehidratación/reordenamiento de los productos intermedios para producir ácido láctico de manera eficiente [9].

Después de cada reacción, el catalizador se recupera por centrifugación, se lava con un exceso de agua y se seca ( $50^\circ\text{C}$  en el vacío durante 16 h en presencia de sicapent). La estabilidad del catalizador es buena y no se observa pérdida de actividad y selectividad después de 4 ciclos.

#### II.2.3.6 Efecto del tiempo de reacción

Como puede verse en los gráficos presentados por Ramirez-Lopez [20], el rendimiento de ácido láctico muestra un pico para cada concentración de glicerol en el rango estudiado. Los rendimientos máximos (alrededor del 85%) no dependen de la concentración, pero el tiempo de reacción necesario para alcanzar el rendimiento máximo disminuye con la concentración: 120, 90 y 60 minutos a 2, 25 y 35 M respectivamente, lo que significa que la velocidad de reacción depende de la concentración inicial de glicerol. Antes del pico, los rendimientos más bajos se deben a una conversión incompleta del glicerol. Sin embargo, después del pico, los rendimientos de ácido láctico disminuyen constantemente en todos los casos siguiendo un patrón similar, mientras que, por el contrario, la formación de subproductos aumenta constantemente con el tiempo. Teniendo en cuenta que el ácido láctico es el producto principal en las tres concentraciones de reactivo, se debe concluir que la disminución del rendimiento por encima del pico se debe principalmente a la degradación del ácido láctico [20].

### II.3 RESUMEN

En este capítulo se revisó la literatura relacionada con la producción de ácido láctico (AL) a partir de glicerol (GLY), un subproducto de la industria del biodiesel, mediante catálisis heterogénea. Se describieron en detalle los métodos de producción de AL, tanto por síntesis química como por fermentación biotecnológica, destacando la eficiencia y selectividad de cada método. Además, se exploraron las rutas de conversión de GLY a AL, y se discutieron los efectos de diversas variables operativas en el rendimiento y selectividad del proceso, incluyendo la temperatura, la relación molar NaOH/GLY, la concentración de oxígeno, el tipo de catalizador y soporte, y el tiempo de reacción. Se presentaron estudios de caso específicos y ejemplos de investigaciones previas relevantes, como el trabajo de Dai [1] sobre la oxidación electroquímica del glicerol y el estudio de Mimura y col. [2] sobre la actividad catalítica en un reactor de flujo de fase líquida. Estos ejemplos ilustran los diferentes enfoques y resultados obtenidos en la literatura. También se destacaron los desafíos actuales, como la optimización de la selectividad del catalizador y la minimización de subproductos, así como las oportunidades para mejorar la eficiencia del proceso de producción de AL a partir de GLY. Áreas clave para futuras investigaciones incluyen el desarrollo de nuevos catalizadores con mayor selectividad y estabilidad, y la mejora de las condiciones operativas para maximizar el rendimiento del ácido láctico. Finalmente, se concluyó que, aunque se han logrado avances significativos en la producción de ácido láctico a partir de glicerol, persisten varios desafíos que deben abordarse para mejorar la eficiencia y viabilidad comercial del proceso. Futuras investigaciones deberían enfocarse en la optimización de las rutas de conversión y en el escalado de los procesos para aplicaciones industriales.

#### II.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Dai, L. Sun, H. Liao, B. Khezri, R. D. Webster, A. C. Fisher, Z. J. Xu, *J. Catal.* 356 (2017) 14–21
- [2] N. Mimura, N. Muramatsu, N. Hiyoshi, O. Sato, A. Yamaguchi. *Catal. Today* 375 (2021) 191–196
- [3] M. Rosiene, A. Arcanjo, I.J. Silva, E. Rodríguez-Castellón, A. Infantes-Molina, R.S. Vieira, *Catal. Today* 279 (2017) 317–326
- [4] Y. H. Shen, S.H. Zhang, H. J. Li, Y. Ren, H. C. Liu, *Chem-Eur. J.* 16 (2010) 7368–7371.
- [5] Chen Zhang, *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 502–509.
- [6] R. K.P. Purushothaman, J. Van Haveren, D. S. Van Es, I. Melián Cabrera, J. D. Meeldijk, H. J. Heeres, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 92–100.
- [7] D. Liang, J. Gao, H. Sun, P. Chen, Z. Y. Hou, X. M. Zheng, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 423–432.
- [8] Gao-Yuan Yang, Yi-Hu Ke, Hui-Fang Ren, Chun-Ling Liu, Rong-Zhen Yang, Wen-Sheng Dong, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 759 - 767
- [9] N. Razali, A. Zuhairi Abdullah, *Appl. Catal. A: General* 543 (2017) 234–246.
- [10] P. Lakshmanan, P.P. Upare, N.-T. Le, Y.K. Hwang, D.W. Hwang, U.-H. Lee, H.R. Kim, J.-S. Chang, *Appl. Catal. A Gen.* 468 (2013) 260–268
- [11] S. S. Liu, K. Q. Sun, B. Q. Xu, *ACS Catal.* 4 (2014) 2226–2230.
- [12] M. Dusselier, P.V. Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina, B.F. Sels, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1415–1442.
- [13] L. S. Sharninghausen, J. Campos, M. G. Manas, R. H. Crabtree, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5084.
- [14] D. Roy, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, *ACS Catal.* 1 (2011) 548–551.
- [15] Z. Shen, F. Jin, Y. Zhang, B. Wu, A. Kishita, K. Tohji, H. Kishida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 8920–8925.
- [16] S. De, J. Zhang, R. Luque, N. Yan, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 3314–3347.



- [17] W. Jin, H. Du, S. L. Zheng, H. B. Xu, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 6542–6548.
- [18] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Acta Cryst. Sect. A* 32 (1976) 751–767.
- [19] F.L. Marques, A.C. Oliveira, J. Mendes Filho, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante Jr., R.S. Vieira, *Fuel Process. Technol.* 138 (2015) 228–235.
- [20] C. A. Ramírez-López, J. R. Ochoa-Gómez, M. Fernández-Santos, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, A. Alonso-Vicario, J. Torrecilla-Soria. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6270–6278
- [21] S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis, *Green Chem.* 15 (2013) 17–45
- [22] B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, R. J. Davis, *Science* 330 (2010) 74–78.
- [23] C.D. Evans, S.A. Kondrat, P.J. Smith, T.D. Manning, P.J. Miedziak, G.L. Brett, R.D. Armstrong, J.K. Bartley, S.H. Taylor, M.J. Rosseinsky, G.J. Hutchings, *Faraday Discuss* 00 (2016) 1–24.
- [24] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (2001) 301.
- [25] E. Seker, E. Gulari, R.H. Hammerle, C. Lambert, J. Leerat, S. Osuwan, *Appl. Catal. A: General* 226 (2002) 183.
- [26] B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 37.
- [27] R.J.H. Grisel, P.J. Kooyman, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191 (2000) 430.
- [28] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 57.
- [29] W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 126.
- [30] G. Jacobs, S. Ricote, U.M. Graham, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Catal. Today* 106 (2005) 259.
- [31] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* 72 (2002) 51.
- [32] G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D.E. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 258 (2004) 203.
- [33] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, *J. Catal.* 67 (1981) 90.
- [34] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. . B: Environmental* 49 (2004) 73.

- 
- [35] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (2001) 301.
- [36] C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Norksov, C.T. Campbell, *J. Catal.* 134 (1992) 445.
- [37] P.O. Graf, D.J.M.D. Vlieger, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 262 (2009) 181.
- [38] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B: Environmental* 15 (1998) 107.
- [39] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (2001) 301.
- [40] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 385.
- [41] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A* 302 (2006) 127.
- [42] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B: Environmental* 15 (1998) 107.
- [43] Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, *Appl. Catal. A* 259 (2004) 121.
- [44] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Idakiev, *Catal. Today* 75 (2002) 169.
- [45] V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Appl. Catal. A: General* 270 (2004) 135.
- [46] G. Jacobs, S. Ricote, P.M. Patterson, U.M. Graham, A. Dozier, S. Khalid, E. Rhodus, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 292 (2005) 229.
- [47] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. A: General* 298 (2006) 127.
- [48] G. Jacobs, S. Ricote, U.M. Graham, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Catal. Today* 106 (2005) 259.
- [49] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Appl. Catal. A: General* 202 (2000) 91.
- [50] X. Wang, R.J. Gorte, *Appl. Catal. A: General* 247 (2003) 157
- [51] Arthur B.F. Moreira, Arthur M. Bruno, Mariana M.V.M. Souza, Robinson L. Manfro, *Fuel Process. Technol.* 144 (2016) 170–180
- [52] Kuo-Tseng Li, Juan-Ying Li, Hsin-Huey Li, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* (2017) 1- 6
- [53] V. Ponec, *Appl. Catal. A: General* 222 (2001) 31
- [54] Z. Tang, H. Caob, Y. Taa, H. J. Heeresa, P. P. Pescarmonaa. *Appl. Catal. B: Environmental* 263 (2020) 118273

[55] M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1827–1870.

[56] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8075–8098.

[57] H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catal.* 86 (1984) 254

[58] J. Ftouni, N. Villandier, F. Auneau, M. Besson, L. Djakovitch, C. Pinel. *Cat. Today* 257 (2015) 267–273

# EXPERIMENTAL

Síntesis de ácido láctico a partir de  
glicerol mediante catalizadores metálicos soportados en  $\text{CeO}_2$

Bianchi, Giuliana Sofía

*Capítulo  
III*

## CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL

<b>III.1 GASES, REACTIVOS Y SOPORTES SÓLIDOS EMPLEADOS</b> .....	2
III.1.1 Gases.....	2
III.1.2 Reactivos.....	2
III.1.3. Soportes sólidos .....	2
III.1.4. Precursores metálicos empleados en la síntesis de catalizadores .....	2
<b>III.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES</b> .....	3
III.2.1. Acondicionamiento del soporte .....	3
III.2.3. Método de precipitación-deposición .....	4
III.2.3.1 Fundamentos del método de precipitación-deposición .....	5
III.2.3.2. Equipo de preparación.....	6
III.2.3.3. Procedimiento del método de precipitación-deposición .....	6
III.2.4. Tratamiento térmico de los catalizadores.....	8
III.2.4.1. Conceptos e importancia .....	8
III.2.4.2. Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores.....	9
III.2.5. Activación de catalizadores .....	9
III.2.5.1. Equipo de activación de los catalizadores.....	9
III.2.5.2. Descripción experimental de la activación de muestras de óxidos metálicos.....	11
<b>III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES</b> .....	12
III.3.1 Espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo.....	12
III.3.1.1 Generalidades .....	12
III.3.1.2 Condiciones experimentales para el ICP-MS.....	15
III.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	16
III.3.2.1. Fundamentos de la técnica .....	16
III.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales .....	17
III.3.3 Quimisorción selectiva de gases (QSG) .....	18
III.3.3.1 Quimisorción de CO en catalizadores de Pd .....	19
III.3.3.1.1. Descripción experimental de la quimisorción de CO por volumetría estática .....	20
III.3.4. Oxidación a temperatura programada (OTP).....	24
III.3.4.1. Descripción del equipo de OTP.....	25
III.3.4.2. Procedimiento experimental y condiciones.....	26
III.3.5.1. Descripción del equipo.....	30
III.3.5.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.....	30
III.3.6. Microscopía electrónica de transmisión .....	33
III.3.6.1. Fundamentos de la técnica .....	33
III.3.6.2. Procedimiento y condiciones experimentales .....	33
III.4.1 Análisis cualitativo de la fase líquida.....	35
III.4.2. Análisis cuantitativo de la fase líquida .....	37
III.4.2.1 Determinación de los factores respuesta empleados en Cromatografía Líquida (HPLC) .....	37
III.4.2.2 Determinación de conversión y selectividad .....	38
<b>III.5 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA</b> .....	39
III.5.1.- Descripción del equipo de reacción. ....	39
III.5.2. Descripción de los ensayos catalíticos realizados .....	45
III.5.2.1. Condiciones generales de operación del equipo. ....	45
III.5.2.2. Ensayos catalíticos realizados.....	46
<b>III.6 BIBLIOGRAFÍA</b> .....	48

### **CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL**

#### **III.1 GASES, REACTIVOS Y SOPORTES SÓLIDOS EMPLEADOS**

##### **III.1.1 Gases**

- Oxígeno (O<sub>2</sub>), pureza 4.8, marca AGA. Utilizado como oxidante en las reacciones.
- Nitrógeno (N<sub>2</sub>), pureza 4.8, marca AGA. Empleado para purgar sistemas y crear atmósferas inertes.
- Hidrógeno (H<sub>2</sub>), pureza 4.5, marca AGA. Usado en procesos de reducción de catalizadores.

##### **III.1.2 Reactivos**

- Glicerol ≥99% (Sigma Aldrich). Reactivo principal para la producción de ácido láctico.
- Agua desionizada ultrapura grado mili-Q. Utilizada en la preparación de soluciones, fases acuosas para HPLC y lavado de muestras.
- NaOH (Cicarelli). Empleado para ajustar pH.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Cicarelli, 98 %). Utilizado en la preparación de soluciones ácidas y fases acuosas para HPLC.

##### **III.1.3. Soportes sólidos**

- Ceria comercial – Rhodia HSA5, 237 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Usada como soporte para los catalizadores.

##### **III.1.4. Precursores metálicos empleados en la síntesis de catalizadores**

- HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99,99%). Fuente de Au en los catalizadores.
- PdCl<sub>2</sub> (Johnson Matthey, 99,9%). Fuente de Pd en los catalizadores.
- Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99,99%). Fuente de Cu en los catalizadores.

### III.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En el desarrollo de esta tesis, se emplearon catalizadores metálicos soportados, preparados mediante el método de precipitación-deposición. La obtención de los catalizadores se realizó en las siguientes etapas:

1. Preparación del Precursor Hidratado: Se obtiene el precursor hidratado del ion metálico que se busca para la fase catalítica soportada.
2. Tratamiento Térmico: Se realiza un tratamiento térmico en atmósfera de aire para obtener el precursor óxido correspondiente.
3. Activación: Cuando es necesario, se lleva a cabo una reducción en flujo de H<sub>2</sub> para obtener la fase metálica activa del catalizador.

Cada una de estas etapas se explicará en detalle en las siguientes secciones, abarcando los casos específicos estudiados en esta tesis. Los detalles de la preparación de estos catalizadores, así como los resultados de los ensayos de caracterización y actividad catalítica, se encuentran en los capítulos IV y V.

#### III.2.1. Acondicionamiento del soporte

Previo a la preparación del catalizador, el soporte fue acondicionado para eliminar impurezas adsorbidas y asegurar una correcta deposición del precursor metálico. El tratamiento consistió en calentar el soporte desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada a una velocidad de 3 °C.min<sup>-1</sup>. Una vez alcanzada la temperatura final, se mantuvo durante 4 horas. Las condiciones específicas del tratamiento se muestran en la Tabla III.1.

**Tabla III.1.** Protocolo de calcinación del soporte utilizado.

Soportes	Velocidad de calentamiento (°C.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
CeO <sub>2</sub>	3	600	4

### III.2.2. Preparación de soluciones

Se prepararon soluciones acuosas de las sales metálicas correspondientes que fueron utilizadas posteriormente en la preparación de los precursores metálicos. Las soluciones se prepararon de una concentración de metal tal que luego, por simple dilución, se pudieran preparar las soluciones de precipitación-deposición a utilizar. La concentración exacta de las soluciones de los metales (Cu, Au y Pd) se determinó en cada caso por espectroscopía de masa con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Una vez preparadas las soluciones madre, muestras respectivas de cada una fueron analizadas por ICP-MS para determinar el contenido metálico exacto.

#### Solución madre de Au

Se pesó la cantidad adecuada de la sal de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y se disolvió en  $\text{H}_2\text{O}$  para obtener la concentración deseada. A partir de esta solución madre se prepararon las soluciones para impregnar el soporte con Au y las combinaciones Au-Pd.

#### Solución madre de Pd

Se pesó la cantidad adecuada de la sal de  $\text{PdCl}_2$  para obtener la concentración deseada y se disolvió en solución de HCl 0,1 M. En este caso se obtuvo una solución muy oscura que evidenciaba la presencia de  $\text{PdCl}_2$  sin disolver, se procedió a agregar gotas de HCl (37%) mientras se agitaba hasta la disolución completa de la sal. A partir de esta solución madre se prepararon las soluciones para impregnar el soporte con Pd y las combinaciones Au-Pd.

#### Solución madre de Cu

Se pesó la cantidad adecuada de la sal de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y se disolvió en  $\text{H}_2\text{O}$  para obtener la concentración deseada. A partir de esta solución madre se prepararon las soluciones para impregnar el soporte con Cu.

### III.2.3. Método de precipitación-deposición

El método de precipitación-deposición consiste en lograr la deposición del elemento activo (Au, Pd, Cu u otro) sobre un soporte ( $\text{CeO}_2$ , etc.) que se encuentra en suspensión en el seno del líquido. La precipitación-deposición de la sal del metal se logra mediante el agregado controlado y simultáneo de las soluciones que contienen el precursor del elemento activo (solución ácida) y el agente precipitante (solución básica). La esencia de este método consiste



en que al modificar el pH de la solución, pequeños cristales del carbonato del metal de interés precipitan de la solución por nucleación heterogénea en la interfaz entre el líquido y el soporte, depositándose finalmente sobre la superficie de este último. Debido a que es necesario mantener el pH en un rango específico y acotado ( $7,2 \pm 0,2$ ), se requiere un sistema de control de pH y de agitación adecuado [1]. Este método permite obtener precursores activos homogéneos y altamente dispersos, inclusive para altos contenidos metálicos. Los catalizadores preparados por este método presentan, en general, mayor interacción metal-soporte que los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente [2].

### III.2.3.1 Fundamentos del método de precipitación-deposición

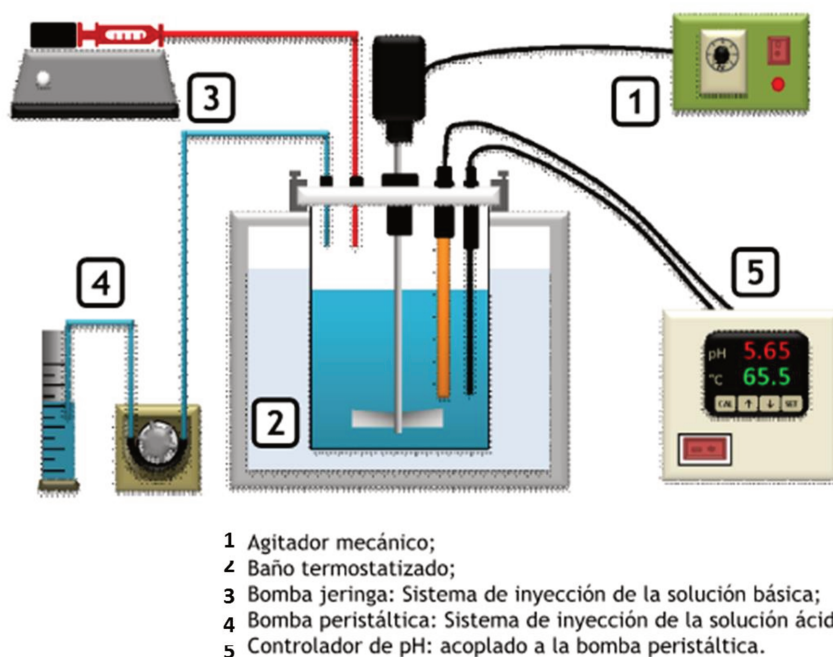
El proceso químico que ocurre durante la preparación involucra un agente precipitante, el cual transforma el precursor activo en una forma insoluble que se genera lentamente en solución y su concentración se eleva homogéneamente. Cuando ocurre la nucleación, el precipitado se deposita exclusivamente sobre el soporte. Para que la preparación sea efectiva, se requiere que la velocidad de nucleación sea mayor en la superficie del soporte que en la solución. Esto se consigue gracias a que la nucleación sobre el soporte necesita una menor supersaturación que la que se requiere para la formación de una nueva fase directamente en el líquido. Es necesario, por lo tanto, conservar la homogeneidad de la solución, manteniendo la supersaturación en un nivel constante. Esto se consigue con el agregado constante y controlado del agente precipitante y con una agitación vigorosa, lo cual redistribuye rápidamente el agente precipitante favoreciendo una precipitación homogénea. Si el soporte es poroso, en las condiciones adecuadas la precipitación se produce en la superficie interna del soporte [3].

Luego de la etapa de preparación, se realiza una digestión durante una hora, durante la cual se produce el crecimiento de los cristales ya formados sobre el soporte. Para que este proceso sea homogéneo, es necesario mantener el pH, la temperatura y la agitación en niveles constantes.

Al igual que en otros métodos de síntesis de precursores, la cantidad de elemento activo a agregar se calcula en función de la carga metálica deseada en el catalizador final. Las soluciones ácidas se preparan a partir de soluciones madre con contenidos del metal perfectamente determinados. La solución básica o agente precipitante consiste en una solución de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ).

### III.2.3.2. Equipo de preparación

La Figura III-1 muestra un esquema del reactor de preparación y sus partes principales.



**Figura III.1.** Esquema del equipo de precipitación

### III.2.3.3. Procedimiento del método de precipitación-deposición

Previamente a la preparación es necesario un pretratamiento del soporte sólido (calcinación) el cual se realiza bajo las condiciones presentadas anteriormente. Los pasos a seguir para la preparación de precursores por el método de precipitación-deposición son los siguientes:

1. Pesar una cierta masa de soporte sólido previamente calcinado ( $W_0$ ).
2. Cargar el reactor de preparación con 400 ml de agua desionizada (grado mili-Q).
3. Colocar el soporte en el interior del reactor de preparación para que el mismo quede en suspensión.
4. Armar el reactor de preparación y colocarlo en el interior del baño termostático.
5. Encender el sistema de agitación.

6. Cargar la jeringa con 50 ml de la solución básica ( $K_2CO_3$ ) y posicionarla en la bomba de jeringa.
7. Cargar la línea de la bomba peristáltica con la solución ácida.
8. Calibrar el pHmetro y ajustar el rango pH de trabajo.
9. Comenzar la preparación con ambas bombas prendidas. Controlar que el pH, la temperatura y la velocidad de agitación se mantengan en el rango deseado.
10. Cuando la jeringa de la solución básica se agota, reponerla. Tener cuidado de hacerlo cuando el pH no se encuentre próximo al pH de encendido de la bomba peristáltica.
11. Una vez que toda la solución ácida sea consumida, finaliza la etapa de preparación y comienza la etapa de digestión, la cual dura una hora.
12. Cuando termina la digestión se detiene la agitación en el reactor y la suspensión resultante es filtrada bajo vacío en un embudo Butchner y lavada con 500 ml de agua desionizada a  $60^\circ C$ .
13. La torta resultante se seca en estufa durante toda la noche a una temperatura menor a  $90^\circ C$  para evitar la descomposición de los carbonatos presentes en la muestra.

En la Tabla III-2 se muestran las condiciones de trabajo para los diferentes precursores preparados por precipitación-deposición.

**Tabla III.2:** Condiciones de preparación por Precipitación-deposición

Muestra	$C_{\text{metálica}} [\%]^a$	T [ $^\circ C$ ]	pH	Solución Ácida	Solución básica
<b>Cu/CeO<sub>2</sub></b>	8	60-65	$7,2 \pm 0,2$	$Cu(NO_3)_2$	$K_2CO_3 - 1 M$
<b>Au/CeO<sub>2</sub></b>	2	60-65	$7,2 \pm 0,2$	$HAuCl_4$	$K_2CO_3 - 1 M$
<b>Pd/CeO<sub>2</sub></b>	2	60-65	$7,2 \pm 0,2$	$H_2PdCl_6$	$K_2CO_3 - 1 M$
<b>AuPd/CeO<sub>2</sub></b>	2	60-65	$7,2 \pm 0,2$	$HAuCl_4 + H_2PdCl_6$	$K_2CO_3 - 1 M$

<sup>a</sup> Carga metálica [%]

### III.2.4. Tratamiento térmico de los catalizadores

Luego de la preparación, se requiere una etapa de calcinación o tratamiento térmico de los precursores obtenidos según el ítem III.2.3.3 para transformar dichos precursores en el óxido final o precursor catalítico según sea el caso. Esta descomposición térmica puede estar acompañada de la formación de enlaces químicos en la interfase óxido-metal/soporte.

#### III.2.4.1. Conceptos e importancia

Durante la preparación de un catalizador, el tratamiento térmico tiene como principal objetivo descomponer el precursor hidratado previamente secado, de manera que el óxido obtenido, simple o mixto, posea las características estructurales y texturales deseadas en el catalizador final. En líneas generales, durante este proceso, el precursor sufre la transformación deseada en dos etapas:

1. **Descomposición térmica o calcinación de la sustancia precursora:** Esta etapa, la cual se realiza en atmósfera y temperatura controlada, es de suma importancia para la creación de las propiedades texturales debido principalmente a la pérdida de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$  u otras moléculas de sustancias volátiles. Este proceso debe llevarse a cabo a temperatura y velocidad de calentamiento relativamente bajas, de manera que los cambios estructurales y texturales que ocurren durante la eliminación de las sustancias volátiles sean los deseados y que no se produzcan cambios estructurales y/o texturales indeseados, como por ejemplo el colapso de la estructura porosa del soporte sólido. En resumen, los principales objetivos de la calcinación son: a) Obtener una estructura bien determinada para los agentes activos y/o el soporte. b) Ajustar la textura del catalizador en lo que a superficie específica y volumen de poro se refiere. c) Lograr una buena resistencia mecánica del catalizador.

2. **Estabilización:** La finalidad de esta etapa es estabilizar la estructura y textura del catalizador luego de la descomposición térmica o calcinación del precursor hidratado. Por lo general, este proceso se realiza a temperatura constante, siendo ésta generalmente la máxima temperatura alcanzada en la descomposición térmica o calcinación. Las variables más importantes de este proceso son el tiempo, temperatura y la atmósfera del tratamiento térmico. Estos parámetros se eligen en función de la naturaleza fisicoquímica del precursor hidratado a tratar y/o del precursor óxido que se pretende obtener. Esta etapa tiene como fin organizar y estabilizar las fases sólidas obtenidas en la descomposición térmica, razón por la cual se debe

dejar el sistema a una temperatura elevada durante un cierto tiempo de manera que este sistema evolucione hacia el equilibrio.

#### III.2.4.2. Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores

El equipo utilizado para el tratamiento térmico de los precursores catalíticos es una mufla. A continuación, en la Tabla III-3 se detallan las condiciones operativas empleadas en el tratamiento térmico de los precursores hidratados utilizados en esta tesis.

**Tabla III-3.** Tratamientos térmicos efectuados a los precursores hidratados

Método de Preparación	Muestra	Descomposición térmica y estabilización
Precipitación-deposición	Au/CeO <sub>2</sub>	Calcinación en aire, 500°C, 2hs
Precipitación-deposición	Pd/CeO <sub>2</sub>	Calcinación en aire, 500°C, 2 hs
Precipitación-deposición	AuPd/CeO <sub>2</sub>	Calcinación en aire, 500°C, 2 hs
Precipitación-deposición	Cu/CeO <sub>2</sub>	Calcinación en aire, 500°C, 2 hs

#### III.2.5. Activación de catalizadores

Luego del tratamiento térmico para convertir los precursores hidratados en óxidos, descrito anteriormente, se llevó a cabo la reducción o activación para reducir los óxidos metálicos (MX<sup>0</sup>Y) al metal correspondiente (M<sup>0</sup>). En esta etapa de activación, el sólido resultante es el catalizador final que contiene la fase activa para reacciones de oxidación.

En la presente tesis, se realiza activación solamente a aquellos precursores que contengan Paladio en su composición.

##### III.2.5.1. Equipo de activación de los catalizadores

El equipo utilizado para la activación de los precursores catalíticos se muestra en la Figura III.2. El mismo consta de un tren de selección, purificación y control de caudal de gases, con dos líneas de suministro paralelas que permiten el tratamiento de dos muestras por vez. Estas muestras se colocan en el interior de dos reactores con sus correspondientes hornos y

sistemas de programación de temperatura, lo que permite tratar térmicamente los precursores catalíticos en la atmósfera y las condiciones deseadas.

Este equipo dispone de un manifold o distribuidor que conecta la batería con la línea de gases, con el que es posible seleccionar el gas a utilizar en el tratamiento térmico: aire,  $N_2$  o  $H_2$ . Los gases  $N_2$  y aire se emplean para tratamientos de descomposición y calcinación de los precursores, mientras que el hidrógeno se usa para la activación de catalizadores metálicos mediante la reducción del precursor óxido presente en el catalizador. Cada una de las tres líneas de gases cuenta con un cartucho de vidrio conteniendo zeolita 3A (4) que permite eliminar las posibles trazas de agua que puedan contener dichos gases. Las líneas de  $H_2$  y  $N_2$  también están provistas de cartuchos de vidrio con Mn (6) y con Pd/C (5) para eliminar trazas de oxígeno que pudiesen estar presentes en estos dos gases. Tanto la zeolita 3A como el Mn son regenerados en forma periódica de manera de asegurarse que los mismos no se agoten y cuenten con capacidad para eliminar  $H_2O$  u  $O_2$  de los gases.

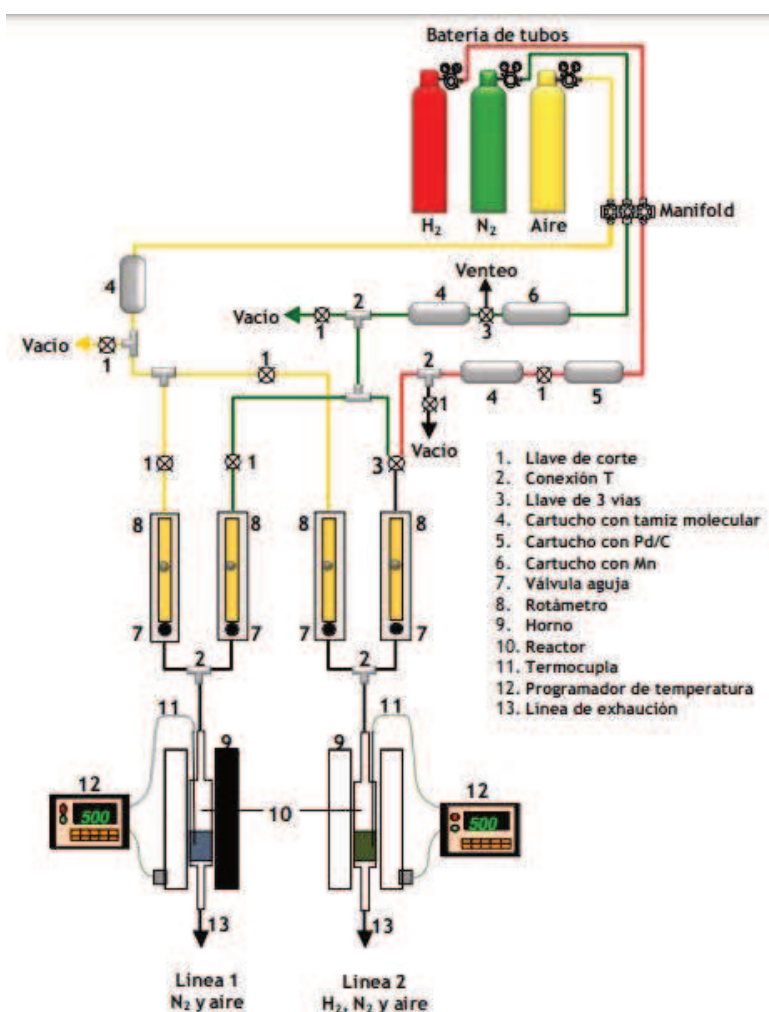


Figura III-2. Esquema del equipo de tratamiento térmico

Las líneas 1 y 2 poseen conexiones independientes de aire por un lado y de N<sub>2</sub> o H<sub>2</sub> por otro lado. El pasaje o corte del flujo de nitrógeno o hidrógeno hacia el reactor está regulado por llaves de tres vías (3) en cada línea. Las mismas están provistas de rotámetros y válvulas aguja (8), a través de los cuales es posible regular los caudales volumétricos de dichos gases. Tanto la línea 1 como la línea 2 de gases se pueden conectar con los reactores (10), a través de las salidas de los rotámetros, para poder llevar a cabo los respectivos tratamientos térmicos de los precursores. Por otro lado, los reactores (10) donde se llevan a cabo los tratamientos térmicos de los catalizadores son reactores de lecho fijo, construidos en vidrio o cuarzo, que operan como reactores continuos con flujo pasante de gas, estando los mismos colocados en el interior de un horno (9). La temperatura de los reactores se mide por medio de termocuplas tipo K (12) que se colocan en el interior de las vainas que los reactores poseen. Estas termocuplas se encuentran conectadas a controladores-programadores de temperatura marca NOVUS (11) que operan con una tensión de 220 V, los cuales controlan y/o programan las temperaturas de ambos reactores.

#### III.2.5.2. Descripción experimental de la activación de muestras de óxidos metálicos

Todos los catalizadores metálicos soportados utilizados en esta tesis fueron activados ex situ, es decir, previo a la reacción y fuera del equipo donde se realiza la misma. Luego el catalizador es introducido al medio de reacción en atmósfera inerte para minimizar el riesgo de reoxidación parcial o superficial de la fase metálica obtenida durante el tratamiento.

Los pasos seguidos para la activación de las muestras fueron los siguientes:

1. Se cargó el reactor de flujo (construido en vidrio Pirex o de cuarzo) con la masa de catalizador a ser utilizada en el ensayo catalítico y luego se conectó el mismo al sistema de suministro de gases.
2. Se purgó la línea con pasaje de N<sub>2</sub> (60 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) durante 5-10 minutos.
3. Se configuró el controlador-programador de temperatura con el programa de calentamiento a utilizar.
4. Se habilitó el pasaje de H<sub>2</sub> (60 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) a través de la muestra y se inició el programa de calentamiento.
5. Cuando finalizó la activación, se cortó el programa de calentamiento y se enfrió el catalizador en flujo de N<sub>2</sub>.

En la Tabla III-4 se detallan los programas de temperatura empleados para cada muestra.

**Tabla III-4.** Condiciones de activación efectuada a los precursores óxidos

<b>Método de preparación</b>	<b>Muestra</b>	<b>T de activación</b>	<b>Condiciones de activación</b>
Precipitación-Deposición	Pd/CeO <sub>2</sub>	120°C	1hs, H <sub>2</sub>
Precipitación-Deposición	AuPd/CeO <sub>2</sub>	120°C	1hs, H <sub>2</sub>

### III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES

La caracterización de los precursores hidratados, precursores óxidos y catalizadores o muestras activadas se llevó a cabo mediante el empleo de distintas técnicas, las cuales brindan información acerca de la composición, estructura y propiedades físico-químicas de los mismos.

#### Técnicas empleadas:

- Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)
- Desorción, reducción y oxidación a temperatura programada (TPD y TPO)
- Espectroscopía de rayos X (XPS)
- Quimisorción de CO
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

A continuación, se describen las técnicas empleadas en el desarrollo de esta tesis.

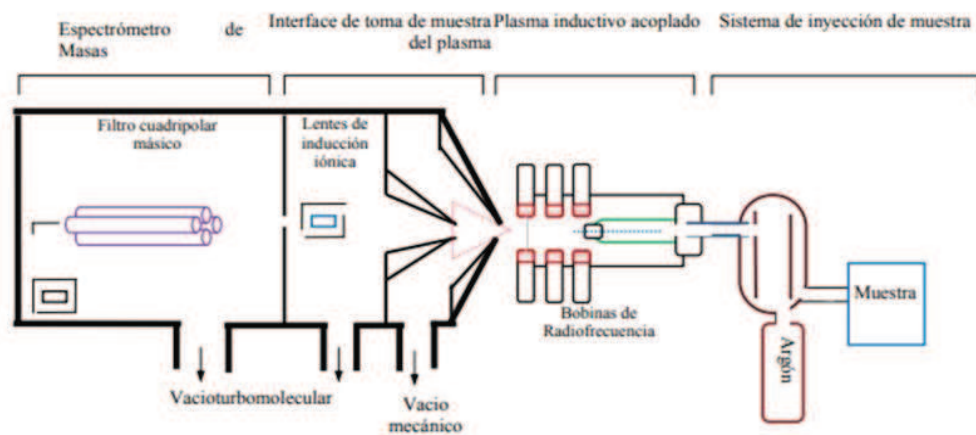
#### III.3.1 Espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo

##### III.3.1.1 Generalidades

La técnica de espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas convencionales. Entre sus principales ventajas se encuentra la alta precisión y bajos límites de detección, permitiendo analizar la mayoría de



los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en tiempos cortos (<2 min). Por lo tanto, es una técnica ideal para el análisis del contenido elemental de sólidos. El plasma de acoplamiento inductivo de argón se usa como una fuente muy eficaz de iones en su estado  $M^+$ . El espectro de masas de esta fuente de iones se mide mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible gracias a una zona de interfaz capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio en un cono mediante una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa (*Skimmer*) para ser analizado [4].

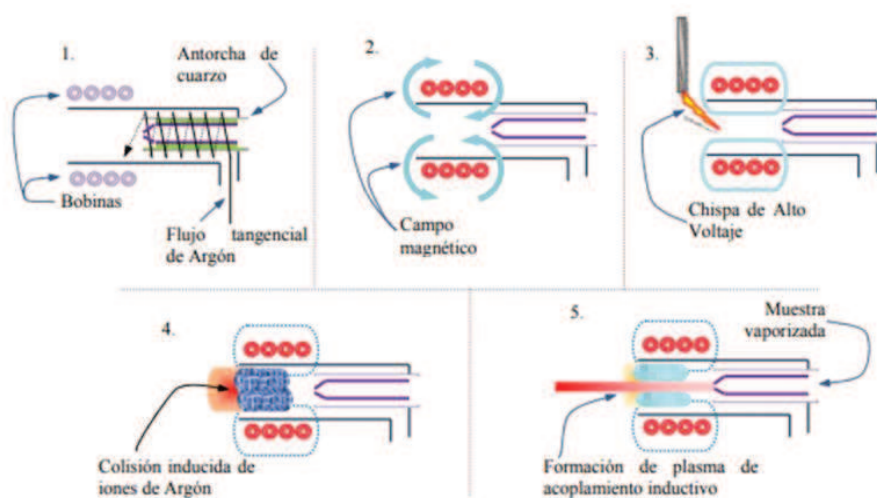


**Figura III.3.** Esquema de un equipo de espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo.

El análisis por ICP comienza con la dilución a trazas de la muestra a analizar, luego una alícuota es sometida a atomización al pasar por un orificio estrecho. La inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador, donde se consigue la atomización, por efecto Venturi, de la vena líquida que entra en el dispositivo por medio de una bomba peristáltica (Figura III.3).

El plasma es un volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados, coexistiendo a alta temperatura (8000 °C) en una mezcla de iones, electrones, átomos neutros o átomos excitados. Tradicionalmente se suele decir que hay cuatro estados de la materia: líquido, sólido, gaseoso y plasma. La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (Ar usualmente), a la acción de un campo magnético oscilante, el cual es inducido debido a corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo

trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente generado por el generador de radiofrecuencia [5,6] (Figura III-4).

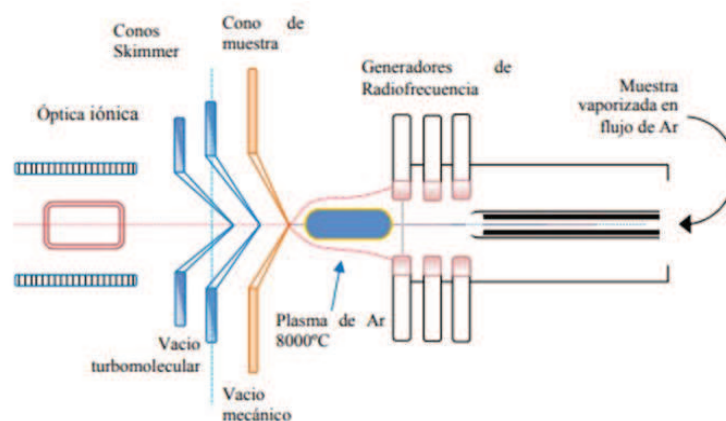


**Figura III.4.** Procesos de generación de plasma

Por efecto Joule, que involucran fricción iónica y electrónica, se consiguen energías elevadas, llegando a obtener temperaturas de hasta 8000°C en las zonas de máxima intensidad del campo. Coexistiendo con el plasma encontramos al menos las siguientes especies iónicas: electrones ( $e^-$ ), iones de argón ( $Ar^+$ ), átomos de argón en estado fundamental ( $Ar^0$ ), átomos de argón excitados ( $Ar^*$ ), moléculas de argón ionizadas ( $Ar_2^{2+}$ ) y neutras ( $Ar_2^0$ ), con este conjunto de especies atómicas, se explica el hecho de que el plasma aparente ser una llama, cuando en realidad no lo es, no existe ningún proceso de combustión química convencional en el proceso de generación del plasma, evitando oxidaciones y otras reacciones químicas. Por lo general la antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo. A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencialmente, mientras que al más interno le llega un flujo laminar ver Figura III-5. En el núcleo del plasma se alcanzan temperaturas de hasta 10000°C. La muestra es calentada por conducción y radiación cuando atraviesa el plasma. En el centro del canal se alcanzan temperaturas de 5000 a 7000°C.

El plasma de Ar excita a los átomos presentes en la muestra a un estado  $M^+$ . Conociendo la temperatura en el canal central y los valores de las primeras energías de ionización, se sabe que la mayoría de los elementos se ionizarán y aquellos átomos con valores inferiores a 10 eV lo harán en más de un 50%. Es decir, el Ar es una fuente de ionización eficiente. Luego tanto el

plasma como los iones de la muestra deben pasar desde condiciones atmosféricas a alto vacío en su recorrido hacia el espectrómetro de masas (MS).



**Figura III.5.** Flama, fuente de iones y conos de muestreo en un equipo ICP

La interfase de extracción de iones consiste en dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales el plasma y los iones son extraídos y enviados hacia el MS a través de un nivel de vacío creciente. Al primer cono se le denomina cono de muestra y a través de él se accede a una cámara con un vacío de 10 mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es el “skimmer” y a través de él se llega a una cámara con una presión de  $10^{-3}$  mbar generado por una bomba Turbo-molecular. Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones + y bombeado hacia fuera.

Los iones remanentes son extraídos y enfocados en el cuadrupolo (donde la presión es de  $10^{-6}$  mbar) a través de las lentes iónicas. Las lentes iónicas tienen como misión enfocar el haz de iones que entrará en el cuadrupolo. Las lentes tienen forma cilíndrica o de plato y son cuatro. Junto con las lentes también existe una barrera de fotones, el cual impide que la luz emitida por los procesos de desexcitación en el plasma pase a través del analizador de masas y llegue al detector.

### III.3.1.2 Condiciones experimentales para el ICP-MS

Se pesó una cantidad determinada de muestra y se agregó 20 ml de  $H_2SO_4$  (49% v/v). Luego, se colocó sobre una plancha calefactora a  $250^\circ C$  durante 2 horas a reflujo para evitar la evaporación del agua, asegurando la completa disociación de los cationes metálicos en la

muestra. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se diluyó para lograr una concentración adecuada para utilizar en el equipo. Luego, se colocó una alícuota en el nebulizador del ICP y se midió la cantidad de átomos del catión M por volumen de muestra, determinando así la cantidad porcentual en peso del catión M en la muestra sólida inicial.

### **III.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es actualmente una de las técnicas analíticas de superficie más ampliamente usadas, proporcionando información sobre la composición química de la superficie analizada. Mediante XPS se pueden analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio. Las áreas de conocimiento donde la técnica XPS encuentra aplicación son muy variadas. En el caso de la catálisis y de la presente tesis se utilizó principalmente para realizar un análisis químico de la superficie y estado químico de los elementos presentes en las partículas metálicas depositadas sobre el soporte. Esta técnica se empleó para estudiar la superficie de las muestras de catalizadores preparados por precipitación-deposición: Au/CeO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub>, Cu/CeO<sub>2</sub>, AuPd/CeO<sub>2</sub>.

#### **III.3.2.1. Fundamentos de la técnica**

Como es de amplio conocimiento, las reacciones en las que intervienen sólidos involucran átomos superficiales y las superficies de los sólidos cristalinos y policristalinos permiten comprender los diversos fenómenos que ocurren en ellas. Los átomos superficiales son generalmente más reactivos debido a que poseen menos enlaces que los átomos del volumen y presentan orbitales enlazantes no completos. La superficie de los materiales presenta defectos y su morfología determina fenómenos de adsorción, desorción, nucleación y difusión. De esta manera conocer la superficie del sólido podría ser determinante para la explicación y fundamentación de las reacciones catalíticas.

La técnica consiste básicamente en la excitación de los niveles más internos de los átomos, mediante la irradiación de un haz de rayos-X, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel atómico. Como consecuencia de esto, mediante el análisis de los fotoelectrones emitidos podemos obtener información respecto a los estados de oxidación y/o de interacción química de cada átomo emisor.

Cuando un fotón de energía  $h\nu$  interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace ( $EL$ ), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una determinada energía cinética. Si la energía del haz de rayos-X incidente es  $h\nu$  y el fotoelectrón emitido sale con una energía cinética ( $EC$ ), la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura o de enlace ( $EL$ ) de dichos electrones característica de cada elemento o átomo en particular, y que es:

$$EL = h\nu - EC \quad (\text{Ec.III-1})$$

Dónde:

$EC$ : energía cinética del electrón;

$h\nu$ : energía del fotón del haz de rayos X;

$EL$ : energía de ligadura o enlace.

El haz de fotones incide sobre la superficie del material y los electrones son desprendidos con una cierta energía cinética ( $EC$ ). El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónico, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Para lograr las condiciones óptimas de medición es necesario trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío. Esto se consigue mediante el uso de bombas turbomoleculares y bombas iónicas.

Además, la Ecuación III-1 indica que cualquier cambio en las  $EL$  se refleja en las  $EC$ , lo que significa que cambios en el ambiente químico de un átomo pueden seguirse estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, proveyendo información química del mismo y de su entorno.

### III.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Con las muestras a analizar, previamente reducidas ex-situ, se realizó una fina pastilla que fue colocada en un portamuestra, el cual fue introducido en la precámara de pretratamientos del equipo. Esta operación se realizó con una lanza. El pretratamiento de las muestras consistió en una reducción in-situ en atmósfera de  $H_2(5\%)$  a  $200^\circ C$  durante 20 minutos.

Luego se realizaron las operaciones para lograr el vacío necesario en la precámara y poder ingresar la muestra, reducida y desgasada, a la cámara de medición que se encuentra bajo ultra alto vacío.

Las mediciones se realizaron en un equipo multitécnica SPECS equipado con una fuente dual de rayos-X con ánodo de Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo de transmisión del analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y el ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa. Las energías de ligadura (*EL*) de Au y Pd fueron determinadas por deconvolución del espectro medido, luego de la sustracción del background calculado por el método de Shirley y de la corrección respecto a la banda del C1s a 284,5 eV. El análisis de los espectros se realizó con el software Casa XPS. La concentración atómica superficial fue evaluada a partir de las áreas de los picos, utilizando los factores de sensibilidad correspondientes para cada elemento en el software antes mencionado.

### III.3.3 Quimisorción selectiva de gases (QSG)

La quimisorción selectiva es un método que brinda información acerca de la dispersión de la fase metálica soportada, esto es, expresa la relación entre átomos superficiales expuestos y átomos metálicos totales presentes en el catalizador. La dispersión metálica ( $D_M$ ) se define como:

$$D_M = \frac{n_M^S}{n_M^T} \quad (\text{Ec. III.2})$$

donde  $n_M^S$  es el número de átomos de metal M en la superficie y  $n_M^T$  es el número total de átomos de metal M.

La técnica consiste en establecer la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa quimisorbida sobre el metal. Esta quimisorción es selectiva porque el gas empleado se une químicamente solo a los átomos metálicos superficiales. En esto se diferencia del método BET en que el gas se adsorbe débilmente y en forma no selectiva sobre toda la superficie expuesta, metal y soporte.

Para utilizar el método de QSG como medida de la cantidad de átomos metálicos superficialmente expuestos, se deben conocer las condiciones en las cuales el gas se adsorbe sobre los metales con una estequiometría conocida. Esta relación estequiométrica de adsorción se determina midiendo la adsorción de un gas específico sobre un metal puro de área superficial conocida. Se observa comúnmente que la relación adsorbato/metal es cercana a la unidad para catalizadores en los que el tamaño promedio de las partículas es cercano a 1 nm o menor, en cuyo caso, la gran mayoría de los átomos metálicos se encuentran en la superficie.

Los gases más comúnmente usados en quimisorción son  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO$ , los dos primeros se quimisorben disociativamente sobre la mayoría de los metales [7,8,9]. En el caso de las muestras de Pd metálico, en este trabajo, se utilizó la quimisorción de  $CO$ .

Los métodos de quimisorción de gases habitualmente usados son: a) quimisorción volumétrica estática, b) quimisorción por pulsos y c) desorción a temperatura programada.

A continuación se describe el método utilizado en esta tesis:

**Método volumétrico estático:** La quimisorción volumétrica estática consiste en determinar el número de moles adsorbido por la muestra haciendo un balance de masa entre el número total de moles introducidos en el sistema y el número de moles residuales cuando se ha alcanzado el equilibrio. Esta operación se realiza para varias presiones con el fin de obtener una isoterma de adsorción. Los volúmenes de gas adsorbido se determinan a partir del cambio de presión sufrido por el mismo. La dispersión metálica de los catalizadores se obtuvo por el método de la doble isoterma [9] que consiste en determinar el hidrógeno total adsorbido mediante la isoterma total y el hidrógeno reversible mediante la isoterma reversible. El método volumétrico estático tiene la ventaja de contar con una elevada precisión y flexibilidad y la posibilidad de determinar dispersiones metálicas en catalizadores con bajo contenido de metal. Por otro lado, su principal desventaja es la lentitud de la medición, debido a que la fase gas y el catalizador deben alcanzar el equilibrio en cada punto de medida para obtener resultados representativos y confiables.

Es necesario conocer la estequiometría de adsorción del  $CO$  sobre el metal del que quiere calcularse la dispersión.

### III.3.3.1 Quimisorción de CO en catalizadores de Pd

Para el caso de los catalizadores de Pd soportado, la determinación de la dispersión metálica empleando H<sub>2</sub> no es muy segura debido a que el H<sub>2</sub> forma hidruros de Pd a temperaturas y presiones relativamente bajas. Por lo tanto, la dispersión de Pd se determinó mediante quimisorción volumétrica estática de CO usando la metodología y ecuaciones descritas a continuación [10].

#### III.3.3.1.1. Descripción experimental de la quimisorción de CO por volumetría estática

La determinación del volumen de CO quimisorbido por mol de metal se realizó en un equipo como el esquematizado en la Figura III.6. El volumen quimisorbido se determinó utilizando el modelo de adsorción de Langmuir. En el esquema de la Figura III.6, la sección (13) tiene un volumen conocido, al igual que el reactor que contiene la muestra. Ambos volúmenes fueron calibrados con helio. En particular, el volumen muerto del reactor se midió en cada experimento con la muestra a analizar. El sistema permite realizar la reducción in situ con CO cuyo caudal es 80 mL. min<sup>-1</sup> (12).

Finalizado el pretratamiento, se cerró la llave a la salida del reactor (11) y se conectó el reactor al equipo volumétrico mediante una llave de tres vías (10). El sistema se evacuó mediante una bomba mecánica acoplada a una bomba difusora de aceite (Varian). El vacío inicial alcanzado en todos los casos fue de alrededor de 5x10<sup>-5</sup> mmHg, medido con un sistema dual de sensores Pirani de termocupla (vacío primario) y lámpara de ionización (alto vacío, marca MKS). Las mediciones de volumen de gas quimisorbido en función de la presión fueron realizadas a temperatura ambiente. Se tomaron cinco puntos para cada isoterma, a presiones entre 5 y 100 mmHg. La primera isoterma, correspondiente al CO total adsorbido, se construyó admitiendo en la sección de volumen muerto conocido una presión de CO conocida. Luego se conectó la sección (13) al reactor con la muestra pretratada, y se midió la presión alcanzada utilizando sensor Baratron. Cuando la lectura se estabilizó (luego de aproximadamente 15 minutos), se registró la presión de equilibrio. El volumen total de CO quimisorbido en este punto, se calculó mediante la Ecuación III.3:

$$V_1^T = P_1 V_s - P_2 (V_s + V_R) \frac{298}{T.P} \quad (\text{Ec. III.3})$$



Donde:

$V_1^T$  : Volumen total de CO quimisorbido en el punto 1 de la isoterma (ml).

$P_1$ : Presión de CO admitida en la sección (13)(atm).

$P_2$ : Presión alcanzada por el sistema luego de la expansión al reactor (atm).

$V_S$ : Volumen de la sección (13) (ml).

$V_R$ : Volumen muerto del reactor (ml).

$T$ : Temperatura ambiente (K).

$P$ : Presión en condiciones normales (1 atm).

Luego de medir la presión final ( $P_2$ ), se cerró la válvula entre la sección (13) y el reactor. A continuación, se admite CO que corresponde a la  $P_1$  del segundo punto de la isoterma. La nueva cantidad de CO incorporada al sistema fue calculada considerando la cantidad de CO remanente del punto anterior. Los siguientes puntos de la isoterma se midieron de la misma manera, considerando siempre el remanente de CO del punto anterior. Así, la ecuación para la medición de los restantes puntos de la isoterma resulta:

$$V_i^T = [(P_i - P_{i-1})V_S - P_i^*(V_S + V_R) + P_{i-1}^*V_R] \frac{298}{T.P} \quad (\text{Ec. III.4})$$

Donde ahora:

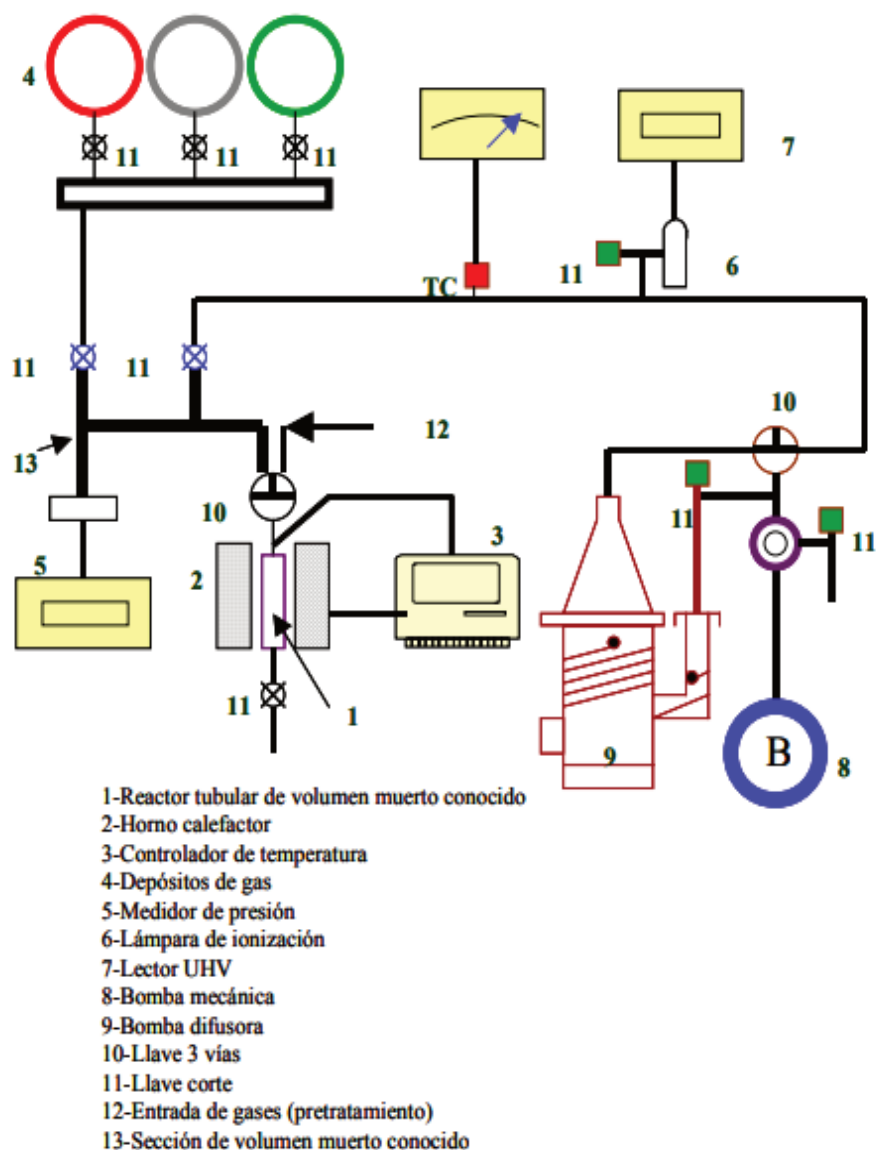
$V_i^T$  : Volumen total de CO adsorbido en el punto i (ml).

$P_i$ : Presión de CO admitida en la sección (13) para el punto i (atm).

$P_{i-1}^*$  : Presión final del punto i-1 (atm).

$P$ : Presión en condiciones normales (1 atm).

$P_i^*$ : Presión alcanzada en el punto i luego de la expansión del CO al reactor (atm).



**Figura III.6.** Equipo volumétrico estático de quimisorción de gases

Luego de completar la lectura de todos los puntos de la isoterma, se evacuó nuevamente el sistema hasta  $5 \times 10^{-5}$  mmHg a temperatura ambiente. Esto elimina el CO quimisorbido reversiblemente. A continuación, se realizó la segunda isoterma de adsorción.

Los volúmenes total y reversible de CO adsorbido se obtuvieron linealizando la isoterma de Langmuir, y utilizando los últimos cuatro puntos a mayor presión. De la diferencia entre el volumen total y el reversible se obtuvo el volumen de CO quimisorbido irreversiblemente ( $V_{CO}$ ). Con este dato, el volumen quimisorbido por mol de metal ( $v_{CO}$ ) se obtuvo mediante el siguiente cálculo:

$$v_{CO} = \frac{V_{CO} \cdot PA}{m_{cat} \cdot w} \quad (\text{Ec. III.5})$$

Donde:

$v_{CO}$ : Volumen de monóxido de carbono quimisorbido por mol de metal (L. mol metal<sup>-1</sup>).

$V_{CO}$ : Volumen de monóxido de carbono quimisorbido (L).

$PA$ : Peso atómico del metal (g. mol<sup>-1</sup>).

$m_{cat}$ : Masa de catalizador (g).

$w$ : Carga metálica del catalizador (g metal. g<sup>-1</sup> catalizador).

A partir de  $v_{CO}$ , las dispersiones metálicas se obtuvieron con la siguiente ecuación:

$$D(\%) = \frac{v_{CO} \cdot \theta_M}{R \cdot 273,15} \quad (\text{Ec. III.6})$$

Donde:

$\theta_M$ : Estequiometría de la quimisorción del monóxido de carbono sobre el metal (moles metal.mol<sup>-1</sup>CO).

$R$ : Constante universal de los gases (L.atm.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

La estequiometría de adsorción ( $\theta_M$ ) de CO para el Pd es 1,5. La determinación del tamaño de partícula metálica a partir de los datos de dispersión metálica se efectuó mediante un modelo de partícula cúbica. Considerando a la partícula como un cubo de lado  $\underline{d}$  apoyado por una de sus caras sobre el soporte, la ecuación que relaciona la dispersión metálica con  $\underline{d}$  es la siguiente:

$$\underline{d} = \frac{5 \cdot PA \cdot c}{D \cdot \rho_M \cdot N_A \cdot 10^{-8}} \quad (\text{Ec. III.7})$$

Donde:

$\underline{d}$ : Diámetro promedio de partícula (Å).

$PA$ : Peso atómico del metal (g.mol<sup>-1</sup>).

$D$ : Dispersión metálica.

$\rho_M$ : Densidad del metal (g.cm<sup>-3</sup>).

$N_A$ : Número de Avogadro.

$c$ : Densidad de átomos expuestos (átomos. $\text{cm}^{-2}$ ).

La densidad de átomos expuestos  $c$  varía ligeramente según el metal y según el plano cristalino, con valores que oscilan entre 1,2 y  $1,6 \times 10^{15}$  átomos/ $\text{cm}^2$  [21-25]. En virtud de lo anterior, se adoptó para el parámetro  $c$  un valor promedio de  $1,5 \times 10^{15}$  átomos/ $\text{cm}^2$  para todos los elementos, sin que en la estimación del tamaño de partícula se agregue un error significativo.

#### III.3.4. Oxidación a temperatura programada (OTP)

Es una técnica utilizada para medir la cantidad y tipo de los depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores durante el transcurso de la reacción. Se basa en la oxidación de estos residuos carbonosos a  $\text{CO}_2$  mediante una corriente de  $\text{O}_2$  diluido y aplicando una rampa de temperatura. Esto produce el quemado del carbón depositado sobre el catalizador durante la reacción catalítica. El  $\text{CO}_2$  formado pasa por un reactor que contiene un catalizador de Ni/Kieselguhr que logra la conversión completa del  $\text{CO}_2$  en  $\text{CH}_4$ . La corriente de salida del metanador es enviada a un detector (FID) donde se mide la variación de la señal del FID y la temperatura del reactor en función del tiempo.

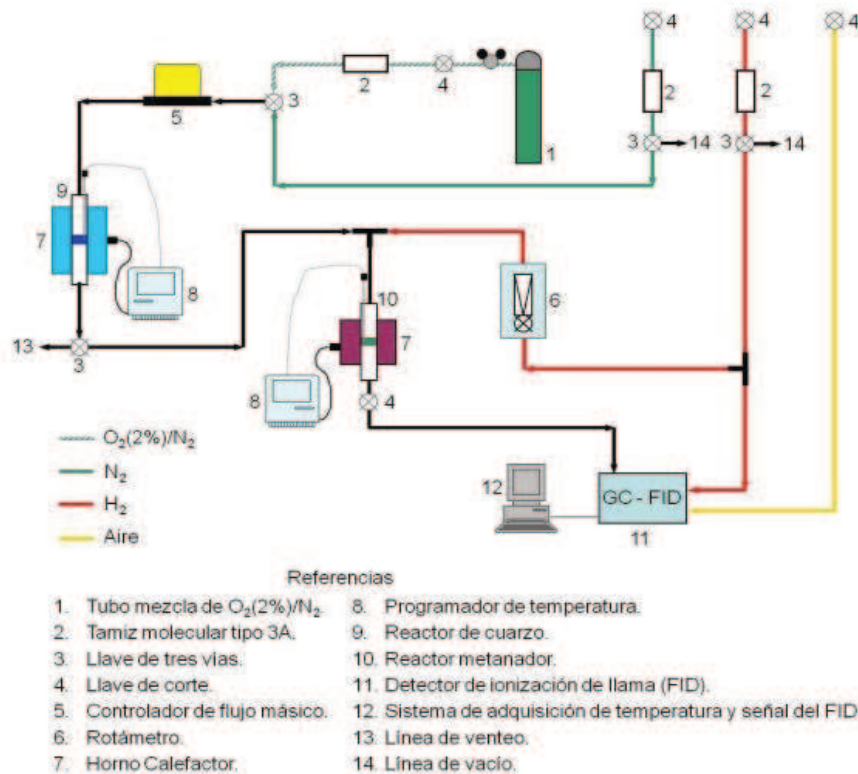
##### III.3.4.1. Descripción del equipo de OTP

El equipo utilizado para realizar la oxidación a temperatura programada se muestra en la Figura III.7 y consta:

- Zona de suministro de gases.
- Zona de reacción.
- Zona de metanación.
- Zona de detección.

La zona de suministro de gases se divide en: gases de línea ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y Aire) para el funcionamiento del cromatógrafo-FID y el metanador, y un tubo de alimentación de mezcla  $\text{O}_2(2\%)/\text{N}_2$  para la oxidación. Todas las líneas cuentan con un cartucho de tamiz molecular de zeolita tipo 3A.

La zona de reacción está formada por un reactor tubular de cuarzo que va montado en un horno de alta temperatura controlado por un controlador-programador marca RKC modelo Rex-P90. La temperatura es monitoreada mediante una termocupla tipo "J" que va colocada en el lecho catalítico. El caudal de gases que entra al reactor es controlado mediante un controlador de flujo másico marca Brooks.



**Figura III.7.** Representación del equipo de oxidación a temperatura programada (OTP)

El metanador está constituido por un reactor de vidrio que contiene un lecho catalítico de Ni-Kieselguhr. Este posee un horno calefactor y un controlador propio y es alimentado con una corriente gaseosa formada por la mezcla de H<sub>2</sub> puro y el efluente del reactor. El flujo de H<sub>2</sub> es regulado mediante una válvula de aguja y un rotámetro de vidrio. En el metanador, el CO<sub>2</sub> y CO producido por la combustión del carbón o coque depositado es transformado en CH<sub>4</sub>.

La zona de detección la constituye un detector de ionización de llama (FID) en el que se quema el CH<sub>4</sub> proveniente del metanador. La señal generada por el FID es adquirida y registrada por un software específico a la vez que se registra simultáneamente la temperatura del lecho catalítico.

### III.3.4.2. Procedimiento experimental y condiciones

Las condiciones experimentales de operación del equipo se muestran en la Tabla III.5. Previo al comienzo de la experiencia de OTP el metanador debe ser activado, esto es, se llevó lentamente hasta 400°C en una corriente de H<sub>2</sub> puro, manteniéndose a esta temperatura por el resto de la experiencia.

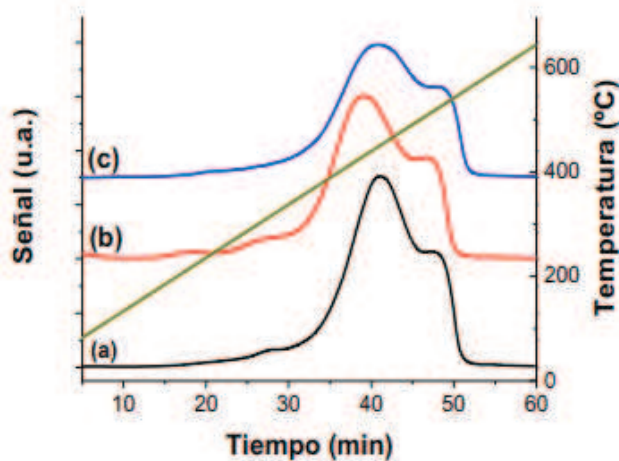
**Tabla III.5.** Condiciones experimentales de las experiencias de oxidación a temperatura programada (OTP)

Parámetro	Valor
Caudal de la mezcla O <sub>2</sub> (2%)/N <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	60
Caudal de H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	60
Temperatura del metanador (°C)	400
Temperatura inicial del reactor (°C)	20-30
Temperatura final del reactor (°C)	800
Velocidad de calentamiento (°C·min <sup>-1</sup> )	10

A continuación, se cargaron en el reactor aproximadamente 50 mg de un catalizador probado en actividad catalítica. Una vez colocado el reactor en el equipo se hizo pasar la mezcla de O<sub>2</sub>(2%) /N<sub>2</sub> hasta que la señal detectada en el FID se mantuvo estable por 5 minutos. Luego, se comenzó la rampa de calentamiento mientras se registró mediante el software específico: las señales del detector FID (mV) y la temperatura del reactor (°C) en función del tiempo (seg).

Previo a realizar las cuantificaciones del carbón depositado sobre los catalizadores empleados en la reacción, se debió calibrar el equipo de OTP. Se calculó el factor de conversión, *f*, que permitió transformar la señal de salida del FID (mV) en gramos de carbón. Este factor de conversión se determinó realizando experiencias OTP sobre distintas masas de una muestra con contenido de carbón conocido. Se seleccionaron tres masas de muestra de forma tal que el contenido de carbón de cada una de ellas estuviera dentro del rango de contenido de carbón de las muestras a analizar. La muestra fue pretratada en flujo de N<sub>2</sub> de 60 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> a 500 °C durante 1 hora para eliminar las impurezas que pudiera tener adsorbidas. Luego se realizó la oxidación en las mismas condiciones que las dadas en la Tabla III.5 y así se obtuvieron para cada una de las masas los perfiles de OTP presentados en la Figura III.8.

El área bajo cada una de las curvas representa la cantidad de CH<sub>4</sub> detectado, que es proporcional a la cantidad de CO<sub>2</sub> producido durante la experiencia que es, a su vez, equivalente a la cantidad de carbón presente en la muestra. En base a la cantidad de carbón que tiene cada muestra y al área bajo la curva de OTP respectiva obtenida por integración numérica (Tabla III.6) se construyó la curva de calibrado presentada en la Figura III.9.

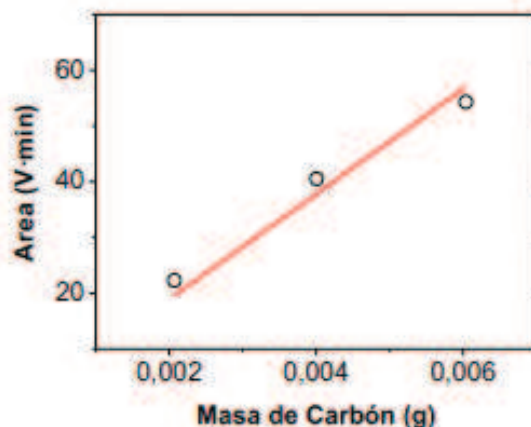


**Figura III.8.** Perfiles de OTP para las muestras de contenido de C conocido.

(a) 25 mg, (b) 50mg, (c) 75 mg

**Tabla III.6.** Contenido de C de las muestras y áreas obtenidas de los perfiles de OTP respectivos.

Muestra	Contenido de C (mg)	Área (V. min)
M1 (25mg)	2,07	22,3
M2 (50mg)	4,01	40,5
M3 (75mg)	6,04	54,3



**Figura III.9.** Curva de calibrado para determinar el factor de conversión ( $f$ ) de las experiencias de OTP. ( $r^2 = 0,969$ )

Realizando una regresión por cuadrados mínimos de los datos del área en función del contenido de carbón, se obtuvo el valor de la pendiente  $m$  de la curva de calibrado del detector FID. El factor de conversión  $f$  del equipo corresponde a la inversa del valor de la pendiente  $m$  y se determinó mediante la Ecuación III.8.

$$f = \frac{1}{m} = 1,1 \cdot 10^{-7} g_{\text{carbón}} \cdot mV^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{Ec III.8})$$

donde:

$f$ : factor de conversión ( $g_C \cdot mV^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

$m$ : pendiente de la curva de calibrado ( $mV \cdot \text{min} \cdot g_C^{-1}$ ).

Con el factor  $f$  y las áreas de consumo de  $O_2$  de los perfiles de OTP se pudo determinar el contenido de carbón del catalizador. Además, la forma de los perfiles obtenidos, las deconvoluciones realizadas y las temperaturas de los máximos de los picos permitieron diferenciar entre distintos tipos de carbón presente en cada muestra.

### III.3.5. Desorción de $NH_3$ a temperatura programada (DTP- $NH_3$ ).

La técnica de desorción a temperatura programada consiste en medir la evolución del gas desorbido desde una muestra sólida (catalizador) a medida que se aumenta la temperatura de la misma. Este gas (adsorbato) fue previamente adsorbido en condiciones determinadas.



Variando el adsorbato y dependiendo del tipo de catalizador, se pueden analizar distintas propiedades y caracterizar distintos tipos de sitios activos presente en la superficie del catalizador. Así, para medir sitios básicos se utiliza como adsorbato la molécula de  $\text{CO}_2$ , mientras que para determinar sitios ácidos se utiliza la molécula de  $\text{NH}_3$ . La técnica consiste en saturar la superficie del sólido mediante la adsorción de un gas a una temperatura dada y constante. Una vez alcanzada la saturación, se realiza la desorción del mismo mediante el aumento controlado de la temperatura. Durante la etapa de desorción se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura. Para ello se emplea un detector adecuado, como por ejemplo un FID (detector de ionización de llama), TCD (detector de conductividad térmica) o un espectrómetro de masas, tal cual es el caso de las experiencias realizadas en este trabajo.

#### **III.3.5.1. Descripción del equipo.**

El equipo utilizado es el mismo que el utilizado en las experiencias de quimisorción selectiva de  $\text{N}_2\text{O}$  y la representación del mismo se muestra en la Figura III.10. El equipo consta de un reactor de cuarzo de forma tubular, calentado mediante un horno eléctrico controlado por un controlador universal marca RKC modelo Rex-90 y una termocupla tipo "J" para medición y control de la misma. El efluente del reactor fue monitoreado continuamente mediante un analizador de gases por espectrometría de masas marca Balzers acoplado a una PC que registra y guarda la información.

#### **III.3.5.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.**

Las experiencias de DTP- $\text{NH}_3$  constan de tres etapas:

1. Pretratamiento de la muestra a analizar.

Se utilizaron 200 mg del precursor calcinado que se cargaron en el reactor de cuarzo. Previo a la adsorción de  $\text{NH}_3$ , los precursores fueron reducidos a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora en flujo de  $\text{H}_2$  ( $60\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), la temperatura final se alcanzó con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . El  $\text{H}_2$  para la reducción, previo a ingresar al reactor, pasó por un controlador de flujo másico. La llave a la salida del reactor (Figura III.10-4) permitió que el efluente del reactor fuera enviado al sistema de venteo. La temperatura durante el pretratamiento fue controlada por un programador-controlador de temperatura. Finalizada la reducción de la muestra, y sin enfriar,

se cambió el flujo de H<sub>2</sub> a He y se mantuvo a 100 °C durante 30 minutos, luego se enfrió hasta estabilizar en 100 °C siempre en flujo de He (60 cm<sup>3</sup> ·min<sup>-1</sup>).

## 2. Adsorción de NH<sub>3</sub> y barrido.

Previo a la adsorción se prendió el espectrómetro de masas (Figura III.10-13) que se utilizó como detector y con el cual se siguió la evolución de determinadas señales. Mediante la llave a la salida del reactor (Figura III.10-4) se permitió que ingrese He al espectrómetro de masas. Se confeccionó a través del sistema de adquisición de datos (Figura III.10-18) un registro de las señales de los fragmentos más importantes a seguir durante las etapas de adsorción y desorción de NH<sub>3</sub>. Las señales que se midieron y los fragmentos más importantes que representan fueron las siguientes:

m/e: 2 (H<sub>2</sub>)

m/e: 4 (He)

m/e: 14 (N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>)

m/e: 15 (NH<sub>3</sub>)

m/e: 16 (NH<sub>3</sub>)

m/e: 17 (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O)

m/e: 18 (H<sub>2</sub>O)

m/e: 28 (N<sub>2</sub>)

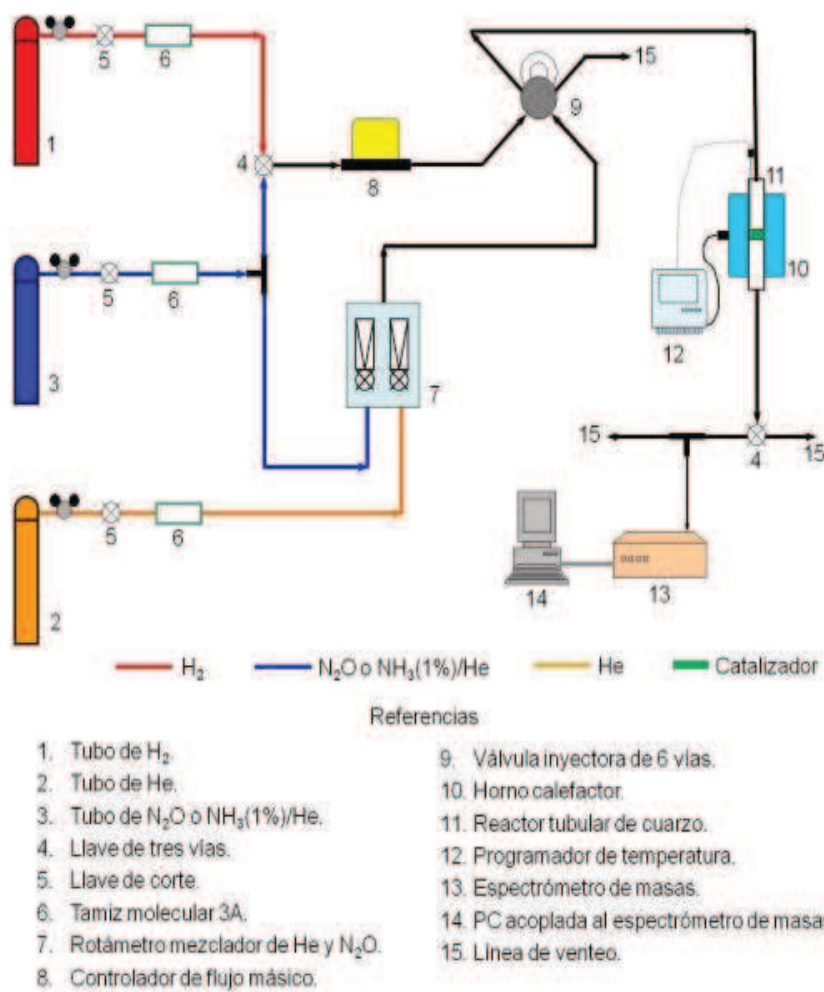
m/e: 32 (O<sub>2</sub>)

m/e: 44 (CO<sub>2</sub>)

La adsorción de NH<sub>3</sub> se realizó a 100 °C haciendo pasar la mezcla NH<sub>3</sub>/He al 1%v/v de NH<sub>3</sub> (Figura III.10-3) sobre el catalizador durante 1 hora. El caudal de la mezcla fue de 60 cm<sup>3</sup> ·min<sup>-1</sup> que se midió mediante un rotámetro (Figura III.10-7). La adsorción de NH<sub>3</sub> sobre la muestra se realizó hasta la saturación de la superficie del sólido, lo cual se evidenció por la constancia en la señal correspondiente al fragmento m/e = 16 observada en el espectrómetro de masa. Normalmente el tiempo transcurrido hasta lograr la completa saturación de la superficie osciló entre 30 minutos y 1 hora. Cumplida esta etapa, se realizó un barrido con flujo de He (60 cm<sup>3</sup> ·min<sup>-1</sup>) para eliminar el NH<sub>3</sub> adsorbido físicamente en la superficie del catalizador. Esto se realizó hasta lograr nuevamente una constancia en el valor de la señal m/e = 16, de esta manera se consideró que se eliminó todo el NH<sub>3</sub> fisisorbido.

## 3. Desorción de NH<sub>3</sub> a temperatura programada.

La desorción de NH<sub>3</sub> adsorbido se realizó haciendo pasar un flujo de He por el reactor de 60 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup> y aumentando la temperatura desde 100 °C hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C·min<sup>-1</sup>. Durante este período se registraron las señales anteriormente indicadas y la temperatura del lecho catalítico, ambas en función del tiempo. Los datos de intensidad de las señales de los distintos fragmentos (en particular, la señal 16 característica de amoníaco) fueron graficados en función del tiempo y de la temperatura con lo cual se obtuvieron los perfiles de DTP-NH<sub>3</sub> correspondientes a los distintos catalizadores.



**Figura III.10.** Representación del equipo utilizado en la desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub>

### III.3.6. Microscopía electrónica de transmisión

#### III.3.6.1. Fundamentos de la técnica

La utilidad del microscopio óptico se ve limitada cuando queremos observar detalles de tamaño inferior al rango de longitudes de onda que abarca la luz visible en el espectro electromagnético (Ley de Abbe). Es entonces cuando entra en juego el microscopio electrónico, cuya capacidad de resolución es consecuencia de utilizar como fuente de radiación una emisión lineal de electrones [12]. Los electrones acelerados, como toda carga eléctrica en movimiento, producen una radiación electromagnética cuya longitud de onda es inversamente proporcional a la velocidad, resultando varios órdenes de magnitud inferior a la de la luz visible.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres componentes fundamentales:

1. **Fuente de electrones.** Se usan normalmente de tres tipos: filamento de W, filamento de LaB6, o emisor de efecto de campo (FEG, Field-Emission Gun). Mientras en los dos primeros los electrones son expelidos por calentamiento, en el de efecto de campo son extraídos por un intenso campo eléctrico. Una vez libres, los electrones son acelerados sometiéndolos a una gran diferencia de potencial eléctrico.
2. **Lentes electromagnéticas.** Cumplen diversas funciones, a saber, afinar el haz, definiendo su tamaño y nivel de convergencia para irradiar la muestra (condensadoras), formar la imagen inicial del espécimen (objetivo) y proveer un aumento en la imagen inicial (intermedia y proyectora).
3. **Sistema de detección.** Capta los efectos del haz incidente sobre la muestra y los traduce en forma de una imagen visible. Además, existen bobinas electromagnéticas que se encargan de desplazar longitudinalmente el haz de electrones cuando es necesario.

#### III.3.6.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Las observaciones de TEM fueron realizadas en un microscopio electrónico de transmisión marca Tecnai, modelo G2 20 S-Twin. Cuenta con una fuente de electrones de LaB6 con un lente objetivo "SuperTwin®" con una aceleración total de 200 kV. El instrumento permite una resolución de hasta 2,4 Å. Los análisis de espectroscopía de dispersión energética de rayos X (EDS) y las micrografías HAADF-STEM fueron realizados en un microscopio Tecnai G2-F30 con

una fuente de electrones del tipo FEG (Field-Emission Gun). Este microscopio está equipado con una resolución punto a punto de 0,2 nm y una resolución de línea de 0,1 nm, y fue operado a 300 kV. Previo a la observación microscópica, el sólido es molido en mortero de ágata hasta obtener un polvo con tamaño de partícula lo más pequeño posible. A este polvo se le agrega agua ultrapura y se lleva a baño de ultrasonido por 30 s con el objetivo de formar una suspensión. Con un capilar se toma parte de esta suspensión y se deposita en el portamuestra, que consiste en un disco de 3 mm de diámetro, de malla de Cu de aproximadamente 200 mesh, que se encuentra recubierto con un film de Coloidon. Luego se recubre con un film de carbón y se deja secar. El haz de electrones se hace incidir del lado del film. El análisis de las muestras se hizo por microscopía electrónica de transmisión (TEM) convencional y por microscopía electrónica de barrido-transmisión en campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) a través de contraste Z. Esta técnica discrimina las partículas de acuerdo al peso atómico: los elementos más pesados se ven más brillantes. Se analizaron con esta técnica las muestras de Au (Au/CeO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>), por lo tanto, en las micrografías las partículas de Au se ven más oscuras (TEM convencional) o más brillantes (HAADF-STEM). Cuando se analizó por esta última técnica, pudo también analizarse mediante espectroscopía de dispersión energética de rayos X (EDS) la composición de una partícula, para corroborar que dicha imagen corresponda a una partícula de metal.

#### III.4. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

El reactor empleado es un reactor trifásico donde las tres fases involucradas son:

- Fase líquida (solución acuosa)
- Fase gas donde se encuentra el reactivo O<sub>2</sub>
- Fase sólida (catalizador)

En la fase líquida se encuentran los reactivos y productos que se desorben de la superficie del catalizador. El análisis cualitativo y cuantitativo se desarrollará en las secciones III.4.1 y III.4.2.

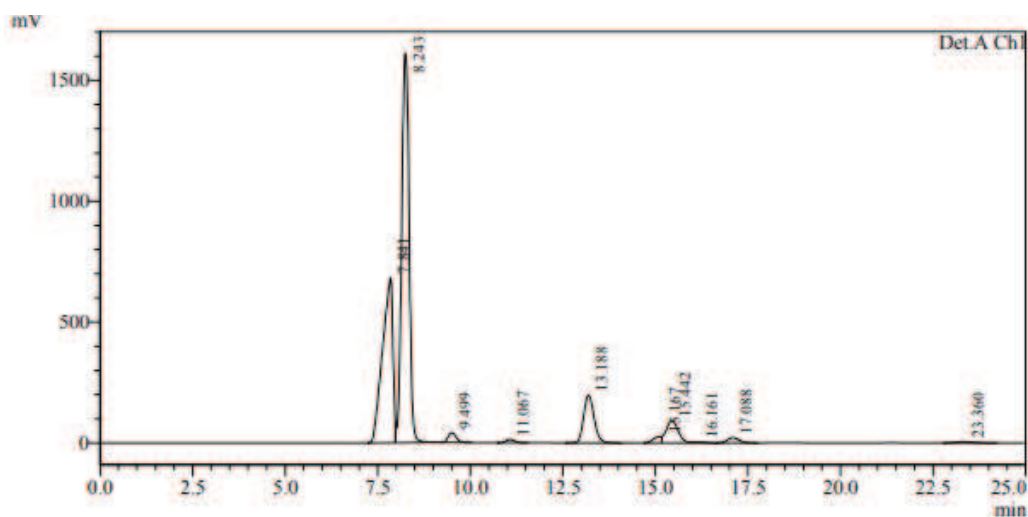
### III.4.1 Análisis cualitativo de la fase líquida

Las muestras fueron analizadas por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) para lograr la separación de los compuestos presentes en las muestras. Para ello, se utilizó un cromatógrafo marca Shimadzu 20A equipado con una columna de intercambio protónico (Aminex HPX-87H, longitud total: 30 cm y diámetro: 7,8 mm) y un detector UV-VIS (SPD-20 A) para la detección de los mismos. A continuación, se detalla el método cromatográfico optimizado para la separación de los compuestos presentes en una mezcla de reacción (Tabla III.7).

En la Figura III.11 se muestra un cromatograma típico para una mezcla de reacción de oxidación de glicerol bajo las condiciones de análisis anteriores (Tabla III.7). En la figura se observa una buena resolución de todas las especies. La identificación de los compuestos presentes en la mezcla de reacción se llevó a cabo inyectando patrones cromatográficos. La selección de los compuestos inyectados se basó en antecedentes bibliográficos de reacciones de oxidación de glicerol en fase acuosa. A partir del análisis se identificó cada especie y se determinó el tiempo de retención. Los mismos se detallan en la Tabla III.8.

**Tabla III.7.** Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras líquidas de reacción

	<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Columna Aminex HPX-87H</b>	Diámetro (mm)	7,8
	Longitud (cm)	30
	Presión (bar)	688
	Caudal(ml.min <sup>-1</sup> )	0,6
	Temperatura (°C)	65
<b>Detector UV-Vis</b>	Longitud de onda (nm)	190 y 210
	Temperatura (°C)	40
<b>Tiempo de Análisis</b>	25 min	
<b>Fase móvil</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5mM	



**Figura III.11.** Cromatograma HPLC de una mezcla líquida de reacción de oxidación de glicerol típica empleando las condiciones cromatográficas descritas en la Tabla III.7

**Tabla III.8.** Tiempos de retención (Tpo. Ret.) cromatográficos de los componentes de una muestra líquida de reacción de oxidación de glicerol empleando las condiciones cromatográficas descritas en la Tabla III.7

N°	Nombre	Abreviación	Tpo. Ret. (min)
1	Ácido Oxálico	AO	8,75
2	Ácido Tartrónico	AT	9,1
3	Ácido Glicérico	AGC	11,18
4	Ácido Glicólico	AGL	13,65
5	Ácido Láctico	AL	15,05
6	Glicerol	GLY	15,6
7	Ácido Fórmico	AF	17,2
8	Ácido Acético	AA	23,5

La señal de salida del detector fue enviada a un integrador marca Shimadzu a través del cual se registró y cuantificó el análisis cromatográfico. El mismo está constituido por un cromatograma gráfico y una tabla con los tiempos de retención y las áreas de integración de cada pico detectado.

### III.4.2. Análisis cuantitativo de la fase líquida

#### III.4.2.1 Determinación de los factores respuesta empleados en Cromatografía Líquida (HPLC)

La cuantificación de los reactivos y productos presentes en la mezcla líquida de reacción se llevó a cabo a partir de la determinación del área del pico correspondiente a cada especie. Para poder relacionar el área del pico con la concentración en la mezcla de reacción de la especie fue necesario realizar curvas de calibración previamente al análisis.

Por tanto, una vez identificados los picos se realizaron curvas de calibración para cada compuesto. Se escogieron tres concentraciones: 0,085M, 0,17M y 0,3M para realizar la calibración y de este modo el factor obtenido podrá ser empleado bajo las condiciones operativas de reacción donde la concentración inicial de reactivo es 0,17M. Así, la concentración del producto  $i$  puede calcularse según:

$$C_i = f_i \cdot A_i \quad (\text{Ec. III.9})$$

Donde:

$C_i$ : Concentración de la especie "i" ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$f_i$ : Factor de calibración de la especie "i" ( $\text{mol L}^{-1} \text{m V} \cdot \text{min}$ )

$A_i$ : Área de pico correspondiente a la especie "i" ( $\text{m V} \cdot \text{min}$ )

En la Figura III.12 se muestran las curvas de calibración para tres compuestos (glicerol, ácido láctico y ácido glicérico) donde la pendiente de la recta es la inversa del factor de calibración y la ordenada al origen es nula, ya que cuando la especie no se encuentra en el medio de reacción, el mismo no aparece en el cromatograma.

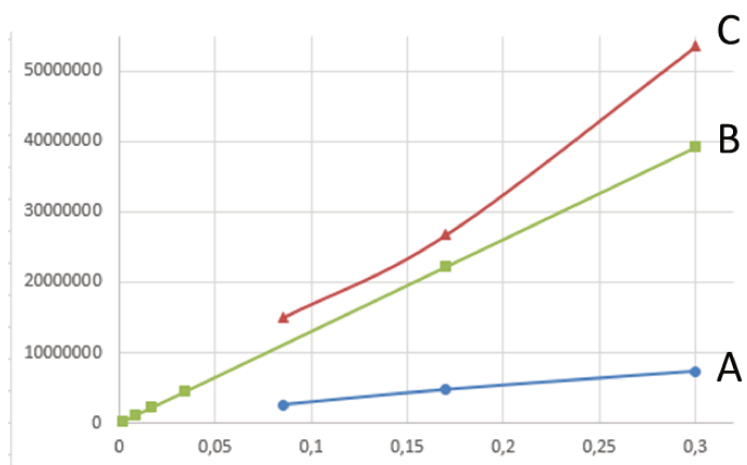


Figura III.12. Curva de calibración para GLY ( A ), AGL ( B ) y AL ( C ).



### III.4.2.2 Determinación de conversión y selectividad

En base a las áreas integradas de los picos obtenidos del reporte cromatográfico y con los factores de respuesta relativos del detector determinados previamente, se pudo calcular la conversión de reactivo ( $x$ ) y los rendimientos ( $n_i$ ) y selectividades ( $S_i$ ) hacia cada producto. A continuación, se definirán parámetros que se emplearán durante el trabajo de tesis para comparar los resultados de actividad catalítica:

Conversión de glicerol a un determinado tiempo  $t$ :

$$x_{Gly|t}(\%) = \frac{n_{Gly}^0 - n_{Gly|t}}{n_{Gly}^0} \cdot 100 = \frac{C_{Gly}^0 - C_{Gly|t}}{C_{Gly}^0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. III.10})$$

Donde:

$n_{Gly}^0$ : Moles de Gly alimentados (mol)

$n_{Gly|t}$ : Moles de Gly a tiempo  $t$  (mol)

$C_{Gly}^0$ : Concentración de Gly inicial (mol/l)

$C_{Gly|t}$ : Concentración de Gly a tiempo  $t$  (mol  $L^{-1}$ )

Las selectividades fueron calculadas como la relación entre las moles generadas de un producto dado por mol de otro producto y que resulta ser el cociente de dos rendimientos, como se puede ver en la Ecuación III.11.

$$S_i = \frac{F_i}{F_j} = \frac{Y_i}{Y_j} = \frac{y_i}{y_j} \quad (\text{Ec. III.11})$$

Donde:

$S_i$ : selectividad molar del producto  $i$  respecto del producto  $j$ .

$F_i$  y  $F_j$ : caudales molares de los productos  $i$  y  $j$  respectivamente (mol $\cdot$ h $^{-1}$ ).

$Y_i$  y  $Y_j$ : rendimientos molares de los productos  $i$  y  $j$  respectivamente.

$y_i$  y  $y_j$ : fracciones molares de los productos  $i$  y  $j$  detectados en el HPLC.

En la Ecuación III.12 se muestra la manera en que se calcularon los rendimientos a cada producto detectado para un determinado tiempo  $t$ :

$$Y(\%) = \frac{X(\%) * S(\%)}{100} \quad (\text{Ec. III.12})$$

Donde:

S (%): selectividad porcentual

X (%): conversión del reactivo

Y (%): rendimiento

### III.5 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

En base al análisis realizado en el Capítulo II y de acuerdo a los objetivos de la presente tesis, se decidió trabajar en un sistema discontinuo con un reactor de alta presión. Como se mencionó anteriormente, se trabajó alimentando el reactor con glicerol, hidróxido de sodio y el catalizador. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la primera etapa fue el diseño y construcción del equipo de actividad catalítica.

#### III.5.1.- Descripción del equipo de reacción.

Se diseñó y construyó un equipo de actividad catalítica completo. La Figura III.13 es una representación del equipo. Se puede dividir en etapas de acuerdo a las acciones realizadas que se detallan a continuación.

a) Etapa de alimentación: La alimentación de reactivos y el catalizador se realiza con el reactor abierto con los mismos previamente pesados a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se toma una primera muestra que indica la concentración de reactivos con la que se alimenta el reactor. En el caso de los catalizadores reducidos, se procedió a desconectar el reactor de vidrio del sistema de tratamiento térmico y trasvasar la muestra sólida al reactor de acero inoxidable lo más rápido posible, evitando el contacto del metal reducido con el aire.

b) Etapa de reacción: Está constituida por el reactor Par de acero inoxidable de 500 ml de capacidad (1), un manómetro que permite trabajar en un rango de 0 a 200 bar (8), una manta calefactora y un motor de agitación conectados a un controlador. El controlador permite

controlar la temperatura en el interior del reactor por medio de una termocupla (7), además de la velocidad de agitación (0-700 rpm).

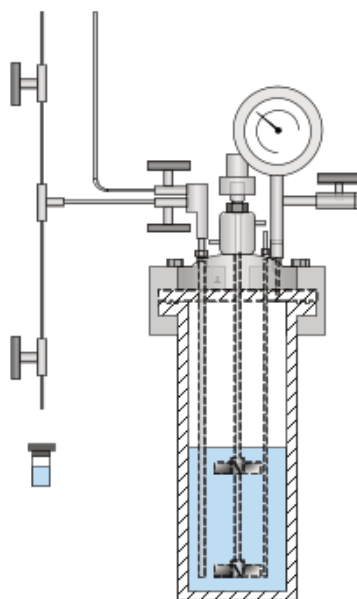
c) Etapa de muestreo de reactivos y productos: Para la alimentación de los gases al reactor, el equipo cuenta con una llave de tres vías con la cual se selecciona el gas que pasará por el reactor según se requiera ( $O_2$  o  $N_2$ ). El tiempo de reacción comenzó a computarse a partir del ajuste final de la presión. Se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo para monitorear el avance de la reacción.

En el caso de los catalizadores reducidos, se procedió a desconectar el reactor de vidrio del sistema de tratamiento térmico y trasvasar la muestra sólida al reactor de acero inoxidable, lo más rápido posible evitando el contacto del metal reducido con el aire. Además, de esta forma, se evita el contacto del metal reducido con el aire hasta comenzar el experimento de actividad catalítica, dado que el sólido permanece sumergido en el solvente.

A continuación, se cerró el reactor por medio de los tornillos cabeza hexagonal que el mismo posee en su tapa, se instaló el mismo en el horno calefactor, y se lo acopló mediante conexiones roscadas al sistema de muestreo y suministro de gases.

a) Para la alimentación de los gases al reactor, el equipo cuenta con una llave de tres vías con la cual se selecciona el gas que pasará por el reactor según se requiera ( $O_2$  o  $N_2$ ).

Se purgó el interior del reactor con una corriente de  $N_2$  durante 5 minutos para arrastrar el aire remanente del mismo. Posteriormente se aplicó el programa de temperatura deseado, así como también se encendió el sistema de agitación dando inicio simultáneamente al proceso de calentamiento, para alcanzar la temperatura de reacción, a una velocidad de 750/800 rpm. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se purgó el volumen del reactor con  $N_2$ , dejando una leve sobrepresión de gas en el reactor. Luego se elevó la presión de  $O_2$  en el interior del reactor hasta la presión de trabajo.



**Figura III. 13.** Representación del equipo de actividad catalítica

b) La etapa de reacción está constituida por el reactor Parr de acero inoxidable de 500ml de capacidad (1), un manómetro que permite trabajar en un rango de 0 a 200 bar (8), una manta calefactora y un motor de agitación conectados a un controlador. Dicho controlador permite controlar la temperatura en el interior del reactor por medio de una termocupla (7), la cual ingresa al reactor por la tapa hasta una profundidad cercana al fondo, de manera que la termocupla mida la temperatura existente en un punto cercano a la toma de muestra, además controla la velocidad de agitación del reactor (0 - 700 rpm) y transmite la potencia al dispositivo de agitación compuesto por un motor eléctrico y un agitador magnético, también ubicados en la tapa del mismo (13, 14). El horno calefactor es de forma cilíndrica con un diámetro exterior de 160 mm, tiene una altura efectiva de 200 mm y una sección anular central de 72 mm de diámetro que se ajusta al diámetro exterior del reactor. El diseño del horno permite trabajar hasta un máximo de 600 °C. En la Figura III. 14 se puede ver una foto de la zona de reacción del equipo.

En la Tabla III.9 se presentan las variables geométricas más importantes que definen el reactor. La parte interior del reactor tiene se utilizó un vaso de teflón que sirvió para no dañar el equipo con la alcalinidad de la reacción.

Tabla III.9. Dimensiones geométricas del reactor de actividad catalítica

Diámetro interior (mm)	Longitud del reactor (mm)	Diámetro interior del vaso (mm)	Longitud del vaso (mm)
58	158	54	149

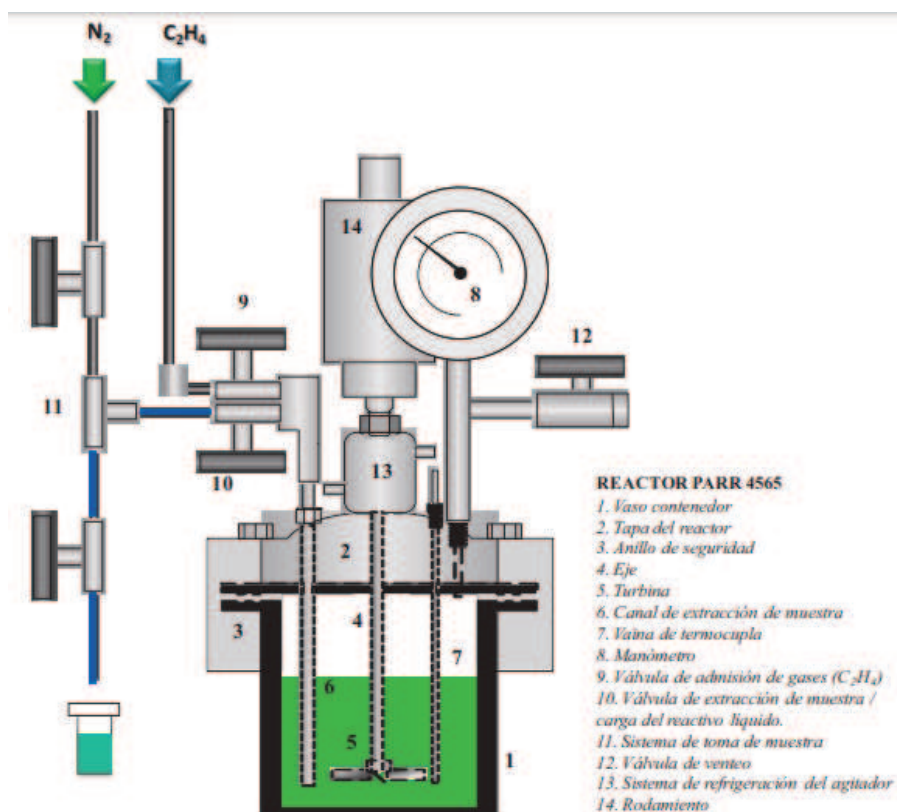


Figura III.14. Reactor discontinuo de alta presión y sus partes

En la Figura III. 15 puede verse una fotografía del horno y del reactor armado y colocado en el equipo.

Durante las experiencias de actividad catalítica, para poder realizar el ingreso del gas  $O_2$  y poder llevar a cabo la toma de muestra, se dispone de una serie de válvulas y conductos que conectan el interior del reactor con las líneas de gases provenientes de una batería de tubos (9).

Por razones de seguridad, se instaló una estructura de protección para evitar posibles accidentes debidos al trabajo a altas presiones. La misma está provista de vidrio reforzado con

un laminado compuesto por capas de film de un poliéster (PMMA: polimetilmetacrilato) resistente a altos impactos. En la Figura III-15 se muestra una fotografía de la estructura instalada en el laboratorio de trabajo.



**Figura III. 15.** Fotografía mostrando el horno calefactor y el reactor

El tiempo de reacción comenzó a computarse a partir del ajuste final de la presión. A partir de ese momento se comenzaron a tomar muestras a intervalos regulares de tiempo para monitorear el avance de la reacción.

c) Una vez iniciada la reacción, se tomaron pequeñas muestras del interior del reactor a intervalos regulares de tiempo, con el objeto de monitorear el avance de la reacción en curso mediante análisis de la mezcla reaccionante por cromatografía líquida. En la Figura III-16 se muestra un esquema detallado de las conexiones del reactor al sistema de gases que permite realizar la toma de muestras, constituido por una válvula de 2 y 3 vías. Las cañerías son de acero inoxidable de diámetro externo de 1/8.

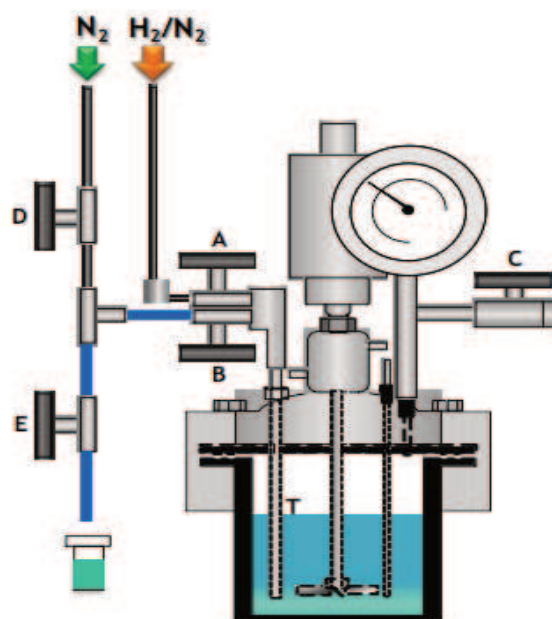


Figura III.16. Conexiones de gases del reactor

El sistema de muestreo fue operado según el procedimiento que se describe a continuación, en el cual se detalla para el caso que se esté llevando a cabo una reacción empleando  $O_2(g)$  como reactivo:

1. Se fijó una presión superior a la de trabajo en el regulador de  $O_2$  de manera de tener una fuerza impulsora para el ingreso de este gas al reactor (por ejemplo, si la presión de trabajo son 10 bar, entonces se fijan 15 bar en el regulador de presión).
2. Se fijó una presión de valor intermedio entre la de trabajo en el reactor y la atmosférica en el regulador de  $N_2$  (por ejemplo, si la presión de trabajo son 10 bar, entonces se fijan 5 bar en este regulador de presión).
3. Se realizó un barrido del tramo de cañerías entre las válvulas D y E abriendo las mismas y dejando pasar  $N_2$  durante unos segundos. Manteniendo la válvula A cerrada. Luego se cerró primero la válvula E y luego la válvula D de manera que dicho tramo de cañería quede presurizado.
4. Se abrió la válvula B (estando D y E cerradas), de manera que el tramo de cañería desde el tubo T hasta la válvula E se llene con el líquido.
5. Se cerró la válvula B.

6. Luego de esperar unos segundos, para que la muestra se enfríe, se abrió lentamente la válvula E y se recogió la muestra líquida de reacción en un vial limpio.
7. Luego se purgó del tramo D-E mediante apertura de las válvulas D y E, de manera que fluya N<sub>2</sub> por el mismo desechando el resto de líquido no recogido en el vial.
8. Se reajustó el valor de la presión en el reactor mediante la operación de la válvula A en caso de hacer falta.
9. Se deja decantar la muestra
10. Se filtró la muestra extraída del vial con una jeringa de vidrio de 1 ml, a la que se conectó un filtro para jeringas de acero inoxidable, conteniendo papel de filtro en su interior, de manera de separar los restos de catalizador presentes en la muestra, la cual una vez filtrada se almacenó en otro vial limpio.
11. Se diluye 1 ml de muestra con 4 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M para que el pH de la muestra sea el adecuado para posteriormente inyectarlo en el HPLC y que la misma no dañe el equipo ni la columna cromatográfica. Luego de esto, la muestra se encuentra lista para ser inyectada.

### III.5.2. Descripción de los ensayos catalíticos realizados

#### III.5.2.1. Condiciones generales de operación del equipo.

Se describe la operatoria común a todas las experiencias de actividad realizadas, cuyo ciclo de operación del equipo de reacción consistió típicamente en:

La operatoria común a todas las experiencias de actividad realizadas consistió típicamente en:

1. **Carga del reactor:** Se colocó la cantidad de reactivos estipulada (glicerol, NaOH y agua). Luego se cargó la masa del catalizador previamente pesada y se cerró el reactor.
2. **Puesta en marcha:** La mezcla de reacción se llevó a la temperatura de reacción en flujo de N<sub>2</sub> y en continua agitación.
3. **Ensayo de reacción:** Al alcanzar la temperatura de reacción previamente fijada y mantenerla estable, se evacuó el N<sub>2</sub> y se pasó a atmósfera de O<sub>2</sub>. Se usó un temporizador



digital para seleccionar y mantener los tiempos de muestreo y los tiempos entre muestreos.

4. **Descarga del reactor:** Luego de terminado el período de reacción, se llevó a  $P_{atm}$  y se enfrió el reactor. Se descargó y conservó la muestra de catalizador utilizado para una posible posterior caracterización.

### III.5.2.2. Ensayos catalíticos realizados

Se describen los diferentes tipos de ensayos catalíticos realizados y las condiciones experimentales:

#### a) Ensayos de actividad de los catalizadores a temperatura y presión constante:

Las experiencias consistieron en evaluar los catalizadores a cuatro temperaturas determinadas y tres presiones de oxígeno diferentes durante un período de cinco horas. Las condiciones de estas experiencias se presentan en la Tabla III.10.

**Tabla III.10.** Condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de actividad catalítica

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	40-100
Presión (bar)	0-25
Tiempo (h)	5
NaOH/Gly ( $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	4
Gly/metal ( $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	680
Gly (M)	0,17
Volumen total (ml)	150

A partir de estas experiencias se calcularon los valores de conversión de reactivo, rendimientos y selectividades hacia los productos en función del tiempo. Esto permitió comparar el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores en la reacción de oxidación de glicerol. La evolución temporal de la conversión de reactivo y la distribución de

productos para cada catalizador permitió establecer si existe desactivación del catalizador y cuando el comportamiento del mismo resultó ser estable.

**b) Ensayos de actividad-desactivación-regeneración del catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>:**

Se eligió el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> como caso de estudio y se realizaron ensayos de actividad similares a los descritos anteriormente. Posteriormente, se estudió la posibilidad de regenerar la actividad del catalizador.

**III.6 BIBLIOGRAFÍA**

- [1] I. Chorkendorff and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH, Weinheim (2003) ISBN 3-527-30574-2.
- [2] J.A. Schwarz, C. Contescu and A. Contescu, Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chem. Rev.* 95 (1995) 477-510.
- [3] B.J. Haber, J.H. Block and B. Delmon, Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization, *Pure & Appl. Chem.* 67 (1995) 1257-1306.
- [4] Programa JEOL (Skandinaviska) AB, SemAfore digitizer JEOL (Skandinaviska): Sweden (2003)
- [5] Cambior, M. A., Corma, A., Martinez, A., Martinez-Soria, V., Valencia, S. *J. Catal* 179 (2) (1998) 537-547.
- [6] Thomas, R. *Spectroscopy* 2 18 (2003) 42.
- [7] T.K. Hugues, R.H. Houston, R.P. Sieg, Proceedings of the 135th Natural Meeting, *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 4 (1959) 33.
- [8] J.E. Benson, M. Boudart, *J. Catal.* 4 (1965) 704.
- [9] J.M. Sinfelt, J. Carter, D.C. Yates, *J. Catal.* 24 (1972) 283.
- [10] L.M. Gomez-Sainero, X.L. Seoane, J.L.G. Fierro, A. Arcoya. *J. Catal* 209 (2002) 279.
- [11] J. H. Sinfelt, *Prog. Solid State Chem.* 10 (1975) 55–69.
- [12] P. L. Gai, E. D. Boyes, *Electron microscopy in heterogeneous catalysis*, IoP Publishing (2003).

# SELECCIÓN DEL METAL

Síntesis de ácido láctico a partir de glicerol  
mediante catalizadores metálicos soportados en  $\text{CeO}_2$   
Bianchi, Giuliana Sofia

*Capítulo  
IV*

## CAPÍTULO IV: SELECCIÓN DEL METAL

<b>IV.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	2
<b>IV.2. SOPORTE UTILIZADO</b> .....	2
<b>IV.2.1 Caracterización del soporte</b> .....	2
<b>IV.2.1.1. Propiedades texturales</b> .....	2
<b>IV.2.1.2 Propiedades ácidas</b> .....	3
<b>IV.2.1.3 Reducibilidad del soporte</b> .....	4
<b>IV.2.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</b> .....	6
<b>IV.3. PREPARACIÓN DE PRECURSORES SOBRE CeO<sub>2</sub></b> .....	7
<b>IV.3.1. Au (2%) /CeO<sub>2</sub></b> .....	8
<b>IV.3.2. Pd (2%) /CeO<sub>2</sub></b> .....	8
<b>IV.3.3. Cu (8%) /CeO<sub>2</sub></b> .....	9
<b>IV.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CALCINADOS</b> .....	9
<b>IV.4.1. Propiedades texturales y contenido metálico</b> .....	9
<b>IV.4.2 Dispersión</b> .....	10
<b>IV.4.3 Propiedades ácidas</b> .....	11
<b>IV.4.4 Tamaño de partícula</b> .....	12
<b>IV.4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</b> .....	16
<b>IV.5. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES MONOMETÁLICOS</b> .....	19
<b>IV.5.1 Comparación entre catalizadores monometálicos</b> .....	20
<b>IV.5.2 Oxidación a temperatura programada</b> .....	31
<b>IV.5.2.1 Perfiles de OTP</b> .....	31
<b>IV.5.2.2 Contenido de carbón</b> .....	33
<b>IV.5.2.3 Resumen</b> .....	34
<b>IV.6. ANÁLISIS DE LA DESACTIVACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR</b> .....	34
<b>IV.6.1 Estudios de reutilización</b> .....	34
<b>IV.7 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO</b> .....	37
<b>IV.8 BIBLIOGRAFÍA</b> .....	40

## **CAPÍTULO IV: SELECCIÓN DEL METAL**

### **IV.1. INTRODUCCIÓN**

Los óxidos de tierras raras se han utilizado para promover estructural y electrónicamente la actividad, selectividad y estabilidad térmica de los catalizadores sólidos. Uno de los compuestos más interesantes en catálisis industrial es, sin duda, el óxido de cerio, también conocido como ceria. Su aplicación en catálisis ha recibido notable atención en los últimos años, especialmente en el tratamiento de emisiones gaseosas o líquidas contaminantes. Por ejemplo, el CeO<sub>2</sub> se ha utilizado en la remoción de hollín de los gases de combustión de motores diésel, en la formulación de catalizadores de tres vías para eliminar contaminantes en los gases de escape de automotores, en la eliminación de compuestos orgánicos de efluentes líquidos (oxidación catalítica húmeda) y en diversas reacciones redox [1-16]. El interés por este material se debe a la combinación de su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno con la facilidad que presenta el Ce para cambiar entre sus dos estados de oxidación: Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos cuando se emplearon los catalizadores monometálicos soportados sobre CeO<sub>2</sub>. El objetivo es comparar la actividad intrínseca del metal elegido sin la influencia de otro factor o variable, más allá del soporte, como podría ser la presencia de un segundo metal. De esta manera, se buscó establecer cuál o cuáles de los metales utilizados en esta parte resultaron ser los más apropiados para la oxidación selectiva de glicerol a ácido láctico.

### **IV.2. SOPORTE UTILIZADO**

#### **IV.2.1 Caracterización del soporte**

##### **IV.2.1.1. Propiedades texturales**

Como se describe en el Capítulo III, la ceria utilizada es de origen comercial (Rhodia HSA5) con una superficie específica BET original de 237 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Antes de preparar los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub>, el soporte fue acondicionado mediante calcinación a 600°C durante 4 horas para asegurar una incorporación más homogénea del metal. Luego del pretratamiento térmico

realizado, las propiedades texturales de la  $\text{CeO}_2$ , medidas por sortometría, resultaron muy similares a los valores del soporte original (Tabla IV.1).

**Tabla IV.1.** Características de la Ceria

<b>Nombre sistemático</b>	Óxido de ceria
<b>Apariencia</b>	Polvo fino 0,07-0,1 micrómetros, color verde lima- amarillo
<b>Peso molecular</b>	172,114 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Punto de fusión</b>	2600°C
<b>Solubilidad</b>	Insoluble en agua
<b>Densidad</b>	7,132 g.cm <sup>-3</sup>

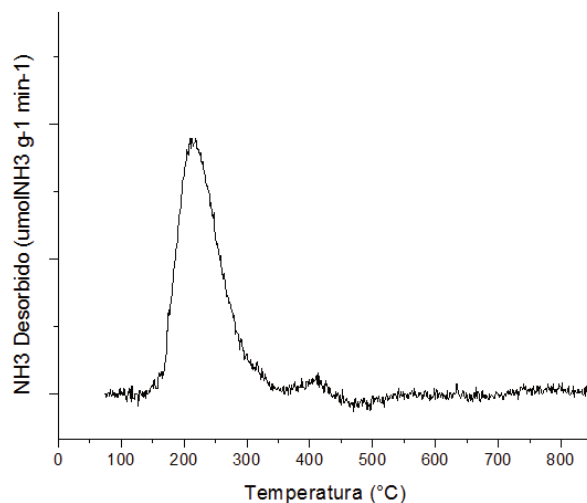
Cabe destacar que la forma física del sólido, un polvo muy fino, hace que su manipulación no sea nada sencilla, perdiéndose contenido cada vez que se manipula. Por ello, debe realizarse con mucha precaución y tomando las consideraciones necesarias para que la pérdida sea mínima, especialmente una vez que el mismo tiene el metal incorporado.

#### IV.2.1.2 Propiedades ácidas

La acidez del soporte empleado fue estudiada mediante desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco preadsorbido a 100°C, utilizando una corriente de helio (He) puro con un caudal de 60 ml.min<sup>-1</sup> y una rampa de temperatura de 10°C.min<sup>-1</sup>. Previamente al ensayo de TPD, la ceria original fue tratada térmicamente en aire a 600°C durante 4 horas.

En la Figura IV.1 se presenta la evolución de la cantidad de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) desorbido en función de la temperatura de la muestra. En ella se observa una señal intensa de desorción de  $\text{NH}_3$  con un máximo a 230°C y un segundo pico de menor intensidad con un máximo a 410°C, sin observarse desorción de  $\text{NH}_3$  a temperaturas superiores a 500°C. Este resultado indica que el soporte utilizado, previo a la incorporación de los metales, tiene una acidez moderada a débil ( $T <$

500°C). La densidad total de sitios ácidos se calcula por integración del perfil completo, obteniendo un valor de 250  $\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{gcat}^{-1}$ .

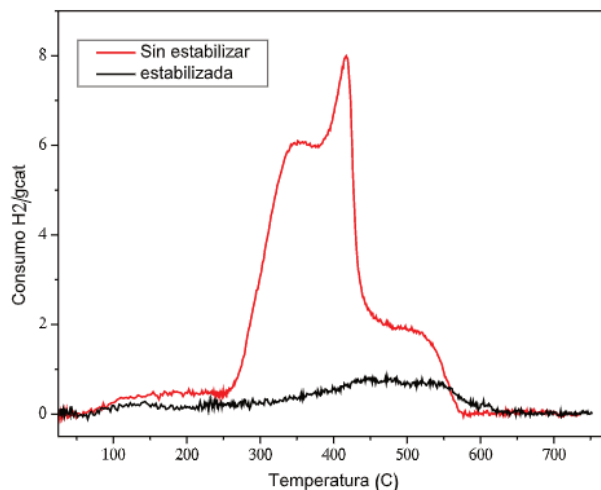


**Figura IV.1.** Desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> de CeO<sub>2</sub>.

#### IV.2.1.3 Reducibilidad del soporte

La reducibilidad del soporte se estudió mediante experiencias de reducción a temperatura programada (TPR). El óxido de cerio (IV) (CeO<sub>2</sub>) se clasifica como un óxido fácilmente reducible, es decir, puede reducirse a temperaturas moderadas. En la Figura IV.2 se muestra el perfil de consumo de H<sub>2</sub> correspondiente al soporte CeO<sub>2</sub> estabilizado y sin estabilizar. La diferencia entre estos es que la CeO<sub>2</sub> estabilizada se calcinó en mufla a 600°C durante 4 horas.





**Figura IV.2.** Perfil de TPR de  $\text{CeO}_2$ .

En la Figura IV.2 puede observarse claramente cómo se trata de un soporte reducible, tal como se menciona en la bibliografía. El perfil de la  $\text{CeO}_2$  original (sin estabilizar) muestra un consumo de  $\text{H}_2$  que comienza en  $250^\circ\text{C}$  y se extiende hasta  $600^\circ\text{C}$ . Esta evolución presenta un primer pico de consumo de  $\text{H}_2$  a  $350^\circ\text{C}$ , seguido de un segundo pico con máximo a  $450^\circ\text{C}$ . Estos picos de reducción pueden atribuirse a la reducción superficial de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  (a bajas temperaturas) y a la reducción parcial de la  $\text{CeO}_2$  "bulk" (a mayores temperaturas) [2,3]. Este perfil también presenta un hombro de consumo sobre el final de la reducción a temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$ . En la  $\text{CeO}_2$  sin estabilizar las vacancias de oxígeno presentes pueden actuar como sitios de reducción adicionales.

En el perfil de la  $\text{CeO}_2$  estabilizada, el consumo total de  $\text{H}_2$  es notablemente menor que el de la  $\text{CeO}_2$  sin estabilizar. Solo se observa un pico de consumo ancho y extendido que comienza a  $400^\circ\text{C}$  y se extiende hasta  $600^\circ\text{C}$ . Este consumo de  $\text{H}_2$  coincide en temperatura, pero no en intensidad con el pico de mayor temperatura en la  $\text{CeO}_2$  sin estabilizar. Luego del tratamiento de estabilización (calcínación en aire) el número de vacancias de oxígeno disminuye notablemente, por esto el consumo de  $\text{H}_2$  es muy menor, y por este motivo es que se denomina estabilizada.

#### IV.2.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Para realizar estos estudios, la CeO<sub>2</sub> fue estabilizada y reducida previo al análisis a la temperatura del máximo de consumo de H<sub>2</sub> en el perfil de TPR, es decir 400°C (Sección IV.2.1.3). Además, la temperatura de reducción seleccionada será utilizada para pretratar los catalizadores antes de la reacción y, por lo tanto, esta técnica nos permitirá conocer las características superficiales del soporte al iniciar la reacción.

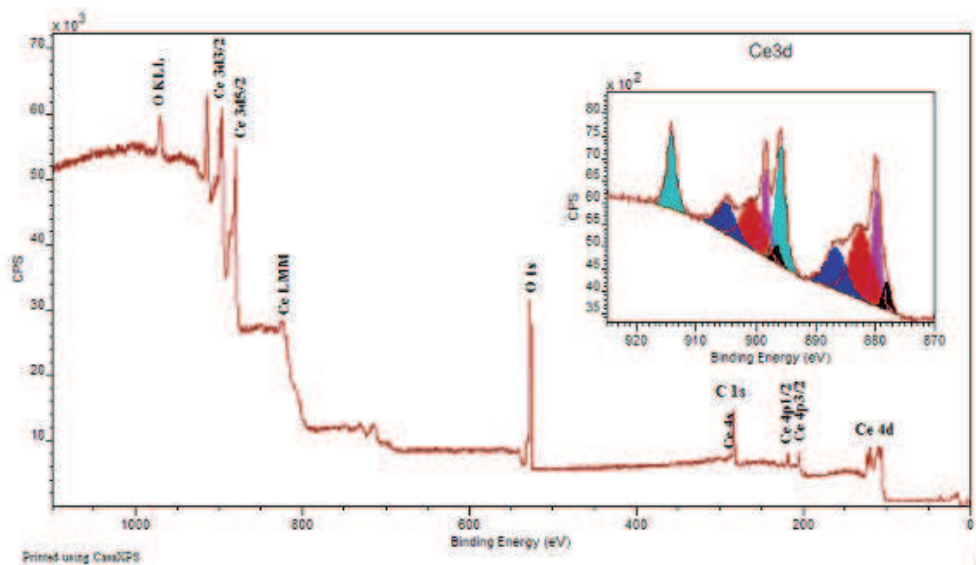
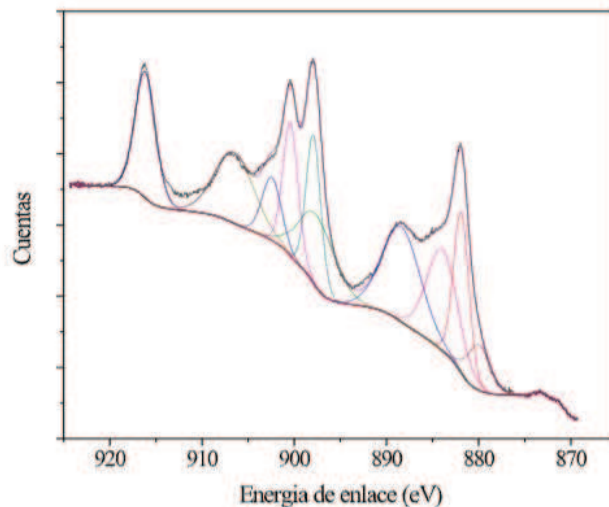


Figura IV.3. Espectro XPS región del soporte

En la Figura IV.3 se presenta el espectro de XPS de la muestra de CeO<sub>2</sub> para todo el rango de energía de enlace (EE) analizado. Se puede observar la presencia de señales todas asignables al soporte (Ce y O) a excepción de la señal correspondiente al C1s, que suele estar siempre presente y se sabe que es de origen adventicio. Esta señal de C1s fue utilizada para realizar la corrección de fenómenos de carga superficial de la muestra que producen desplazamientos en los valores de EE y fue tomada como referencia a 296 eV.



**Figura IV.4:** Espectro XPS del Ce3d

En la Figura IV.4 se presenta en detalle la zona de energía correspondiente al nivel de energía de enlace del Ce3d (inserto de la Figura IV.3). El análisis del espectro del nivel Ce3d es complejo, debido a que existen dos óxidos de cerio según el estado de oxidación del metal:  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ) y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ). El  $\text{Ce}^{4+}$  presenta tres dobletes en esta región donde las energías de enlace (EE) para el Ce3d<sub>7/2</sub> son 884 eV, 888 eV y 898 eV. Además, para el Ce en estado de oxidación 4+ es característico y determinante la presencia del pico observado a 917 eV. En cambio, esta señal está ausente cuando el Ce se encuentra con estado de oxidación 3+ y presenta solamente dos dobletes con EE en 881 eV y 885 eV [7, 8]. Debido a la superposición de señales entre las dos especies oxidadas de Ce, se identificaron la presencia de los cinco dobletes de Ce y de la señal característica del  $\text{Ce}^{4+}$  indicando la oxidación del  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$ , al menos en forma superficial, en el soporte estabilizado.

### IV.3. PREPARACIÓN DE PRECURSORES SOBRE $\text{CeO}_2$

Los precursores catalíticos se prepararon por el método de precipitación-deposición a partir de soluciones acuosas de los respectivos metales y de la  $\text{CeO}_2$  comercial previamente acondicionada (estabilizada). Por último, cada uno de los precursores preparados y secados se calcinó en aire para obtener lo que se denomina precursor catalítico. Las condiciones de acondicionamiento de la  $\text{CeO}_2$  y la preparación de las soluciones acuosas de los metales se detallan en el Capítulo III.

A continuación, se describe detalladamente la preparación de cada uno de los precursores metálicos.

#### **IV.3.1. Au (2%) /CeO<sub>2</sub>**

En el caso del precursor monometálico de Au, se utilizó una variante del método de precipitación-deposición explicado en el Capítulo III. Se agregaron 413 ml de solución madre de HAuCl<sub>4</sub> a 350 ml de agua obteniendo un pH de 2,5 (ácido), el cual se ajustó a 7 con aproximadamente 10 ml de NaOH 0,5N, siempre manteniendo la agitación a temperatura ambiente. Luego, la solución se calentó hasta 70°C con agitación continua; durante el proceso de calentamiento, el pH disminuye y debe mantenerse constante agregando gotas de NaOH. Cuando la temperatura alcanzó los 70°C, se añadió el soporte y se dejó en agitación durante 1 hora. Posteriormente, se filtró la mezcla mediante un embudo Büchner, y la pasta obtenida se secó en una estufa a 90°C durante 12 horas y se calcinó en atmósfera de aire en una mufla a 500°C por 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5°C·min<sup>-1</sup>.

#### **IV.3.2. Pd (2%) /CeO<sub>2</sub>**

Se preparó una solución a partir de 262 ml de solución madre de H<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>. Dicha solución se agregó gota a gota a un vaso de precipitado que contenía 5 g de CeO<sub>2</sub> (soporte previamente calcinado a 600°C durante 4 horas) suspendidos en 500 ml de agua, manteniendo el pH en 7,2 ± 0,2 con la adición simultánea de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a una temperatura de 60°C. Esta suspensión se dejó agitando durante 1 hora en digestión. A continuación, la mezcla se filtró utilizando embudo Büchner y la pasta obtenida se secó en estufa a 90°C por 12 horas. El precursor hidratado obtenido se calcinó a 500°C durante 2 horas en atmósfera con aire. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5°C·min<sup>-1</sup>. Luego, se redujo a 120°C en flujo de H<sub>2</sub> por 1 hora, siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo III.

### IV.3.3. Cu (8%) /CeO<sub>2</sub>

Se agregó gota a gota 26 mL de solución acuosa 0,5 g.L<sup>-1</sup> de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a un vaso de precipitado que contenía 5 g de CeO<sub>2</sub> suspendidos en 500 mL de agua, manteniendo el pH en 7,2 ± 0,2 con la adición simultánea de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a una temperatura de 60°C. Luego, se dejó agitando durante 1 hora en digestión, manteniendo las condiciones de pH y temperatura. Posteriormente, la mezcla se secó en estufa a 90°C por 12 horas, siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo III. El precursor hidratado obtenido se calcinó a 500°C durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5°C·min<sup>-1</sup>.

## IV.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CALCINADOS

### IV.4.1. Propiedades texturales y contenido metálico

En la Tabla IV.2 se resumen las propiedades texturales de la CeO<sub>2</sub> utilizada como soporte y de los precursores óxidos obtenidos luego de las etapas de calcinación. En la segunda columna se muestran los valores de la carga metálica (CM) lograda en cada muestra, determinados por ICP-MS. Para los catalizadores monometálicos de Cu, Pd y Au, los precursores tienen una carga metálica similar, cercana al 2% para Pd y Au y al 8% para Cu. Los contenidos de metal logrados en las muestras calcinadas estuvieron en el rango previsto, indicando que la síntesis se realizó adecuadamente.

**Tabla IV.2.** Caracterización de los precursores soportados sobre CeO<sub>2</sub> obtenidos.

Precursor calcinado	C <sub>M</sub> <sup>a</sup> (%)	Sg <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vg <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	dp <sup>d</sup> (nm)
CeO <sub>2</sub>	--	237	0,19	3,0
Au/CeO <sub>2</sub>	1,9	210	0,15	2,9
Pd/CeO <sub>2</sub>	1,7	225	0,16	2,8
Cu/CeO <sub>2</sub>	8,7	240	0,20	3,1

<sup>a</sup> contenido metálico determinado por ICP, %p/p

<sup>b</sup> superficie BET determinada por fisisorción de N<sub>2</sub>

<sup>c</sup> volumen de poro determinada por fisisorción de N<sub>2</sub>

<sup>d</sup> diámetro de poro determinada por fisisorción de N<sub>2</sub>

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> obtenidas tanto para el soporte original como para los precursores catalíticos preparados fueron del tipo IV, característico de sólidos mesoporosos. Estas isotermas presentan un incremento significativo en la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, que ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. A partir de estas isotermas y utilizando la metodología BET se determinaron los valores de superficie específica (*S<sub>g</sub>*), volumen de poro (*V<sub>g</sub>*) y diámetro medio de poro (*dp*) los cuales se informan en la Tabla IV.2 en las columnas 3, 4 y 5 respectivamente. Puede observarse que los valores de estas propiedades prácticamente no varían respecto a la CeO<sub>2</sub> original. Se observa una leve disminución, particularmente para los catalizadores de Au y de Pd, que no supera el 10% de pérdida de *S<sub>g</sub>* para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>.

#### IV.4.2 Dispersión

Con fines comparativos, tanto la dispersión metálica como el diámetro de partícula fueron obtenidos a partir del volumen de CO quimisorbido, determinado mediante quimisorción de CO para los catalizadores de Au, Pd y Cu (considerando una estequiometría CO/M=1). Dicha técnica y sus ecuaciones correspondientes se encuentran en el Capítulo III.

**Tabla IV.3.** Valores obtenidos a partir de la quimisorción de CO

Precursor calcinado	<i>V<sub>CO</sub></i> <sup>a</sup>	Dispersión (%) <sup>b</sup>	<i>dp</i> (nm) <sup>c</sup>
Au/CeO <sub>2</sub>	0,135	5,4	5,6
Pd/CeO <sub>2</sub>	0,986	23,4	1,1
Cu/CeO <sub>2</sub>	1,538	3,8	8,9

<sup>a</sup> volumen de CO quimisorbido

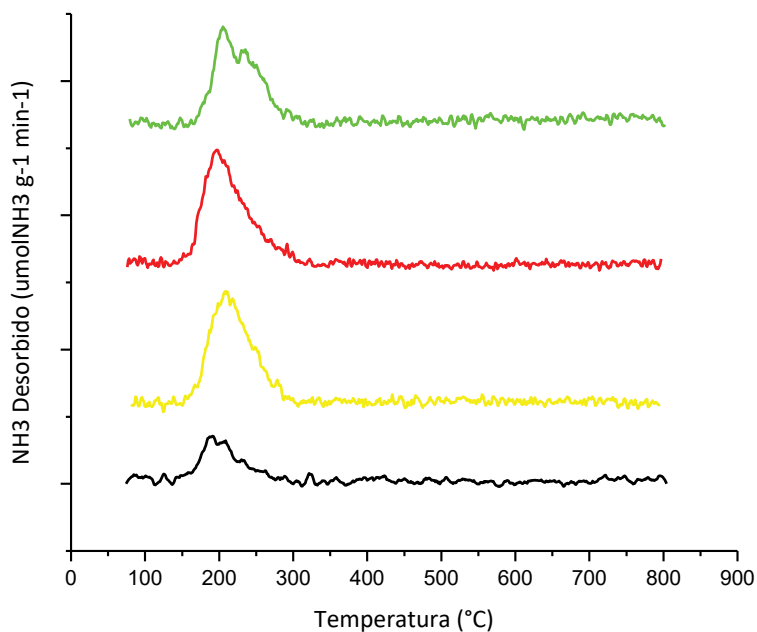
<sup>b</sup> dispersión

<sup>c</sup> diámetro de partícula determinada por quimisorción

Se puede ver por los valores que los tres catalizadores quimisorben CO. El Pd quimisorbe alrededor de 7 veces más que el Au cuando ambos están soportados en CeO<sub>2</sub>, lo que se condice con una mayor dispersión (menor tamaño de partícula) ya que ambos catalizadores tienen una carga metálica similar. En cambio, el catalizador de Cu/CeO<sub>2</sub>, aun quimisorbiendo una mayor cantidad de CO, casi diez veces más que el de Au, presenta una dispersión metálica menor.

#### IV.4.3 Propiedades ácidas

La densidad y fuerza de sitios ácidos en los catalizadores monometálicos se midieron empleando la técnica de desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>). La adsorción de NH<sub>3</sub> se realizó a 100°C y la desorción se llevó a cabo calentando desde esa temperatura hasta 800°C a una velocidad de 10°C.min<sup>-1</sup>. La velocidad de desorción de amoníaco (μmolNH<sub>3</sub>.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) vs. temperatura se muestra en la Figura IV.5.



**Figura IV.5.** Desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> de los precursores

(— Cu/CeO<sub>2</sub>; — Au/CeO<sub>2</sub>; — Pd/CeO<sub>2</sub>; — Pd/CeO<sub>2</sub> Reducido)

Los cuatro perfiles de los catalizadores monometálicos reducidos muestran NH<sub>3</sub> desorbido entre 100°C y 300°C, lo que indica que los sitios ácidos presentan fuerza media a débil (T<500°C). El pico de desorción de NH<sub>3</sub> observado para los catalizadores corresponde a la desorción desde el soporte (Figura IV.1), ya que aparece a la misma temperatura: 220°C. Es decir, la contribución a la acidez producida por los metales depositados es prácticamente nula. De hecho, la densidad de sitios de los catalizadores es muy similar entre sí, excepto para el Pd/CeO<sub>2</sub> reducido (Figura IV.5- —), donde el pico de desorción de NH<sub>3</sub> es mucho más pequeño. El perfil del catalizador Cu/CeO<sub>2</sub> (Figura IV.5- —) es diferente, debido a que presenta dos picos casi superpuestos correspondientes a sitios débiles.

La densidad de sitios ácidos de cada catalizador se calculó mediante la integración de los perfiles de la Figura IV.5, y los valores obtenidos se detallan en la Tabla IV.4. Es notable la disminución de la acidez observada en los catalizadores respecto al soporte original, cuya densidad de sitios ácidos es de 250 μmolNH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>. Se podría decir que la etapa de precipitación-deposición y calcinación de los precursores conlleva a la pérdida de sitios ácidos del soporte. Los catalizadores analizados poseen una concentración de sitios ácidos baja. La densidad de sitios ácidos sigue el siguiente orden:

$$\text{Pd/CeO}_2 \text{ red} < \text{Cu/CeO}_2 < \text{Pd/CeO}_2 < \text{Au/CeO}_2$$

**Tabla IV.4.** Densidad de sitios ácidos de precursores

Catalizador	μmolNH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup>
Cu/CeO <sub>2</sub>	64,6
Au/CeO <sub>2</sub>	89,7
Pd/CeO <sub>2</sub>	87,7
Pd/CeO <sub>2</sub> reducido	37,0

#### IV.4.4 Tamaño de partícula

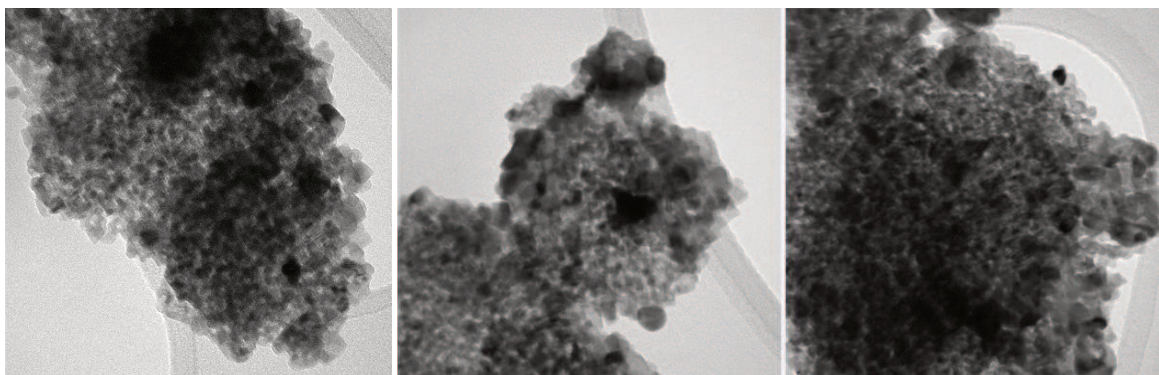
El tamaño de partícula puede determinarse utilizando diferentes técnicas. En esta tesis se utilizan dos de ellas: microscopía electrónica de transmisión (TEM) por un lado y quimisorción de



gases (CO) por otro. La primera consiste en obtener imágenes con un microscopio electrónico, para luego hacer un recuento y medición de partículas, y finalmente construir el histograma. En la segunda técnica se calcula el tamaño de partícula conociendo la carga de metal y la dispersión del mismo.

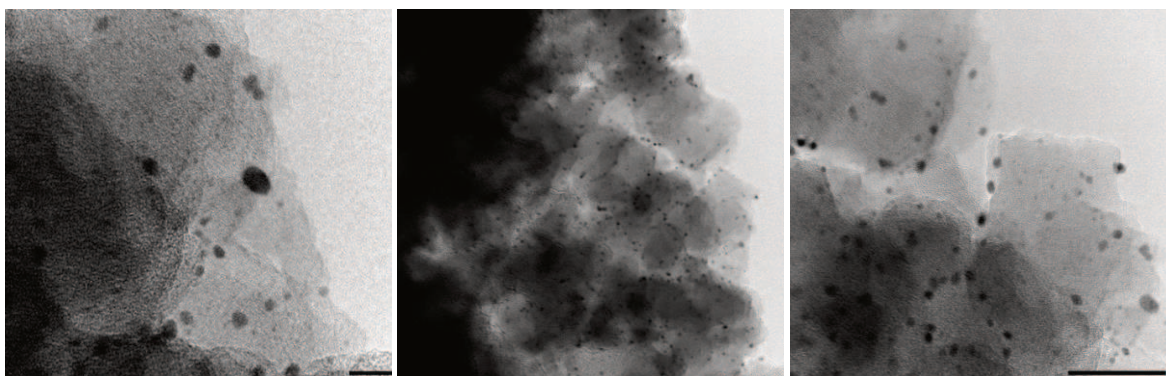
Se obtuvieron imágenes TEM de los tres catalizadores monometálicos para obtener información sobre la dimensión y dispersión de las nanopartículas metálicas. Ejemplos seleccionados de las imágenes obtenidas se muestran en las Figuras IV.6, IV.7 y IV.8. En general las imágenes TEM de los catalizadores muestran tamaños de partículas pequeñas y con una distribución homogénea, o sea, no se observa la presencia de tamaños de partícula notablemente diferentes.

En el caso del catalizador de Au (Figura IV.6), pueden observarse partículas esféricas aglomeradas, dificultando identificarlas de forma separada. En cuanto al histograma (Figura IV.9-A), se observa una distribución de tamaños amplia con partículas alrededor de los 6 nm. Tamaño de partículas similares han sido informados por otros autores para Au/CeO<sub>2</sub> [9]. Además, se ha observado una estructura cristalográfica con distancias interplanares de ~0,3 nm, que corresponde al plano (1 1 1) de la CeO<sub>2</sub>. Esto se puede distinguir del de Au (~0.21 nm), que corresponde al plano (2 0 0) del oro [9]. Es muy difícil con esta técnica revelar pequeñas partículas de oro en ceria que tiene una alta superficie [10,11] debido al pobre contraste entre Au y CeO<sub>2</sub> [12,13].



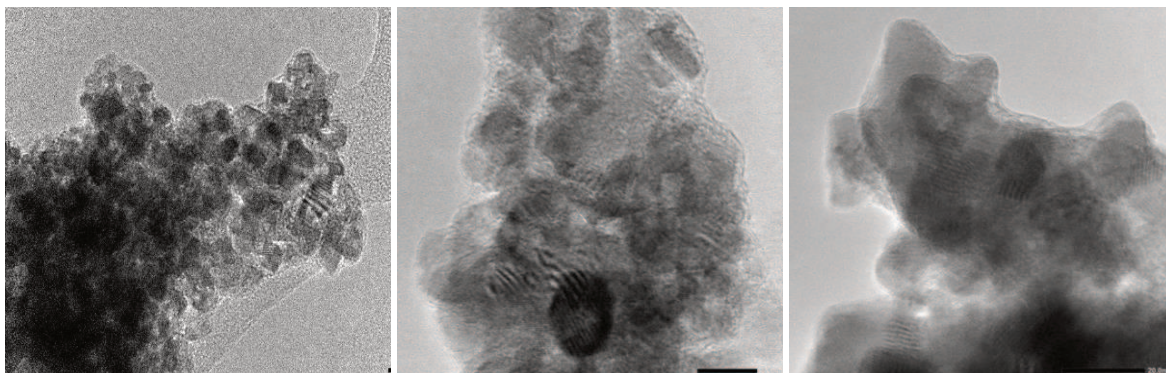
**Figura IV.6.** Imágenes TEM de catalizadores monometálicos: Au/CeO<sub>2</sub>

En el catalizador de  $\text{Pd/CeO}_2$  (Figura IV.7) se observan claramente partículas dispersas y bien definidas, muy fáciles de identificar. El histograma construido (Figura IV.9-B) tiene un rango un poco más acotado, con partículas de tamaños inferiores a 6 nm. Se aprecia que la distribución de estas partículas metálicas es relativamente homogénea y del orden de los nanómetros. Las imágenes revelan partículas de paladio de forma esférica irregular (oscuras) en una matriz gris que contiene nanopartículas más finas dispersas en el soporte.



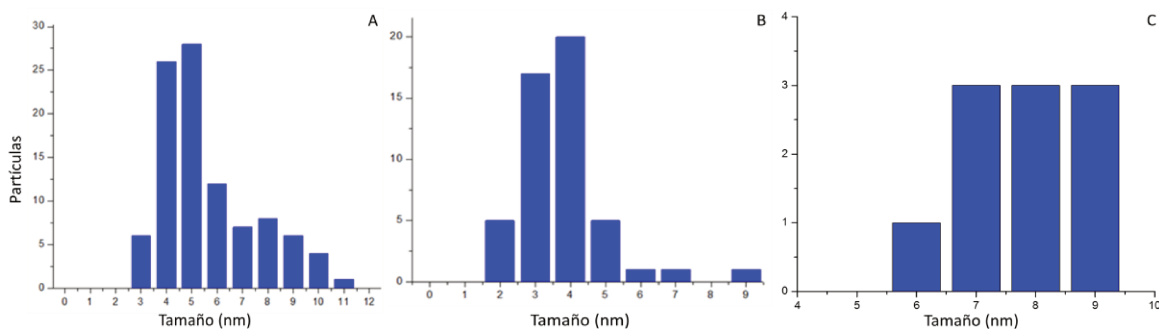
**Figura IV.7.** Imágenes TEM de catalizadores monometálicos:  $\text{Pd/CeO}_2$

Por último, en el caso del  $\text{Cu/CeO}_2$ , las partículas no se presentan tan claramente visibles como en los otros catalizadores. Pareciera que, en parte, la  $\text{CeO}_2$  envuelve o enmascara las partículas de  $\text{Cu}$ , y esto podría suponer uno de los motivos por los cuales tampoco resultaron activas para dicha reacción (Figura IV.8).



**Figura IV.8.** Imágenes TEM de catalizadores monometálicos:  $\text{Cu/CeO}_2$

En la Figura IV.9 se observan los histogramas obtenidos después de la medición de más de 100 partículas en cada muestra. Dependiendo del catalizador, las partículas presentan mayor o menor dispersión de los tamaños.



**Figura IV.9:** Histogramas de tamaños de partículas de catalizadores monometálicos  
(A) Au/CeO<sub>2</sub>; (B) Pd/CeO<sub>2</sub>; (C) Cu/CeO<sub>2</sub>

En la Tabla IV.5 se detallan los tamaños de partículas calculados mediante las dos técnicas utilizadas: quimisorción de CO y TEM. Puede observarse que para el caso del Au y del Cu los valores obtenidos mediante ambos métodos son muy similares. En cambio, el Pd presenta un tamaño determinado por quimisorción menor que el obtenido del análisis microscópico. Es probable que la quimisorción de CO sobre estas partículas metálicas de Pd soportadas en CeO<sub>2</sub> no siga una estequiometría 1:1.

**Tabla IV.5.** Tamaños de partículas promedio de los catalizadores monometálicos soportados sobre CeO<sub>2</sub>

Catalizador	$d_{P CO}$ (nm) <sup>a</sup>	$d_{P TEM}$ (nm) <sup>b</sup>
Au/CeO <sub>2</sub>	5,6	5,1 ± 1,8
Pd/CeO <sub>2</sub>	1,1	4,1 ± 1,2
Cu/CeO <sub>2</sub>	8,9	8,1 ± 0,8

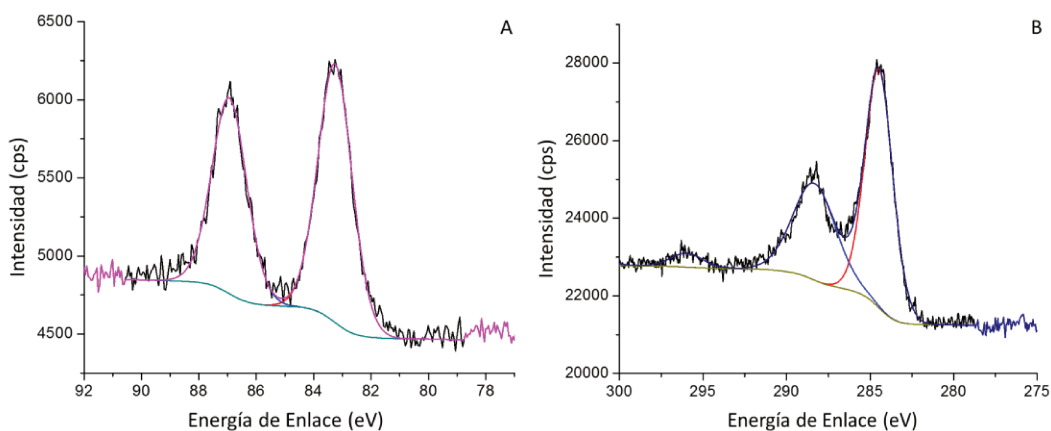
<sup>a</sup> diámetro de partícula determinada por quimisorción

<sup>b</sup> diámetro de partícula determinada por TEM

#### IV.4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se obtuvieron los espectros XPS de las muestras de Au/CeO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub> y Cu/CeO<sub>2</sub> siguiendo la operatoria descrita en el Capítulo III. Esta técnica brinda información sobre los elementos presentes en la superficie analizada (entre 5 y 10 nm de profundidad), estado de oxidación, posible interacción entre los elementos, así como determinar la composición a nivel superficial del material [15]. Por lo tanto, a través de esta técnica se pueden analizar los estados de oxidación y las interacciones metal-soporte.

Para el Au/CeO<sub>2</sub> (Figura IV.10), calcinado y antes de ser utilizado en reacción, el espectro XPS presenta las características esperadas para las nanopartículas de Au observadas por TEM cuando se encuentran depositadas en CeO<sub>2</sub>. El espectro obtenido en la zona correspondiente al nivel 4f del Au metálico, desdoblamiento spin-orbital 4f-7/2 y 4f-5/2, presentado en la Figura IV.10(A) muestra dos picos asignables a las energías 83,25 eV para Au 4f-7/2 y 86,93 eV para 4f-5/2 respectivamente. Esto se corresponde directamente con las energías asignadas al Au en estado de oxidación cero (metálico) reportadas en bibliografía [4, 17]. El desdoblamiento observado tiene un delta de energía de 3,7 eV y una relación de intensidades entre picos de 1,38, correspondiéndose con los valores para el Au metálico. Se puede concluir que las nanopartículas de Au en este precursor catalítico (Au/CeO<sub>2</sub>) son de Au metálico, e incluso, considerando el nivel de intensidad de ambos picos, se puede decir que se corresponde con partículas bien dispersas sobre el soporte.



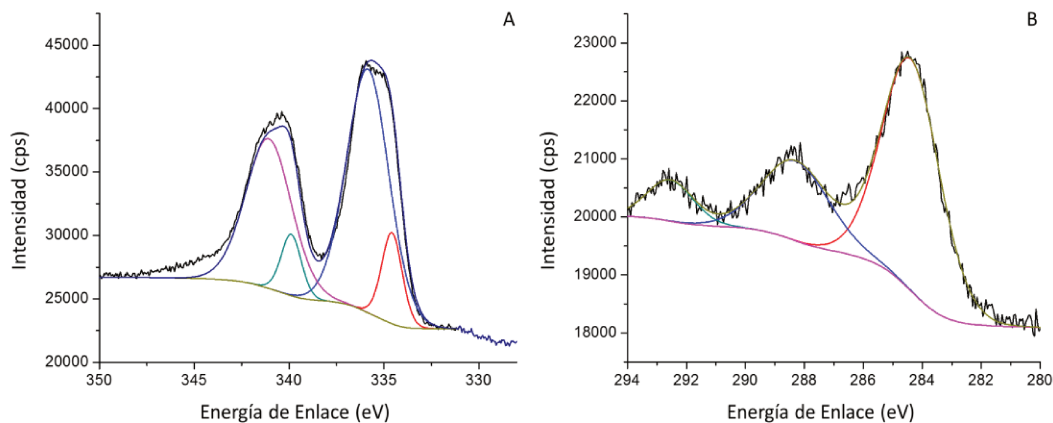
**Figura IV.10.** Espectros XPS de: región Au4f (A) y C1s (B) para Au/CeO<sub>2</sub>.

Al analizar el espectro obtenido para Au/CeO<sub>2</sub> en la zona del carbono (Figura IV.10(B)), se observa la señal más intensa correspondiente al nivel 1s del carbono adventicio ubicada a 284,5 eV. Esta señal es habitual que se encuentre presente, incluso se observa una pequeña señal a 296 eV asignable al satélite del C1s. En esta región de energía también se visualiza el pico a 288,3 eV asignable al nivel 4s del Ce proveniente del soporte.

En el caso del precursor catalítico de Pd/CeO<sub>2</sub>, se obtuvieron los XPS de la muestra calcinada en aire, en su estado oxidado (Figura IV.11) y luego de haberle realizado una reducción en flujo de H<sub>2</sub> (según lo descrito en Capítulo III) (Figura IV.12).

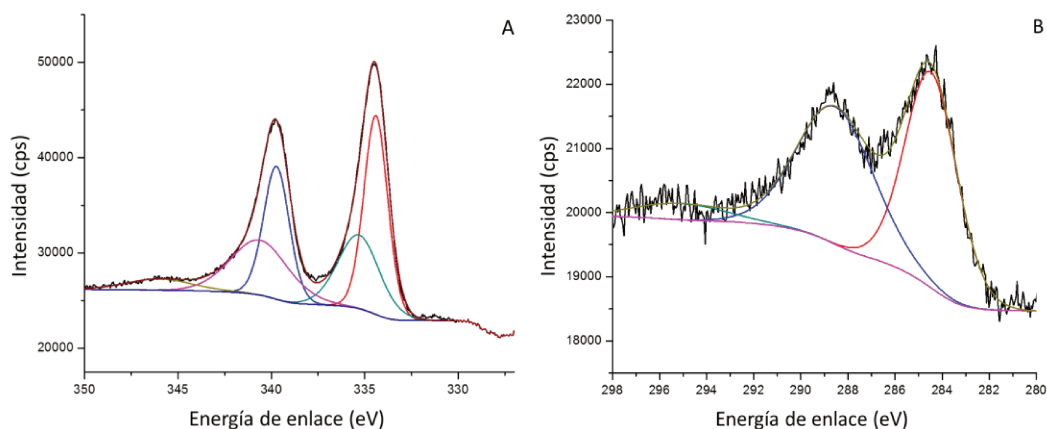
En la Figura IV.11 se presentan los espectros obtenidos de la muestra oxidada correspondientes al nivel 3d del Pd y su desdoblamiento 3d-5/2 3d-3/2 (Figura IV.11-A) y a la región de energías del C1s (Figura IV.11-B) [4,9]. La región Pd-3d muestra claramente dos picos anchos y poco simétricos, formados por al menos el aporte de dos estados químicos superficiales del Pd. Considerando las restricciones teóricas correspondientes al desdoblamiento del spin-orbital y a la relación de intensidades esperadas para las señales 3/2 y 5/2, se realizaron las deconvoluciones que se presentan en la Figura IV.11. De esta manera, se encuentra que el pico o señal asignable al Pd en estado metálico (estado de oxidación cero) se encuentra a 339,89 eV para el nivel 3d-3/2 y a 334,58 eV para 3d-5/2 (correspondiente a un diferencial de 5,3 eV) [17]. Sin embargo, esta no es la señal más intensa en esta muestra, sino que el mayor aporte corresponde a los picos obtenidos a 341,08 eV y 335,85 eV, asignables ambos al Pd con estado de oxidación 2+. Esto no es de extrañar ya que esta muestra es luego de la calcinación en aire y el estado de oxidación 2+ del Pd es estable [3,4]. Vale remarcar aquí que la muestra de Au/CeO<sub>2</sub> estaba calcinada en las mismas condiciones que el Pd/CeO<sub>2</sub>, pero el estado de oxidación detectado para el Au fue exclusivamente metálico.

Al analizar la región del XPS correspondiente a las energías del C1s, se observa la presencia del pico del carbono adventicio y de la señal del Ce4s. Sin embargo, en esta muestra el satélite del C1s a una energía de 292,6 eV se presenta más intenso en relación al obtenido para Au/CeO<sub>2</sub>. Esto podría explicarse considerando que, en esta muestra calcinada, parte del carbono superficial puede encontrarse en estados de oxidación conducentes a dar señales satélites, similar pero en menor medida, a lo observado en el Au/CeO<sub>2</sub>.



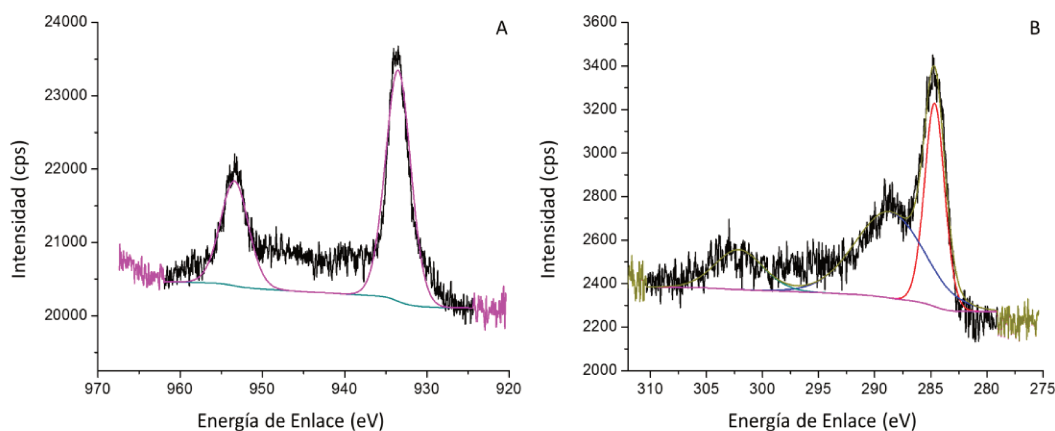
**Figura IV.11.** Espectros XPS de: región Pd3d (A) y C1s (B) para el Pd/CeO<sub>2</sub>-calcinado

Cuando analizamos el espectro de la muestra de Pd/CeO<sub>2</sub> luego de la etapa de reducción (Figura IV.12), se observa cómo la señal asignable al Pd metálico aumenta en su intensidad, disminuyendo concomitantemente la señal del Pd<sup>2+</sup>. Vale destacar que queda un remanente de Pd superficial oxidado, siendo esto común para este tipo de metales. También es interesante remarcar que la zona de C1s y del Ce4s se mantienen similares al Pd/CeO<sub>2</sub> calcinado, aunque sí se aprecia una notable diferencia en la señal del C1s satélite (292,5 eV), que prácticamente desaparece.



**Figura IV.12.** Espectros XPS de: región (A) Pd3d y C1s (B) para Pd/CeO<sub>2</sub>-reducido.

En el caso del precursor Cu/CeO<sub>2</sub> (Figura IV.13) luego de la etapa de calcinación y reducción, se observa el doblete del nivel 2p del Cu (2p-3/2 y 2p-1/2) con una separación de 19,9 eV (picos a 953,4 y 933,5 eV), característica de este nivel del Cu. Observándose que el Cu se mantiene reducido en las condiciones de análisis, es decir, no se asignan señales a estados de oxidación positivos del Cu [17]. La deconvolución y regresión realizada del espectro utilizando dos picos asignables al Cu-2p en estado metálico fue mejor que cuando se intentó realizarla con dos picos adicionales asignables a Cu<sup>+</sup>. También es interesante destacar que a pesar de tener prácticamente 4 veces más de contenido metálico que las muestras Au/CeO<sub>2</sub> y Pd/CeO<sub>2</sub>, la intensidad de señal del Cu/CeO<sub>2</sub> es similar o menor. Esto es coherente con los valores de dispersión y tamaño de partícula determinados previamente, que indican que la cantidad de metal expuesto para esta muestra es menor.



**Figura IV.13.** Espectros XPS de: región Cu-2p (A) y C1s (B) para Cu/CeO<sub>2</sub>

#### IV.5. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES MONOMETÁLICOS

En esta sección se presentan resultados catalíticos de los catalizadores monometálicos soportados sobre CeO<sub>2</sub>, con el fin de comparar su comportamiento catalítico en la reacción de oxidación de glicerol. El contenido de metales nobles fue aproximadamente del 2% p/p para el Au y Pd, y cercano al 9%p/p para el catalizador de Cu. Los catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas informadas en el Capítulo III y desarrolladas en las secciones precedentes de este capítulo.

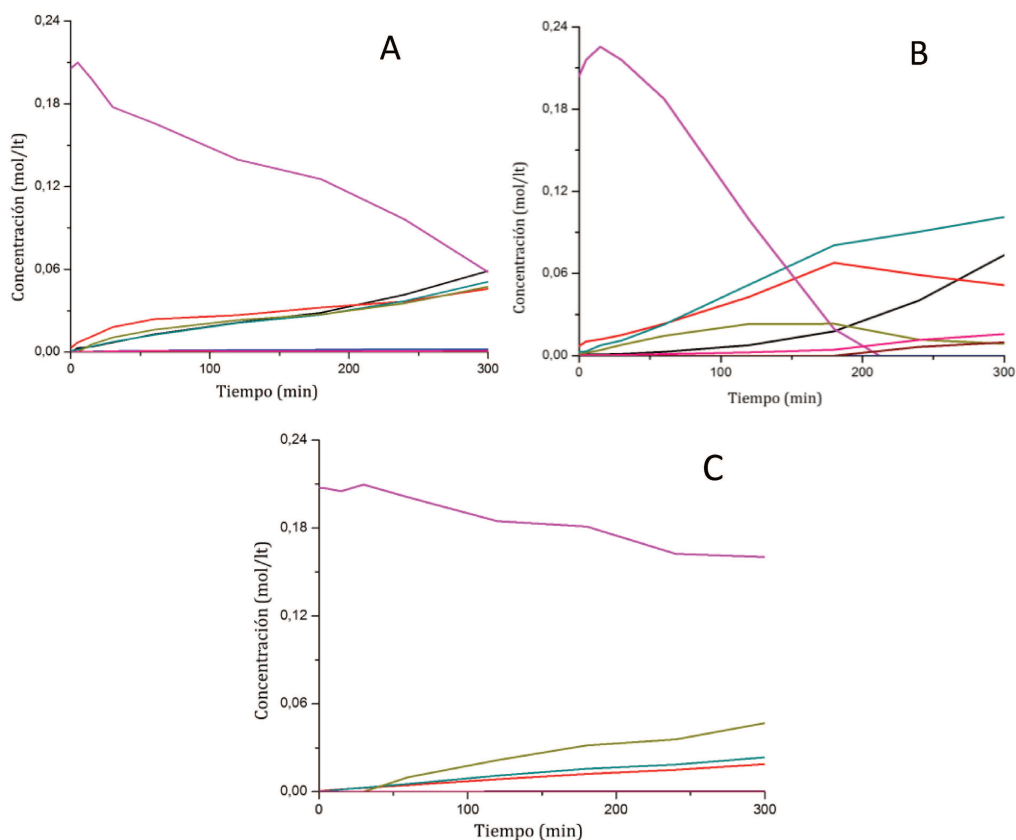
Para realizar las pruebas de actividad catalítica, se seleccionaron las condiciones de reacción basándose en la bibliografía disponible. En primera instancia, las experiencias de actividad catalítica

se llevaron a cabo a 100°C, 5 bar de O<sub>2</sub>, en un reactor agitado discontinuo empleando 360 mg de catalizador. El volumen total de reacción fue 150 ml, constituido por una solución acuosa de concentración 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de glicerol y 0,7 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH. Antes de realizar los ensayos de actividad catalítica, los catalizadores fueron reducidos en flujo de H<sub>2</sub> (excepto los catalizadores de Au).

#### IV.5.1 Comparación entre catalizadores monometálicos

##### a) Conversión y distribución de productos de reacción

En la Figura IV.14 se muestran la evolución de las concentraciones de reactivo y productos en función del tiempo de reacción para los tres catalizadores evaluados.



**Figura IV.14:** Concentraciones de GLY y productos de reacción en función del tiempo de reacción para: (A) Au/CeO<sub>2</sub>, (B) Pd/CeO<sub>2</sub>, (C) Cu/CeO<sub>2</sub>

(C<sub>GLY</sub><sup>0</sup>=0,2M, T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, NaOH/GLY=4, C<sub>cat</sub>=2,4gr/lit)

— Ácido Acético; — Ácido Fórmico; — Ácido Glicérico; — Ácido Glicólico;  
— Ácido Láctico; — Ácido Oxálico; — Ácido Tartrónico; — DHA; — Glicerol



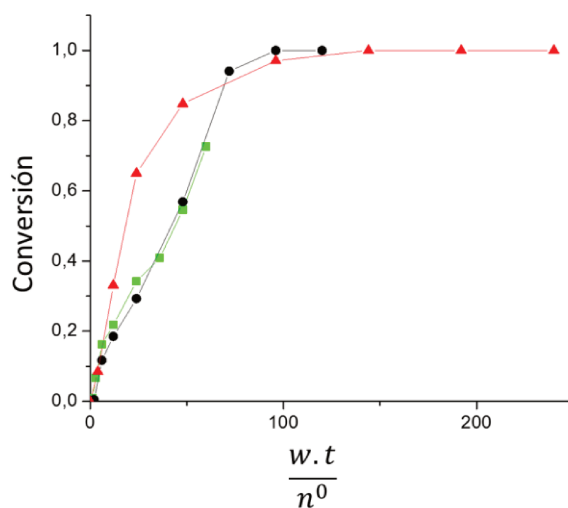
Los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> y Pd/CeO<sub>2</sub> lograron elevadas conversiones de GLY a las 5 horas de reacción, alcanzando el 72% y 100% respectivamente. El catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> (Figura IV.14-B), en particular, alcanzó el 100% de conversión de glicerol (GLY) en solo 3 horas de reacción, demostrando la mejor evolución de la concentración de ácido láctico (AL) entre los tres catalizadores evaluados. Este catalizador mantuvo su actividad catalítica de oxidación aun cuando se consumió todo el reactivo, observándose una disminución de los productos intermediarios, como el ácido glicérico, y un aumento de los productos de sobreoxidación como el ácido oxálico y ácido tartrónico. Para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>, en el tiempo de reacción analizado, si bien no se alcanzó el 100% de conversión, se observa una disminución sostenida de la concentración de GLY y no se observó la sobreoxidación de los productos observada con el Pd/CeO<sub>2</sub>. Incluso las concentraciones de los productos son todas del mismo orden, anticipando que este catalizador sería poco selectivo hacia el producto de interés

Por su parte, el Cu/CeO<sub>2</sub> fue el catalizador que menor actividad presentó, alcanzando apenas un 20% de conversión a las 5 horas de reacción. Como era de esperar con un nivel tan bajo de conversión de reactivo, las concentraciones de los productos de reacción observadas también son bajas. Se puede agregar que, para este catalizador, se ve menor formación de productos de reacción, y que incluso el producto que se observó preferentemente fue el ácido fórmico. A partir de este análisis, se descarta el catalizador de Cu/CeO<sub>2</sub> para pruebas posteriores.

#### **b) Influencia de la Concentración inicial de reactivo y la Temperatura**

Para realizar un análisis del desempeño de los catalizadores monometalicos Au/CeO<sub>2</sub> y Pd/CeO<sub>2</sub>, se presentan las evoluciones de la conversión y fracciones molares en AL y AGL a distintas concentraciones iniciales de reactivo y a distintas temperaturas. Se comparan las fracciones molares de los productos principales y de mayor interés detectados: ácido láctico (AL) y ácido glicérico (AGL). El ácido fórmico (AF) y ácido oxálico (AO), este último formado por oxidación del ácido glicólico, se detectaron en menor concentración. En el caso del gliceraldehído (GA) y piruvaldehído (PIRU) en general fueron detectados en concentraciones aún muy bajas, cercanas al límite de detección o no fueron detectados. Esto se debe a que en las condiciones de reacción fuertemente alcalinas empleadas, el GA y el PIRU se transforman muy rápidamente en AL. En este análisis las evoluciones de la conversión de GLY y de las fracciones molares se presentan en función del parámetro  $w \cdot t/n^0$  para de facilitar la comparación entre las curvas correspondientes a diferentes condiciones.

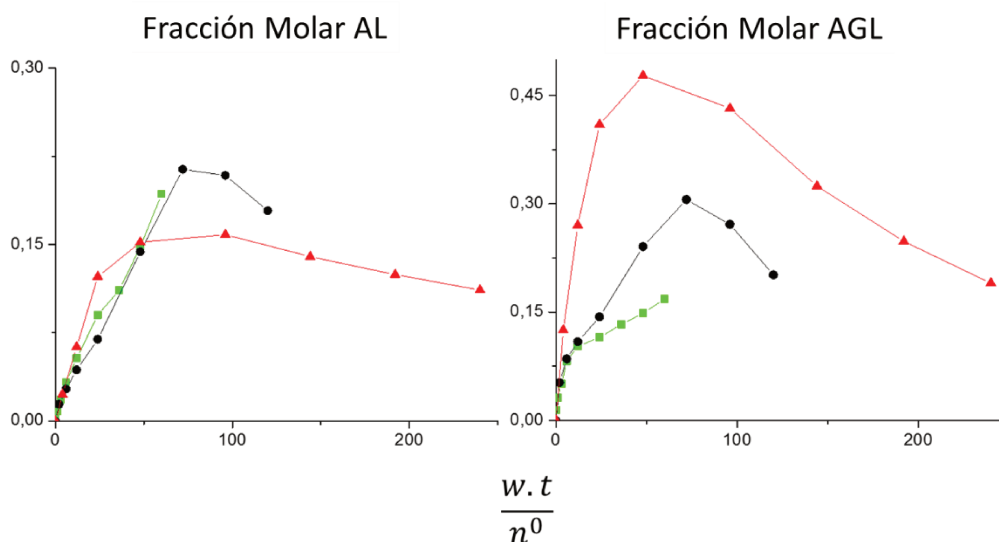
Para Au/CeO<sub>2</sub> (Figura IV.15) con 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de concentración inicial de GLY (C<sub>0</sub>), no se alcanzó el 100% de conversión en las 5 h de reacción, pero la evolución de la misma indica que podría alcanzarse conversión total en un tiempo mayor a 6 horas. En cuanto a las otras dos concentraciones iniciales menores estudiadas, sí se alcanzó la conversión total del glicerol en el rango de tiempo de reacción estudiado. A medida que disminuimos la concentración inicial de GLY, se llega antes a la conversión total. Es decir, la menor concentración de GLY probada (0,05 mol.L<sup>-1</sup>) llega a su máximo a las 2 horas de reacción (100% de conversión). La concentración más elevada de reactivo en reacción posee el crecimiento más lento. Puede observarse claramente en la pendiente de las curvas de conversión que la concentración de reactivo no tiene efecto sobre la velocidad inicial de reacción ya que las tres inician de la misma manera, es decir tienen la misma pendiente al origen (t=0). También podemos decir de dicha pendiente se presenta muy elevada, es decir, la velocidad inicial de reacción es muy alta.



**Figura IV.15.** Conversión de GLY para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones de Glicerol: — 0,05M; — 0,1 M; — 0,2M  
(T = 100° C, PO<sub>2</sub> = 5 bar, R=4)

En la Figura IV.16 se observan las fracciones molares de los productos para las distintas concentraciones iniciales de reactivo. Las concentraciones iniciales de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> y 0,1 mol.L<sup>-1</sup> muestran una misma tendencia con un pico máximo y luego un decaimiento. Mientras que la mayor concentración utilizada (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) muestra un crecimiento constante en las 5h de reacción. Es

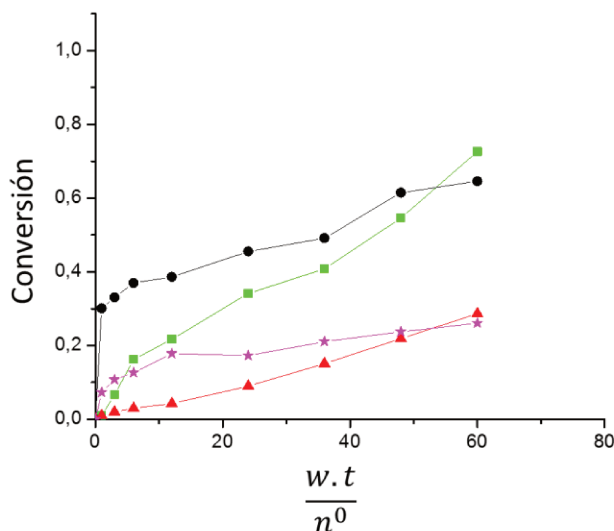
probable que con esta concentración se observe la misma tendencia de las otras dos, pero en un tiempo mayor, es decir, superior a las 5 horas de reacción estudiadas. También puede observarse que a medida que aumenta la concentración de reactivo inicial, aumenta la fracción molar del AL, mientras que la fracción molar del AGL disminuye. La disminución de la fracción molar de AGL se atribuye a que se va formando ácido fórmico y ácido oxálico, que son los productos mayoritarios al final de la reacción, por una ruptura/oxidación profunda de la cadena carbonada. En esta sección no se muestran los resultados ya que los mismos no son de gran interés en nuestros objetivos. En cuanto a las evoluciones, la velocidad inicial de formación de AL es igual en las tres evoluciones, mientras que para el AGL, apenas comienza la reacción, estas velocidades se ven muy diferentes; a menor concentración de reactivo, mayor velocidad de formación.



**Figura IV.16.** Fracciones molares en AL y AGL para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones de Glicerol: — 0,05M ; — 0,1 M; — 0,2M  
(T = 100° C, PO<sub>2</sub> = 5 bar, R=4)

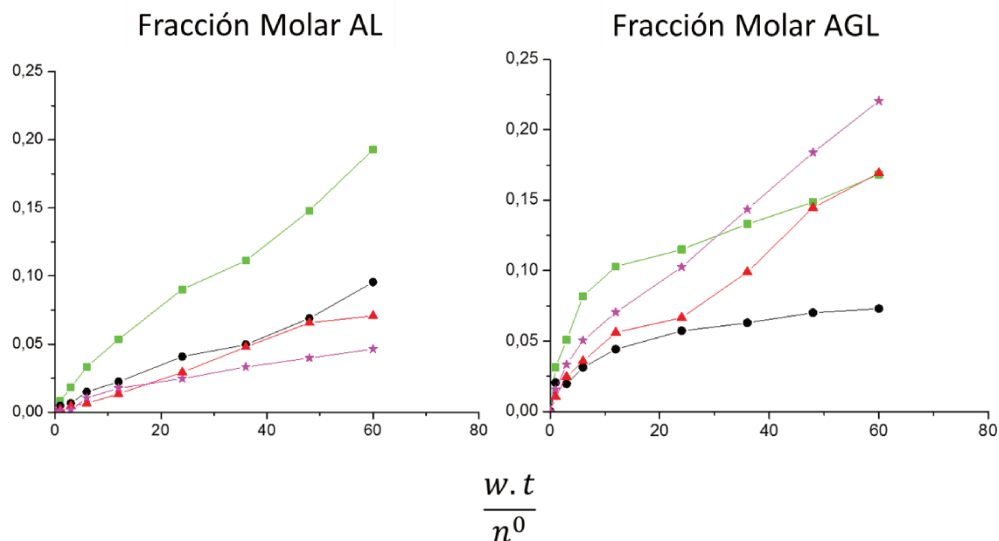
Por lo anteriormente expuesto, para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> la concentración inicial de GLY para la cual no se observa la disminución del producto de interés (AL), al menos durante el tiempo de reacción analizado (5 horas) y que por lo tanto favorece la selectividad es 0,2 mol.L<sup>-1</sup>.

A continuación, se realiza un análisis del efecto de la temperatura de reacción manteniendo la concentración inicial de GLY en 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. En la Figura IV.17 se muestra la evolución de la conversión de GLY a distintas temperaturas para el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>.



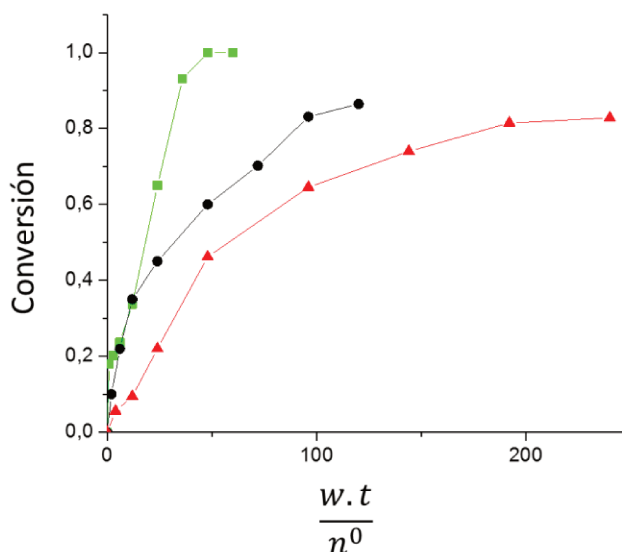
**Figura IV.17.** Conversión de GLY para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> a distintas temperaturas:  
— 40°C; — 60°C; — 80°C; — 100°C  
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R=4)

En la Figura IV.18 se puede observar la evolución de las fracciones molares a las distintas temperaturas analizadas (catalizador Au/CeO<sub>2</sub>). La fracción molar de AL disminuye notablemente al reducir la temperatura de reacción, pasando de 0,15 a 100°C a 0,04 a 40°C. Al contrario, la fracción molar de AGL aumenta al bajar la temperatura, mostrando un comportamiento opuesto al de AL. De esta manera, podemos concluir que la mayor temperatura utilizada es la que más favorece y cumple con el objetivo planteado.



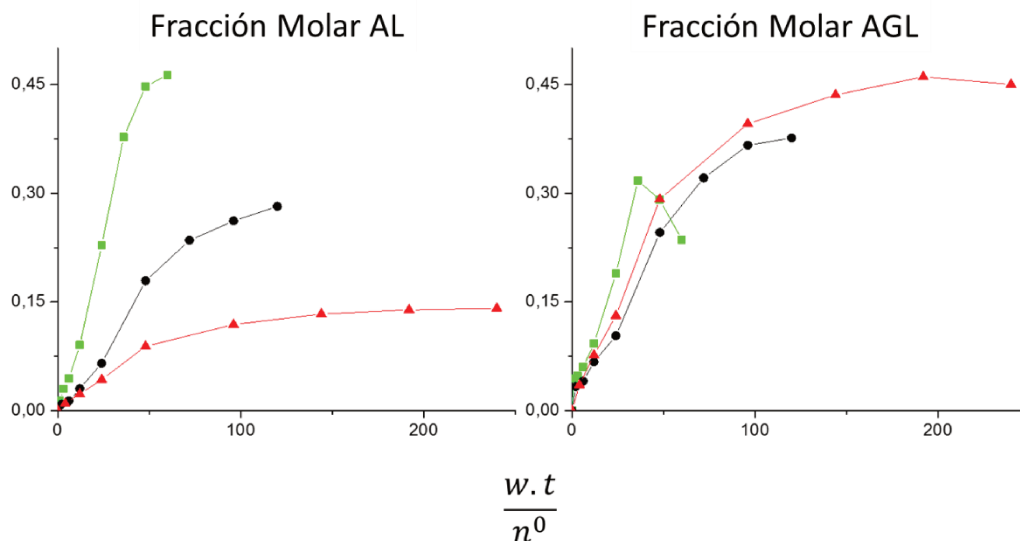
**Figura IV.18.** Fracciones molares en AL y AGL para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> a distintas temperaturas: — 40°C; — 60°C ; — 80°C; — 100°C  
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R=4)

A continuación, en las Figuras IV.19 y Figura IV.20 se presenta el mismo análisis realizado con Au/CeO<sub>2</sub> con la variación de C<sub>0</sub> de glicerol, pero para el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub>. En este caso se observa una diferencia en la evolución de la conversión de GLY ya que las curvas para las tres C<sub>0</sub> probadas se diferencian entre sí. Se observa que la conversión de GLY para la menor C<sub>0</sub> (0,05 mol.L<sup>-1</sup>) utilizada no llega al 100% y que cuando C<sub>0</sub> fue intermedia (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) tampoco llega al 100 % de conversión en el tiempo de reacción estudiado. En cambio, para la mayor C<sub>0</sub> (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) la conversión del 100% fue rápidamente alcanzada.



**Figura IV.19.** Conversión de GLY para el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones de Glicerol: — 0,05M ; — 0,1 M; — 0,2M  
(T = 100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R=4)

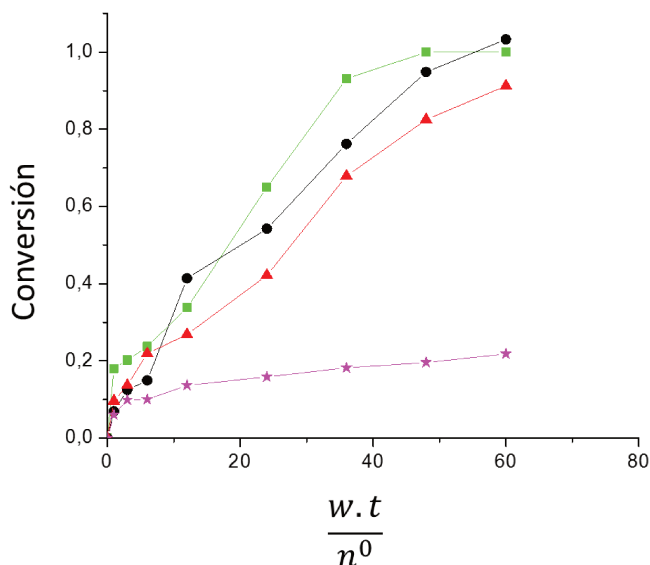
Cuando la concentración inicial del reactivo fue de 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, se observa una buena actividad y velocidad de reacción (alcanzando el 100% de conversión) con una elevada formación de productos. El ácido láctico (AL) alcanza un máximo de concentración y el ácido glicérico (AGL) pasa por un máximo y luego decae. Al disminuir la concentración de glicerol, se evidencia un cambio en la velocidad de reacción, que resulta menor, y los productos se estabilizan aún sin agotarse el reactivo. Este efecto es más notorio cuando se reduce aún más la concentración inicial de GLY. Esto permite inferir que el catalizador se está desactivando. Estos resultados podrían explicarse en base a lo observado en otros estudios con catalizadores de Pd sobre otros soportes, donde la oxidación superficial del paladio promueve su desactivación. Que la desactivación no se observe a alta concentración de reactivo no significa que no esté ocurriendo, sino que, en soluciones más diluidas el Pd estaría más expuesto al medio reactivo haciéndolo más propenso a presentar desactivación.



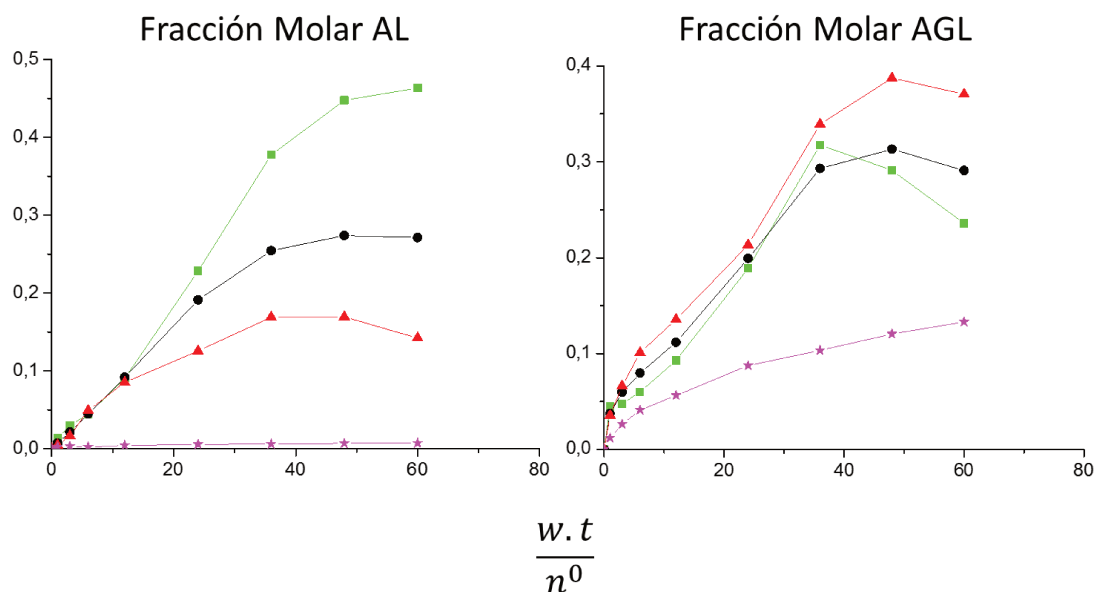
**Figura IV.20.** Fracciones molares en AL y AGL para el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones de Glicerol: — 0,05M; — 0,1 M; — 0,2M.  
(T = 100° C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R=4)

Comparando ambos catalizadores, se observa un efecto mucho más notable en la variación de la concentración de reactivo sobre el Pd que sobre el Au. El catalizador de Au resulta menos activo, pero no presenta desactivación. Mientras que el Pd resulta más activo y selectivo hacia AL, pero presenta desactivación a bajas concentraciones de reactivo.

Al analizar el efecto de la temperatura cuando la concentración inicial de glicerol es de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> (Figura IV.21), se observa una clara influencia de esta variable. La evolución a 40°C se excluye de la discusión debido a que presenta una actividad muy baja (se alcanzó una conversión menor al 20%), sin observarse formación de AL y siendo mayoritario el AGL. Tal como se dijo anteriormente, al utilizar una concentración inicial de glicerol de 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, en todos los casos no solo se obtiene una mayor cantidad de AL, sino que no se observa desactivación del catalizador (Figura IV.22).



**Figura IV.21.** Conversión de GLY para el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> a distintas temperaturas:  
 — 40°C; — 60°C; — 80°C; — 100°C  
 (C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R=4)



**Figura IV.22.** Fracciones molares en AL y AGL para el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> a distintas temperaturas:  
 — 40°C; — 60°C; — 80°C; — 100°C  
 (C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R=4)

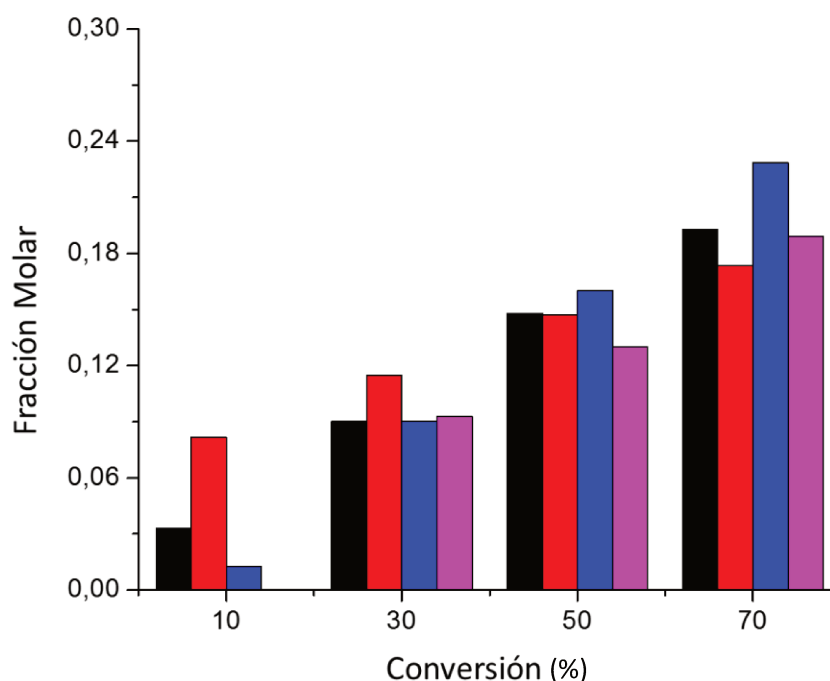
La fracción de AL alcanzada al final de la reacción disminuye notablemente al reducir la temperatura. El catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> que a 100°C produce una fracción de AL de 0,45, disminuye a una fracción por debajo de 0,01 a 40°C. En contraste, la fracción molar de AGL aumenta notablemente al bajar la temperatura de reacción, mostrando un comportamiento opuesto. En



todos los casos, se observa un pico máximo y una posterior disminución, indicando la formación de productos secundarios. De esta manera, podemos concluir que la mayor temperatura utilizada es la que más favorece y cumple con nuestros objetivos planteados, al igual que en el primer catalizador estudiado.

### c) Influencia de la relación NaOH/GLY

A continuación (Figura IV.23 y IV.24), se presentan gráficos de barras donde se compara la evolución de los productos principales (AL y AGL) para ambos catalizadores ( $\text{Au/CeO}_2$  y  $\text{Pd/CeO}_2$ ), a lo largo de la reacción, utilizando distintas relaciones  $R = \text{NaOH/GLY}$ . Primero, se observarán las evoluciones con una relación  $R = 4$ , obtenida de la bibliografía y tomada como la relación “estándar”. Luego se modifica la relación  $R$  de 4 a 2, disminuyendo la concentración de NaOH en la reacción, lo que hace el proceso más amigable tecnológica y medioambientalmente.



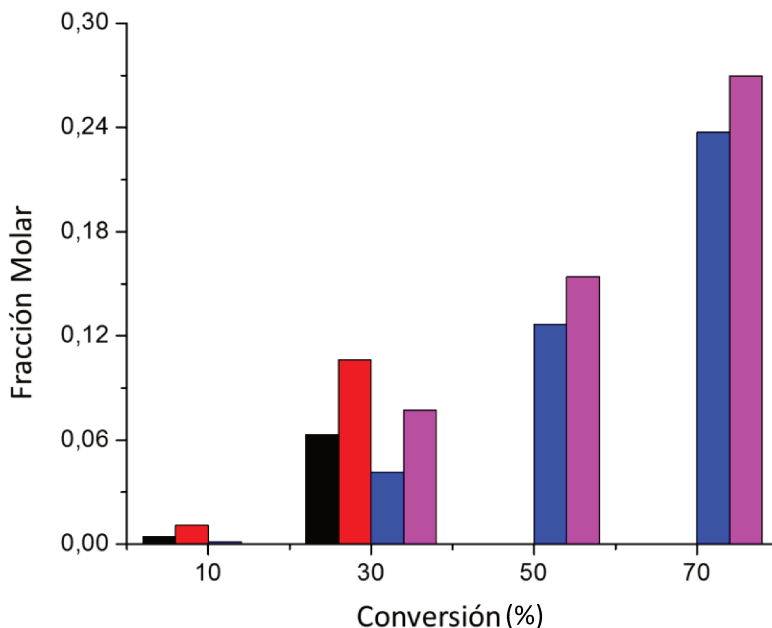
**Figura IV.23.** Fracción molar de productos principales a distintas conversiones de GLY para los catalizadores  $\text{AuCeO}_2$  y  $\text{PdCeO}_2$

— AL  $\text{Au/CeO}_2$  — AGL  $\text{Au/CeO}_2$  — AL  $\text{Pd/CeO}_2$  — AGL  $\text{Pd/CeO}_2$

( $C_0 = 0,2 \text{ M}$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 5 \text{ bar}$ ,  $R = 4$ )

En la Figura IV.23, en cuanto a la evolución del ácido láctico (AL), puede observarse que

comienza siendo mayor para el catalizador de Au a bajas conversiones, pero luego el catalizador de Pd supera su cantidad a medida que aumenta la conversión. Sin embargo, ambos catalizadores tienen un desempeño parecido. Con el ácido glicérico (AGL) ocurre algo muy similar. También puede observarse en ambos catalizadores que el GLA comienza siendo mayor que el AL, pero a medida que transcurre la reacción, esto cambia y el GLA comienza a disminuir en cantidad, actuando como producto intermediario.



**Figura IV.24.** Fracción molar de productos principales a distintas conversiones de GLY para los catalizadores AuCeO<sub>2</sub> y PdCeO<sub>2</sub> (C<sub>0</sub> = 0,2 M, T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=2)

— AL Au/CeO<sub>2</sub> — AGL Au/CeO<sub>2</sub> — AL Pd/CeO<sub>2</sub> — AGL Pd/CeO<sub>2</sub>

El gráfico obtenido utilizando una menor relación entre reactivos (Figura IV.24) muestra que, a bajas conversiones, el catalizador de Au parece ser más activo para la obtención de AL que el catalizador de Pd, pero no supera el 40% de conversión de glicerol. Con el AGL se observa lo mismo. Esto podría deberse a que necesita más tiempo para llegar a mayores conversiones, es decir, que el catalizador de Au presenta una cinética más lenta para la reacción planteada.

En términos generales, el catalizador monometálico de Au muestra poca actividad en la formación de AL, alcanzando una fracción molar de 0,15 a tiempos de reacción prolongados cuando R = 2. Incluso para una mayor concentración de OH, se forma menos AL.

Esto sugiere que reducir la cantidad de NaOH en la reacción no es una buena variable para optimizar el rendimiento del catalizador de Au. Por ejemplo, cuando  $R = 2$  la fracción molar de AL a los 240 minutos es de 0,06, mientras que para  $R = 4$  alcanza 0,15. El catalizador monometálico de Au es relativamente poco selectivo para la formación de AL, mostrando solo un ligero aumento en la concentración de AL cuando se utiliza una mayor concentración de la base.

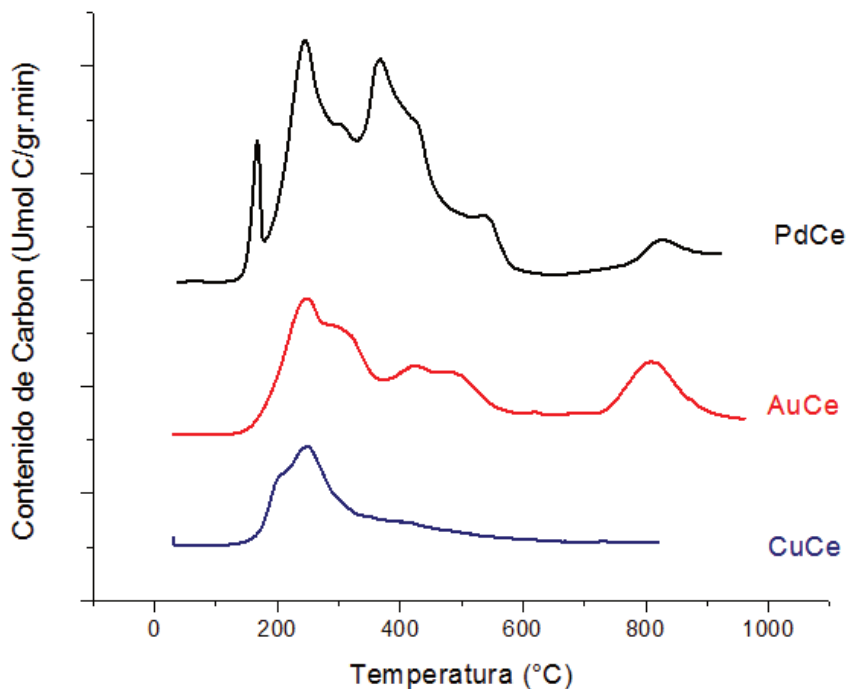
Al analizar la evolución del ácido láctico (AL) con el catalizador monometálico de Pd, observamos que es mucho más activo y selectivo en la formación de AL. Se alcanzaron fracciones molares de AL de 0,33 y 0,45 para  $R = 2$  y  $R = 4$ , respectivamente. Además, cuando se utiliza una menor concentración de base ( $R = 2$ ), la fracción de AL tiende a crecer más lentamente. Esto se observa porque, a bajos tiempos de reacción, la concentración de AL es mayor para  $R = 2$  en comparación con  $R = 4$ , mientras que en tiempos de reacción más prolongados, esta relación se invierte.

#### **IV.5.2 Oxidación a temperatura programada**

##### **IV.5.2.1 Perfiles de OTP**

Con el objetivo de analizar si la deposición de residuos carbonosos sobre las superficies metálicas afecta la actividad catalítica, se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada (OTP) sobre los catalizadores evaluados en los ensayos de actividad catalítica. Estas experiencias se llevaron a cabo utilizando el equipo y técnica descritos en el Capítulo III. Una muestra del catalizador usado en condiciones estándar ( $C_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $P_{O_2} = 5 \text{ bar}$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$ ) (10 mg) se calentó en una corriente de 2% de  $O_2$  en  $N_2$  desde  $20^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ . A partir de estas experiencias, se determinó el consumo de  $O_2$ , lo que permitió calcular el contenido total de carbono depositado sobre el catalizador durante la reacción (5 horas).

A continuación, se presentan en la Figura IV.25 los perfiles de OTP obtenidos con las muestras de catalizadores (Au, Pd y Cu) evaluados en reacción, recuperados y sin calcinación posterior.



**Figura IV.25.** Perfiles de OTP para los catalizadores: Au/CeO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub>, Cu/CeO<sub>2</sub>.

El perfil de la Figura IV.25 que corresponde al OTP del catalizador de Au presentó un pico de consumo de O<sub>2</sub> con un máximo a 230°C; se observa claramente que este pico se encuentra solapado con otro pico cuyo máximo está a 275°C. También se detectaron dos picos de menor intensidad a temperaturas de 450°C y 800°C.

El perfil de la Figura IV.25 que corresponde al OTP del catalizador de Pd muestra tres picos: el primero es un pico agudo con un máximo de consumo a 175°C, un segundo pico a 225°C y un tercer pico ancho a 375°C. Los dos picos a temperaturas mayores se observan menos definidos pero con mayor intensidad, como una banda ancha de consumo hasta aproximadamente 600°C. El primer pico de consumo agudo se debe a la combustión del coque sobre el Pd metálico altamente disperso, ya que este metal es activo en la oxidación de compuestos carbonosos, indicando que las partículas pequeñas favorecen la oxidación de los precursores de coque depositado. Sin embargo, la intensidad de este pico (<10%) respecto del carbón total depositado es minoritaria.

El perfil de la Figura IV.25 que corresponde al OTP del catalizador de Cu muestra un primer pico a 220°C solapado por un pico de mayor intensidad a 250°C. El depósito carbonoso de este

catalizador estaría, por lo tanto, principalmente constituido por moléculas que requieren bajas temperaturas para su combustión.

#### IV.5.2.2 Contenido de carbón

En la Tabla IV.6 se detallan en la segunda columna los resultados de contenido de carbón depositado en cada catalizador. De la tercera a la quinta columna se observa el porcentaje de carbón de cada zona respecto del total.

**Tabla IV.6.** Resultados de la cuantificación de carbón (o coque) a partir de los perfiles de OTP.

Catalizador	C <sub>total</sub> <sup>a</sup>	C (0-400°C)	C (400-600°C)	C (600-900°C)
Au/CeO <sub>2</sub>	1,87	30%	41%	29%
Pd/CeO <sub>2</sub>	2,84	31%	39%	30%
Cu/CeO <sub>2</sub>	0,71	60%	39%	1%

<sup>a</sup> C<sub>total</sub>: Contenido de carbón total (%) considerando el consumo total de O<sub>2</sub>.

Las experiencias de oxidación a temperatura programada (OTP) de los catalizadores evaluados en actividad catalítica proporcionaron información importante sobre el contenido de coque (o precursores de coque). También permitieron establecer la posible naturaleza de los residuos carbonosos depositados sobre los catalizadores durante la oxidación del glicerol. Todos los catalizadores mostraron la evolución de un pico de consumo de O<sub>2</sub> de intensidad significativa en el rango de temperaturas de 200°C a 400°C. El consumo de O<sub>2</sub> correspondiente a este pico podría deberse a precursores de coque que quedan adsorbidos en la superficie del catalizador y que son oxidados a temperaturas relativamente bajas. La intensidad de este pico depende de la naturaleza del metal. También se observó una banda de consumo de O<sub>2</sub> por encima de 400°C, que en algunos casos se extendió hasta 800°C. Este consumo se debería más bien a carbono depositado sobre la superficie catalítica que requiere condiciones más severas para ser eliminado.

### IV.5.2.3 Resumen

Respecto a los catalizadores en particular, tenemos que:

- La tendencia indica que cuanto más activo es el catalizador, más coque genera, como se observa en el caso del paladio. Ya que el catalizador de Cu, fue el catalizador con menor actividad y menor coque, mientras que el catalizador de Pd obtuvo la mayor actividad y mayor coque.
- El Pd es tan activo que el coque no sería el origen de la desactivación del catalizador, o al menos no de toda la desactivación, ya que como vimos anteriormente en el estudio de actividad catalítica, este no se desactiva cuando la concentración inicial de glicerol es 0,2 mol.L<sup>-1</sup>.
- Del total de carbono, la zona de 100°C a 300°C es muy similar en los catalizadores de Au y Pd, pero mucho mayor en el de Cu.
- Del total de carbono, la zona de 300°C a 600°C es mucho mayor para el catalizador de Pd.

## IV.6. ANÁLISIS DE LA DESACTIVACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

### IV.6.1 Estudios de reutilización

Uno de los aspectos más importantes en la evaluación de la actividad de los catalizadores es su estabilidad a lo largo del tiempo, especialmente en el sector industrial. Un buen catalizador debe mantener su actividad durante períodos prolongados de operación. La desactivación puede ocurrir debido a diferentes factores, tales como la sinterización del metal, la formación de coque, la pérdida de área superficial del soporte, la lixiviación de metales activos, entre otros.

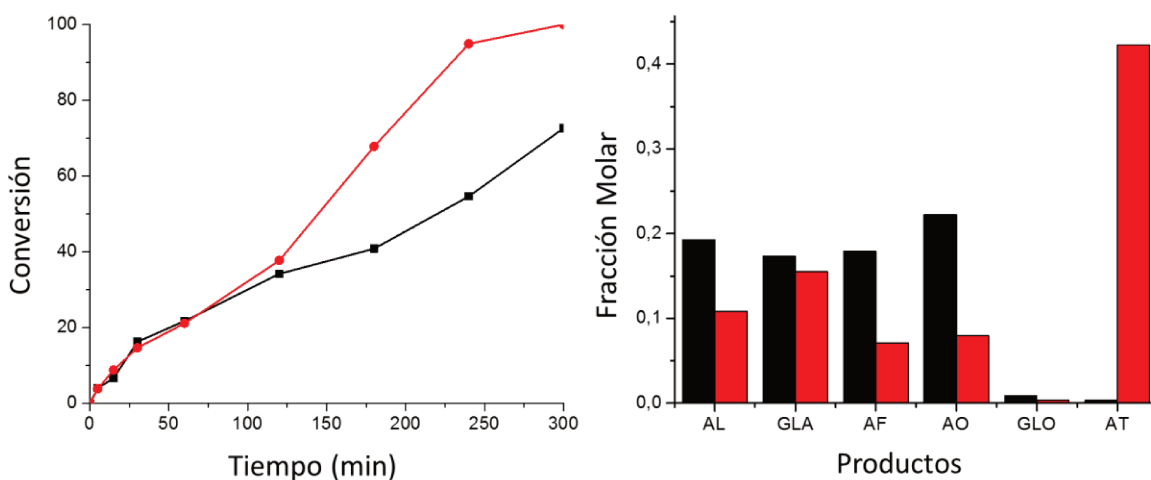
Para estudiar si hay desactivación del catalizador y/o cambios en la actividad, se llevaron a cabo ensayos repetidos de actividad bajo condiciones estándar de reacción (T = 100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, C<sub>0</sub> = 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, tiempo de reacción = 5 h).

Para regenerar el catalizador utilizado, después de cada ensayo, se lavó con agua destilada tres veces y se sometió a tratamientos térmicos en atmósfera oxidante (aire) a 400°C durante 4 horas, seguido de una reducción en flujo de H<sub>2</sub> a 120°C durante 2 horas. Este procedimiento tiene

como objetivo eliminar los depósitos carbonosos y restaurar los sitios activos del catalizador. La elección de estas condiciones de tratamiento se fundamenta en el OTP que indica que a 400°C y bajo las condiciones de aire establecidas, se eliminan todos los precursores de coque. De este modo, se logra la recuperación sin utilizar una temperatura excesiva, lo cual garantiza la eliminación de coque pero minimiza otros riesgos como la sinterización del metal, soporte y catalizador en su conjunto. Además, la baja temperatura y la atmósfera elegida serían relativamente fáciles de reproducir en condiciones industriales.

Finalmente, el catalizador "reactivado" se reutilizó en un segundo ensayo catalítico bajo las condiciones de reacción estándar previamente establecidas.

En la Figura IV.26 se muestra la conversión de glicerol y la selectividad hacia ácido láctico (AL) y ácido glicérico (GLA) para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> en dos ensayos sucesivos.



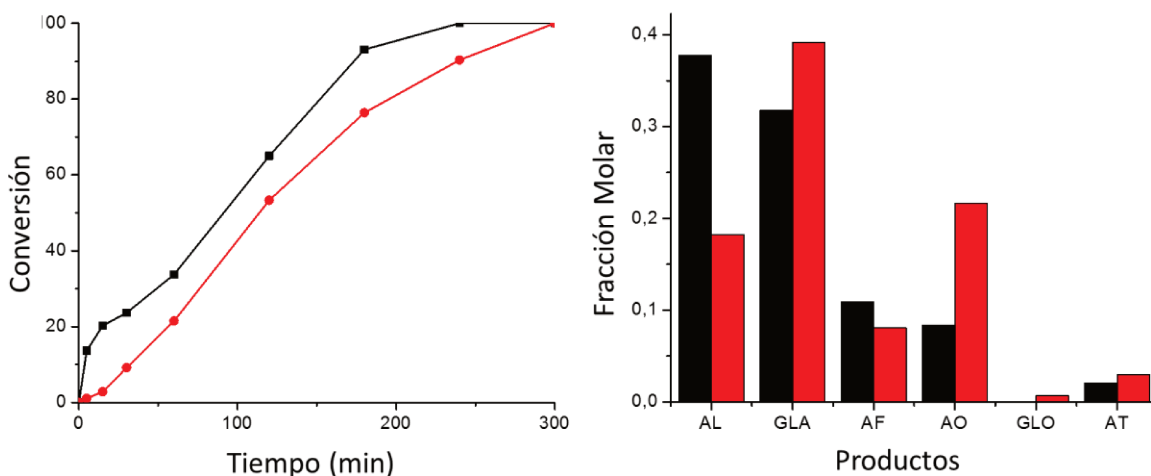
**Figura IV.26.** Conversión de GLY en función del tiempo y fracción molar de productos a GLY=70% del catalizador Au/CeO<sub>2</sub>(-- ) 1er uso y (- -) 2do uso.  
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=4)

La curva de conversión de GLY en función del tiempo fue muy similar durante ambas reacciones en las primeras dos horas. Sin embargo, conforme avanzaba la reacción, el catalizador en el primer uso comenzó a consumir el reactivo más lentamente, sin llegar a la conversión total, mientras que el catalizador utilizado en el segundo ciclo logró la conversión total a las 5 horas. Es

decir, en el segundo uso, el catalizador aumenta su selectividad, tal como se ha reportado en la bibliografía.

La distribución de productos fue ligeramente diferente; al comparar ambos usos a un mismo nivel de conversión (70%), la concentración de productos de interés disminuyó en el segundo uso, mientras que la formación de productos de la ruta alternativa aumentó. Estos resultados sugieren que se produjeron cambios en la superficie del catalizador lo que explicaría el cambio en la selectividad observado, incluso cuando la caracterización del catalizador usado es casi idéntica a la del sólido fresco.

Los resultados catalíticos obtenidos con Pd/CeO<sub>2</sub> se presentan en la Figura IV.27.



**Figura IV.27.** Conversión de GLY y fracción molar de productos a GLY=90% del catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> (--) 1er uso y (---) 2do uso. (C<sub>0</sub> = 0,2 M, T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=4)

El mismo estudio se realizó con el catalizador de Pd/CeO<sub>2</sub>. En la Figura IV.27 se muestra la conversión de glicerol y la selectividad hacia ácido láctico (AL) y ácido glicérico (GLA) para el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> después de los tratamientos de regeneración, destacando que este volvió a su color marrón original tras la calcinación. Observando las curvas de conversión, se puede ver que son muy similares, llegando ambos catalizadores a la conversión total en 5 horas de reacción. La distribución de productos, analizada a una conversión del 90%, fue mayor para casi todos los productos en el caso del catalizador reutilizado, excepto para el ácido láctico y fórmico. Como



conclusión, puede decirse que el catalizador de Pd no modifica su actividad en el segundo uso, pero sí su selectividad. Esta variación se observa en ambos catalizadores después de su primer uso.

## IV.7 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

En este capítulo se presentaron los resultados de las muestras monometálicas preparadas mediante precipitación-deposición. Se realizaron estudios de la actividad catalítica de Au, Pd y Cu soportados sobre CeO<sub>2</sub>, con el objetivo de seleccionar los más adecuados para la oxidación selectiva de glicerol a ácido láctico. Los principales hallazgos y conclusiones se resumen a continuación.

### 1. Selección del soporte y preparación de catalizadores:

- Se seleccionó la ceria (CeO<sub>2</sub>) como soporte debido a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno y su facilidad para cambiar entre estados de oxidación.
- La ceria es un soporte adecuado para trabajar en las condiciones alcalinas características de nuestra reacción, además de ser estable.
- Se prepararon catalizadores monometálicos de Au, Pd y Cu sobre CeO<sub>2</sub> mediante el método de precipitación-deposición.

### 2. Caracterización de los catalizadores:

- La caracterización de estos catalizadores mostró una buena dispersión del metal sobre el soporte.
- Los análisis de adsorción de N<sub>2</sub> indicaron que las propiedades texturales de los catalizadores no se vieron significativamente afectadas por la incorporación del metal.
- La técnica de TPR reveló que la ceria es un soporte reducible, con picos de reducción asociados a la reducción superficial y del "bulk" del Ce.
- Los espectros XPS mostraron que los metales están presentes en su estado metálico en la superficie del catalizador, con una alta dispersión y una interacción significativa con el soporte.

### 3. Evaluación de la actividad catalítica:

- Los catalizadores de Au y Pd mostraron una alta actividad en la oxidación de glicerol, alcanzando conversiones del 72% y 100% respectivamente al final de la reacción.

- El único catalizador de metal no noble, Cu, mostró una baja actividad, con una conversión de solo el 20%. Esto podría deberse al mayor tamaño de partículas, por lo que se elimina de la comparación final.
- La selectividad hacia ácido láctico (AL) fue mayor con el catalizador de Pd, mientras que el de Au también mostró una buena selectividad pero con una conversión ligeramente menor.
- Los resultados experimentales de las pruebas de actividad catalítica mostraron que el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>, formado por una distribución heterogénea de partículas, es inicialmente menos selectivo hacia AL, pero se ve favorecido a mayores concentraciones de reactivo y mayores temperaturas, y no muestra desactivación.
- El catalizador de Pd/CeO<sub>2</sub>, formado por una distribución homogénea de partículas metálicas, fue el más selectivo hacia los productos de oxidación, especialmente hacia el ácido glicérico (AGL). Para bajas concentraciones de reactivo, fue el catalizador que no alcanzó conversión total, indicando una posible pérdida de actividad por formación de coque.

#### **4. Reutilización de los catalizadores:**

- Los tratamientos térmicos en atmósfera oxidante y la posterior reducción en H<sub>2</sub> permitieron regenerar la actividad del catalizador.
- Se observó una desactivación progresiva del catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> en ensayos sucesivos de reacción, atribuida principalmente a la formación de depósitos carbonosos.
- Los catalizadores muestran un cambio en la actividad y la selectividad luego del primer uso.

#### **5. Consideraciones finales:**

Los resultados resaltan la importancia de desarrollar métodos de regeneración más efectivos y de investigar nuevos materiales catalíticos con mayor estabilidad y resistencia a la desactivación.

El catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> mostró una alta actividad y selectividad hacia ácido láctico, pero también una tendencia a la desactivación. Por lo tanto, es crucial optimizar las condiciones de

---

operación y desarrollar estrategias para mitigar la desactivación y mejorar la reutilización de los catalizadores.

Estos hallazgos proporcionan una base sólida para futuras investigaciones en el desarrollo de catalizadores más eficientes y duraderos para la oxidación de glicerol a ácido láctico, contribuyendo así al avance en la valorización de derivados de biomasa.

En el Capítulo V se evaluará la posibilidad de mejorar la actividad y rendimiento catalíticos mediante la utilización de los dos mejores metales obtenidos de este capítulo: Au y Pd. Se pretende lograr un catalizador con un nivel de actividad y selectividad del Pd o mejor, y con la estabilidad del Au. Es decir, buscar una sinergia entre ambos metales que mejore la selectividad hacia AL manteniendo una buena conversión de GLY.

#### IV.8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti. *Catal. Today* 50 (1999) 353.
- [2] Y. Huang, A. Wang, L. Li, X. Wang, D. Su, T. Zhang. *J. Catal.* 255 (2008) 144–152.
- [3] A. Trovarelli. *Catal. Rev.* 38 (2006) 439–520.
- [4] C.M. Olmos, L.E. Chinchilla, E.G. Rodrigues, J.J. Delgado, A.B. Hungría, G. Blanco, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.J. Calvino, X. Chena. *Appl. Catal. B: Environm.* 197 (2016) 222–235.
- [5] T.F. Garetto, C.R. Apesteguía. *Catal. Today* 62(2-3) (2000) 191.
- [6] T.F. Garetto, C.R. Apesteguía. *Appl. Catal. B: Environmentl* 32 (2001) 83-94.
- [7] D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley. *Surf. Sci.* 409 (1998) 307–319.
- [8] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant. *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 264–267.
- [9] Pandian Lakshmanana, Pravin P. Uparea, Ngoc-Thuc Lea, Young Kyu Hwanga, Dong Won Hwanga, U-Hwang Leea, Hyung Rok Kima, Jong-San Chang. *Appl. Catal. A: General.* 468 (2013) 260-268.
- [10] C.G. Blatchford, J.R. Campbell, J.A. Creighton. *Surf. Sci.* 120 (1982) 435–455.
- [11] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, G.J. Hutchings. *Top. Catal.* 52 (2009) 258–268.
- [12] L. Prati, M. Rossi. *J. Catal.* 176 (1998) 552–560.
- [13] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Colluccia, G. Martra. *Catal. Today* 60 (2000) 165–172.
- [15] M. Peuckert. *Surf. Sci.* 144 (1984) 451–464.
- [16] C.A. Antonyraj, N.T.T. Huynh, S.K. Park, S. Shin, Y.J. Kim, S. Kim, K.Y. Lee, J.K. Cho. *Appl. Catal. A: Gen.* 547 (2017) 230–236.
- [17] NIST: <https://srdata.nist.gov/xps/SpectralIdentifier>

# CATALIZADORES BIMETÁLICOS

Síntesis de ácido láctico a partir de glicerol mediante catalizadores metálicos soportados en  $\text{CeO}_2$ .

Bianchi, Giuliana Sofia

*Capítulo V*

---

## CAPÍTULO V: CATALIZADORES BIMETÁLICOS

V.1 INTRODUCCIÓN .....	2
V.2. PREPARACIÓN DE PRECURSORES SOBRE CeO <sub>2</sub> .....	2
V.2.1. AuPd(0,9)/CeO <sub>2</sub> .....	2
V.2.2. AuPd(0,2)/CeO <sub>2</sub> .....	3
V.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CALCINADOS .....	3
V.3.1. Propiedades texturales y contenido metálico .....	3
V.3.2 Propiedades ácidas .....	5
V.3.3 Microscopía electrónica .....	7
V.3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	13
V.4. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	17
V.4.1 Comparación entre catalizadores bimetálicos .....	17
V.4.2 Oxidación a Temperatura Programada .....	32
V.4.2.1 Perfiles de OTP .....	32
V.4.2.2 Contenido de carbón.....	34
V.4.2.3 Resumen.....	34
V.5 ANÁLISIS DE LA DESACTIVACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR .....	35
V.5.1 Estudios de reutilización .....	35
V.6 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO .....	38
V.7 BIBLIOGRAFÍA.....	39

## **CAPÍTULO V: CATALIZADORES BIMETÁLICOS**

### **V.1 INTRODUCCIÓN**

En el Capítulo IV se concluyó que el Pd/CeO<sub>2</sub> fue un catalizador con buen nivel de actividad y selectividad la oxidación de GLY a AL, mientras que Au/CeO<sub>2</sub>, aunque menos activo, resultó ser más estable. Basándose en esto, en este capítulo se estudia la posibilidad de mejorar la actividad y rendimiento catalíticos mediante la utilización simultánea de estos dos metales. Específicamente, se prepararán y caracterizarán catalizadores bimetalicos Au-Pd con diferentes relaciones metálicas soportados sobre CeO<sub>2</sub>, los cuales serán testeados catalíticamente en la oxidación en fase acuosa de GLY.

Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural y de la composición química de los catalizadores resultantes, así como también los provenientes del estudio de las propiedades ácido-base y redox de los catalizadores. Además, se muestra el efecto que tiene sobre la reacción estudiada el tipo y la relación de metales utilizados.

### **V.2. PREPARACIÓN DE PRECURSORES SOBRE CeO<sub>2</sub>.**

Los catalizadores se prepararon por el método de precipitación-deposición, al igual que en los catalizadores monometálicos del capítulo anterior. La diferencia fundamental es que en este caso se preparó una solución bimetalica combinando adecuadamente las soluciones madres de Au y de Pd. La carga metálica total se mantuvo en 2% p/p y se prepararon dos relaciones atómicas molares teóricas Au/(Au+Pd): una con 90% de Au (AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>) y otra con 20% de Au (AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>). La preparación de estos precursores se realizó en el equipo de precipitación descrito en el Capítulo III.

#### **V.2.1. AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>**

Se preparó una solución bimetalica a partir de 2,3 ml de solución acuosa 3,9 g.L<sup>-1</sup> de Pd y 4 ml de solución acuosa 22,9 g.L<sup>-1</sup> de Au. Se agregó dicha solución gota a gota a 5 g de CeO<sub>2</sub> (soporte previamente calcinado a 600°C por 4 horas) suspendidos en 500 ml de agua a 60°C, manteniendo el

pH en  $7,2 \pm 0,2$  mediante el agregado simultáneo de solución de  $K_2CO_3$ . Dicha suspensión se dejó agitando durante 1 hora en digestión. A continuación, se filtró mediante embudo Büchner y la pasta obtenida se secó en estufa a  $90^\circ C$  por 12 horas. El precursor hidratado obtenido se calcinó a  $500^\circ C$  durante 2 horas en atmósfera de aire. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ C \cdot min^{-1}$ . Luego se redujo a  $120^\circ C$  en flujo de  $H_2$  por 1 hora. De este modo se sintetizó un precursor catalítico bimetálico con 2% p/p de metal total y una relación teórica  $Au/(Au+Pd)$  del 90% de Au y del 10% de Pd.

### V.2.2. AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>

Se preparó una solución bimetálica a partir de 18 ml de solución acuosa  $3,9 g \cdot L^{-1}$  de Pd y 1,4 ml de solución acuosa  $22,9 g \cdot L^{-1}$  de Au. Se agregó dicha solución gota a gota a 5 g de CeO<sub>2</sub> (soporte previamente calcinado a  $600^\circ C$  por 4 horas) disueltos en 500 ml de agua a  $65^\circ C$  hasta obtener una pasta, manteniendo el pH con el agregado de  $K_2CO_3$  en simultáneo. La mezcla se dejó agitando durante 1 hora en digestión. A continuación, se filtró mediante embudo Büchner y la pasta obtenida se secó en estufa a  $90^\circ C$  por 12 horas. El precursor hidratado obtenido se calcinó a  $500^\circ C$  durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ C \cdot min^{-1}$ . Luego se redujo a  $120^\circ C$  en flujo de  $H_2$  por 1 hora. De este modo se sintetizó un precursor catalítico bimetálico con 2% p/p de metal total y una relación teórica  $Au/(Au+Pd)$  del 20% de Au y del 80% de Pd.

## V.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CALCINADOS.

### V.3.1. Propiedades texturales y contenido metálico

En la Tabla V.1 se resumen el contenido metálico determinado por ICP-MS y las propiedades texturales obtenidas por sortometría de  $N_2$ , de los precursores óxidos obtenidos luego de las etapas de preparación y calcinación. En la segunda y tercera columna se muestran los valores de la carga metálica ( $C_M$ ) conseguidos en cada muestra. Los contenidos de metal estuvieron en el orden del valor para el cual fueron preparados.



**Tabla V.1.** Caracterización de los precursores soportados sobre CeO<sub>2</sub> obtenidos.

Precursor calcinado	$C_M^a$ (%Au)	$C_M^a$ (%Pd)	Relación atómica Au/(Au+Pd)	$Sg^b$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$Vg^c$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
AuPd(0,9)/CeO <sub>2</sub>	1,85	0,15	0,87	215	0,16
AuPd(0,2)/CeO <sub>2</sub>	0,63	1,37	0,199	225	0,18

<sup>a</sup> contenido metálico determinado por ICP, %p/p

<sup>b</sup> superficie BET determinada por fisisorción de N<sub>2</sub>

<sup>c</sup> volumen de poro determinada por fisisorción de N<sub>2</sub>

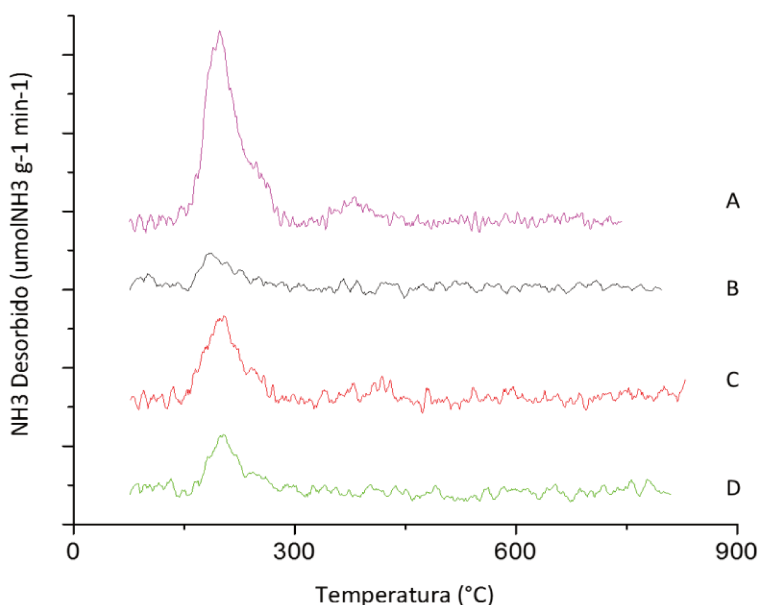
En la cuarta columna de la Tabla V.1 se muestra la relación atómica Au/(Au+Pd) real alcanzada en cada muestra. Esta se calcula a partir de las moles de Au dividido la suma de ambos metales (Au+Pd) para cada precursor. Estos valores confirman que de las dos muestras sintetizadas una posee mayor cantidad de Au y la segunda mayor cantidad de Pd, permitiendo estudiar qué diferencias provoca dicha variación en la reacción.

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> obtenidas, al igual que para el caso de los precursores monometálicos, fueron del tipo IV, característica de sólidos mesoporosos. Dichas isotermas presentan un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. A partir de estas isotermas y por la metodología BET se determinaron los valores de superficie específica ( $Sg$ ) y volumen de poro ( $Vg$ ) informados en la Tabla V.1. Puede observarse que los valores de estas propiedades prácticamente no varían respecto a la CeO<sub>2</sub> original ni a los catalizadores monometálicos de los mismos metales.

Es decir, luego de la preparación y calcinación se obtuvieron precursores catalíticos bimetalicos con las cargas y relaciones buscadas manteniendo las características texturales del soporte.

### V.3.2 Propiedades ácidas

La densidad y fuerza de sitios ácidos en los catalizadores bimetálicos fue medida empleando la técnica de desorción a temperatura programada de  $\text{NH}_3$  (TPD- $\text{NH}_3$ ). La adsorción de  $\text{NH}_3$  se realizó a  $100^\circ\text{C}$  y la desorción se realizó calentando desde esa temperatura hasta a  $800^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , mayor detalle de la técnica es presentado en el Capítulo III. La velocidad de desorción de amoníaco ( $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) en función de la temperatura para las muestras calcinadas y reducidas se presenta en la Figura V.1.



**Figura V.1.** Desorción a temperatura programada de  $\text{NH}_3$  de los precursores catalíticos calcinados y reducidos. (A)  $\text{AuPd}(0,9)/\text{CeO}_2$ , (B)  $\text{AuPd}(0,2)/\text{CeO}_2$ , (C)  $\text{AuPd}(0,9)/\text{CeO}_2$  red, (D)  $\text{AuPd}(0,2)/\text{CeO}_2$  red

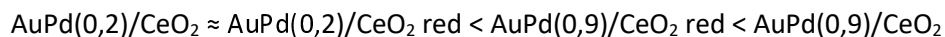
Los perfiles de desorción de los precursores bimetálicos, tanto las muestras calcinadas como reducidas, muestran una evolución similar en el  $\text{NH}_3$  desorbido. Los picos de desorción se dan entre  $100^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$  principalmente, con lo que se podría decir que los sitios ácidos presentan fuerza en el rango débil a media ( $T < 500^\circ\text{C}$ ).

El precursor catalítico  $\text{AuPd}(0,9)/\text{CeO}_2$  antes de reducir (A) presenta un pico de desorción principal y definido a  $200^\circ\text{C}$  con un hombro solapado alrededor de  $250^\circ\text{C}$  y un tercer pico de muy baja intensidad a  $400^\circ\text{C}$ . Esta muestra es la que presenta una mayor complejidad en la distribución de los sitios ácidos. Para este precursor, pero luego de la reducción (D) se mantiene la estructura

de picos con una disminución en la intensidad de los mismos. Para la muestras del precursor AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> antes de reducir (B) se observa solamente el pico a 200°C y de baja intensidad. Cuando esta muestra fue reducida (C) previamente al TPD se observa la evolución del pico a la misma temperatura dando una intensidad similar, o levemente menor, al de la muestra sin reducir.

La integración completa del área bajo la curva de los TPD nos da un valor que corresponde a la acidez total de la muestra expresada como  $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$ . En la Tabla V.2 se presentan los valores de acidez total de los cuatro TPD presentados en Figura V.1. Estos valores confirman lo dicho en el párrafo anterior. Es llamativo que estos precursores bimetalicos dan valores de acidez total menores que los monometálicos (Tabla IV.4). Pareciera que cuando se depositan las partículas bimetalicas provocan una disminución de la acidez, tal vez por bloqueo de sitios o mayor interacción con el soporte. Los valores de acidez también están indicando que a mayor contenido de Au de la muestra mayor es la acidez.

La densidad de sitios ácidos de los mismos sigue el siguiente orden:



**Tabla V.2.** Densidad de sitios ácidos de catalizadores bimetalicos sobre CeO<sub>2</sub>

Catalizador	Acidez total ( $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$ )
AuPd(0,9)/CeO <sub>2</sub>	44
AuPd(0,9)/CeO <sub>2</sub> reducido	25
AuPd(0,2)/CeO <sub>2</sub>	4,7
AuPd(0,2)/CeO <sub>2</sub> reducido	6,0

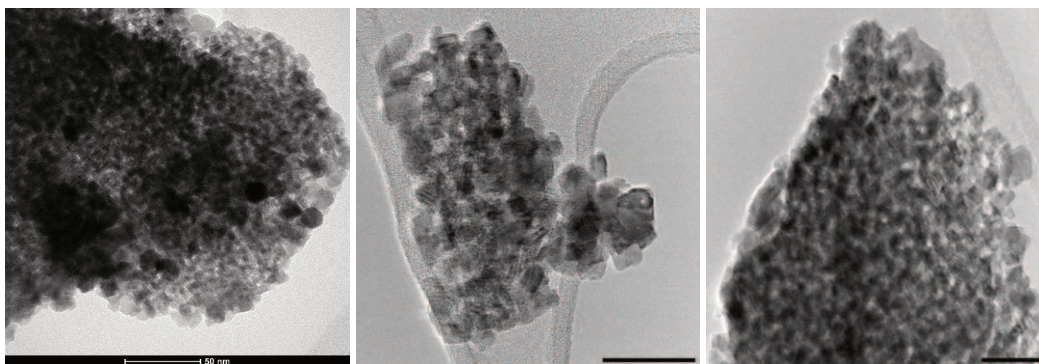
Los precursores catalíticos bimetalicos analizados poseen una concentración de sitios ácidos baja, especialmente al compararlos con los monometálicos. Es decir, si se comparan relativamente los valores de acidez de los catalizadores monometálicos con los bimetalicos,

presentados en Capítulo IV, vemos que a mayor contenido de Au de la muestra mayor es la acidez total.

### V.3.3 Microscopía electrónica

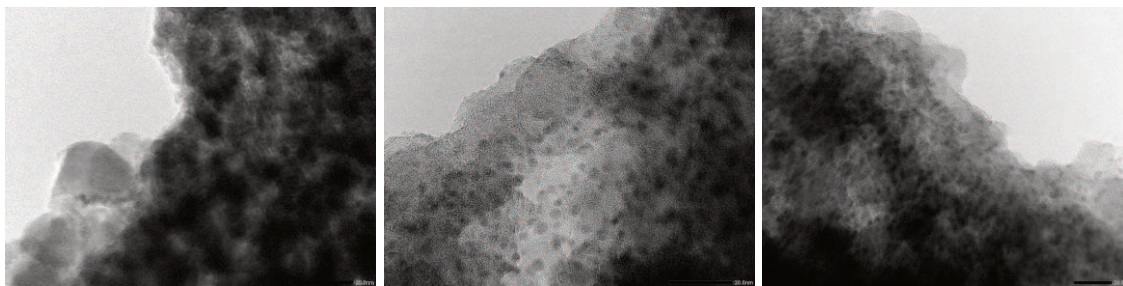
Para determinar la distribución y el tamaño promedio de partícula, se realizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) en muestras de los precursores bimetálicos. Se obtuvieron varias imágenes, que luego se seleccionaron y procesaron para medir y contar las partículas, construyendo finalmente un histograma. A partir de este análisis, se determinó la distribución de tamaños y el diámetro promedio. Ejemplos de las imágenes TEM obtenidas se muestran en las Figuras V.2 y V.3.

En el caso de la muestra de AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> (Figura V.2), las imágenes muestran partículas y aglomeraciones de estas sobre el soporte. En esta muestra, fue algo más difícil obtener el histograma de distribución.



**Figura V.2.** Imágenes TEM del catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>

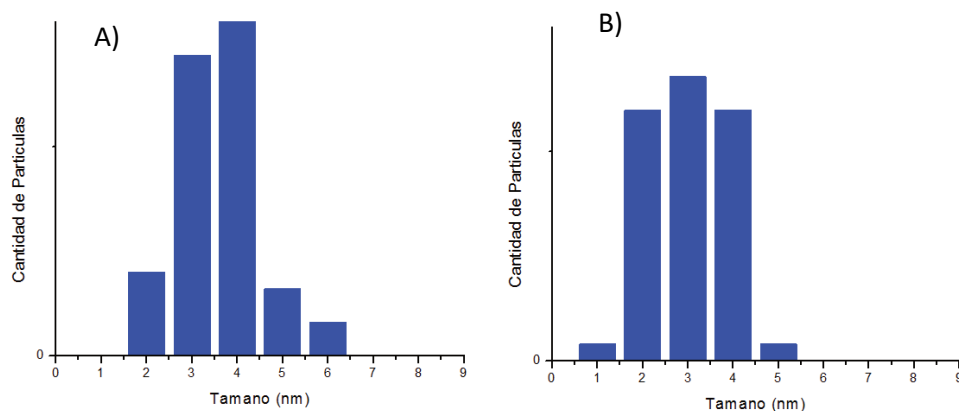
En el caso de la muestra de AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> (Figura V.3) las partículas se logran distinguir mejor sobre la textura del soporte. De hecho, las partículas detectadas presentan una distribución más homogénea que en AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> e incluso se pueden individualizar de manera más clara.



**Figura V.3.** Imágenes TEM del catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>

Aunque las imágenes permiten distinguir claramente las partículas metálicas, se observan aglomeraciones de partículas en ambas muestras. Esto sugiere que la combinación de los metales en diferente proporción tiene un impacto en la forma en que quedan depositadas sobre la CeO<sub>2</sub>, reflejado esto en el tipo de imágenes obtenidas. En el capítulo anterior, se presentaron imágenes del catalizador de Pd/CeO<sub>2</sub> en las que las partículas de Pd se observaban claramente. Es posible que la presencia de Au en las muestras bimetálicas afecte la identificación de las partículas por sobre las del soporte. En este sentido, en la muestra de mayor contenido de Pd (Figura V.3), es más fácil identificar las partículas metálicas.

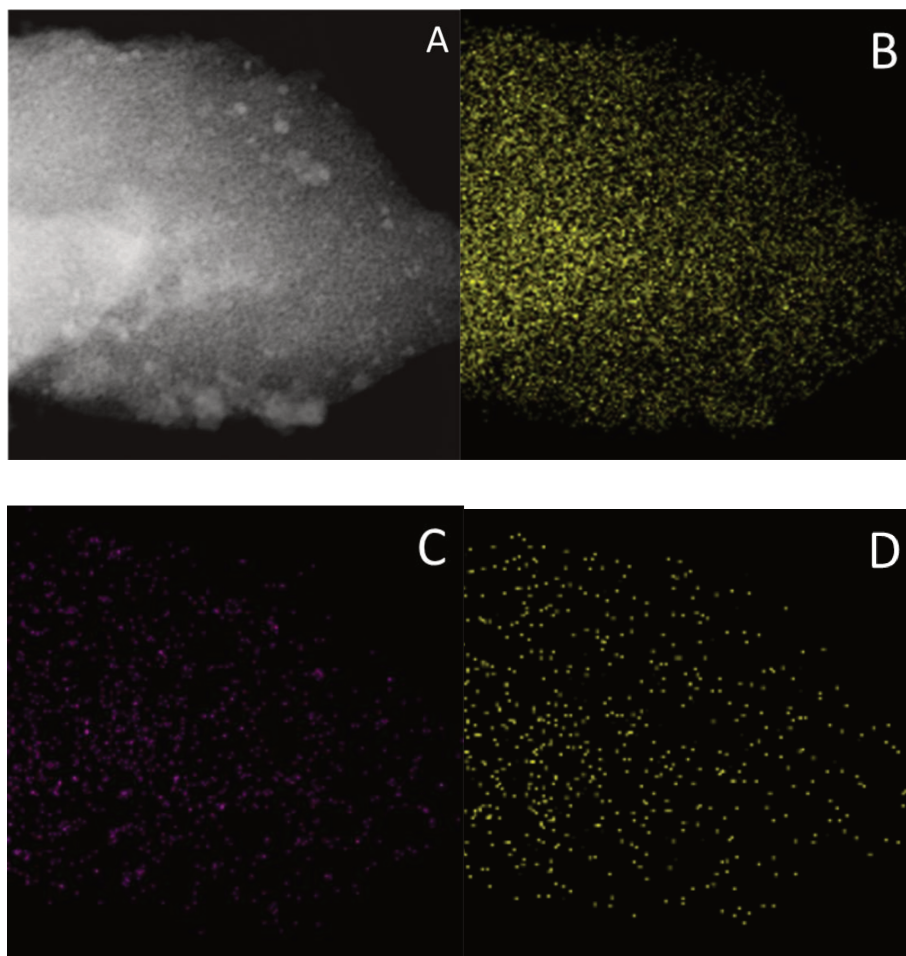
A partir de las imágenes TEM de ambos catalizadores, se midió el tamaño de alrededor de 100 partículas y se construyeron los histogramas que se muestran en las Figuras V.4-A y B. De este análisis, se obtuvo un tamaño de partícula promedio de  $3,9 \pm 0,9$  nm para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> y de  $3,5 \pm 1,2$  nm para AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>. Esto indica que en ambos casos el agregado de un segundo metal disminuye el tamaño de las partículas del catalizador (Capítulo IV). En el caso del AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>, la desviación estándar de 1,9 nm es mayor que los 0,9 nm del AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>, lo que indica una mayor dispersión de tamaños en la primer muestra. Esto es producto de que en la muestra de mayor contenido de Au, las partículas parecen mostrar una mayor tendencia a aglomerarse.



**Figura V.4.** Histogramas de tamaños de partículas de (A) AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> y (B) AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>

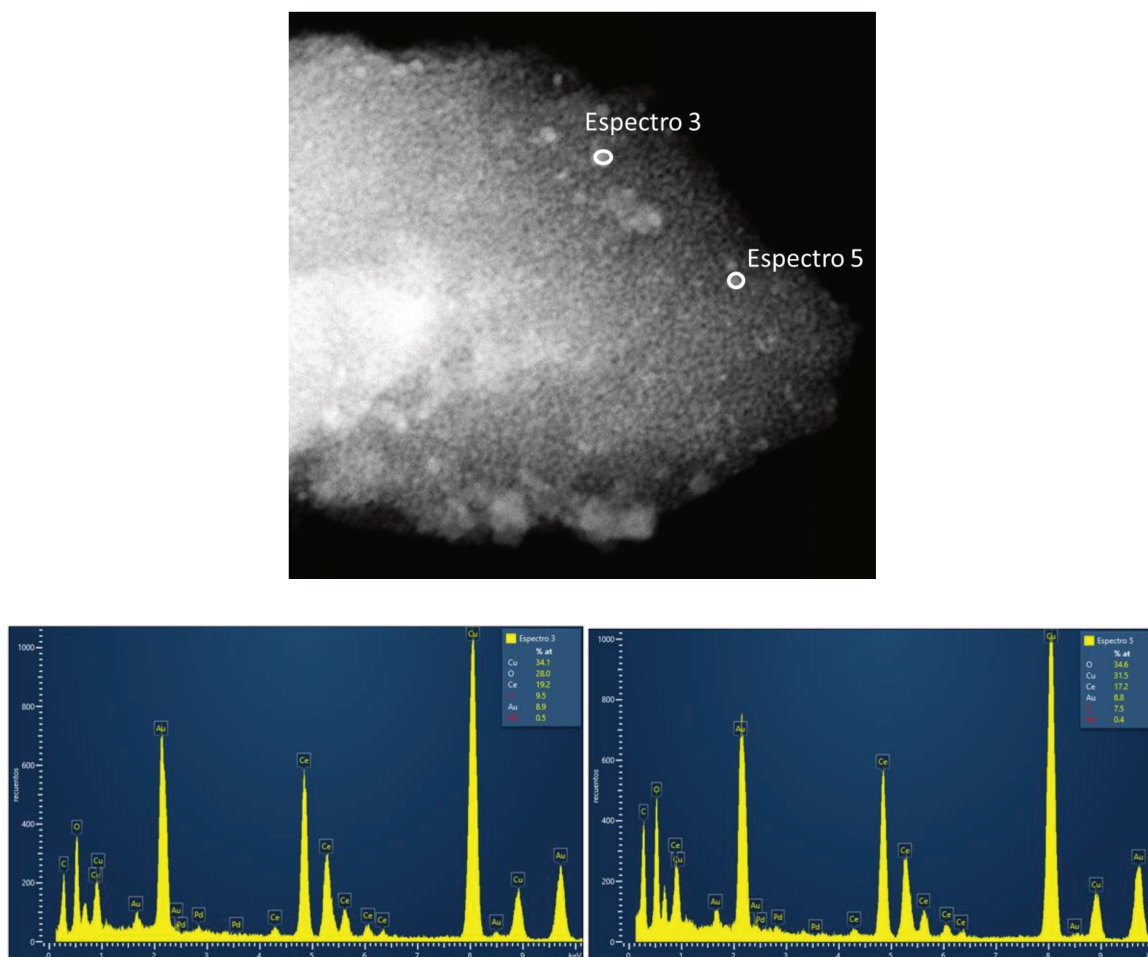
Las nanopartículas bimetalicas obtenidas después de agregar el oro tienden a formar aglomerados. Esta coalescencia podría atribuirse a las fuerzas de Van der Waals entre las superficies recubiertas con Au, lo cual se puede corroborar con las imágenes obtenidas. Los tamaños de partículas en las muestras bimetalicas resultaron algo menores que los obtenidos para los catalizadores monometálicos y coinciden con los reportados en la bibliografía [1].

Además, se realizó espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) sobre varias imágenes seleccionadas.



**Figura V.5.** Imágenes STEM (campo oscuro) correspondientes para  $\text{AuPd}(0,9)/\text{CeO}_2$

En la Figura V.5 se presentan imágenes STEM (campo oscuro) y el mapeo elemental por EDS del catalizador bimetalico  $\text{AuPd}(0,9)/\text{CeO}_2$ . Por ejemplo, la imagen STEM (Figura V.5-A) muestra la textura de la  $\text{CeO}_2$ , y se distinguen varias partículas depositadas sobre ella. Aunque los mapeos elementales suelen ser poco "confiables" para establecer una distribución real de los elementos, se puede apreciar que la señal correspondiente al Ce, proveniente del soporte, es intensa y está bien distribuida en la imagen (Figura V.5-B). Los mapeos generales de los metales Au (Figura V.5-C) y Pd (Figura V.5-D) muestran una distribución homogénea en la imagen, confirmando la presencia de dichos metales y sugiriendo una buena distribución en la superficie del soporte.



**Figura V.6.** Imagen STEM con análisis de EDS puntual de AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> .

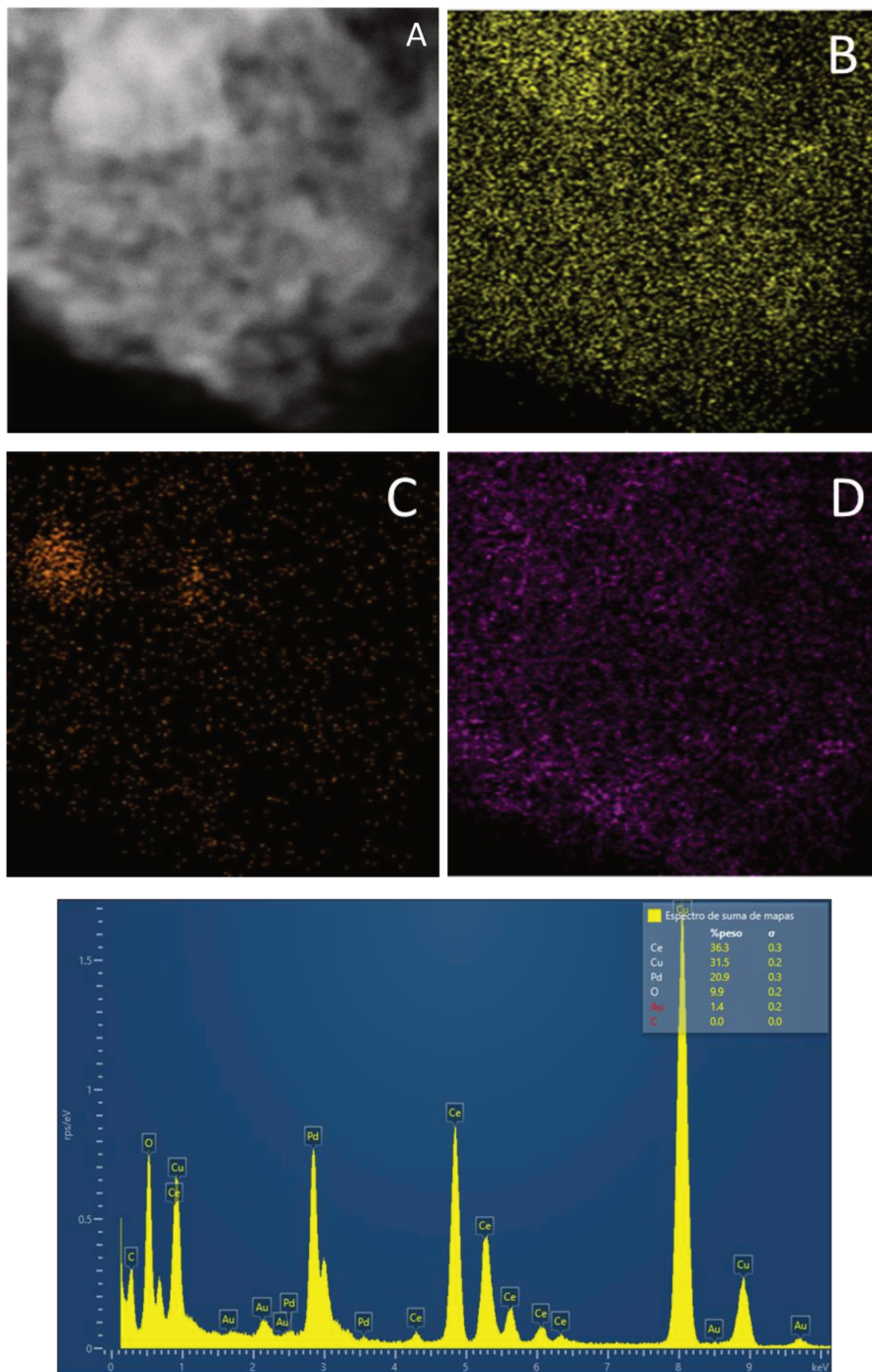
En la Figura V.6 se presentan dos espectros EDS puntuales de la imagen STEM, en los cuales se observa una mayor presencia de Au y una menor de Pd, como era de esperarse, dado que este catalizador contiene una mayor cantidad de Au en su composición. También se detecta la señal de Cu, que corresponde a la gradilla utilizada para preparar las muestras para el análisis por microscopía.

En la Figura V.7 se presenta una micrografía STEM (Figura VII-A) y su respectivo mapeo elemental por EDS (Figuras VII-B, C, D) de una muestra del precursor AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>. Al igual que en la muestra anterior, se aprecia claramente la distribución homogénea e intensa de la señal correspondiente al Ce del soporte en toda la micrografía (Figura VII-B). También se observa una muy buena distribución del Pd (Figura VII-D) en la superficie del soporte, mientras que la señal



Síntesis de ácido láctico a partir de glicerol mediante catalizadores metálicos soportados en  $\text{CeO}_2$ .

correspondiente al Au (Figura VII-C) se concentra en ciertas áreas. Nuevamente, aunque la técnica de mapeo no es la más confiable, se puede sugerir que en este precursor habría partículas bimetálicas AuPd y, tal vez, partículas de Pd depositadas sobre la  $\text{CeO}_2$ .



**Figura V.7.** Imágenes STEM de campo oscuro y análisis elemental por EDS correspondientes al precursor  $\text{AuPd}(0,2)/\text{CeO}_2$ .

En la imagen del espectro de suma de mapas, se observa una señal mayoritaria de Pd y una menor de Au. Esto es consistente, ya que el precursor AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> posee una mayor cantidad de Pd en su composición. También se detecta la señal de Cu, que corresponde a la grilla utilizada.

#### V.3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

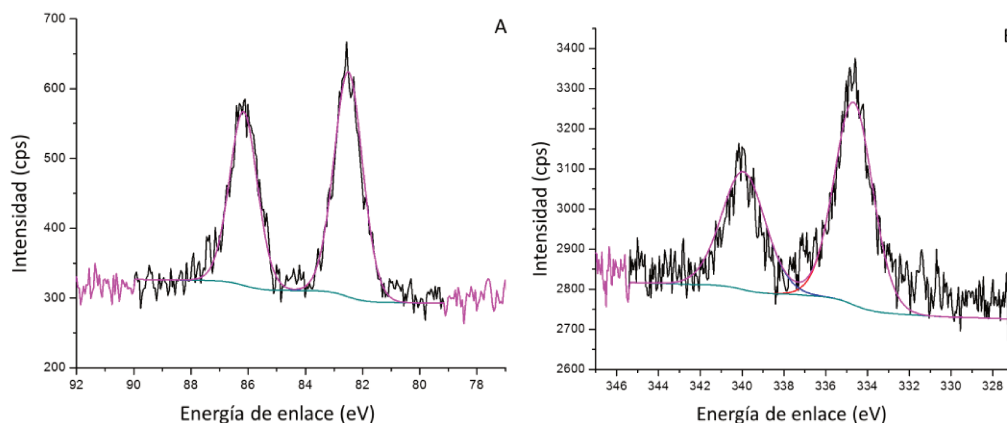
Los espectros XPS obtenidos para las muestras de AuPd/CeO<sub>2</sub> se analizaron para determinar el estado de oxidación y la interacción metal-soporte. Los espectros XPS de ambos precursores bimetálicos, después de la reducción con H<sub>2</sub>, se presentan en las Figuras V.8 y V.9.

En primer lugar, los espectros (no presentados) correspondientes a la región de energías del Ce-3d (rango entre 870 y 920 eV) para ambas muestras, AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> y AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>, mostraron las mismas características (estados de oxidación, cantidad de picos e intensidades de señal) que el presentado en la Figura IV.4 del Capítulo IV para la CeO<sub>2</sub> [2]. Esto es consistente con el hecho de que, después de la preparación y reducción a baja temperatura del catalizador, donde se busca reducir el Pd depositado y no el soporte, la CeO<sub>2</sub> no sufre alteraciones superficiales significativas. El espectro correspondiente a la región del O-1s (no presentado) también es similar al de la CeO<sub>2</sub> original. En resumen, estos resultados indican que, luego de la preparación, el estado superficial del soporte se mantiene similar al del soporte original.

El orbital 4f proporciona la mayor información sobre el estado de oxidación del Au, por esto se considera una región primaria. Esta región se extiende desde 80 a 90 eV de energía de enlace y presenta buena separación espín orbital ( $\Delta BE \approx 3,67$  eV). El Au soportado suele encontrarse en estado metálico (Au<sup>0</sup>) [2]. Por su parte, el orbital 3d del Pd proporciona la mayor información sobre el estado de oxidación de este metal, por lo que se considera su región primaria. Esta región se extiende desde 330 a 345 eV de energía de enlace y presenta buena separación espín orbital ( $\Delta BE \approx 5,26$  eV). El paladio soportado suele encontrarse en estado metálico (Pd<sup>0</sup>) u oxidado (Pd<sup>n+</sup>) [2].

En la Figura V.8 se presentan los espectros de la región Au-4f (A) y Pd-3d (B) del precursor AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>, después de la reducción correspondiente (en las mismas condiciones que las descritas en el Capítulo IV). Al analizar la región del Au-4f se observa el doblete característico de este nivel, con energías de enlace de Au-4f<sub>7/2</sub> a 82,5 eV y Au-4f<sub>5/2</sub> a 86,2. En esta muestra, se aprecia un ligero corrimiento de las energías de enlace hacia menores valores, específicamente de

0,8 eV, en comparación con el Au/CeO<sub>2</sub> monometálico. Además de este corrimiento, se observa una inesperada menor intensidad de la señal de Au en este catalizador, a pesar de que el contenido de Au de esta muestra es mayor que la de AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>.

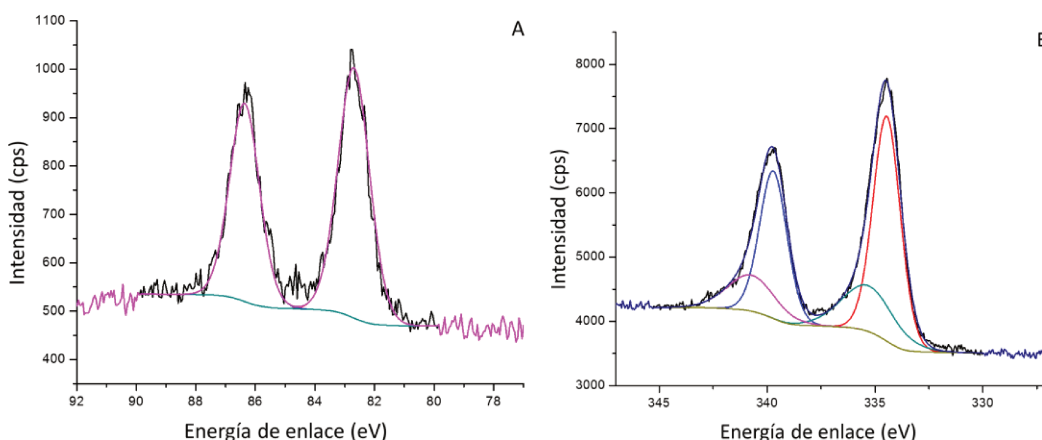


**Figura V.8.** Espectros XPS en las regiones: (A) Au-4f y (B) Pd-3d para AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>(reducido).

Al analizar la señal de la región del Pd-3d (B), se distingue el doblete de este nivel a energías de 334,7 eV correspondiente al nivel 3d<sub>5/2</sub> y a 340,0 eV del nivel 3d<sub>3/2</sub>, ambas asignables a Pd metálico. Incluso después del intento de deconvolución, que resultó en un ajuste estadísticamente malo, no se detecta ninguna señal atribuible al Pd oxidado [3-6]. La intensidad de señal de esta región, Pd3d, es baja, como era de esperarse debido a la carga metálica de Pd en esta muestra. Sin embargo, parece ser mayor de lo esperado, ya que está en el mismo orden de magnitud que la señal del Au-4f. Al realizar una cuantificación, mediante el software XPS-Casa, se obtiene un claro y significativo enriquecimiento superficial de Pd respecto a la concentración másica del mismo. La relación molar de Au/(Au+Pd) para esta muestra es del 0,90, mientras que la misma relación, calculada a partir de los datos de XPS, es de 0,25 (Tabla V.3).

En la Figura V.9 se presenta el espectro XPS del precursor bimetálico AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> después de la reducción en H<sub>2</sub> a 120°C, según lo descrito en Capítulo III, para la región 4f del Au y 3d del Pd. El espectro de la región 4f muestra que, a pesar de la baja carga de Au (0,63%p/p), la intensidad de la señal es buena, lo cual sería consistente con una buena dispersión o tamaño pequeño de las partículas. También se puede afirmar que el Au se encuentra totalmente en estado

metálico (estado de oxidación 0), ya que solo se observa el doblete característico 4f-7/2 y 4f-5/2, separados por 3,7 eV. No se detectan señales atribuibles a estados de oxidación positivos del Au, incluso después de la deconvolución de la señal utilizando el software XPS-Casa. Sin embargo, el espectro Au-4f, corregido por las energías de enlace mediante la señal del carbono adventicio (C1s a 284,5 eV), muestra un pequeño corrimiento hacia menores energías de 0,6 eV. Esto puede atribuirse a la presencia predominante de Pd en las nanopartículas bimetálicas, que transfieren electrones al Au.



**Figura V.9.** Espectros XPS en las regiones: (A) Au-4f y (B) Pd-3d para AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>(reducido)

Al analizar el espectro de la región del Pd-3d (Figura V.9-B) correspondiente se observa que la mayoría del Pd se encuentra en estado de oxidación cero (Pd-3d<sub>5/2</sub> a 334,5 eV). Sin embargo, no todo el Pd superficial está reducido, se aprecia en el espectro completo la no simetría de los picos indicando una posible contribución de especies superficiales de Pd<sup>n+</sup>. Al realizar la deconvolución se obtienen los picos asignables al Pd en estado cero y los picos correspondientes a Pd<sup>2+</sup>. El pico a 335,5 eV corresponde al nivel 3d<sub>5/2</sub> del Pd<sup>2+</sup>, lo que puede deberse a que parte del Pd superficial está oxidado y a la transferencia de electrones del Pd al Au. Esto es consistente con el mayor contenido de Pd en este catalizador. Al utilizar las intensidades (áreas de los picos integradas y corregidas con los respectivos factores de respuesta) de cada elemento y sus regiones completas, Au-4f y Pd-3d, para calcular una concentración relativa de cada elemento en la muestra bimetalica, se obtienen los datos presentados en la Tabla V.3. Esta cuantificación indica que este precursor bimetalico presenta un enriquecimiento superficial de Pd en comparación con su contenido másico.

Es decir, la concentración relativa superficial del Au, Au/(Au+Pd), determinado por XPS es de 0,09, menor que el 0,20 de relación nominal.

La Tabla V.3 presenta las relaciones Au/(Au+Pd) en base molar obtenidas mediante ICP, ya sean volumétricas o másicas, y las calculadas a partir de XPS, que corresponden a la relación superficial. Las intensidades de señal de los XPS fueron corregidas y calculadas utilizando los factores de respuesta respectivos para realizar la cuantificación adecuada y calcular así las relaciones de metal superficial.

**Tabla V.3:** Relación superficial entre ambos metales obtenida a partir de XPS y volumétrica mediante ICP.

	Au/(Au+Pd)	
	Volumétrica (ICP)	Superficial (XPS)
AuPd(0,9)/CeO <sub>2</sub>	0,87	0,25
AuPd(0,2)/CeO <sub>2</sub>	0,199	0,092

A manera de resumen, en comparación con el catalizador monometálico Au/CeO<sub>2</sub>, la adición de Pd provoca un corrimiento de los picos de Au 4f hacia una menor energía de enlace, lo que sugiere que las especies de Au están en estados ricos en electrones. Los picos de Pd-3d se desplazan hacia una mayor energía de enlace debido a la incorporación de Au en los bimetálicos de AuPd. Esto indica una fuerte interacción electrónica entre Au y Pd, atribuible al efecto de aleación, en el cual los electrones se transfieren de Pd a Au [1]. En la muestra de AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>, el Pd se encuentra mayormente concentrado en la superficie de las partículas bimetálicas y en un estado de oxidación cero (metálico). La presencia de Au en las partículas bimetálicas parece estabilizar el Pd en su estado metálico. Además, existe una alta interacción entre ambos metales, al menos a nivel superficial, lo que aumenta significativamente la concentración superficial de átomos de Pd. En la muestra de AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>, observada por TEM, la superficie expuesta está mayormente formada por átomos de Pd en su mayoría reducidos (después del tratamiento en H<sub>2</sub>), con una pequeña fracción en estado

de oxidación positivo. Esta oxidación superficial del Pd puede ser causada por una oxidación superficial y por la transferencia de electrones hacia los átomos de Au. Según los resultados de XPS, los átomos de Au están más diluidos en la superficie que en el volumen interno de las partículas, lo que indica un enriquecimiento superficial de Pd en comparación con su contenido másico.

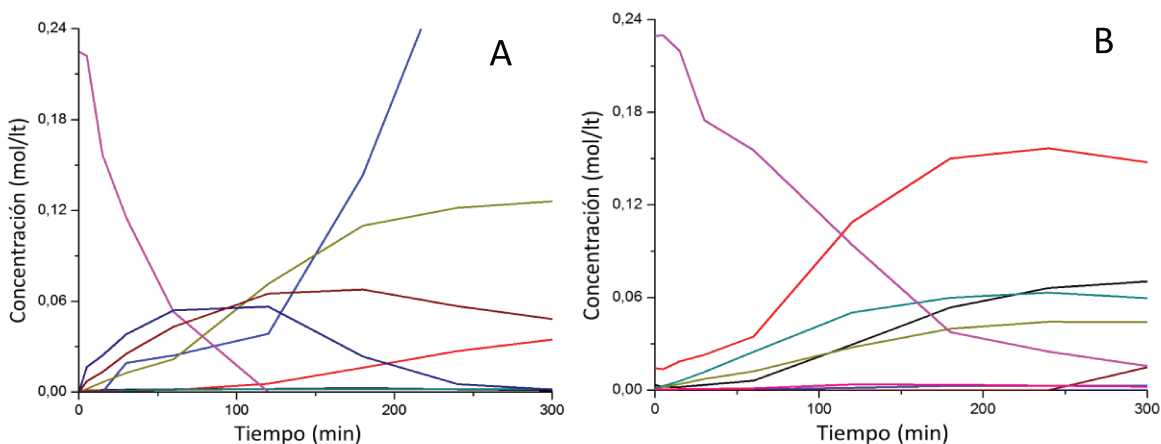
#### **V.4. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA**

##### **V.4.1 Comparación entre catalizadores bimetálicos.**

###### **a) Conversión y distribución de productos de reacción**

En el Capítulo IV se demostró que los catalizadores monometálicos de Au y Pd soportados en CeO<sub>2</sub> fueron activos en la oxidación de GLY, presentando cada uno ventajas y desventajas específicas. En este capítulo, se estudia la reacción de oxidación de GLY utilizando los catalizadores bimetálicos AuPd/CeO<sub>2</sub>, preparados y caracterizados en este mismo capítulo. Además, se relacionan las propiedades fisicoquímicas con los resultados experimentales obtenidos durante la reacción. El objetivo es encontrar un efecto sinérgico entre los metales y reducir o eliminar los problemas observados con los catalizadores monometálicos.

La evolución temporal de la concentración de GLY y de todos los productos detectados a lo largo de las 5 horas de reacción se muestra en la Figura V.10 para ambos catalizadores bimetálicos, bajo las condiciones de referencia establecidas como base o estándar ( $C_0 = 0,2M$ ,  $T = 100^\circ C$ ,  $P_{O_2} = 5bar$ ,  $R = 4$ ). Se observa que ambos catalizadores exhiben una muy buena actividad catalítica en la reacción en estudio, ya que el GLY se consume prácticamente en su totalidad, alcanzando una conversión superior al 90% al cabo de las 5 horas.



**Figura V.10.** Concentraciones de GLY y productos de reacción en función del tiempo de reacción (A) AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> y (B) AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>.

( $C_{GLY}^0=0,2M$ ,  $T=100^{\circ}C$ ,  $P_{O_2} = 5$  bar,  $NaOH/GLY=4$ ,  $C_{cat}=2,4gr/lt$ )

— Ac. Tartrónico — Ac. Acético, — Ac. Formico, — Ac. Glicolico  
 — Glicerol, — Ac. Oxalico, — Ac. Glicerico, — Ac. Láctico, — DHA

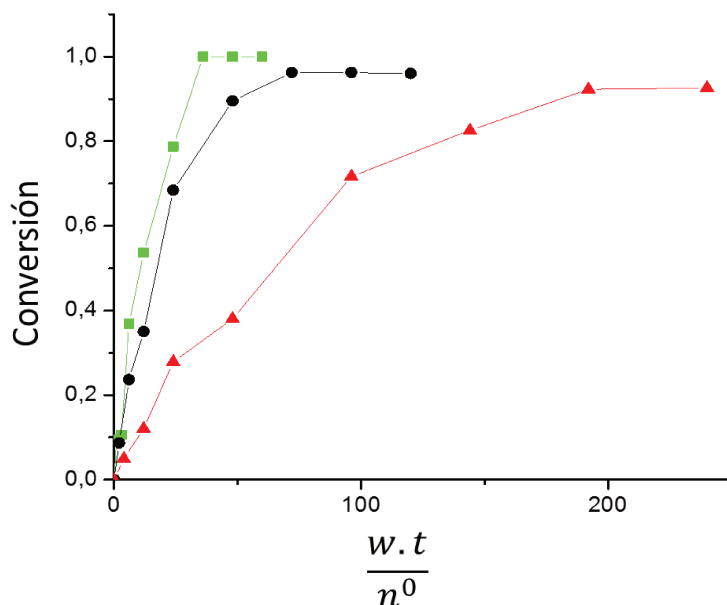
Las evoluciones de las concentraciones también reflejan el nivel de actividad de estos catalizadores bimetálicos y la variedad de productos primarios y secundarios, lo que sugiere una baja selectividad inicial.

### b) Influencia de la Concentración inicial de reactivo y la Temperatura

Para un análisis más profundo, se presentan las evoluciones de la conversión y las fracciones molares de AL y AGL, los productos más importantes, obtenidas con los catalizadores AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> y AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones iniciales de reactivo primero, y luego a distintas temperaturas.

En la Figura V.11 se presenta la conversión en función del parámetro  $w.t/n^0$  para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>. Para este catalizador se observa que a mayor concentración inicial de glicerol, mayor es la conversión alcanzada; tanto así que para  $C_0 = 0,2$  M (curva verde) se alcanza una conversión final del 100%, 95% para  $C_0 = 0,1$  M y 92% para  $C_0 = 0,05$  M. Se puede observar claramente en la pendiente de las curvas —que corresponden directamente a los valores de velocidad por gramo de catalizador— que la concentración inicial del reactivo afecta positivamente la velocidad. Es decir, la velocidad de desaparición de GLY tiene un orden de reacción aparente

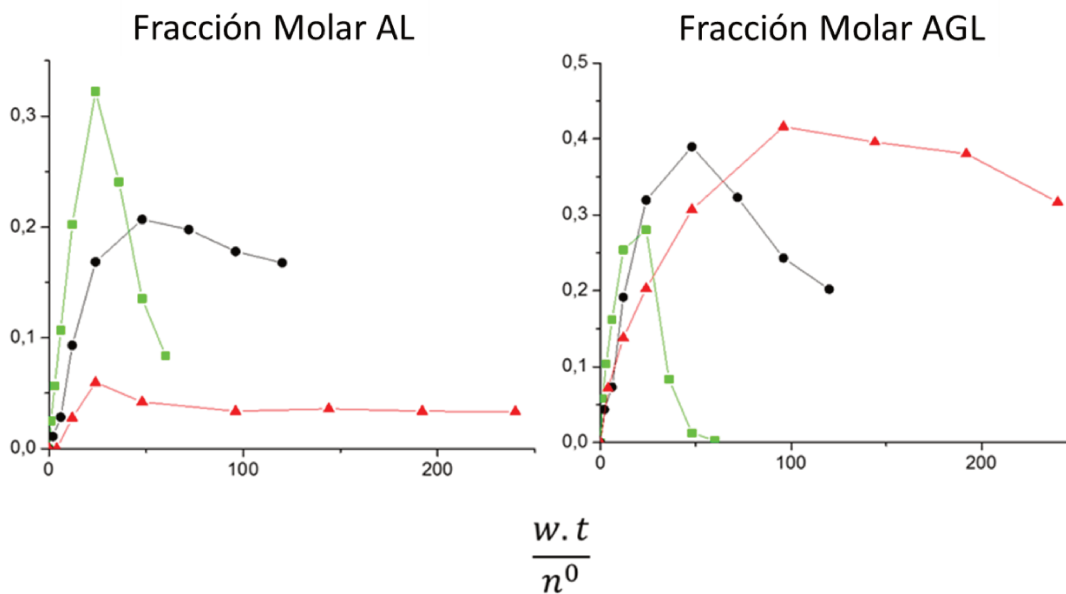
positivo respecto al reactivo. También se destaca la pendiente pronunciada al origen ( $t=0$ ), lo que indica una velocidad inicial de reacción muy elevada.



**Figura V.11.** Conversión de GLY para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones iniciales de Glicerol ( $C_0$ ): — 0,05M ; — 0,1 M; — 0,2M.  
( $T=100^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}=5$  bar,  $R=4$ )

En la Figura V.12 se observan las fracciones molares de los principales productos de reacción: ácido láctico (AL) y ácido glicérico (AGL). Cabe señalar que también se detectaron otros productos en menor concentración: ácido fórmico (AF) y ácido oxálico (AO), este último formado por la oxidación del ácido glicólico. El gliceraldehído (GA) y piruvaldehído (PIRU) generalmente se detectaron en concentraciones aún más bajas (en el límite de detección), o bien, no fueron detectados. Esto se debe a que, en las condiciones de reacción fuertemente alcalinas empleadas, el GA y el PIRU se transforman muy rápidamente en AL.



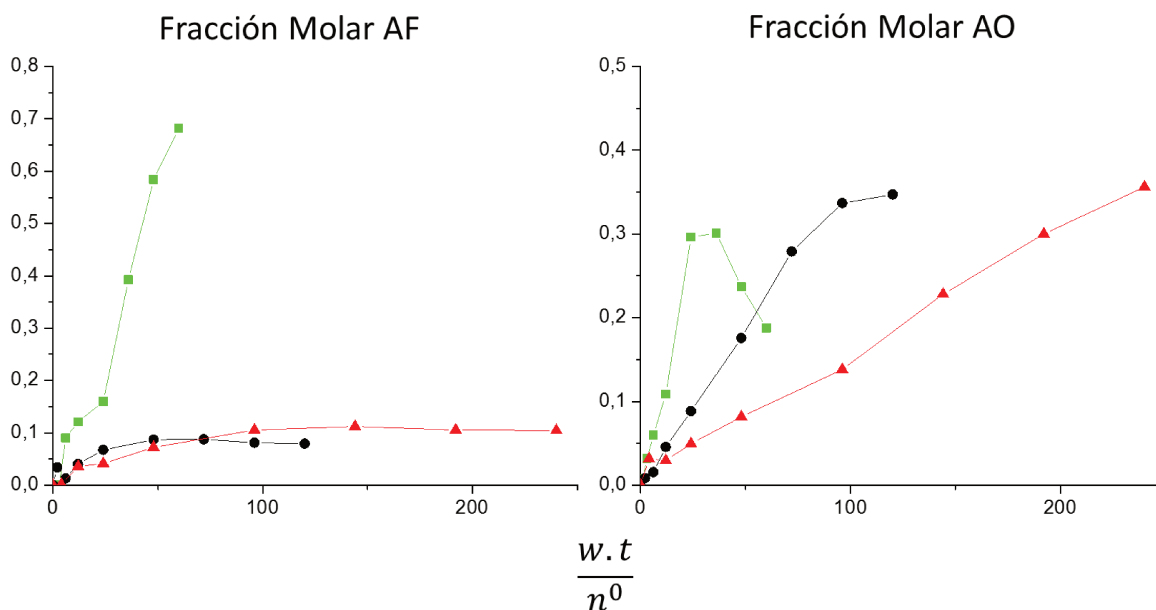


**Figura V.12.** Fracciones molares de AL y AGL para AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones iniciales de Glicerol ( $C_0$ ): — 0,05M ; — 0,1 M; — 0,2M.  
( $T=100^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2}=5$  bar,  $R=4$ )

En la Figura V.12 se observa que, para las tres concentraciones iniciales de GLY, hay un pico máximo en la evolución de AL, y luego un decaimiento. A menores concentraciones iniciales de GLY, el valor del pico máximo también disminuye, lo que indica una menor cantidad máxima de AL producida. La velocidad inicial de formación de AGL es similar en las tres evoluciones, mientras que las velocidades iniciales de formación de AL son diferentes; a menor concentración de reactivo, menor es la velocidad de formación. Por estos motivos, y para este catalizador, la concentración inicial de GLY de 0,2 M favorece la formación de AL. Claro que para altos tiempos de reacción la actividad del catalizador lleva a una disminución de la cantidad de AL formado porque se estaría transformando en sub-productos de oxidación. Lo mismo se observa en la evolución de la formación y desaparición de AGL

En la Figura V.10, que muestra la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos, se observa una mayor formación de ácido fórmico (AF) y ácido oxálico (AO) en comparación con los catalizadores monometálicos. Esto se debe en parte a la mayor actividad intrínseca de los catalizadores bimetálicos en comparación con los catalizadores monometálicos. Por ello, se presentan los gráficos de estos productos en la Figura V.13 para el catalizador bimetálico AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>. La ruta de reacción que conduce a AF está relacionada a la de AL. Cuando la  $C_0$  es

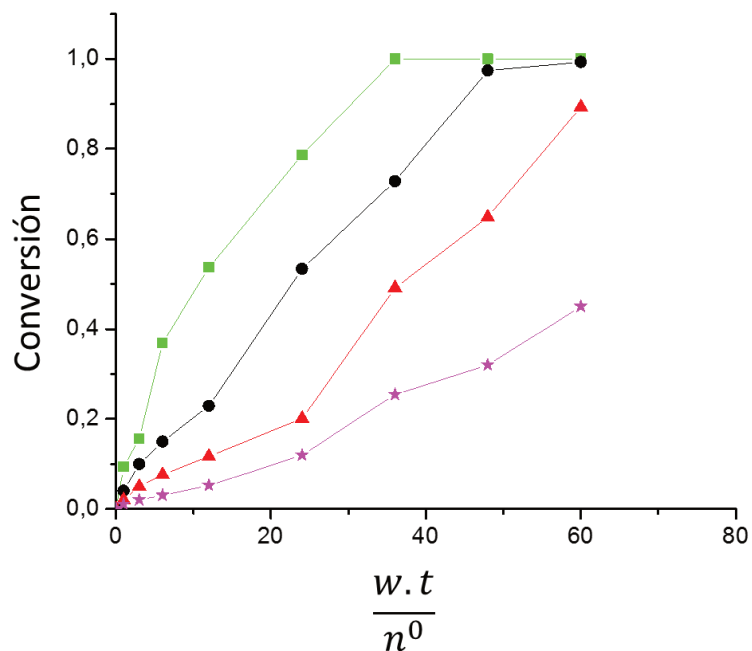
0,2M (curva verde) se aprecia que cuando el AL comienza a disminuir su fracción molar aumenta sensiblemente la formación de AF y, para las otras dos  $C_0$  utilizadas, ambas curvas tienden a estabilizarse y alcanzar un valor constante. Esto favorece la ruta de reacción que transforma AGL en AO y también AF, y a su vez, el AO en AF. Esto explica la alta fracción molar de AF obtenida, especialmente cuando la concentración inicial de GLY fue de 0,2 M.



**Figura V.13.** Fracciones molares en AF y AO para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones iniciales de Glicerol ( $C_0$ ): — 0,05M ; — 0,1 M; — 0,2M.

( $T=100^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}=5$  bar,  $R=4$ )

Para obtener información más detallada sobre el desempeño catalítico, se decidió evaluar la reacción a distintas temperaturas, sabiendo que esta variable tiene una gran influencia sobre la velocidad de reacción y la selectividad de los catalizadores. En la Figura V.14 se muestra la evolución de la conversión de GLY a las cuatro temperaturas analizadas para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>, manteniendo la  $C_0$  en 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. Como es de esperarse, al aumentar la temperatura, se incrementa la velocidad de reacción. Este catalizador presenta un nivel de actividad adecuado incluso a 40°C, alcanzando a esta temperatura una conversión final cercana al 40%.

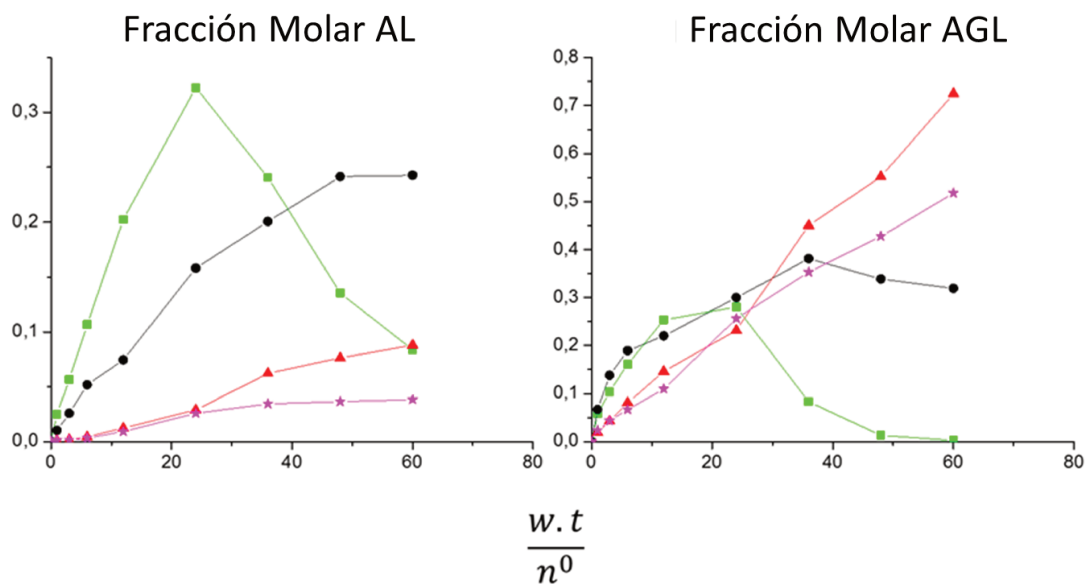


**Figura V.14.** Conversión de GLY para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> a distintas temperaturas:

— 40°C; — 60°C; — 80°C; — 100°C.

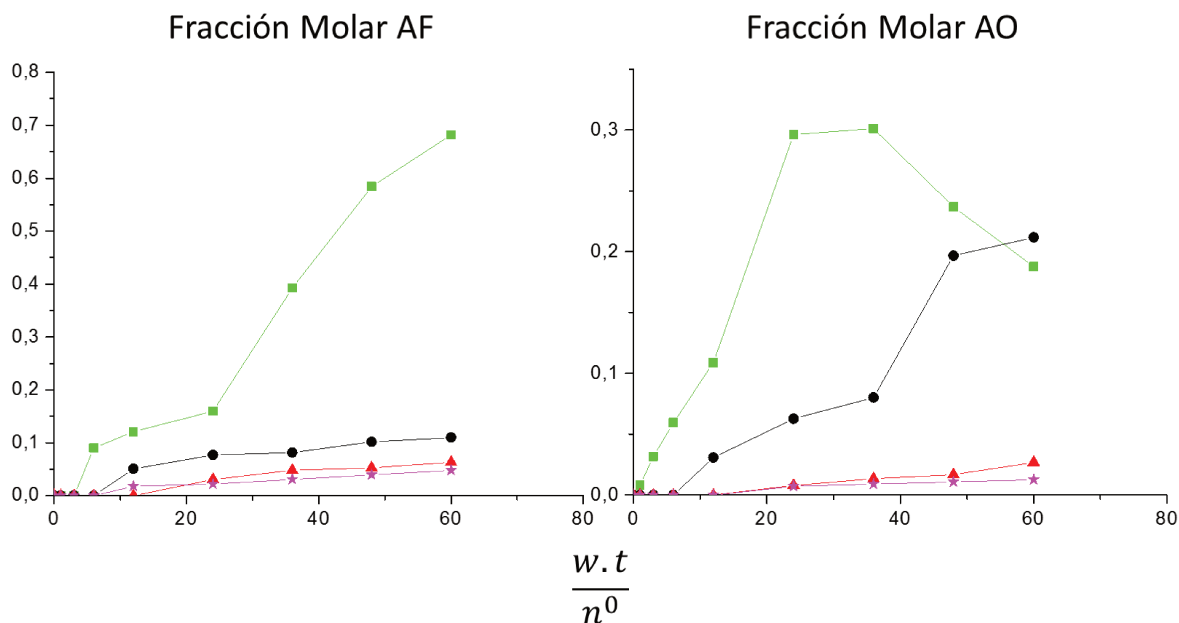
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=4)

Al analizar el efecto de la temperatura (Figura V.15) sobre la formación de AL, se observa una clara influencia de esta variable. A medida que la temperatura de reacción es mayor, la fracción molar de AL también se incrementa. Es importante destacar que el único caso en el que se observa un pico máximo seguido de un decaimiento es a la mayor temperatura analizada (100°C). Esto sugiere que, a temperaturas más bajas, la formación de AL es menor pero no alcanza a descomponerse en otros productos.



**Figura V.15.** Fracciones molares en AL y AGL para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> a distintas temperaturas: — 40°C; — 60°C; — 80°C; — 100°C.  
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R = 4)

Por otro lado, la fracción molar de AGL aumenta a medida que la temperatura de reacción es menor, mostrando un comportamiento opuesto al de AL. La evolución a 100 °C es la única que muestra un pico máximo seguido de un decaimiento, llegando a desaparecer todo el AGL, lo que indica que el AGL se transforma en otro producto a esta temperatura.



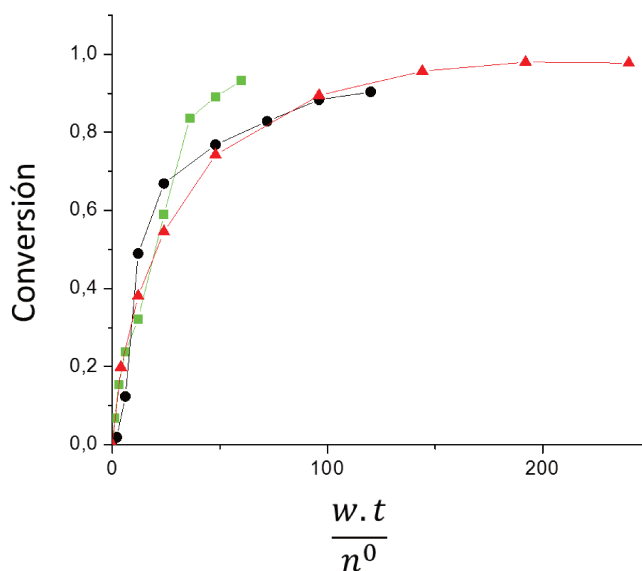
**Figura V.16:** Fracciones molares en AF y AO para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> a distintas temperaturas: — 40°C; — 60°C ; — 80°C; — 100°C.  
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=4)

En la Figura V.16 se presenta la evolución de las fracciones molares de AF y AO para las diferentes temperaturas de reacción probadas. Para la temperatura de reacción de 100 °C, se observa lo ya comentado anteriormente, una notable formación de AF y AO. Cuando la temperatura de reacción fue menor en este catalizador la formación de fracción molar de estos compuestos es mucho menor, no superando el 10% salvo a 80°C y para AO. Esto sugiere que esta ruta de reacción es favorecida a altas temperaturas, especialmente a 100 °C. Estos resultados indican que la mayor temperatura utilizada favorece la actividad catalítica, cumpliendo uno de los objetivos planteados, pero desfavorece la selectividad. Habría que encontrar un compromiso entre la temperatura y el tiempo de reacción para optimizar la obtención de AL.

Las evoluciones de la conversión para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> muestran una tendencia consistente. Esto sugiere que, a pesar de las variaciones en la temperatura, el comportamiento general del catalizador se mantiene estable, con una tendencia similar en la conversión de reactivos y la formación de productos.

A continuación se presenta el mismo análisis realizado con AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>, pero esta vez utilizando AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>. En la Figura V.17 se presenta la evolución de la conversión de GLY para el

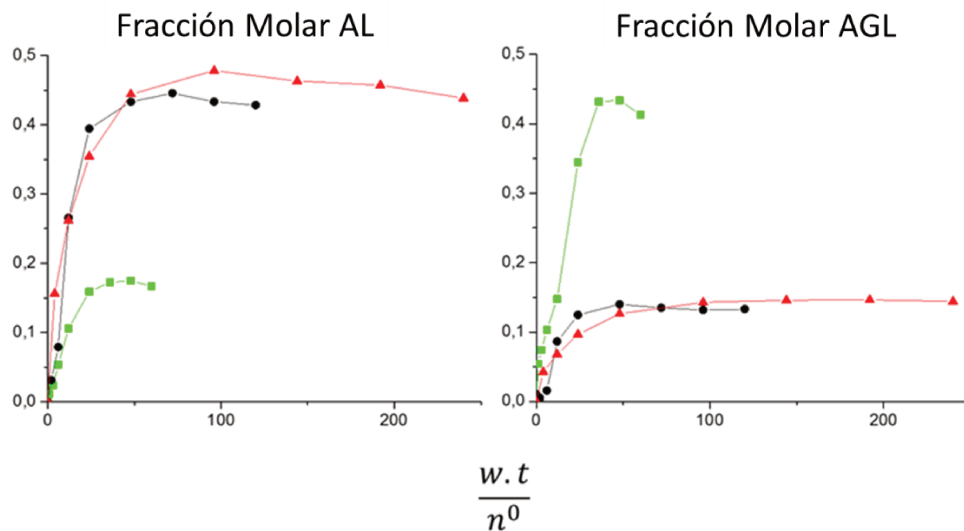
catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> y las tres concentraciones iniciales de GLY analizadas. Se observa en dicha figura que las evoluciones de las conversiones son muy similares entre sí, prácticamente dan los mismos valores para cada tiempo. La pendiente de las curvas, es decir la velocidad de reacción, tanto a tiempo inicial como a lo largo de la evolución son similares. Incluso, los valores de conversión final alcanzados, ligeramente diferentes para C<sub>0</sub> =0,2M, están entre 90% y 100%. Esto sugiere que para este catalizador el efecto de la concentración de reactivo tiene un orden de reacción aparente cercano a cero.



**Figura V.17.** Conversión de GLY para el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones iniciales de Glicerol (C<sub>0</sub>): — 0,05M ; — 0,1 M; — 0,2M.  
(T=100°C, P<sub>O2</sub>=5 bar, C<sub>Cat</sub>=2,4 g/lit, R=4)

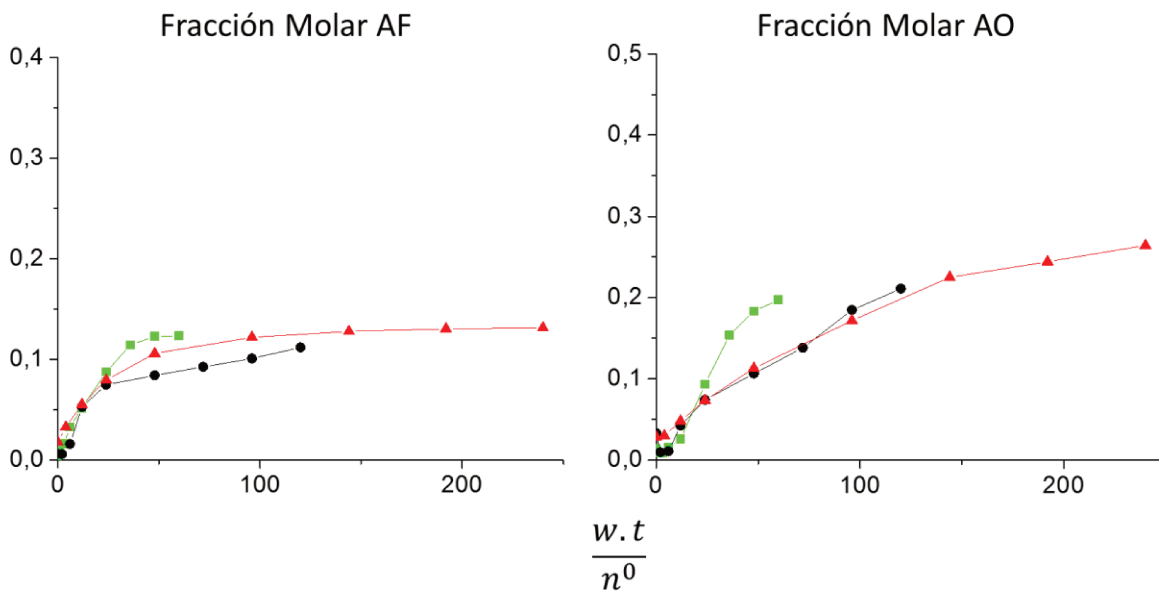
En la Figura V.18 se presenta la evolución de las fracciones molares de AL y AGL, los productos principales. En este caso, y a diferencia del catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>, también vemos que las velocidades con que se forman AL y AGL son similares entre sí para las tres C<sub>0</sub>. La excepción la presenta C<sub>0</sub> =0,2 M y para tiempos medios y altos de reacción, donde se observa una velocidad positiva de formación más sostenida. No obstante, con las dos concentraciones más bajas de reactivo, se observa una mayor obtención de AL y una menor de AGL, lo cual sería beneficioso para los objetivos planteados. En este caso, el AL alcanza un máximo de concentración, mientras que el AGL muestra un pico máximo seguido de un decaimiento. Sin embargo, también se observa una

estabilidad de los productos a concentraciones más bajas, lo que sugiere que este catalizador es menos activo para las reacciones posteriores o que podría estar perdiendo actividad.



**Figura V.18.** Fracciones molares en AL y AGL para el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones iniciales de Glicerol (C<sub>0</sub>): — 0,05M ; — 0,1 M; — 0,2M.  
(T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=4)

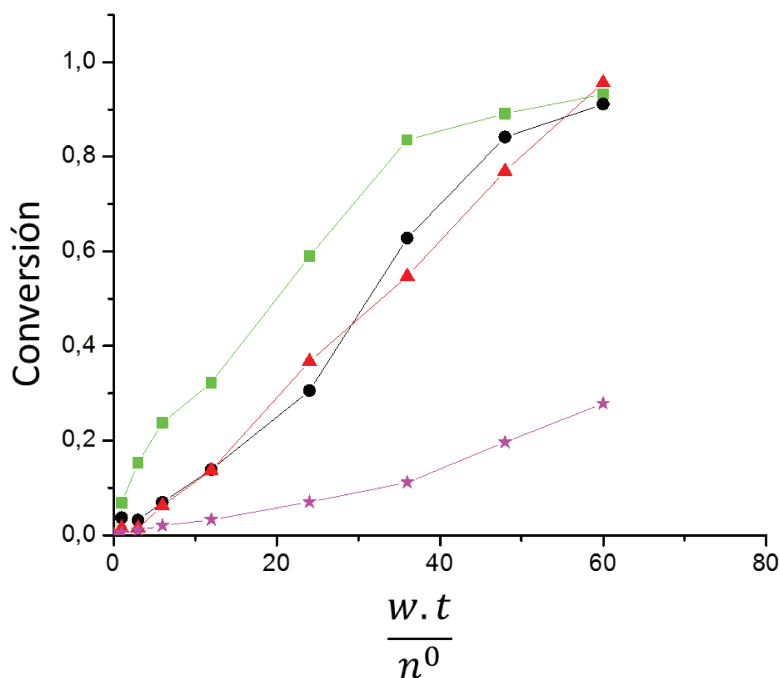
Considerando los resultados de XPS que indican un enriquecimiento superficial en Pd respecto del contenido másico, estos resultados podrían explicarse en base a lo observado en otros estudios. Se ha reportado que catalizadores de Pd sobre otros soportes muestran una mayor capacidad de oxidación, pero también una tendencia a desactivarse por sobreoxidación. El hecho de que la desactivación no se observe a alta concentración de reactivo no significa que no esté ocurriendo; más bien, en soluciones más diluidas, el Pd es menos activo y la desactivación se haría más notable. Esto queda también evidenciado al analizar la evolución de AF y OA para las tres C<sub>0</sub> analizadas y presentada en la Figura V.19. En esta, se observa claramente que este catalizador presenta una buena actividad inicial para dar estos dos productos de sobreoxidación pero que rápidamente su formación tiende a estabilizarse.



**Figura V.19.** Fracciones molares en AF y AO para el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones iniciales de Glicerol (C<sub>0</sub>): — 0,05M ; — 0,1 M; — 0,2M.  
(T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=4)

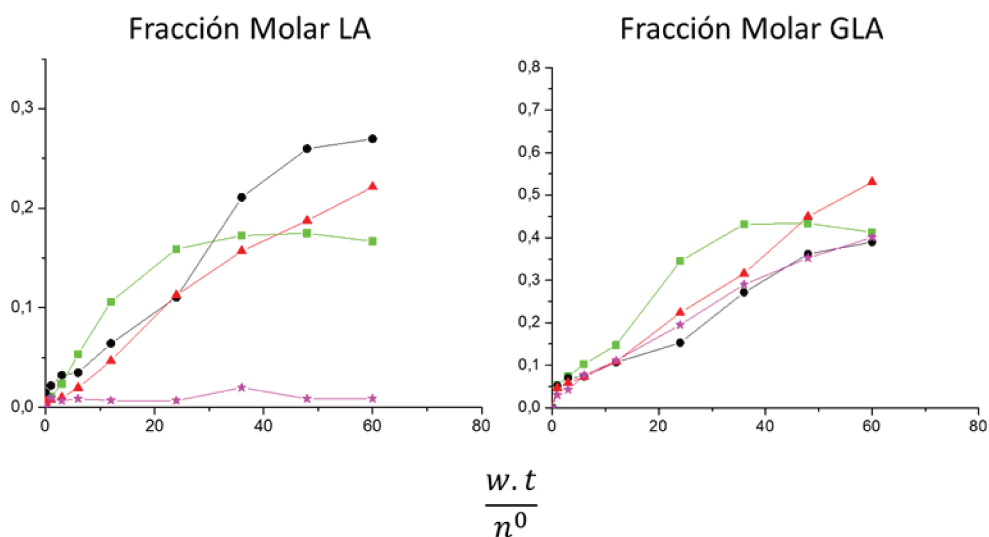
A continuación, se analiza el efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica para el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>. Este análisis permitirá comparar directamente los resultados obtenidos con los del catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>, proporcionando una visión más completa sobre el comportamiento de los catalizadores bimetálicos a diferentes temperaturas de reacción. En la Figura V.20 se presenta la conversión de GLY para las cuatro temperaturas de reacción analizadas. En este caso el efecto de la temperatura es menos claro que para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>. La mayor temperatura de reacción da una mayor conversión, pero la tendencia con la disminución de la temperatura no es tan clara. Es decir, para 80°C y 60°C la evolución de la conversión es similar entre sí pero menor que a 100°C y para 40°C es bastante menor, no superando el 20%. Es probable que para este catalizado existan fenómenos transientes de cambio de actividad que dependen de la temperatura de reacción.





**Figura V.20.** Conversión de GLY para el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> a distintas temperaturas:

— 40°C; — 60°C; — 80°C; — 100°C  
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R = 4)



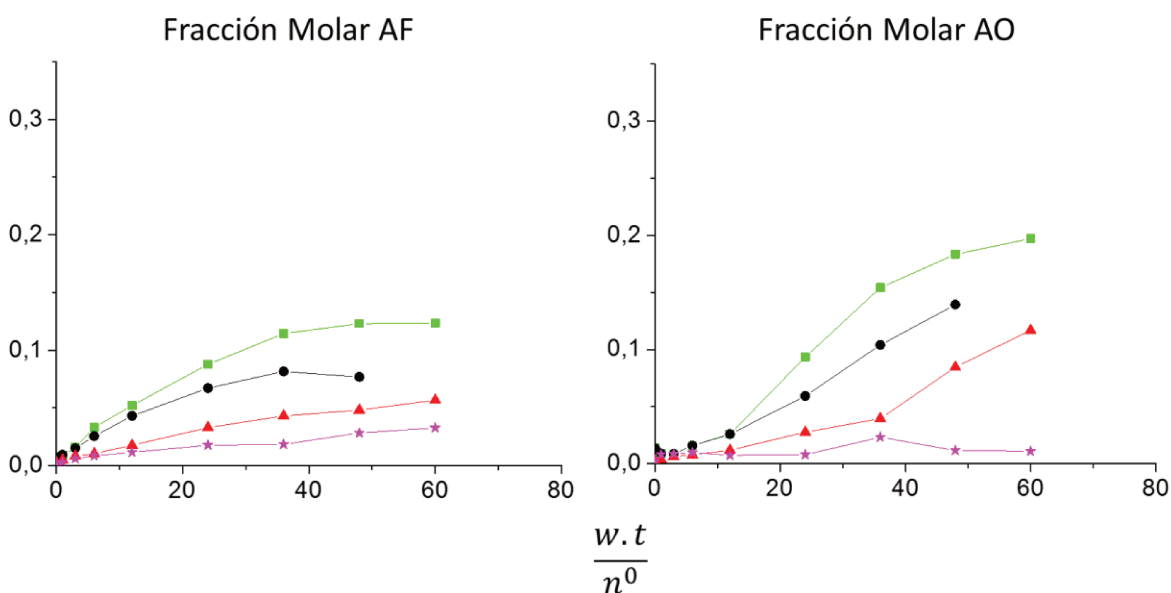
**Figura V.21.** Fracciones molares en AL y AGL para el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> a distintas

temperaturas: — 40°C; — 60°C; — 80°C; — 100°C  
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R = 4)

Al analizar el efecto de la temperatura sobre la formación de productos principales (Figuras

V.21), observamos que la influencia de esta variable es baja, ya que todas las evoluciones, salvo la formación de AL a 40°C, son similares, especialmente para AGL. Disminuir la temperatura de reacción no afecta a como se distribuye la formación de AL y AGL, siempre da cantidades similares y mayores de AGL que de AL.

Algo similar ocurre con la formación de los subproductos de oxidación AF y AO, presentados en la Figura V.22. En esta también se aprecia la actividad inicial hacia la formación de estos subproductos pero en baja proporción y que como era de esperarse son menores a menores temperaturas de reacción.



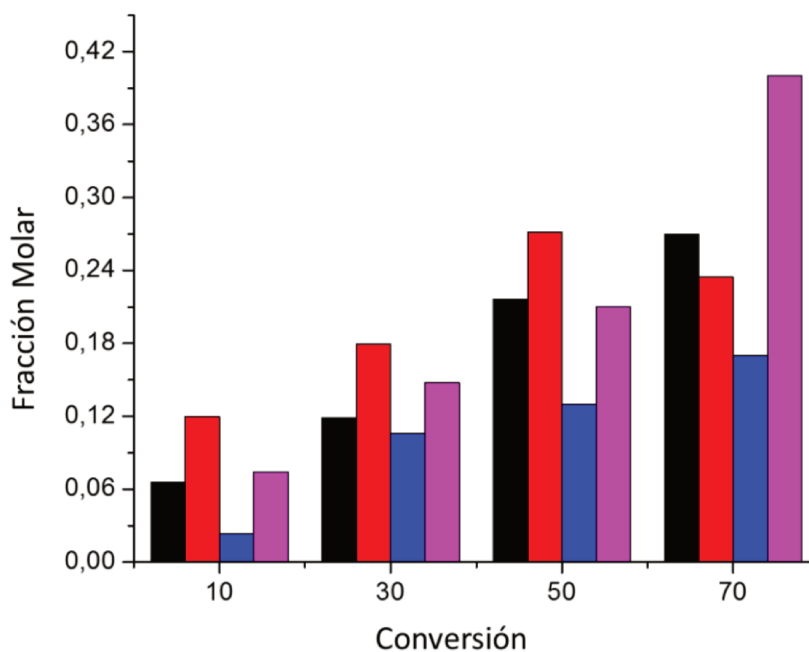
**Figura V.22.** Fracciones molares en AF y AO para el catalizador AuPd(0,2)CeO<sub>2</sub> a distintas temperaturas: — 40°C; — 60°C ; — 80°C; — 100°C  
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, R = 4)

El catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> presenta una buena actividad en la reacción y resulta más selectivo hacia AGL y en menor medida hacia AL cuando se trabaja a altas concentraciones iniciales de GLY. La formación de subproductos de oxidación, como AF y AO, se ve desfavorecida en este catalizador, debido presumiblemente a un cambio de actividad del mismo o a una desactivación in situ del Pd presente. De esta manera, se concluye que para este catalizador conviene trabajar a la mayor temperatura utilizada, establecida como "estándar", y una menor concentración de reactivo para favorecer la selectividad hacia AL.

Al comparar ambos catalizadores, se observa un efecto mucho más notable de la variación de la concentración del reactivo en el catalizador con mayor cantidad de oro AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>. Este catalizador resulta menos activo, pero es más estable en su actividad o no presenta desactivación. En contraste, el catalizador con mayor cantidad de Pd, AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>, y como consecuencia del enriquecimiento superficial en Pd, es más activo y selectivo hacia AL, pero muestra una pérdida de actividad a bajas concentraciones de reactivo.

### c) Influencia de la relación NaOH/GLY

A continuación, se presentan gráficos de barras que comparan la evolución de los productos principales (AL y AGL) para ambos catalizadores bimetálicos a diferentes niveles de conversión y a distintas relaciones de NaOH/GLY (R). Primero se muestran las fracciones molares para una relación R = 4, considerada como "estándar" y que corresponde a las condiciones de los resultados presentados anteriormente, y luego para una relación R = 2, es decir la mitad de concentración de NaOH en la reacción. El mismo análisis se presentó en el Capítulo IV para los catalizadores monometálicos.

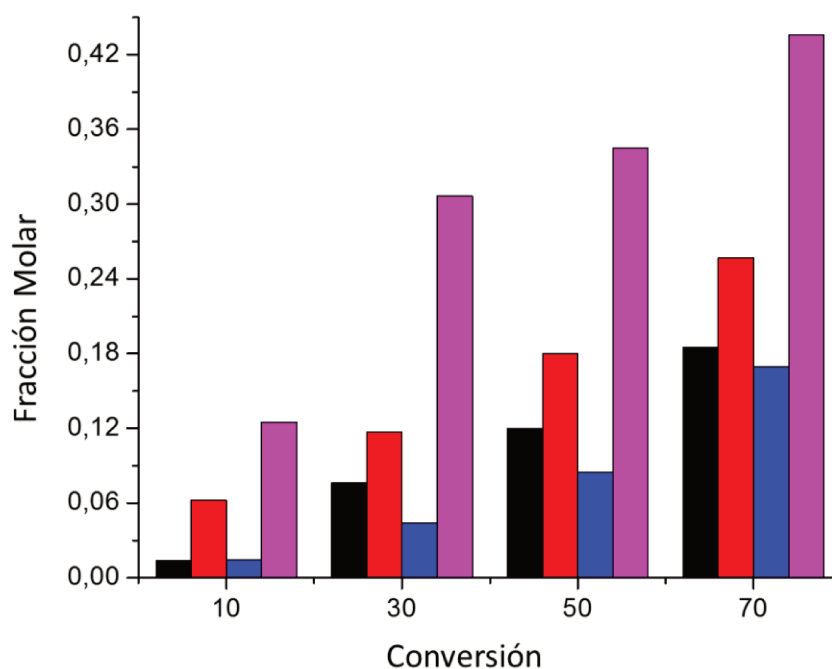


**Figura V.23.** Fracción molar de productos principales a distintas conversiones de GLY para los catalizadores AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> y AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>.

— AL AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> — AGL AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> — AL AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> — AGL AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>

(C<sub>0</sub> = 0,2 M, T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=4)

Primero se presenta la Figura V.23 correspondiente a los catalizadores AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> y AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> cuando R=4. Se aprecia que la fracción molar en AL obtenida con el catalizador con mayor cantidad de Au (barras negras) es siempre mayor que la obtenida con el catalizador con mayor porcentaje de Pd (barras azules). Con el AGL ocurre lo contrario, ya que en el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> da mayor fracción de AGL hasta altas conversiones de reactivo. Esta fracción pasa por un máximo valor máximo (barras rojas) seguido de un decaimiento a altas conversiones debido a la formación subproductos de oxidación. En cambio, en el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>, la fracción molar de AGL (barras magentas) muestra un aumento sostenido incluso para altas conversiones de reactivo. También se observa en ambos catalizadores que la formación, fracción molar, de AGL comienza siendo mayor que de AL. Sin embargo, a medida que avanza la reacción para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>, esto cambia y el AGL comienza a disminuir, actuando como un producto intermedio.



**Figura V.24.** Fracción molar de productos principales a distintas conversiones de GLY para los catalizadores AuPd/(0,9)CeO<sub>2</sub> y AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>.

— AL AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> — AGL AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> — AL AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> — AGL AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>

(C<sub>0</sub> = 0,2 M, T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=2)

A continuación, en la Figura V.24 se presenta el mismo tipo de gráfico, pero cuando R=2. Para el catalizador de AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> observamos que la fracción molar de AL (barras negras) es siempre menor que la de AGL (barras rojas) para todo el rango de conversiones. Es decir, cuando R=2 no se observa la disminución en la fracción molar de AGL que se observaba para R=4. Para el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> se aprecia que la disminución de la concentración de NaOH (R=2) desfavorece la formación de AL. Esto se ve en que las fracciones molares de AGL (barras magentas) son más grandes que las de AL (barras azules). Incluso esta diferencia es más marcada que cuando R=4. No obstante, se debe remarcar que para R=2, así como para R=4, las fracciones molares de AL obtenidas con AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> (barras negras) son mayores que sobre AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> (barras azules). Con el AGL se observa lo contrario, ya que las fracciones molares con el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> son mayores que con AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>.

Cabe destacar, que para R=2 no hay decaimiento en ninguno de los productos a elevadas conversiones. Puede observarse también para el catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> que cuando disminuimos R las fracciones molares de AL disminuyen en gran medida. Por ello, la disminución de hidróxido en reacción no es un buen cambio de variable para el catalizador de AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>, mientras que al catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> lo afecta en menor medida y favoreciendo la formación de AGL.

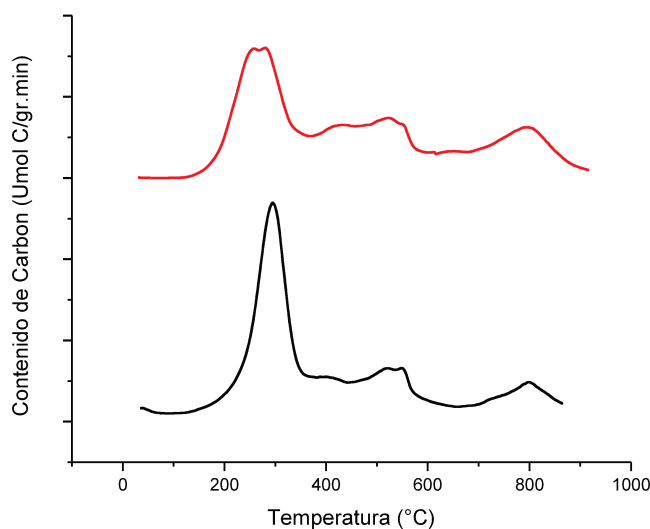
## V.4.2 Oxidación a Temperatura Programada

### V.4.2.1 Perfiles de OTP

Con el objetivo de analizar la deposición de residuos carbonosos sobre las superficies metálicas, se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada (OTP) sobre los catalizadores evaluados en los ensayos de actividad catalítica. Estas experiencias se realizaron utilizando el equipo y técnica descritos en el Capítulo III.

Para estos experimentos, se tomó una muestra del catalizador usado en las condiciones estándar de reacción ( $C_0 = 0,2 \text{ M}$ ,  $PO_2 = 5 \text{ bar}$ ,  $T=100^\circ\text{C}$ ). La muestra de 10 mg se calentó en una corriente de 2% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> desde 20°C a 800°C, con una tasa de calentamiento de 10°C por minuto. Durante este proceso, se determinó el consumo de O<sub>2</sub>, a partir del cual se calculó el contenido de carbón total depositado sobre el catalizador durante la reacción de 5 horas.

En la Figura V.25 se presentan los perfiles de OTP obtenidos para los catalizadores bimetalicos, correspondientes a las muestras evaluadas en reacción. Estos perfiles permiten identificar la cantidad de residuos carbonosos depositados y su comportamiento durante la oxidación.



**Figura V.25:** Perfiles de OTP para los catalizadores:

(—) AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> y (—) AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>.

Antes de comenzar su análisis por separado, cabe destacar que los perfiles de ambos catalizadores, a pesar de variar en la intensidad de los picos, son similares. El perfil de la Figura V.25 que corresponde al OTP del catalizador de AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>, presentó un pico de consumo de O<sub>2</sub> con un máximo a 230°C, claramente solapado con otro pico cuyo máximo está a 250 °C. También se detectaron dos picos solapados y de menor intensidad en el rango de temperaturas 400-600°C, y un pico centrado en 800°C.

El perfil de la Figura V.23 que corresponde al OTP del catalizador de AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> muestra tres picos: el primero es un pico agudo y esbelto con un máximo de consumo a 250°C, un segundo pico a 520°C y un tercer pico ancho a 800°C. Los dos picos a temperaturas mayores son menos definidos, pero presentan mayor intensidad, apareciendo como una banda ancha de consumo hasta aproximadamente 600 °C.

#### V.4.2.2 Contenido de carbón

En la Tabla V.4 se detallan, en la segunda columna los resultados de contenido de carbón depositado en cada catalizador. De la tercera a la quinta columna se presenta el porcentaje de carbón de cada zona respecto del total.

**Tabla V.4.** Resultados de la cuantificación de carbón (o coque) a partir de los perfiles de OTP.

Catalizador	C <sub>total</sub> <sup>a</sup>	C (0-400°C)	C (400-600°C)	C (600-900°C)
AuPd(0,9)/CeO <sub>2</sub>	0,79	36%	50%	14%
AuPd(0,2)/CeO <sub>2</sub>	1,09	31%	42%	27%

<sup>a</sup>C<sub>total</sub>: Contenido de carbón total (%) considerando el consumo total de O<sub>2</sub>.

#### V.4.2.3 Resumen

Las experiencias de OTP realizadas en los catalizadores evaluados en actividad catalítica proporcionaron información importante sobre el contenido de coque (o precursores de coque) depositados sobre la superficie del catalizador. También permitieron establecer la posible naturaleza y las diferencias entre los residuos carbonosos depositados sobre los catalizadores durante la oxidación del glicerol.

Todos los catalizadores mostraron la evolución con un pico más definido de consumo de O<sub>2</sub> en el rango de temperaturas de 200°C a 400°C. El consumo de O<sub>2</sub> correspondiente a este pico podría deberse a precursores de coque que quedan adsorbidos en la superficie del catalizador y que se oxidan a temperaturas relativamente bajas. La intensidad de este pico depende de la naturaleza del metal. También se observó una banda de consumo de O<sub>2</sub> entre 400 y 600 °C (mayoritaria) y un pico alrededor de 800 °C. Este consumo podría deberse a depósitos carbonosos sobre la superficie catalítica que requieren condiciones más severas para ser eliminado.

La tendencia indica que cuanto más activo es el catalizador, más coque genera, como se observa en el catalizador AuPd(0,2)/Ce O<sub>2</sub> que presenta un 50% mayor de contenido total de carbón.

Como se observó anteriormente en el estudio de actividad catalítica, este catalizador no pareciera desactivarse, o no alcanza a manifestarse la desactivación, cuando la concentración de GLY es 0,2M. Sería de esperar que, a mayor concentración de reactivo, y por ende de productos, la desactivación por formación de coque o depósitos carbonosos debería ser mayor. Pareciera que la formación de estos depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador no sería el origen de la desactivación del catalizador, o al menos no de toda la pérdida de actividad observada.

## V.5 ANÁLISIS DE LA DESACTIVACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

En esta sección se presentan los resultados de la reutilización del catalizador. Después de ser utilizado durante una reacción de 5 horas, el sólido se recuperó y se sometió a un proceso de limpieza y reacondicionamiento. El procedimiento fue el siguiente:

1. **Lavado:** El catalizador usado se lavó minuciosamente con agua desionizada para eliminar cualquier residuo superficial.
2. **Secado:** Posteriormente, se secó a 100°C para remover la humedad residual.
3. **Tratamiento Térmico:** El catalizador seco se trató térmicamente en una mufla a 400°C durante 4 horas.
4. **Reducción:** Finalmente, se realizó una reducción en corriente de H<sub>2</sub> a 120°C durante 1 hora antes de utilizarlo en un siguiente ciclo de reacción de 5 horas.

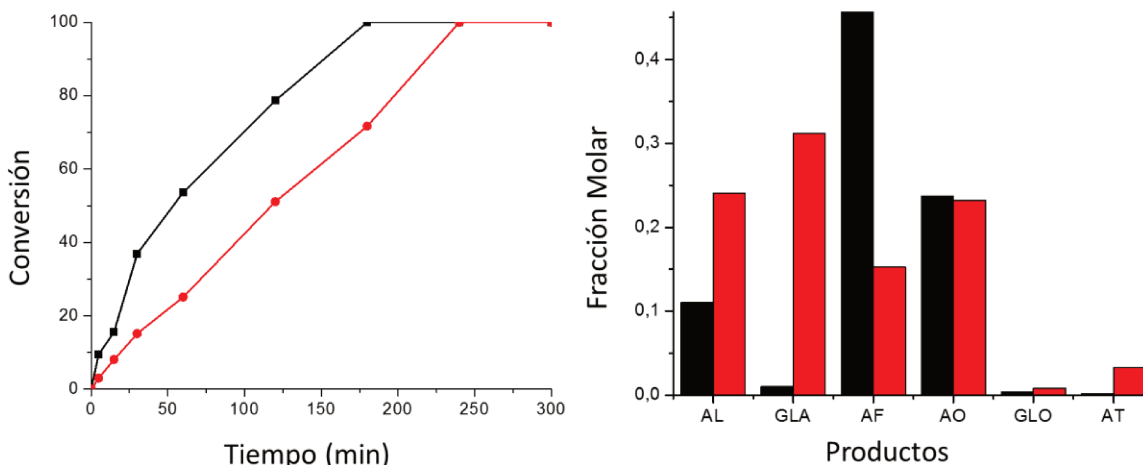
Este proceso se llevó a cabo para evaluar la estabilidad y la reutilización del catalizador a lo largo de dos ciclos de reacción, así como para determinar el impacto de estos tratamientos en la actividad catalítica y la desactivación del material.

### V.5.1 Estudios de reutilización

#### **AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub>**

Los resultados catalíticos obtenidos con AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> se presentan en la Figura IV.26, mostrando el comportamiento en términos de conversión y fracciones molares hacia productos del catalizador nuevo (1er uso) y tras su reutilización (2do uso).





**Figura V.26.** Conversión de GLY y fracción molar de productos a GLY=70% del catalizador

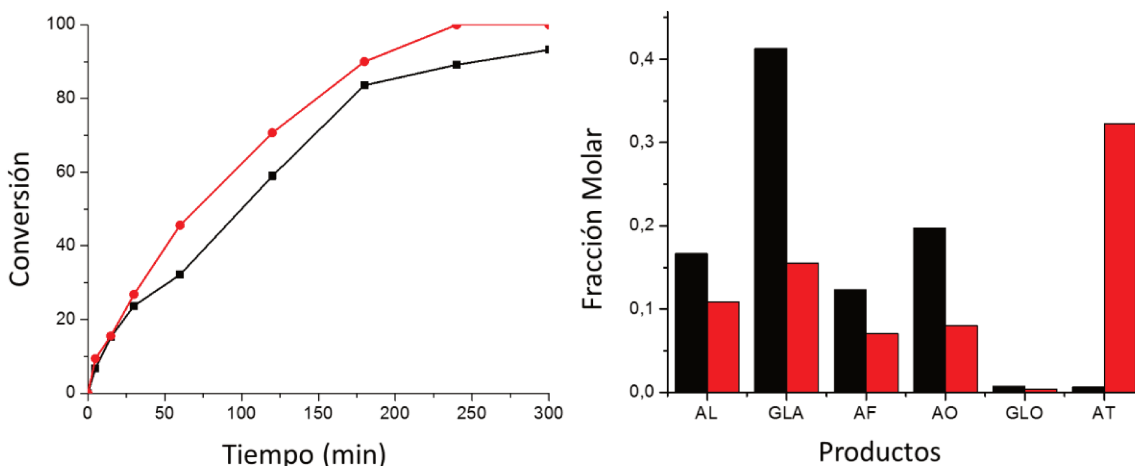
AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> (—) 1er uso y (---) 2do uso.

(C<sub>0</sub> = 0,2 M, T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=4)

Se observa en la Figura V.26 que la conversión de GLY del catalizador usado presenta menores valores que para el catalizador nuevo durante la reacción. Incluso, la pendiente a tiempo cero, equivalente a la velocidad inicial, es menor para el catalizador usado que para el nuevo. Sin embargo, ambos alcanzan la conversión total a las 5 horas. Esto indica que el catalizador usado, luego de las etapas de limpieza y reacondicionamiento, no recupera el nivel de actividad del catalizador nuevo. Al analizar la fracción molar de los productos presentada en la Figura V.26, correspondiente a una conversión del 70% en ambos casos, se observa que para este catalizador luego del 1er uso se favorece la formación de AL y de AGL, disminuyendo sensiblemente la formación de AF y AO. Esto también podría estar relacionado con la disminución de actividad de este catalizador luego de un primer uso. Estos resultados son similares a los obtenidos en el Capítulo IV para la reutilización del catalizador monometálico de Pd/CeO<sub>2</sub>, donde también se favorece la síntesis de los productos de interés cuando se reutiliza el catalizador.

### **AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>**

Los resultados catalíticos obtenidos con AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> se presentan en la Figura IV.27, mostrando el comportamiento en términos de conversión y fracciones molares hacia productos del catalizador nuevo (1er uso) y tras su reutilización (2do uso).



**Figura V.27.** Conversión de GLY y fracción molar de productos a GLY=70% del catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub> (—) 1er uso y (---) 2do uso.  
(C<sub>0</sub> = 0,2 M, T=100°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5 bar, R=4)

En este caso cuando se compara la conversión de GLY (Figura V.27) para el catalizador nuevo y luego de un primer uso, se observa que ambas evoluciones son muy similares. La conversión de GLY con el catalizador reutilizado (2do uso) supera ligeramente a la del catalizador nuevo (1er uso), alcanzando la conversión total a tiempos similares. Además, la pendiente al origen para ambas muestras es similar. Es decir, este catalizador, luego del lavado y reacondicionamiento recupera prácticamente el nivel de actividad. Por su parte, las fracciones molares de productos presentada también en Figura V.27 son diferentes. Al comparar a un mismo nivel de conversión (70%), la concentración de productos de oxidación disminuyó en el segundo uso, especialmente la formación de AGL que disminuyó alrededor de un 40%. La fracción molar de AL, así como AF y AO, también disminuyó, pero el cambio no es tan marcado. Lo que si destaca es la aparición de ácido tartrónico (AT) en el segundo uso del catalizador. Estos resultados sugieren que se produjeron cambios en la superficie del catalizador, incluso cuando la caracterización del catalizador usado es casi idéntica a la del sólido fresco, lo que afecta a la selectividad.

Estos resultados son similares a los obtenidos en el capítulo IV para la reutilización del catalizador monometálico de Au/CeO<sub>2</sub>, donde también se observó una evolución de los productos y un cambio en la superficie del catalizador.

## V.6 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

Se caracterizaron y evaluaron en la reacción de oxidación de glicerol en medio acuoso los catalizadores bimetalicos basados en Au y Pd soportados sobre CeO<sub>2</sub>. El contenido de Au y Pd fue cercano a 2% p/p calculado por ICP.

Los catalizadores bimetalicos preparados poseen una concentración de sitios ácidos baja, incluso al compararlos con los monometálicos y más aún si se comparan con la CeO<sub>2</sub> original. Parece que el procedimiento de preparación y el hecho de que sean dos metales que se depositan simultáneamente sobre la CeO<sub>2</sub>, hace que las partículas obtenidas bloqueen en gran medida la acidez propia del soporte. Además, se observa una tendencia de que a mayor contenido de Au de la muestra mayor es la acidez total.

Los resultados de microscopía confirmaron la presencia de partículas bimetalicas con una distribución homogénea sobre en la superficie del soporte. Los tamaños de estas partículas fueron del orden de los nanómetros, y en el caso del catalizador AuPd(0,2)/ CeO<sub>2</sub> no habría que descartar la posibilidad de que haya partículas monometálicas de Pd depositadas sobre la CeO<sub>2</sub>. En este sentido los resultados de XPS confirmaron lo visto por STEM-EDS, la presencia de partículas bimetalicas y, en ambos catalizadores, estas partículas presentaron un enriquecimiento superficial de Pd respecto a la composición bulk o másica de cada muestra.

El catalizador AuPd(0,9)/ CeO<sub>2</sub> resultó ser activo y estable en la oxidación de GLY hacia AL y AGL mostrando un orden de reacción aparente positivo en el reactivo. Este catalizador mostró una mejor selectividad hacia AL cuando se trabaja a concentraciones de GLY y temperaturas altas. En cambio el catalizador AuPd(0,2)/ CeO<sub>2</sub> presenta un orden aparente de reacción en GLY cercano a cero y una mejor selectividad hacia AGL. Sin embargo, cuando se trabaja a bajas concentraciones de reactivo se observa una pérdida de actividad debida a los depósitos carbonos luego de la reacción y en parte, presumiblemente a una sobreoxidación de la fase metálica expuesta. Cuando estos catalizadores fueron recuperados y reutilizados, luego de una limpieza y reacondicionamiento, recuperaron parcial o totalmente su actividad inicial. En el caso del AuPd(0,2)/ CeO<sub>2</sub> se observó un cambio sustancial en la distribución de productos

**V.7 BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Xiaoqing Gao, Shanhui Zhu , Yongwang Li. *Molecular Catalysis*. 462 (2019) 69-76
- [2] NIST: <https://srdata.nist.gov/xps/SpectralIdentifier>
- [3] Der-Shing Lee, Yu-Wen Chen. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*;(2013)40-44
- [4] Luo MF, He M, Xie YL, Fang P, Jin LY. *Appl Catal B Environ* 69 (2007) 213–8.
- [5] Li T, Lei Y, He Y, Teng B, Luo M, Zhao L. *React Kinet Mech Cat*. 103 (2011) 419–29.
- [6] Lopez-Sanchez JA, Dimitratos N, Miedziak P, Ntainjua E, Edwards JK, Morgan D, y col. *Phys Chem Chem Phys* 10 (2008) 1921–8

# CONCLUSIONES

Síntesis de ácido láctico a partir de glicerol mediante catalizadores metálicos soportados en  $\text{CeO}_2$

Bianchi, Giuliana Sofía

Capítulo  
VI

**CAPÍTULO VI:**  
**CONCLUSIONES**

**VI.1. CONCLUSIONES ..... 2**  
**VI.2 TAREAS FUTURAS ..... 5**

## CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

### VI.1. CONCLUSIONES

En esta tesis se estudió la obtención de Ácido Láctico (AL) mediante la reacción de oxidación selectiva de Glicerol (GLY) en medio acuoso-alcálido utilizando catalizadores heterogéneos. Para ello, se prepararon y caracterizaron catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados, debido a que dicha reacción de oxidación se favorece con la presencia de un metal de transición, preferiblemente un metal noble. La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo bajo condiciones diseñadas para identificar diferencias en las actividades y selectividades de los catalizadores. Estas condiciones se seleccionaron tras una investigación bibliográfica previa y se establecieron como estándar para la comparación. De este análisis, se concluyó que, para lograr buenos rendimientos en AL, es necesario trabajar en condiciones alcalinas relativamente fuertes, lo que llevó a descartar los soportes catalíticos habituales (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.), ya que tienden a disgregarse bajo estas condiciones, perdiendo sus propiedades características. Por otro lado, basado en la experiencia previa y en las características óxido-reductoras de la CeO<sub>2</sub>, que es un material resistente a condiciones alcalinas, se decidió utilizarlo como soporte para los metales seleccionados.

Inicialmente, se estudiaron catalizadores monometálicos, analizando el comportamiento de cada metal seleccionado soportado sobre CeO<sub>2</sub> en la reacción. Se realizaron numerosos cambios de variables para evaluar en qué condiciones cada catalizador mostraba el mejor desempeño, comenzando por el efecto de la concentración inicial de reactivo, seguido por la influencia de la temperatura y, finalmente, diferentes relaciones de reactivos (NaOH/GLY). Tras este análisis, se decidió utilizar una mezcla de los metales más favorables y repetir los mismos cambios de variables.

Por el método de precipitación-deposición, se prepararon tres catalizadores monometálicos: Cu/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub> y Pd/CeO<sub>2</sub>, que fueron caracterizados mediante técnicas como ICP, TPD de amoníaco, TPR, espectroscopia XPS, quimisorción de CO y microscopía TEM. Las propiedades físicoquímicas, redox y ácidas mostraron que, luego de la preparación y acondicionamiento, los catalizadores conservaron las características texturales de superficie y volumen de poro del soporte original. También se verificó una distribución homogénea de partículas metálicas sobre la superficie de la CeO<sub>2</sub>, con tamaños entre 4 y 10 nm. Se observó una diferencia notable en la acidez del soporte original antes y después de la deposición de los metales. Los resultados de XPS, TPR, TEM y quimisorción de CO permitieron explicar los resultados catalíticos obtenidos con estos catalizadores

---

monometálicos, sugiriendo que un pequeño tamaño de partícula, una buena accesibilidad a los átomos y un contacto íntimo entre las especies promueven la conversión del reactivo y la selectividad hacia la ruta de reacción deseada.

En particular, el catalizador Cu/CeO<sub>2</sub>, a pesar de tener una mayor carga metálica que los otros, mostró un bajo desempeño catalítico, con baja conversión y bajos rendimientos, presumiblemente debido a una fuerte desactivación bajo las condiciones de reacción. En cambio, el Au y el Pd resultaron ser activos y estables en la reacción, confirmando la conveniencia de utilizar metales nobles para obtener AL mediante la oxidación acuosa de GLY en medio alcalino. En estas primeras pruebas de actividad, se observó una amplia distribución de productos de reacción, siendo el AL y el AGL los más relevantes en términos de interés y cantidad formada.

En una segunda etapa, se estudió el efecto de modificar las condiciones de reacción, comenzando con la variación de la concentración inicial de reactivo por debajo de 0.2 M (concentración tomada como base de comparación), manteniendo constante la relación catalizador/reactivo. Se observó que en los dos catalizadores con mejor desempeño (Au/CeO<sub>2</sub> y Pd/CeO<sub>2</sub>), el uso de una mayor cantidad de reactivo favorece el desempeño del catalizador, alcanzando altas conversiones y un máximo rendimiento de AL. El catalizador de Pd resultó ser más activo y selectivo hacia AL que el de Au, mostrando una mayor influencia de la concentración. A continuación, manteniendo la concentración de reactivo estándar (0.2 M), se estudió el efecto de la temperatura de reacción, evaluándose la reacción a tres temperaturas menores a la estándar (100°C). Ambos catalizadores, Au/CeO<sub>2</sub> y Pd/CeO<sub>2</sub>, mostraron una mayor influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción, siendo además más selectivos a 100°C, especialmente el Au, ya que el Pd también aumenta sensiblemente la selectividad hacia AGL. A 40°C, la temperatura más baja probada, la velocidad de conversión disminuye considerablemente, especialmente en el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub>.

De esta forma, se concluye que, operando a una concentración inicial de GLY de 0.2 M, 100°C y 5 bar de oxígeno, los catalizadores de Au y Pd sobre CeO<sub>2</sub> presentaron tanto ventajas como desventajas. El Pd resultó ser más activo y selectivo hacia AL que el Au; sin embargo, el Au mostró un comportamiento más estable en cuanto a su desempeño a lo largo de la reacción. Por este motivo, no se seleccionó un metal como el "más prometedor", lo que impulsó la búsqueda de alternativas superadoras. En el Capítulo V, se evaluó la combinación de estos metales en un solo catalizador, sintetizando dos relaciones diferentes de metales para evaluar cambios en la actividad catalítica.



Las dos muestras bimetalicas de AuPd/CeO<sub>2</sub> preparadas mostraron nanopartículas altamente dispersas sobre el soporte y de menor tamaño en comparación con las muestras monometálicas. En el caso de los catalizadores bimetalicos, se observó un comportamiento catalítico diverso. El catalizador AuPd(02)/CeO<sub>2</sub>, 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 el bimetalico PdAu disminuyó la actividad intrínseca del Pd hacia la formación de AL. Por otro lado, el catalizador bimetalico AuPd(09)/CeO<sub>2</sub>, con mayor proporción de Au, mostró que la presencia de Pd "activa" al Au, lo que resultó en mayores concentraciones de AL. Sin embargo, a tiempos de reacción prolongados, la concentración de AL disminuyó debido a la transformación en subproductos no deseados.

Los catalizadores bimetalicos basados en Au y Pd soportados sobre CeO<sub>2</sub>, con un contenido cercano al 2% p/p de cada metal, presentaron una concentración de sitios ácidos baja, incluso en comparación con los monometálicos y más aún si se comparan con la CeO<sub>2</sub> original. Esto sugiere que la deposición simultánea de Au y Pd sobre la CeO<sub>2</sub> bloquea en gran medida la acidez del soporte. Los resultados de microscopía confirmaron la presencia de partículas bimetalicas con una distribución homogénea sobre la superficie del soporte. Los tamaños de estas partículas fueron del orden de los nanómetros, y en el caso del catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>, no se descartó la posibilidad de que existieran partículas monometálicas de Pd. Los resultados de XPS confirmaron lo observado por STEM-EDS: la presencia de partículas bimetalicas y un enriquecimiento superficial de Pd en ambos catalizadores.

El catalizador AuPd(0,9)/CeO<sub>2</sub> resultó activo y estable en la oxidación de GLY hacia AL y AGL, mostrando un orden de reacción aparente positivo en el reactivo. Este catalizador mostró una mejor selectividad hacia AL cuando se trabajó a altas concentraciones de GLY y temperaturas elevadas. En cambio, el catalizador AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>, con un orden aparente de reacción en GLY cercano a cero, presentó una mejor selectividad hacia AGL. Sin embargo, cuando se trabajó a bajas concentraciones de reactivo, se observó una pérdida de actividad atribuida a los depósitos carbonosos formados tras la reacción y, posiblemente, a la sobreoxidación de la fase metálica expuesta. Cuando estos catalizadores fueron recuperados y reutilizados tras una limpieza y reacondicionamiento, se observó que recuperaron parcial o totalmente su actividad inicial. En el caso del AuPd(0,2)/CeO<sub>2</sub>, se observó un cambio sustancial en la distribución de productos.

Las experiencias realizadas en esta tesis sientan las bases para profundizar el estudio de los sistemas bimetalicos M1M2/CeO<sub>2</sub>, vinculando las características superficiales de los catalizadores con

---

la relación estructura-reactividad. Se plantea así la necesidad de diseñar experimentos que permitan comprender a fondo el mecanismo de reacción.

## VI.2 TAREAS FUTURAS

Como todo trabajo proactivo en la búsqueda de conocimientos, aparecen intereses nuevos por desarrollar. Considerando esta situación, se plantean acciones futuras para continuar la tarea de investigación en el tema desarrollado en esta tesis. A continuación, se sugieren someramente las tareas o líneas de trabajo a realizarse en el futuro:

**Evaluación de otros metales y combinaciones de soportes:** Es necesario evaluar otros metales y sus posibles combinaciones con diferentes soportes. En el caso de catalizadores bimetálicos, lo ideal sería probar otros pares de metales y distintas relaciones metálicas para explorar nuevas sinergias y mejorar la actividad y selectividad catalítica.

**Desarrollo de soportes alcalinos:** Sería interesante encontrar un soporte alcalino que favorezca la formación de ácido láctico y, a su vez, permita obtener fases metálicas soportadas que sean activas en la oxidación. Esto permitiría reducir las condiciones fuertemente alcalinas del medio de reacción, mejorando la estabilidad del sistema catalítico.

**Estudio del efecto del soporte:** Avanzar en el estudio del efecto del soporte, tanto en catalizadores monometálicos como bimetálicos. Este estudio permitiría alcanzar un mayor conocimiento sobre cómo la modificación del soporte afecta la reacción de oxidación, así como en términos de costos, simplicidad en la síntesis, y la interacción con los metales promotores.

**Profundización en el mecanismo de reacción:** Según las conclusiones obtenidas en esta tesis, se plantea la necesidad de profundizar los estudios referidos al mecanismo de reacción, especialmente debido a las posibles rutas planteadas y la variedad de productos obtenidos. Entender mejor estos mecanismos podría conducir a un control más preciso sobre la selectividad de los productos.

**Estudio en reactores continuos:** Sería interesante estudiar los mismos catalizadores utilizados en esta tesis en la misma reacción de oxidación, pero esta vez en un reactor continuo, es decir, realizar una comparación del comportamiento con la recirculación de reactivos. Esto permitiría evaluar la estabilidad del catalizador a largo plazo y la viabilidad de procesos industriales.

**Investigación sobre la desactivación y regeneración de catalizadores:** Profundizar en el estudio de los mecanismos de desactivación de los catalizadores y explorar métodos eficientes de regeneración podría aumentar la vida útil de los catalizadores y reducir costos en aplicaciones a gran escala.

**Optimización de las condiciones de reacción:** Realizar un estudio sistemático para optimizar las condiciones de reacción (como la presión de oxígeno, la relación NaOH/GLY, y la temperatura) podría ayudar a maximizar la eficiencia del proceso y mejorar la selectividad hacia productos de interés como el ácido láctico.

**Aplicaciones en otros procesos catalíticos:** Considerar la aplicabilidad de los catalizadores desarrollados en esta tesis en otros procesos de oxidación selectiva o en la conversión de otras biomoléculas. Esto podría abrir nuevas áreas de investigación y aplicación industrial.