

OXIDACIÓN CATALÍTICA DE GLICEROL CON METALES NOBLES SOPORTADOS EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Nadia Carolina Isaurralde, Evangelina Parola Finello, Bárbara Sabrina Sánchez y Martín Sebastián Gross

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – FIQ-UNL – CONICET.
Santiago del Estero 2654. S3000AOJ. Santa Fe, Santa Fe. Argentina
bsanchez@fiq.unl.edu.ar

Introducción

El glicerol es un subproducto de la industria del biodiesel. En los últimos años el desarrollo y capacidad de producción de estas industrias ha aumentado de una forma importante. Como consecuencia de esto, el precio de la glicerina disminuyó marcadamente en todas sus calidades, lo cual presenta una oportunidad excelente para el país para desarrollar nuevas tecnologías que permitan obtener sustancias derivadas de la glicerina que posean mayor valor agregado. La molécula de glicerol posee tres grupos funcionales, por lo tanto la variedad de compuestos que se pueden obtener es muy amplia [1]. Por ser la glicerina un compuesto termosensible, las reacciones a desarrollar no deben superar los 100°C. En este trabajo se estudian metales nobles sobre resinas como catalizadores para la oxidación de la glicerina. La oxidación catalítica heterogénea del glicerol permite obtener una amplia gama de compuestos de gran valor agregado, que actualmente se producen por procesos químicos o biotecnológicos. El reemplazo de estas tecnologías permitiría, en algunos casos, desarrollar procesos más amigables con el medio ambiente, o más favorables desde el punto de vista económico.

Según el método de síntesis de los catalizadores se puede controlar el tamaño de las partículas metálicas. Este es un aspecto fundamental para lograr una buena actividad catalítica y selectividad a un determinado compuesto. El uso de resinas de intercambio iónico como soporte para este tipo de catalizadores es un enfoque novedoso en este tema. Las resinas de intercambio iónico son matrices poliméricas de estireno divinil-benceno. Esto les confiere la ventaja de poder trabajar en un amplio rango de pH. Además del catalizador, las condiciones de reacción tienen fuerte influencia sobre la selectividad, por lo tanto se requiere tener un estricto control de la temperatura, pH y concentración de reactivos.

Resultados

Las resinas de intercambio utilizadas en este trabajo son resinas aniónicas débiles. Las mismas fueron caracterizadas determinándoseles capacidad de retención de agua y capacidad total de intercambio [2]. La capacidad de retención de agua brinda una noción del volumen de poro y está relacionado con el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. El seguimiento de este parámetro en ciclos sucesivos de reacción da una idea de la degradación del polímero, o bien del ensuciamiento del soporte. La capacidad total de intercambio permite elegir la concentración del ión competidor al momento de realizar el intercambio iónico. Variando la concentración de dicho ión competidor, se puede modificar el nivel de penetración del metal en la resina.

Las soluciones metálicas utilizadas para la síntesis de los catalizadores fueron $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$. En la mayoría de los casos se utilizó cloruro como ión competidor. Además, en algunas muestras se reemplazaron los sitios de cloruro por el ión yoduro en un 10%, 50% y 100%, para poder diferenciar características que confiere

uno u otro ión. Luego de realizado el intercambio se redujo el catión metálico con hidracina [3].

Se prepararon catalizadores con diferentes metales; paladio, platino y oro, debido a que se conoce que estos metales son activos para reacciones de oxidación en fase acuosa [4]. Con el objetivo de modificar el tamaño de la partícula metálica se sintetizaron catalizadores con diferentes cargas metálicas: 1%, 0,5% y 0,1% P/P de metal referido a la masa de resina húmeda. Para los catalizadores preparados con platino o paladio se pudo observar que el metal se encuentra depositado preferentemente en la periferia de la partícula para todas las cargas analizadas, siendo el espesor de esta capa proporcional a la concentración del metal. Este tipo de distribución se conoce como 'egg shell'. Para los catalizadores impregnados con oro, al modificar la concentración de la carga metálica se obtuvieron resultados interesantes. Para cargas elevadas (1%), se observó la formación de 'egg shell' y en el interior nanopartículas. Sin embargo, al disminuir la concentración del metal, el espesor de la capa externa disminuye. Para el caso en el que el catalizador tiene una carga metálica del 0,1% las nanopartículas de oro se encuentran en la periferia de la resina, no observándose la capa externa o egg shell. En la **Figura 1** se muestran las micrografías de los catalizadores.

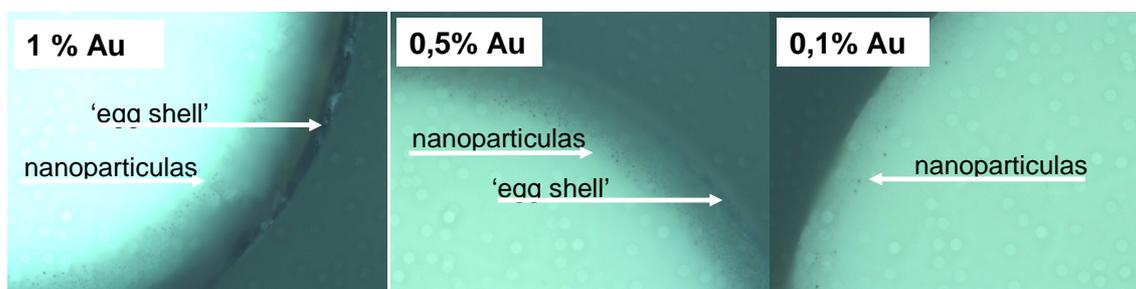


Figura 1: Micrografías de catalizadores preparados con diferentes cargas de oro

Además, se prepararon catalizadores manteniendo constante la carga metálica, y variando la concentración del ión competidor. Se adoptó 1% Pt, utilizando ión ioduro como competidor. Se observa que a medida que aumenta la concentración de ioduro, la capa externa del metal penetra más en el interior de la resina. Se muestran en la **Tabla 1** valores promedio de espesores de "egg shell" según el porcentaje de iones ioduro intercambiados.

% I ⁻	Espesor (µm)
10	16
50	20
100	29

Tabla1: Espesor de "egg shell" observadas en micrografías de resinas con 1%Pt

Conclusiones

Se prepararon catalizadores de metales nobles soportados en resina con diferente distribución metálica radial. Los factores que influyen en dicha distribución son la incorporación de distintos porcentajes de ión competidor durante la impregnación y la carga metálica (% p/p con respecto al soporte). Dichos catalizadores serán testeados en la reacción de oxidación de glicerina en fase líquida, de manera de correlacionar el efecto de la distribución de las partículas metálicas en el soporte con su actividad catalítica.

Referencias

- [1] E.G. Rodríguez, S.A.C Carabineiro, J.J. Delgado, X. Chen, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, *Journal of Catalysis* 285 (2012) 83
- [2] ASTM D2187-04 Standard test methods for physical and chemical properties of particulate ion-exchange resins
- [3] G. Mendow, *Tecnologías catalíticas para el tratamiento de aguas. Reducción de nitratos y nitritos utilizando catalizadores estructurados. Tesis Doctoral*, 2011
- [4] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1329