

SÍNTESIS DE MONOGLICÉRIDOS POR GLICERÓLISIS DE OLEATO DE METILO SOBRE MgO: ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DEL SITIO ACTIVO.

C. Ferretti^{a,*}, S. Fuente^b, R. Ferullo^b, N. Castellani^c, C. Apesteguía^a, I. Di Cosimo^a

^a Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalítica (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654 (3000) Santa Fe, Argentina. E-mail: cferretti@fiq.unl.edu.ar; ^b Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina; ^c Dpto. de Física, Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos (GMSC), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

Palabras Claves/Key words: Glicerol, FAME, MgO, DFT/Glycerol, FAME, MgO, DFT.

Resumen

En este trabajo se estudió la reacción de glicerólisis de oleato de metilo (FAME) sobre MgO. Se investigó la naturaleza química de los sitios básicos responsables de la actividad catalítica del catalizador, tanto en forma experimental como mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), modelando la superficie del MgO con clusters de terraza, borde y esquina. Se emplearon MgO estabilizados a diferentes temperaturas de modo de controlar la distribución superficial de sitios de diferente fuerza básica. Los mismos fueron caracterizados y ensayados en la reacción. Los resultados catalíticos sugirieron que la síntesis de monoglicéridos es promovida en mayor medida sobre sitios superficiales O²⁻ fuertes altamente insaturados. Mediante DFT se estudió la adsorción de glicerol (Gly) y FAME sobre MgO. Los resultados indicaron que el Gly se adsorbe con mayor fuerza que el FAME. La quimisorción disociativa del enlace O-H del Gly se ve favorecida sobre O²⁻ superficiales de bajo índice de coordinación como los presentes en borde, en coincidencia con los resultados experimentales. La abstracción del protón de los grupos OH del Gly, necesaria para que ocurra la reacción tendría lugar sobre aniones oxígeno insaturados y luego los gliceróxidos formados reaccionarían con las moléculas de FAME débilmente adsorbidas, siguiendo posiblemente un mecanismo del tipo Eley-Rideal.

Abstract

In this work, the glycerolysis of methyl oleate (FAME) was studied on MgO. The chemical nature of the catalyst base sites responsible for the catalytic activity was investigated, both experimentally and by density functional theory (DFT), modeling the MgO surface with step, edge and corner clusters. MgO catalysts stabilized at different temperatures were used to control the distribution of surface base sites. These materials were characterized and tested in the reaction. The catalytic results suggested that the synthesis of monoglycerides is promoted mainly on strongly basic highly unsaturated O²⁻ surface sites. The adsorption of glycerol (Gly) and FAME on MgO was studied using DFT. The results indicated that Gly is more strongly adsorbed than FAME. The dissociative chemisorption of the O-H bond of Gly is favored on low coordination O²⁻ surface sites such as those on edges, in agreement with the experimental results. Proton abstraction from the OH groups of Gly, a necessary step for the reaction to occur, would take place on unsaturated oxygen anions and then, the resulting glyceroxides would react with weakly adsorbed FAME molecules, possibly following an Eley-Rideal mechanism.