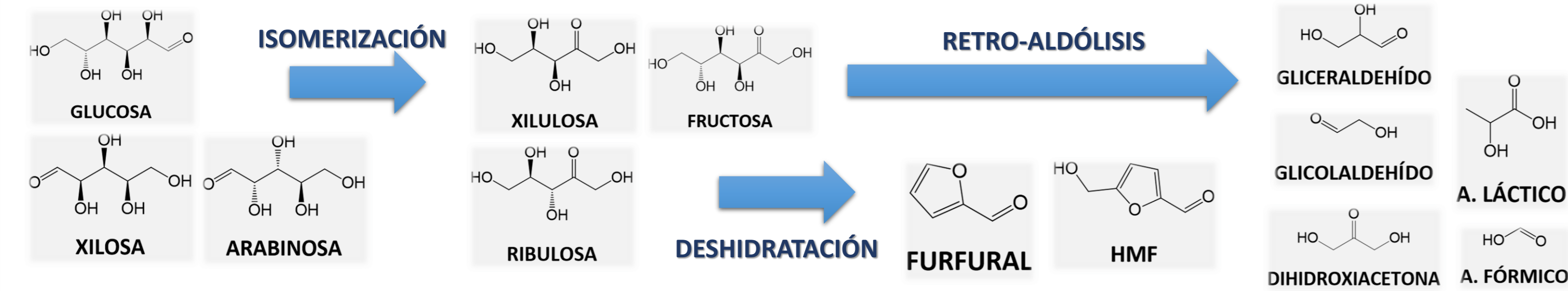


INTRODUCCIÓN

La conversión de recursos biomásicos lignocelulósicos en productos químicos de alto valor agregado atrae la atención como consecuencia de la escasez de recursos fósiles y una demanda creciente de energía. La primera etapa consiste en la hidrólisis para obtener azúcares como glucosa, manosa, xilosa o arabinosa. Luego, existen diversos mecanismos para valorizar estos intermediarios.

Los catalizadores diseñados para tal fin deben ser resistentes químicamente en medio acuoso ácido o básico y a temperaturas elevadas. Es conveniente reemplazar el uso de alúminas o sílica-alúminas por óxidos altamente estables. La ZrO_2 es resistente y posee carácter anfótero, por lo que puede intervenir en diversas reacciones como, hidrólisis, condensación aldólica, deshidratación e isomerización.



Para obtener soportes sólidos de ZrO_2 con áreas superficiales altas y porosidad controlada se recurre a técnicas de síntesis asistida como sol-gel o hidrotérmica. Además, por lo general son funcionalizados con grupos sulfato o fosfato para incrementar su fuerza ácida.

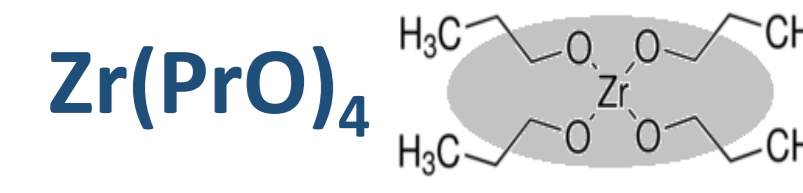


OBJETIVOS

- Sintetizar y caracterizar materiales basados en ZrO_2 con porosidad jerarquizada y elevada área superficial.
- Determinar la influencia del medio de síntesis y el método de extracción del agente estructurante en las propiedades fisicoquímicas.
- Evaluar la actividad catalítica en la conversión de mezclas de azúcares C5 y C6.

EXPERIMENTAL

Precursor metálico



Agente director de estructura (ADE)

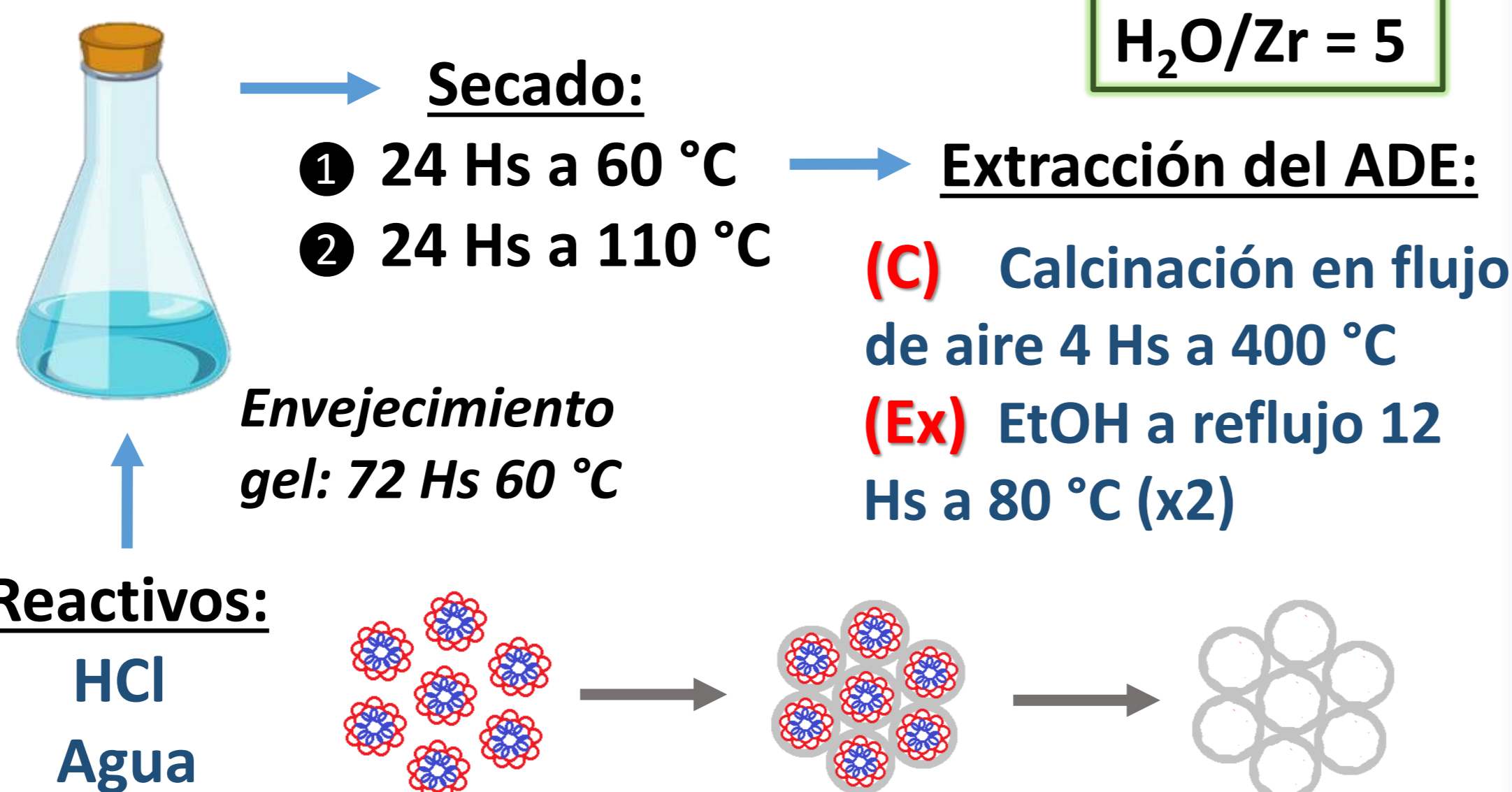
Pluronic P123
P(EO)-P(PO)-P(EO)

Medio de síntesis

- (W) Agua
- (E) Etanol
- (I) Isopropanol

Síntesis sol-gel (medio alcohólico) y por precipitación instantánea (medio acuoso) ajustando relaciones molares:

$$\begin{aligned} \text{ste/Zr} &= 40 \\ (\text{EO})/\text{Zr} &= 4 \\ \text{H}^+/\text{Zr} &= 0,1 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Zr} &= 5 \end{aligned}$$



CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

- Difracción de rayos X (DRX)
- Adsorción/desorción de N_2 a -196°C : área superficial BET y t-plot, distribución de tamaño de poro y volumen de poro (método BJH)
- Espectroscopía FTIR
- Termogravimetría (TGA) y Análisis térmico diferencial (DTA)
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM): Microscopio JEOL 2100 plus
- Titulación potenciométrica con n-butilamina 0,01 N en acetonitrilo

EVALUACIÓN CATALÍTICA

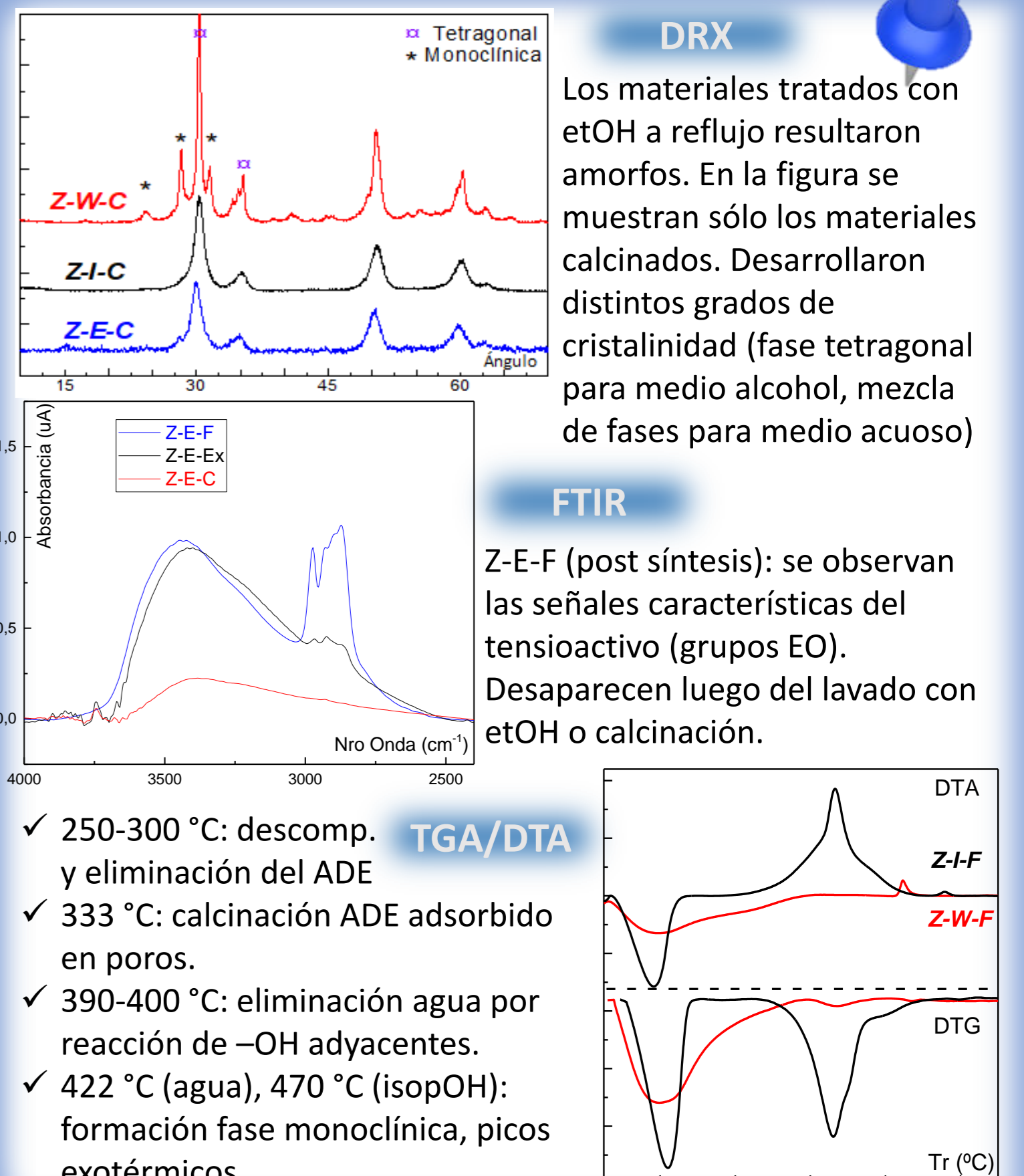
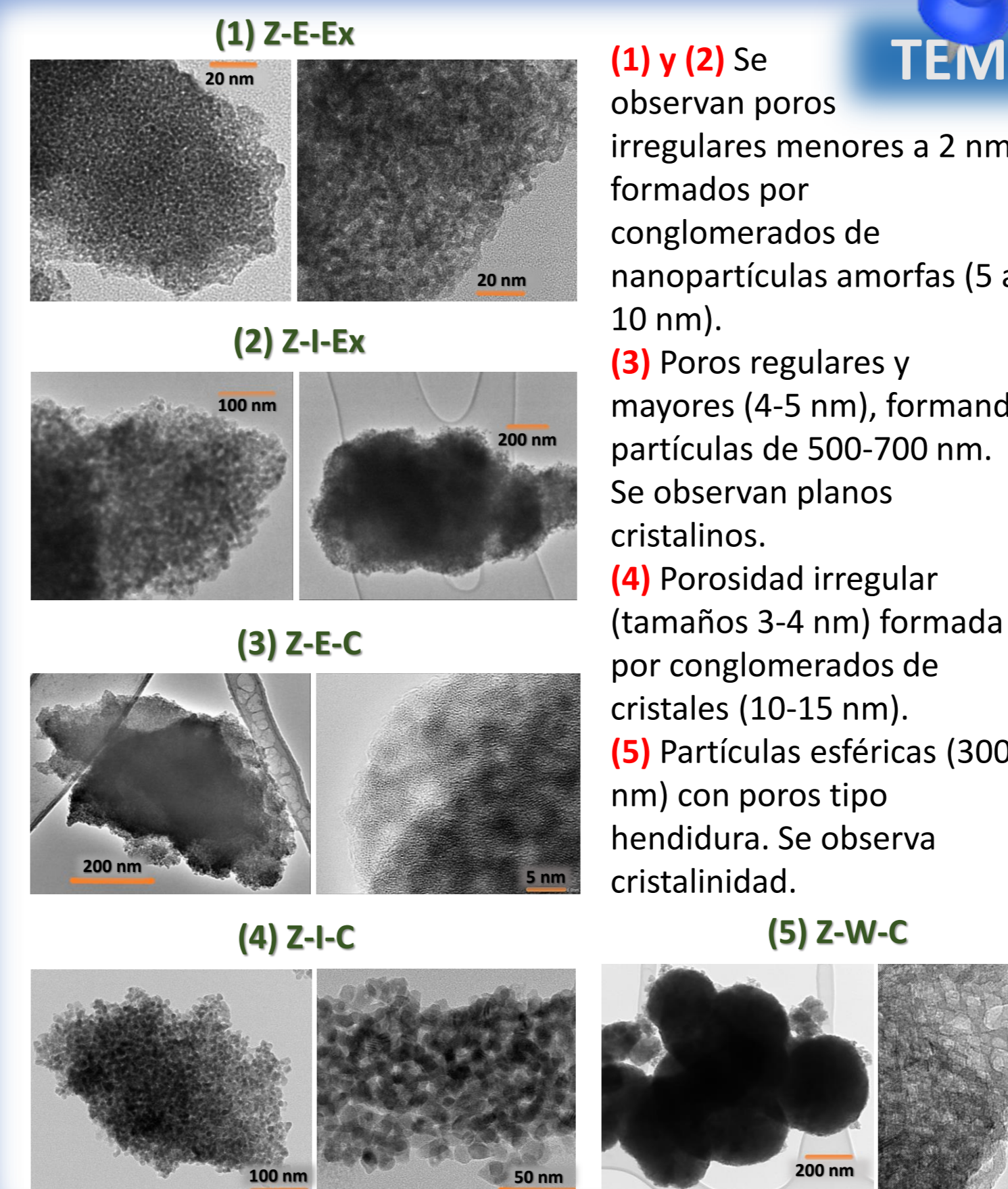
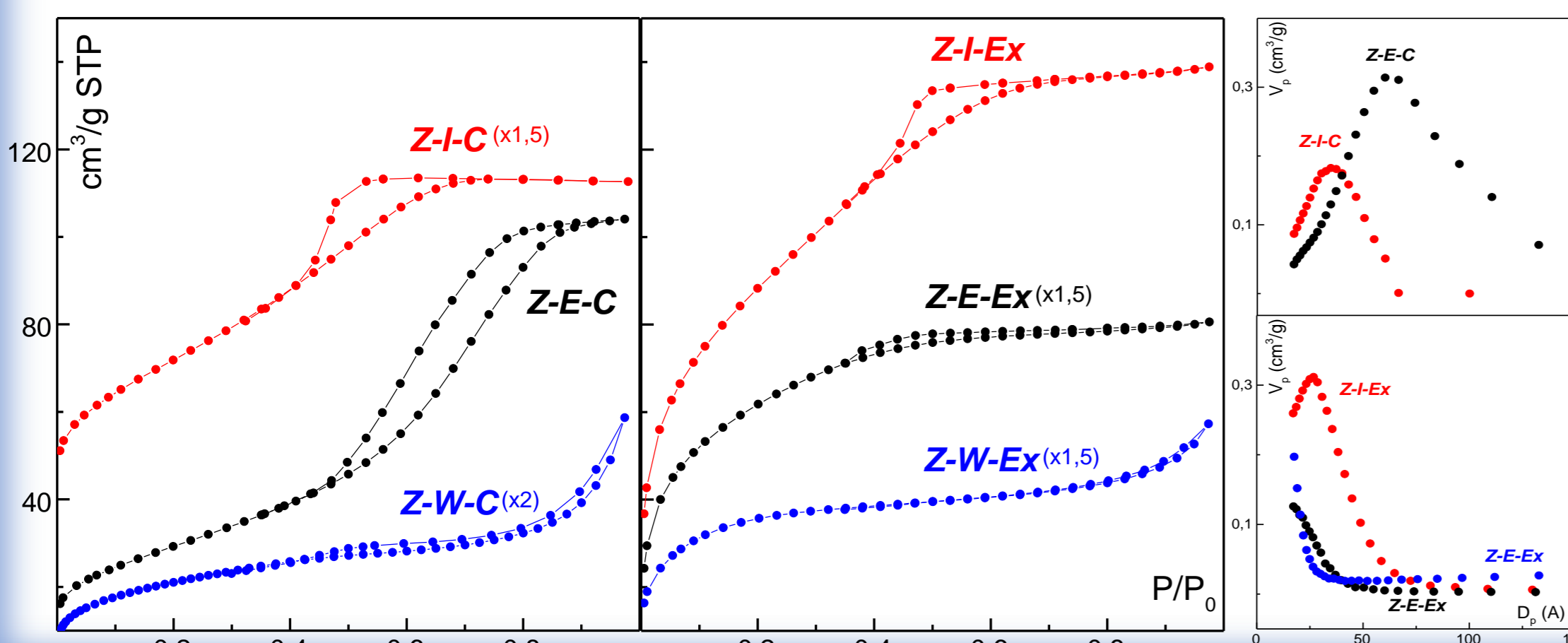
- REACTIVOS:** Solución acuosa modelo basada en hidrolizado de salvado de trigo
- CONDICIONES DE REACCIÓN**
- Vol. Reactor: 40 ml
 - Vol. Líquido: 18 ml
 - P: 10 – 50 atm N_2
 - T: 140 – 200 °C
 - tr: 15 – 90 min
 - Agit: 1500 RPM
 - Masa Cat: 35 – 100 mg
- DETECCIÓN**
- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)
- Columna: Aminex HPX-87H
 - Método: H_2SO_4 /agua 5 mM, 40 °C, 0.8 ml/min
 - Detector: UV 190/210/284 nm, RI
- Xilosa 6,2 g/L**
Arabinosa 3,1 g/L
Glucosa 1,8 g/L
- Reactor tipo slurry de acero inoxidable para alta presión, con agitación magnética, control de temperatura PID y control de flujo

RESULTADOS

Propiedades texturales (Isotermas de ads./des. de N_2)

CATALIZADOR	TIPO DE ISOTERMA	A_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
Z-W-Ex	I	132	0,11	< 2
Z-W-C	II - H3	49	-	-
Z-I-Ex	I+IV - H2	295	0,21	2,8
Z-I-C	IV - H2	106	0,09	3,6
Z-E-Ex	I+IV	129	0,08	2,5
Z-E-C	IV - H1	103	0,17	5,2

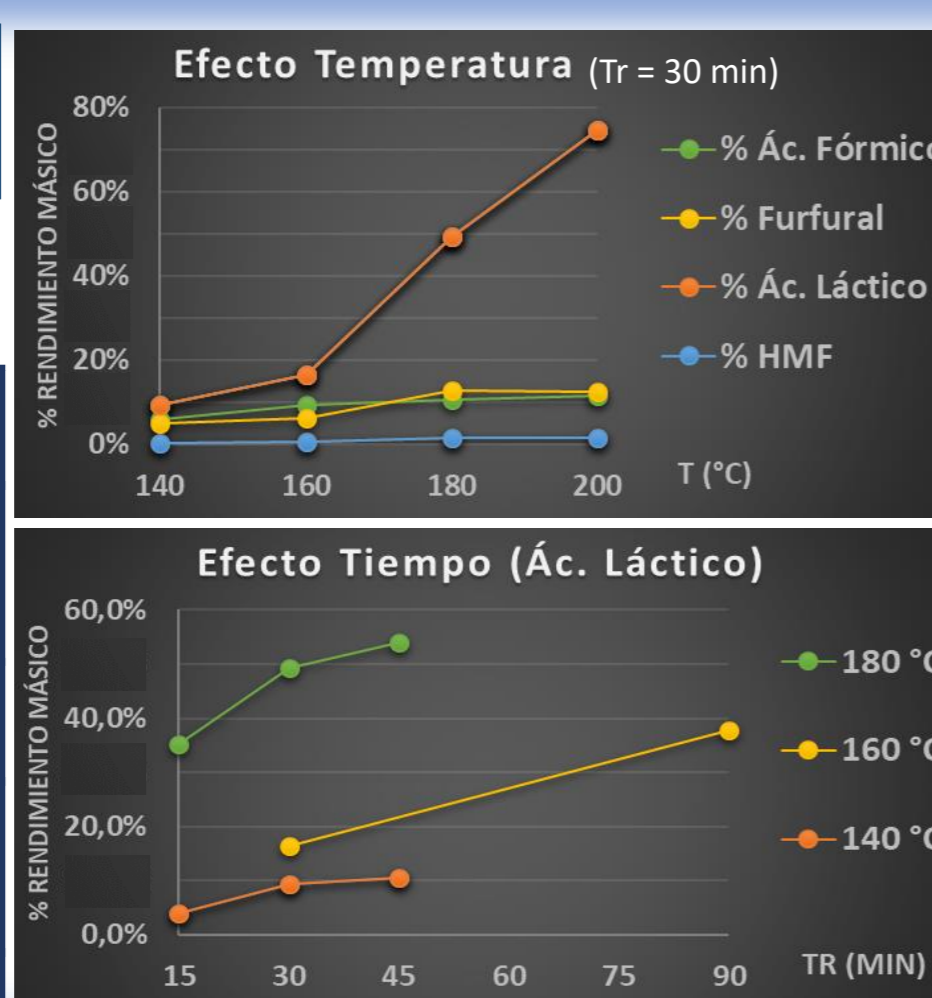
La eliminación del ADE por extracción produce materiales micro- o mesoporosos con tamaños de poros pequeños (histéresis H2: poros irregulares interconectados) y elevada área BET. Por otro lado la calcinción permite el desarrollo de materiales mesoporosos con tamaños de poros mayores y reducción del área en medios de síntesis alcohólicos. En medio acuoso no se obtiene porosidad estructural (histéresis H3: poros con forma hendidura).



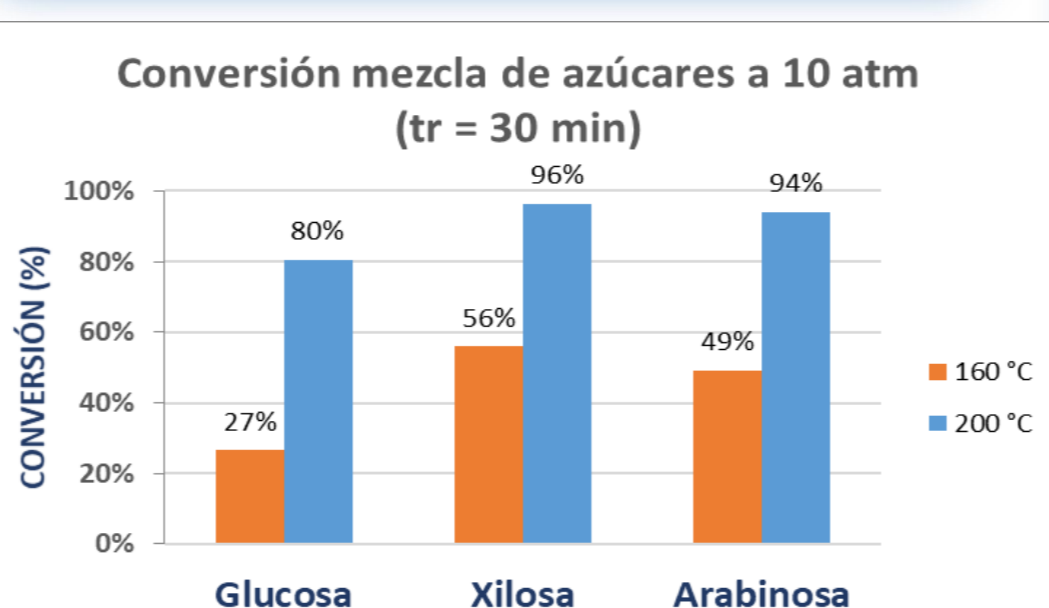
Catalizador: Z-I-Ex M Cat = 70 mg
P = 10 atm N_2

DISEÑO DE EXPERIMENTOS TIPO BOX-BEHNKEN

T (°C)	Tr (min)	% Ác. Láctico	% Ác. Fórmico	% HMF	% Furfural
140	15	4,1%	3,3%	0,1%	2,1%
140	30	9,3%	5,8%	0,3%	4,9%
140	45	10,6%	5,8%	0,3%	4,3%
160	30	16,3%	9,3%	0,6%	6,2%
160	90	37,9%	10,1%	1,2%	11,1%
180	15	35,3%	9,7%	1,1%	11,3%
180	30	49,2%	10,6%	1,4%	12,6%
180	45	53,9%	10,8%	1,2%	13,7%
200	30	74,5%	11,3%	1,5%	12,4%



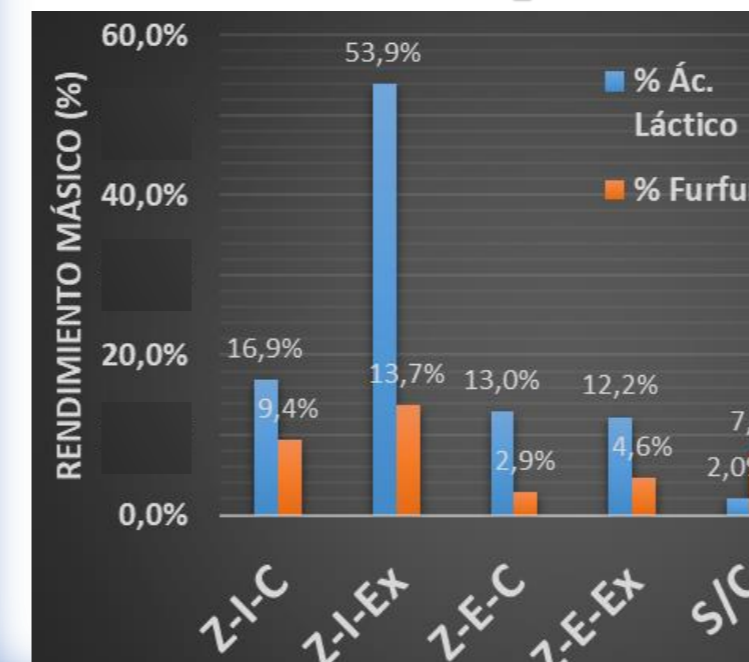
ACTIVIDAD CATALÍTICA



Otros productos detectados: Xilulosa, Fructosa, Gliceraldehído, DHA, Ác Succínico

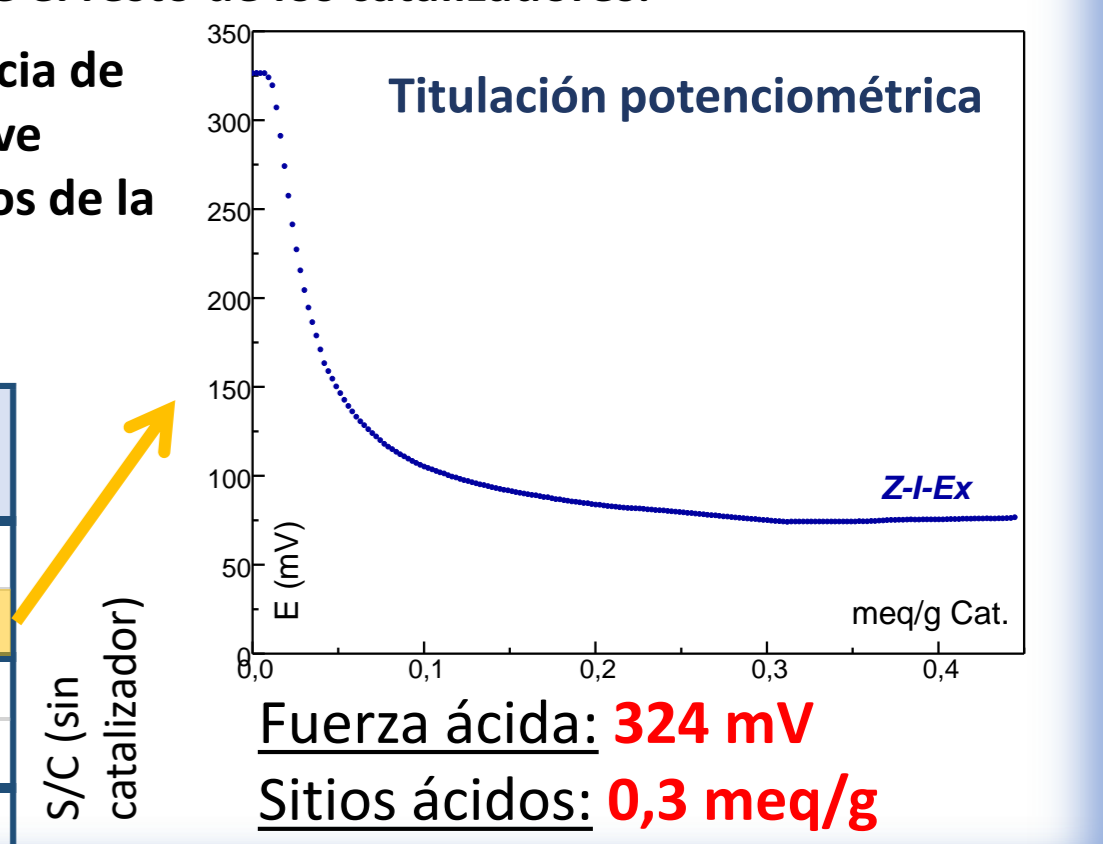
Comparación catalizadores

Condiciones de reacción: 35 mg cat., 180 °C, 45 min, 10 atm N_2



- La ZrO_2 sintetizada en medio isopropanol y sin calcinar (Z-I-Ex) muestra notablemente mayor actividad hacia la producción de Ác. Láctico y furfural que el resto de los catalizadores.
- La isomerización y deshidratación es posible sin la presencia de catalizadores a temperaturas mayores de 180 °C, pero se ve acelerada por la incorporación de los sitios ácidos y básicos de la circonia. La reacción de condensación retroaldólica es despreciable sin catalizador.

Catalizador	% Ác. Láctico	% Ác. Fórmico	% HMF	% Furfural
Z-I-C	16,9%	6,0%	1,0%	9,4%
Z-I-Ex	53,9%	10,8%	1,2%	13,7%
Z-E-C	13,0%	4,7%	0,2%	2,9%
Z-E-Ex	12,2%	4,1%	0,4%	4,6%
S/C	2,0%	6,6%	0,2%	7,9%



CONCLUSIONES

Se sintetizaron catalizadores micro- y mesoporosos basados en ZrO_2 modificando el medio de síntesis y el método de extracción del agente director de estructura (ADE). El material obtenido en medio alcohólico isopropanol y lavado con solvente a reflujo, presentó la mayor superficie BET (295 m^2/g) y porosidad (0,21 cm^3/g). Además, resultó activo en la conversión de una solución acuosa de glucosa, xilosa y arabinosa, obteniendo 80%, 96% y 94% de conversión respectivamente. El mayor producto obtenido fue ácido láctico con un rendimiento másico de 74,5% a 200 °C, 30 min y 10 atm de N_2 , sin agregado de ácidos ni funcionalización previa del catalizador. La actividad catalítica puede deberse a la conservación de grupos funcionales Zr-OH evitando la calcinción, una alta superficie expuesta y una fuerza ácida moderada.