

GLICEROLATOS DE METALES ALCALINOS Y SUS POSIBLES APLICACIONES PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Ivonne E. Monje, Astrid E. Sánchez & Fanor Mondragón
Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente
Universidad de Antioquia. Medellín-Antioquia
fmondra@quimbaya.udea.edu.co

Recibido para evaluación: 03 de Octubre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 19 de Noviembre de 2007

Resumen

En este trabajo se reportan resultados computacionales obtenidos para la formación de glicerolatos de metales alcalinos (Li, Na y K), partiendo del principal subproducto de la producción de biodiesel, el glicerol. Los cálculos fueron realizados utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) con la base B3LYP/6-311(d). Se encontraron 4 configuraciones termodinámicamente estables para cada uno de los metales alcalinos, obteniéndose un total de 12 estructuras, en las cuales se sustituyen los protones de los hidroxilos de la molécula de glicerol por uno, dos o tres metales alcalinos. Adicionalmente, se presenta la formación de estructuras en forma de caja, a partir de la unión de dos glicerolatos trisustituidos, presentando así la posibilidad de incorporar dentro de su estructura moléculas de hidrógeno y adsorber moléculas adicionales alrededor de la misma. Todas las estructuras presentan viabilidad termodinámica y estabilidad, encontrándose como mínimo sobre la superficie de energía potencial.

Palabras Clave: Glicerolatos, Metales Alcalinos, Almacenamiento de Hidrógeno.

Abstract

In this work we report computational results obtained for the formation of glycerolates of alkali metals of Li, Na and K from glycerol which is the main by-product in biodiesel production. The computational calculations were carried out using the density functional theory (DFT) with the 6-311(d) basis set, [B3LYP/6-311(d)]. Four structures for each one of alkali metals were obtained, in which hydroxyl protons of the glycerol molecule were replaced by one, two and three alkali metals. In addition the formation of box-type structures from the merging of two glycerolates was observed. This structure has the possibility of incorporating in the inner part one H₂ molecules and to adsorb additional H₂ molecules in the outer part. All these structures display thermodynamic viability and stability, being all minimum on the potential energy surface.

Keywords: Glycerolates, Alkali Metals, Hydrogen Storage.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de reservas fósiles ha causado grandes impactos ambientales debido a la emisión de contaminantes, entre ellos se encuentra el CO₂, principal contribuyente al efecto invernadero. Con el objetivo de disminuir dichas emisiones se han sugerido diferentes opciones como el uso de combustibles alternativos, tales como hidrógeno y biodiesel (Demirbas A. 2007). Este último puede ser obtenido por diversas fuentes dentro de las que se encuentra el aceite del palma, del cual Colombia es el cuarto productor a nivel mundial (Benjumea P. et al. 2003). Se estima que la eficiencia de la conversión del aceite de palma a biodiesel es cercana al 90%, el 10% restante corresponde principalmente a glicerol (Ma et al. 1999; Valliyappan T. 2004), convirtiéndose de este modo en el mayor subproducto del proceso. Aunque el glicerol es altamente utilizado en diferentes productos, si la tendencia en el aumento de la producción de biodiesel se mantiene, la cantidad de glicerol obtenida será muy alta, causando una caída en su precio, ésta tendencia plantea la necesidad de buscar aplicaciones de valor agregado para este subproducto.

Se han sugerido aplicaciones farmacéuticas y lubricantes a partir de la formación de glicerolatos de calcio (Taylor R. et al. 1992) y monoglicerolatos de Zn²⁺ (Trevor W. H. et al. 1983); otra opción poco explorada es el producto de la reacción del glicerol con hidróxidos de metales alcalinos (Miner C. et al. 1953). Debido al escaso estudio que existe al respecto es necesario evaluar la viabilidad termodinámica de estas reacciones y la formación de posibles productos por medio de herramientas computacionales, ofreciendo la ventaja adicional de tener información a nivel molecular del sistema en estudio.

En este trabajo se estudiaron las diferencias entre glicerolatos de Li, Na y K. Se determinaron estructuras con características que no han sido reportadas en la literatura, con posibles aplicaciones en el almacenamiento de hidrógeno.

2. MÉTODOS COMPUTACIONALES

Todos los cálculos fueron realizados empleando el programa Gaussian 03 (Abirami S. et al. 2002), usando B3LYP 6-311G(d) como nivel de teoría y base respectivamente. La selección de esta metodología fue realizada comparando el efecto de la base en la energía

y el tiempo requerido para el respectivo cálculo, tomando como referencia el método *ab initio* MP2/6-311++G(d,p). El método seleccionado ofrece una disminución en el 75% del tiempo de cálculo con respecto al método *ab initio*, siendo la diferencia en energía cercana a 0.4 kcal/mol. La energía de formación de los glicerolatos es calculada de la siguiente manera:

$$\Delta E_{\text{formación}} = (E_{\text{glicerolato}} + E_{\text{H}_2\text{O}}) - (E_{\text{glicerol}} + E_{\text{MOH}})$$

Donde M es el metal alcalino: Li, Na o K.

La corrección ZPE (Zero Point Energy) (Foresman J.B. et al. 1996) fue incluida debido a diferencias en la energía del orden de 26% para algunos glicerolatos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Geometrías de las especies interactuantes

El glicerol (1,2,3-propanotriol) presenta 126 diferentes configuraciones posibles debido a las diferentes posiciones de sus grupos OH. Para los cálculos de energía de reacción se tomó la configuración más estable, correspondiente a aquella que presenta mayor cantidad de puentes de hidrógeno intramoleculares (Callam C. S et al. 2001) (Abirami S. et al. 2002) La Figura 1 muestra dos configuraciones optimizadas para una molécula de glicerol con tres puentes de hidrógeno (123triol_3p) y otra con dos puentes de hidrógeno (123triol_2p). La diferencia en energía para estas configuraciones es de 4.14 kcal/mol, siendo más estable la estructura con tres puentes de hidrógeno, con distancias entre 2.1 Å y 2.5 Å.

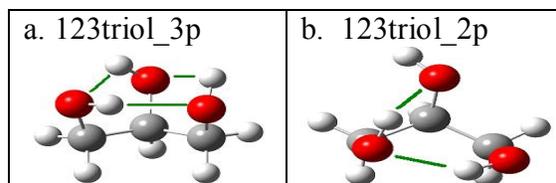


Figura 1. Las líneas entre átomos de H-O muestran los puentes de hidrógeno. a.) tres puentes de H. b.) dos puentes de H.

Para la formación de los glicerolatos, se sustituyen los hidrógenos del grupo OH en el glicerol por los metales alcalinos del hidróxido correspondiente. La forma en que se enlaza el metal a la molécula de glicerol presenta diferentes alternativas dependiendo de la posición del átomo del metal. Es posible obtener una estructura con

el átomo metálico monodentado, bidentado o tridentado, presentando mayor estabilidad el último de éstos, hecho que concuerda con lo reportado por (Abirami S. et al. 2002) para la interacción de cationes de metales alcalinos con ligandos polihidroxis. La Figura 2 muestra un glicerolato monosustituido, MGly. La ubicación del átomo metálico en el centro de los tres átomos de oxígeno (Figura 2.b), proporciona mayor estabilidad a la estructura, comparada con aquella donde el metal se ubica entre dos átomos de oxígeno sobre un enlace C-C (Figura 2.a).

Tabla 1. Órdenes de enlace para glicerolatos monosustituídos de forma bidentada

Glicerolato	Orden de enlace				
	O ₉ - M ₁₄	O ₁₀ - M ₁₄	O ₁₁ - M ₁₄	O ₁₁ - H ₁₃	O ₁₀ - H ₁₂
LiGly	0.042	0.109	0.009	0.039	0.039
NaGly	0.038	0.119	0.005	0.041	0.061
KGly	0.027	0.093	0.004	0.043	0.079

Tabla 2. Órdenes de enlace para glicerolatos monosustituídos de forma tridentada

Glicerolato	Orden de enlace			
	O ₉ - M ₁₄	O ₁₀ - M ₁₄	O ₁₁ - M ₁₄	O ₉ - H ₁₃
LiGly	0.084	0.041	0.041	0.091
NaGly	0.087	0.036	0.038	0.130
KGly	0.073	0.024	0.030	0.140

La diferencia en energía entre estas configuraciones está entre 3 y 4 kcal para los tres átomos metálicos, favoreciéndose en todos los casos la estructura tridentada, esto posiblemente se debe al mayor orden de enlace entre el metal y los átomos de oxígeno, mostrado por medio de los índices de Wiberg (Mayer I. 1983) (Tabla 1 y 2). Aunque la estructura bidentada posee dos puentes de hidrógeno, estos tienen un orden de enlace más bajo comparado con el único puente en la estructura tridentada, lo que sugiere un efecto cooperativo entre la interacción metal-oxígeno e hidrógeno-oxígeno para aumentar la estabilidad.

3.2 Energía de formación de los glicerolatos

Las configuraciones más estables obtenidas para los glicerolatos de litio monosustituido (LiGly), disustituido (Li₂Gly) y trisustituido (Li₃Gly) son mostradas en la Figura 3. Adicionalmente, se presenta una estructura

completamente cerrada denominada caja-Li, formada a partir de la unión de dos moléculas de Li₃Gly, estructuras similares fueron obtenidas para los átomos de sodio y potasio.

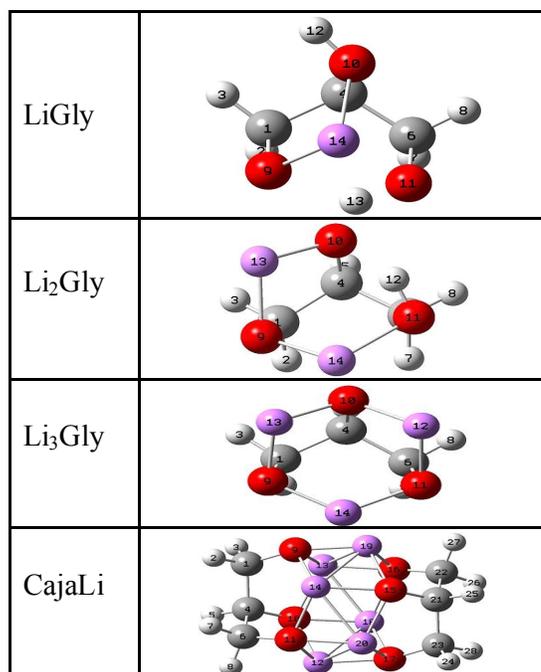


Figura 3. Estructuras optimizadas de los glicerolatos mono, di y trisustituídos con Li metálico.

En la Figura 4 se puede apreciar la energía de formación para cada una de las especies de glicerolato, se observa que a medida que aumenta el número de átomos metálicos aumenta la estabilidad termodinámica para la formación de la correspondiente estructura, además de un incremento significativo en la estabilidad para la formación de las estructuras tipo caja-M, con la tendencia caja-Li > caja-Na > caja-K.

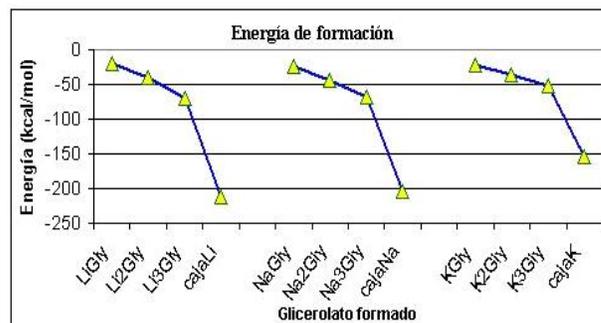


Figura 4. Energía de formación de los glicerolatos.

La tendencia periódica hallada para la estructura cerrada no necesariamente se conserva cuando se comparan las sustituciones intermedias. La Figura 4 muestra el cambio en la tendencia a medida que se modifica el número de sustituciones para los tres metales. Para los glicerolatos monosustituídos el orden de estabilidad decreciente es NaGly > KGly > LiGly, siendo la variación entre cada uno cercana a las 2 kcal/mol. Para los disustituídos la tendencia en orden decreciente, es Na₂Gly > Li₂Gly > K₂Gly (Fig. 5), mientras que para las estructuras trisustituídas la tendencia tiene un orden periódico Li₃Gly > Na₃Gly > K₃Gly (Fig 6).

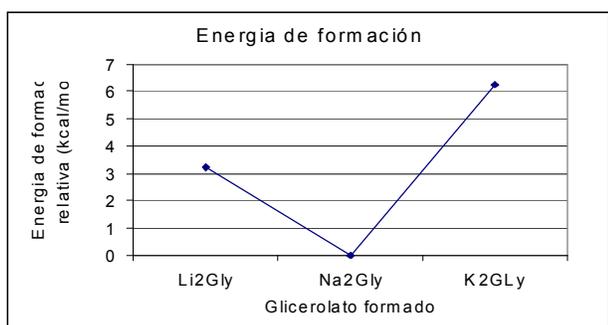


Figura 5. Energía de formación relativa de los glicerolatos disustituídos

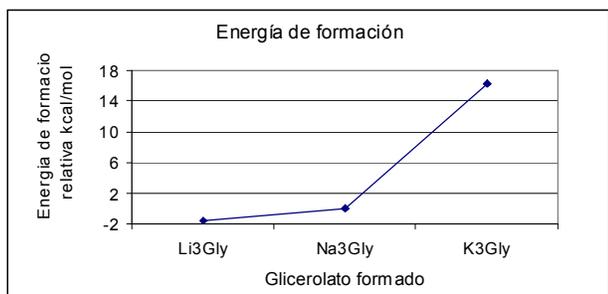


Figura 6. Energía de formación relativa de los glicerolatos trisustituídos.

Estos resultados pueden ser explicados por medio de algunos parámetros geométricos y órdenes de enlace.

Tabla 3. Ángulos y distancias de los glicerolatos monosustituídos.

Glicerolato	Ángulo O ₁₁ -H ₁₃ -O ₉	Distancia (?) H ₁₃ -O ₉
LiGly	131.2	1.79
NaGly	142.7	1.68
KGly	146.4	1.65

En la Tabla 2, se aprecia que para las configuraciones monodentadas el orden de enlace en la interacción O₉-M₁₄ es un poco mayor para el sodio, lo que contribuiría a su estabilidad, aunque este valor es muy cercano al encontrado para el Li, su estabilidad podría estar justificada al considerar el orden de enlace para el puente de hidrógeno, se evidencia un incremento en el valor a medida que aumenta el radio atómico, en este caso el efecto estérico influenciado por el incremento en el tamaño del metal causaría un plegamiento de la estructura facilitando el puente de hidrógeno, pues los átomos involucrados en él se ubican en forma más lineal, cerca de 15° con respecto al ángulo del glicerolato de K comparado con el de Li, además se disminuye la distancia entre H₁₃-O₉. Tal como se muestra en la Tabla 3.

La configuración con dos metales, presenta valores de órdenes de enlace mayores para las interacciones O-Na, lo cual le podría atribuir su estabilidad (Tabla 4). Además se aprecian modificaciones en los ángulos de los átomos implicados en el puente de hidrógeno, siendo la tendencia similar a la observada para los glicerolatos monosustituídos. A medida que se incrementa el tamaño del metal, este ángulo tiende a la linealidad, aunque en menor proporción que la observada anteriormente (Tabla 5). La energía de formación aparentemente no se ve justificada por la periodicidad. Se podría pensar que el tamaño del átomo de sodio es el más adecuado para ubicarse en estas posiciones sin producir tensiones adicionales a la molécula de glicerolato, a la vez que presenta valores intermedios entre el Li y el K en órdenes de enlace, ángulos y distancias de los puentes de hidrógeno.

Tabla 4. Órdenes de enlace para los glicerolatos disustituídos.

Glicerolato	Orden de enlace			
	O ₉ - M ₁₃	O ₁₀ - M ₁₃	O ₁₁ - M ₁₄	H ₁₂ - O ₁₀
Li ₂ Gly	0,073	0,092	0,081	0,051
Na ₂ Gly	0,088	0,106	0,103	0,050
K ₃ Gly	0,068	0,086	0,087	0,038

Tabla 5. Ángulos de los glicerolatos disustituídos.

Glicerolato	Angulo	
	O ₁₁ -H ₁₂ -O ₁₀	C ₄ -C ₆ -O ₁₁
Li ₂ Gly	128.8	106.2
Na ₂ Gly	133.1	106.7
K ₂ Gly	134.9	106.7

Para las estructuras trisustituidas, los valores de órdenes de enlace para todos los metales son similares (Tabla 6 y 7), pero teniendo en cuenta que en este caso el tamaño de los metales no favorece la formación de los puentes de hidrógeno, el efecto estérico debido al mayor tamaño de los átomos K y Na comparado con el Li, puede tener alguna relación con la estabilidad observada, al aumentar la tensión sobre estos enlaces haciéndolos menos estables.

Tabla 6. Órdenes de enlace para los glicerolatos trisustituidos

Glicerolato	Enlace			
	O ₉ -M ₁₃	O ₁₀ -M ₁₃	O ₁₀ -M ₁₂	O ₁₁ -M ₁₂
Li ₃ Gly	0,076	0,085	0,086	0,076
Na ₃ Gly	0,095	0,111	0,111	0,094
K ₃ Gly	0,079	0,097	0,097	0,077

Tabla 7. Órdenes de enlace y promedio para los glicerolatos trisustituidos

Glicerolato	Orden de enlace		
	O ₁₁ -M ₁₄	O ₉ -M ₁₄	Promedio
Li ₃ Gly	0,076	0,076	0,08
Na ₃ Gly	0,091	0,091	0,09
K ₃ Gly	0,078	0,078	0,10

3.3. Aplicaciones de los glicerolatos en el almacenamiento de hidrógeno

Considerando la configuración de las estructuras en forma de caja, es posible que éstas se puedan utilizar en la adsorción de hidrógeno. Esta alternativa fue evaluada para la caja-Li encontrándose que podría absorber una molécula de hidrógeno localizada sobre uno de los átomos de Li como se aprecia en la Figura 7. La estabilidad de la estructura fue confirmada por la ausencia de frecuencias negativas.

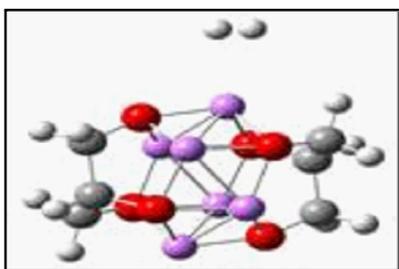


Figura 7. Molécula de hidrógeno adsorbida en el glicerolato trisustituido en forma de caja.

Según el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE), una de las condiciones que debe tener un material para ser considerado viable para el almacenamiento de hidrógeno es que su densidad gravimétrica con respecto al hidrógeno, sea cercana al 6% p/p. De esta manera la estructura mostrada en la Figura 7, posee 0,92 % p/p, pero si a la misma se le adicionan 5 moléculas de hidrógeno externas, cada una ubicada en un átomo metálico y otra más en su interior, el porcentaje obtenido es 6,42%, superando ligeramente el límite propuesto por el DOE.

4. CONCLUSIONES

La formación de glicerolatos de Li, Na y K es favorecida termodinámicamente a medida que se introduce mayor cantidad de átomos metálicos. La estabilidad es determinada principalmente por la interacción O-M, además de los puentes de hidrógeno presentes en las estructuras mono y disustituidas, siendo favorecidas las que tienen metales con mayor radio metálico, pues el efecto estérico de gran importancia. En las estructuras trisustituidas la estabilidad disminuye al aumentar el tamaño del metal, radios metálicos muy grandes aumentan la tensión debilitando los enlaces. El almacenamiento de hidrógeno en estas estructuras es una posible aplicación para dichas sales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa de sostenibilidad de la Universidad de Antioquia la financiación del proyecto. IEM agradece al Programa “Jóvenes Investigadores” de la Universidad de Antioquia por el apoyo económico recibido. AS agradece a Colciencias y a la Universidad de Antioquia la beca doctoral.

6. REFERENCIAS

- [1] Abirami S., Ma N., et al. 2002. A Gaussian-3 (G3) theoretical study of the interactions between alkali metal cations and polyhydroxyl ligands. *Chemical Physics Letters* 359: pp 500-506.
- [2] Benjumea P., Corredor L., et al. 2003. Biodiesel de aceite de palma: una alternativa para el desarrollo del país y para la autosuficiencia energética nacional. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* (28).
- [3] Callam C. S, Lowary T., et al. 2001. Computational analysis of the potencial energy surfaces of glycerol in the gas an aqueous phases: Effects of level of theory,

- basis set, and solvation on strongly intrmolecularly hydrogen-bonded systems. *Journal American Chemical Society* 123: pp 11743-11754.
- [4] Demirbas, A. 2007. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 33: pp 1-18.
- [5] Foresman J.B. and E. Frisch 1996. *Exploring Chemistry electronic structure methods*. Pittsburgh, Gaussian, Inc.
- [6] Ma, F. and M. A. Hanna 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70(1): pp 1-15.
- [7] Mayer I. 1983. Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. *Chemical Physics Letters* 97(3): pp 270-274.
- [8] Miner C. and Dalton N.N. 1953. *Glycerol*. New York, ACS Monograph 117 P.
- [9] Taylor R. and Slade P. 1992. Preparation and Properties of a Glycerolato calcium Complex. *Australian Journal Chemistry*: pp 1179-1185.
- [10] Trevor W. H. and M. Snow 1983. The crystal and molecular structure of Zinc(II) Monoglycerolate. *Australian Journal Chemistry* 36: pp 1249-1253.
- [11] Valliyappan, T. 2004. *Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes*. Department of Chemical Engineering, Saskatoon, University of Saskatchewan.