

---

## Síntesis y evaluación de catalizadores de $ZrO_2$ con porosidad jerarquizada para la obtención de ácido láctico a partir de hidrolizado de biomasa lignocelulósica: Diseño de experimentos y método de superficies de respuesta.

Piovano, Federico<sup>1\*</sup>; Aspromonte, Soledad<sup>1</sup>; Bergamini, Carina<sup>2</sup>; Giménez, Paula<sup>2</sup>; Gross, Martín<sup>1</sup>; Boix, Alicia<sup>1</sup>.

Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ing. Química, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET). [fpiovano@fiq.unl.edu.ar](mailto:fpiovano@fiq.unl.edu.ar)

<sup>2</sup> Instituto de Lactología Industrial (INLAIN, UNL-CONICET).

**Circonia, Mesoporoso, Sol-Gel, Biomasa, Láctico**

---

### Resumen

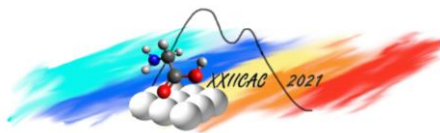
La transformación de biomasa lignocelulósica en precursores químicos valiosos mediante catálisis heterogénea es un desafío tecnológico prometedor en química verde. En este trabajo, se sintetizaron catalizadores micro y mesoporosos de  $ZrO_2$  con el método sol-gel asistido por un tensioactivo no-iónico, y se evaluaron en la conversión hidrotérmica de una solución de glucosa, xilosa y arabinosa, representativa del producto de hidrólisis del salvado de trigo. Se estudió la influencia de diferentes medios de síntesis (agua, etanol e isopropanol) y técnicas de eliminación del tensioactivo en las propiedades texturales; lo que permitió alcanzar un área superficial de  $295 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de poro de  $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Los materiales resultaron activos en la retro-aldolización de azúcares para producir ácido láctico (AL), sin adición de ácidos o bases. Los catalizadores calcinados lograron rendimientos menores al 35% en 90 min a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , pero el método de extracción con solvente permitió duplicarlos. Los efectos de las condiciones de reacción se estudiaron con un diseño de experimentos tipo Box-Benhken y la metodología de superficies de respuesta. Se obtuvo una conversión de 98% con 77% de selectividad hacia AL y 14% hacia furfural con el catalizador más activo, en 240 min a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

---

### Abstract

Conversion of lignocellulosic biomass into valuable platform chemicals by heterogeneous catalysis is a promising technological challenge of green chemistry. In this work, micro and mesoporous  $ZrO_2$ -based catalysts were synthesized by template-assisted sol-gel method using a nonionic copolymer, and evaluated in hydrothermal conversion of glucose, xylose and arabinose representative solution of wheat bran hydrolysate. The effects of different reaction mediums (water, ethanol and isopropanol) and template removal methods on textural properties were explored. Specific surface area of  $295 \text{ m}^2/\text{g}$  and total pore volume of  $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$  were reached. Catalysts showed activity towards lactic acid (LA) production by retro-aldol mechanism, without acid or alkali added. Calcined materials produced less than 35% molar yield of LA at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  and 90 min, however template solvent extraction method doubled it. Reaction conditions influence were evaluated with a Box-Benhken type experimental design and response surface methodology (RSM). The highest yield was achieved at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , 240 min and 0.5 catalyst:reagent mass ratio, with 98% sugar conversion, 77% selectivity towards LA and 14% furfural.

---



## Introducción

En los últimos años, la biomasa se ha convertido en una de las materias primas más prominentes para sustituir a los combustibles fósiles en la producción de energía y precursores químicos derivados. Principalmente, la biomasa de origen lignocelulósico atrae la atención debido a su bajo costo y la disponibilidad de inmensas cantidades en forma de residuos de la industria agrícola y forestal. Además, al no ser comestible no compite de manera directa con la producción de alimentos. La lignocelulosa está conformada por proporciones variables de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. La ruptura de estas macromoléculas en sus unidades fundamentales y su transformación en moléculas plataforma es un desafío tecnológico que permite producir bio-combustibles, bio-plásticos, productos farmacéuticos y cosméticos de forma sustentable [1]. El primer paso en el proceso de valorización de la biomasa lignocelulósica consiste en la despolimerización a través de hidrólisis, para obtener monosacáridos solubles de 6 carbonos como la glucosa, y de 5 carbonos como la xilosa y la arabinosa. La hidrólisis puede llevarse a cabo mediante catálisis homogénea, heterogénea ácida o básica, enzimática o en agua supercrítica [2]. Posteriormente, existen diversos mecanismos de reacción para transformar los azúcares en el intermediario químico deseado, entre los que destacan: isomerización-deshidratación para obtener furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF) y ácido levulínico; hidrogenación para sorbitol, xilitol y arabitól; hidrogenólisis para etilenglicol y propilenglicol; hidredesoxigenación (HDO) para alcoholes primarios y alcanos; y retro-aldolización que permite escindir los azúcares en compuestos de menor peso molecular como glicolaldehído, gliceraldehído y dihidroxiacetona (DHA). A partir de estos, se obtienen ácidos carboxílicos importantes como láctico, glicólico, fórmico, acético, propanoico y acrílico.

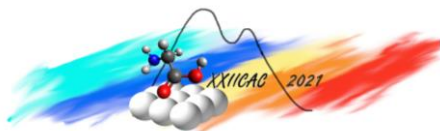
La producción selectiva de alguno de los compuestos mencionados requiere sintetizar un catalizador adecuado con uno o más tipos de sitios funcionales y que resulten resistentes en condiciones hidrotérmicas. En general, se reemplazaron los soportes clásicos de alúmina o sílice por óxidos metálicos altamente estables como circonia ( $ZrO_2$ ) o titania ( $TiO_2$ ). Asimismo, se requieren áreas superficiales elevadas y estructuras porosas que permitan manipular las moléculas voluminosas derivadas de la biomasa. Los materiales basados en  $ZrO_2$  pueden intervenir en varias clases de reacciones como ciclación, condensación e isomerización debido a la combinación de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. El método más empleado para la obtención de estos soportes es la precipitación, aunque el proceso sol-gel ofrece un mejor control de los parámetros de síntesis y permite materiales con mejores propiedades texturales [3,4]. Se ha reportado el uso de  $ZrO_2$  para la conversión hidrotérmica de azúcares en ácido láctico siguiendo la vía de retro-aldolización y mecanismo interno de Canizzaro. Por lo general los rendimientos obtenidos son muy bajos, a menos que se agreguen ácidos o bases fuertes al medio de reacción [5], y no se suelen utilizar hidrolizados de biomasa real o mezclas de varios monosacáridos como materia prima.

En este trabajo se investigaron métodos y variables de síntesis de catalizadores basados en  $ZrO_2$ , y se relacionaron con las propiedades texturales obtenidas y su actividad catalítica en la conversión hidrotérmica de un hidrolizado modelo de biomasa en ácido láctico, furfural y HMF. Con el objetivo de optimizar y estudiar la influencia de las condiciones de reacción, se llevó a cabo un diseño de experimentos y su análisis estadístico a través de la metodología de superficie de respuestas (RSM).

## Experimental

### *Síntesis de catalizadores*

Para la síntesis de los materiales fue seleccionado n-propóxido de circonio como precursor metálico. Con el objetivo de estudiar el efecto sobre las reacciones involucradas en la formación de la estructura, se probaron etanol, isopropanol y agua como medios de síntesis. Para los medios alcohólicos se utilizó el método sol-gel, mientras que en medio acuoso sólo fue posible el método de precipitación, debido a la gran reactividad del alcóxido de circonio. El agente director de estructura (ADE) seleccionado fue el Pluronic P123 (Sigma-Aldrich,  $PEG_{20} PPG_{70} PEG_{20}$ ). La Tabla 1 resume las condiciones en la que fueron sintetizados los catalizadores de este trabajo. I) Método sol-gel: Una cierta cantidad de ADE se disolvió en etanol o isopropanol con agitación a temperatura ambiente, se enfrió en baño de hielo y se le agregó

**Tabla 1** - Condiciones de síntesis de los catalizadores

Nombre	Medio	Relaciones molares				Eliminación de ADE
		OE <sup>a</sup> /Zr	H <sup>+</sup> /Zr	H <sub>2</sub> O/Zr	ROH <sup>b</sup> /Zr	
Z-W-Ex	Agua	4	0.1	120	0	Extracción
Z-W-C	Agua	4	0.1	120	0	Calcinación
Z-W-ExC	Agua	4	0.1	120	0	Combinado
Z-E-Ex	Etanol	4	0.1	5	50	Extracción
Z-E-C	Etanol	4	0.1	5	50	Calcinación
Z-E-ExC	Etanol	4	0.1	5	50	Combinado
Z-I-Ex	Isoprop.	4	0.1	5	40	Extracción
Z-I-C	Isoprop.	4	0.1	5	40	Calcinación
Z-I-ExC	Isoprop.	4	0.1	5	40	Combinado

<sup>a</sup> moles de óxido de etileno por mol de Pluronic P123<sup>b</sup> moles de etanol o isopropanol

póxido de circonio se agregó gota a gota a la solución hasta alcanzar las relaciones molares finales. Inmediatamente, se formó un precipitado blanco. La suspensión se llevó a envejecimiento, el sólido se recuperó por centrifugación y fue secado de igual manera que en el procedimiento anterior.

Para eliminar el ADE presente en los materiales sintetizados sin dañar la estructura porosa formada, se investigaron tres procedimientos: (i) calcinación en flujo de aire sintético (20 ml/min) a 400 °C por 4 horas (1 °C/min); (ii) extracción a reflujo en 25 ml de etanol/g de sólido a 80 °C durante 8 hs, centrifugación y secado a 60 °C, 3 repeticiones; (iii) método combinado: una extracción con etanol a reflujo y luego calcinación en flujo de aire.

#### Caracterización fisicoquímica

Las propiedades texturales de los catalizadores se evaluaron por adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K con un analizador Micromeritics ASAP 2020. Las muestras fueron previamente desgasadas 8 hs a 250 °C. La superficie específica (S<sub>BET</sub>) se calculó con el método BET. Se determinaron la distribución, volumen (V<sub>P</sub>) y diámetro medio de poro (D<sub>P</sub>) con el método BJH. El área y volumen de microporos (V<sub>μP</sub>) se estimaron con el método t-plot empleando la ecuación de Harkins and Jura. Los materiales también se estudiaron con Microscopía Electrónica de Transmisión con un microscopio JEOL-2100 plus. La espectroscopía Infrarroja (FTIR) se realizó con un sistema Shimadzu 8101 M, IR Prestige-21 (4000–400 cm<sup>-1</sup>, resolución: 4 cm<sup>-1</sup>). Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) fueron llevadas a cabo en un equipo Shimadzu modelo XD-D1 con radiación monocromática de Cu-Kα. Por último, se estudiaron los materiales con termogravimetría (TGA) y análisis diferencial térmico (DTA), en un sistema Mettler Toledo TGA/STDA 851, de 25 a 800 °C (10 °C/min) en aire (40 ml/min).

#### Evaluación de los catalizadores

Todas las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo agitado de acero inoxidable con capacidad de 45 ml. En un experimento típico, se cargó el reactor con 18 ml de una solución acuosa de azúcares (6.23 g/L de xilosa, 3.13 g/L de arabinosa y 1.81 g/L de glucosa) y el catalizador. La solución reactiva se basó en la composición del hidrolizado de salvado de trigo [6]. El sistema fue sellado y purgado 3 veces con N<sub>2</sub> de alta pureza. Luego se llevó a la presión y temperatura deseada (5 °C/min) en agitación magnética (1500 rpm). Concluido el tiempo de reacción, el reactor se enfrió rápidamente sumergiéndolo en un baño de agua fría. El catalizador usado fue recuperado por filtración al vacío y secado a temperatura ambiente. La solución fue filtrada (0.45 μm) y diluida 5 veces en agua pura. Luego, se analizó por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) usando un sistema Perkin Elmer provisto con una columna de intercambio iónico Aminex HPX-87H (Bio-Rad), detectores UV-vis e índice de refracción (RI). Una solución 5 mM de ácido sulfúrico fue usada como fase móvil con un caudal de 0.6 ml/min. Los azúcares sin convertir fueron cuantificados en cromatogramas RI; mientras que los ácidos orgánicos (láctico, fórmico, acético y levulínico) en UV a 210 nm y los furanos (HMF y furfural) a 260 nm, a partir de las curvas de calibración de los estándares puros (6 puntos por duplicado, R<sup>2</sup>>0.99). Las

el n-propóxido de circonio. Luego de 30 min de agitación, se añadió una solución del alcohol correspondiente, agua desionizada y HCl gota a gota, hasta alcanzar las relaciones molares finales que se detallan en la Tabla 1. Minutos más tarde, se formó un gel translúcido que se llevó a envejecimiento durante 72 horas a 60 °C. Posteriormente, se secó a 60 °C por 48 horas y 110 °C por 24 horas. II) Método de precipitación: Se disolvió el ADE y HCl en agua desionizada. El n-pro-

áreas de los picos fueron estimadas por deconvolución Gaussiana (distribución  $\chi^2$ , tolerancia  $1 \times 10^{-6}$ ) en el software OriginPro. Conversiones de reactivos y rendimientos molares de productos fueron calculados de la siguiente forma:

$$x_i = 100 \left( 1 - \frac{C_i}{C_i^0} \right); \quad x_T = 100 \left( 1 - \frac{\sum C_i/PM_i}{\sum C_i^0/PM_i} \right); \quad Y_P = 100 \frac{C_P/PM_P}{\sum C_i^0/PM_i}; \quad Y_F = Y_{Fu} + Y_{HMF}$$

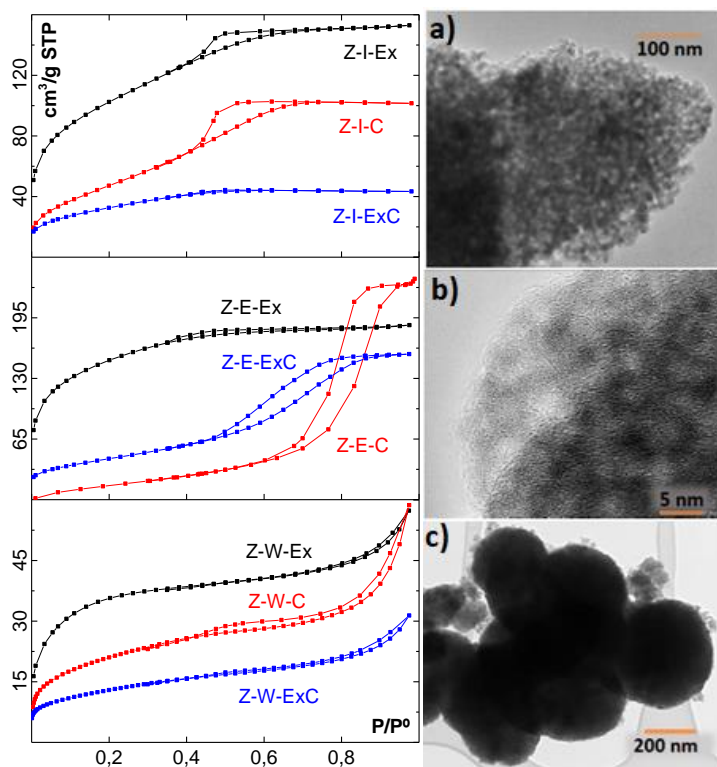
Donde  $x_i$ : conversión de reactivo  $i$  ( $G$ : glucosa,  $X$ : xilosa o  $A$ : arabinosa),  $x_T$ : conversión total de reactivos,  $Y_p$ : rendimiento molar de producto  $p$  ( $AL$ : ácido láctico,  $Fu$ : furfural,  $HMF$ : 5-hidroximetil-furfural),  $Y_F$ : rendimiento molar de furanos totales,  $C$ : concentración final (g/L),  $C^0$ : concentración inicial (g/L),  $PM$ : peso molecular (g/mol).

### Diseño de experimentos

Un diseño de experimentos de tipo Box-Behnken fue desarrollado para optimizar el desempeño catalítico del catalizador seleccionado en función de varios parámetros de operación. Se llevaron a cabo 26 experimentos combinando diferentes temperaturas ( $T = 140, 160, 180$  y  $200$  °C), presiones iniciales ( $P = 10, 30$  y  $50$  bar), relaciones máxicas catalizador/reactivos ( $M = 0.175, 0.35$  y  $0.5$ ) y tiempos de reacción ( $t_r = 15, 30, 45, 90, 120, 150$  y  $240$  min). El procesamiento de los datos y el análisis estadístico se realizó con el software de acceso libre "R". Se propuso un modelo de ajuste mediante la metodología de superficies de respuesta (RSM). La influencia de los factores se determinó a partir de análisis de variancia (ANOVA) con una significancia estadística de 95% ( $p$ -valor  $< 0.05$ ). La conversión total de reactivos, rendimiento de ácido láctico y rendimiento de furanos totales se escogieron como factores respuesta.

## Resultados y discusión

### Efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades texturales



**Figura 1** (izq) - Isothermas de ads./des. de  $N_2$ .

**Figura 2** (der) - Imágenes TEM a) Z-I-Ex; b) Z-E-ExC; c) Z-W-C

En la Figura 1 se presentan las isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  para todos los materiales sintetizados, observándose una marcada influencia del medio de síntesis. En medio acuoso se obtuvieron curvas características de materiales no porosos (Tipo II) y microporosos (Tipo I), debido a que el agua en exceso provoca una elevada velocidad de hidrólisis del propóxido de circonio distorsionando la mesofase micelar formada por el Pluronic P123. En cambio, se lograron materiales mesoporosos (Tipo IV) en medios alcohólicos, con ciclos de histéresis característicos de poros irregulares (H2) en isopropanol y poros uniformes en etanol (H1). Esto se puede confirmar con las imágenes TEM (Figura 2). La Tabla 2 reúne las propiedades texturales calculadas a partir de las isothermas. Los mayores valores de  $S_{BET}$  y los menores  $D_p$ , con una distribución amplia que abarcó desde micro a mesoporos, se consiguieron con el método de extracción a reflujo para eliminar el

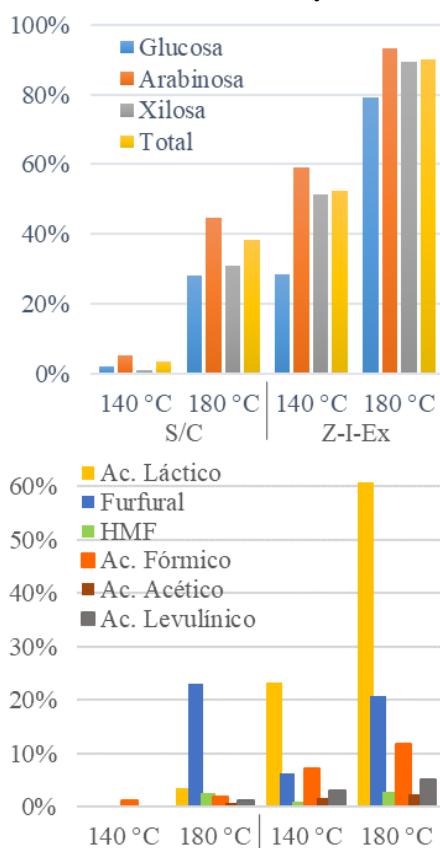
**Tabla 2** - Propiedades texturales de los catalizadores.

Nombre	Clasificación IUPAC	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\mu P}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_P$ (nm)
Z-W-Ex	I	132	0.11	0.042	< 2
Z-W-C	II (H3)	49	0.05	0.008	6.6
Z-W-ExC	II	44	0.05	0.002	5.5
Z-E-Ex	I + IV	116	0.08	0.018	2.5
Z-E-C	IV (H1)	126	0.40	0.004	8.7
Z-E-ExC	IV (H1)	103	0.17	0.002	5.3
Z-I-Ex	I + IV (H2)	295	0.21	0.082	2.3
Z-I-C	IV (H2)	106	0.09	0.004	3.1
Z-I-ExC	I + IV	106	0.07	0.012	2.2

térmico sin pérdida de masa a 422 °C (agua), 476 °C (etanol) y 479 °C (isopropanol) correspondiente con el cambio de fase tetragonal a monoclinica. Además, se observó una pérdida importante de masa entre los 290 y 330 °C que se atribuyó a la descomposición del Pluronic, y entre los 360 y 380 °C debida a la eliminación de grupos -OH en forma de agua. Esto fue confirmado con FTIR ya que las señales a 1635 y 1577 cm<sup>-1</sup> permanecen en los materiales luego de la eliminación del ADE con extracción o calcinación a temperaturas bajas (300 °C), sin embargo, casi no son detectadas al calentar a 400 °C.

#### Actividad catalítica

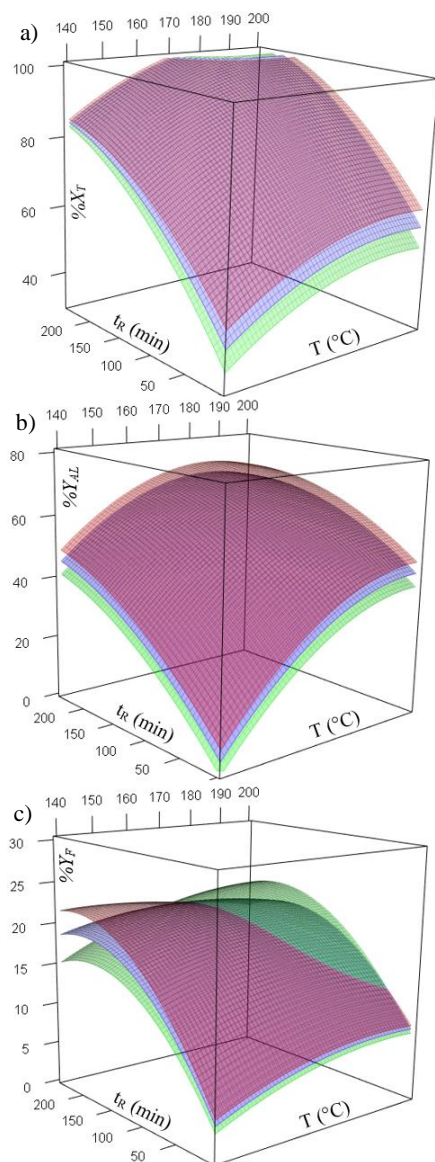
La evaluación de los catalizadores se llevó a cabo analizando la conversión de la solución de azúcares a 30 bar, 180 °C, 90 min y  $M = 0.35$ . Todos los materiales resultaron activos hacia el mecanismo de formación de AL. Los catalizadores calcinados no lograron rendimientos mayores a 35%. Sin embargo, la serie de materiales sin calcinar tuvo mejor actividad catalítica, coincidiendo el mejor rendimiento con el material de mayor superficie específica (Z-I-Ex). Como se observa en la Figura 3 se consiguió una conversión de 90.1%, siendo la glucosa ligeramente más difícil de convertir que las pentosas, con 67.3% de selectividad hacia AL y 26.1% hacia furanos. Sin catalizador, la conversión hidrotérmica es baja (38.5%) y sigue principalmente el mecanismo de deshidratación, con 6.9% de selectividad hacia HMF y 59.9% hacia furfural. Nótese que la mezcla de reactivos estaba compuesta solo por 13.9 % de moles de glucosa, por ello los rendimientos de HMF son comparativamente bajos. Estos compuestos son susceptibles a la degradación en ácidos fórmico y levulínico, y la polimerización para formar compuestos sólidos de elevado peso molecular (huminas). A temperaturas bajas (140 °C) el catalizador Z-I-Ex permitió una conversión relativamente alta (52.5%) frente a la ausencia de catalizador (3.6%), con un 44.2% de selectividad hacia AL y 13.5% hacia furanos.


**Figura 3** - Conversión (arriba) y Rendimientos (abajo): sin catalizador (S/C) y con Z-I-Ex,  $t_R$ : 90 min,  $M = 0.35$ .

ADE. La calcinación aumentó el  $D_P$  por el colapso de la microestructura y redujo drásticamente el  $V_P$  y la  $S_{BET}$  en medio acuoso e isopropanol. Por el contrario, en etanol se elevó significativamente el  $V_P$ , probablemente debido a una interacción más fuerte del ADE durante el sol-gel. El DRX demostró que los materiales extraídos eran amorfos y en los materiales calcinados se observó fase de ZrO<sub>2</sub> tetragonal para los alcoholes, y mezcla tetragonal - monoclinica para el medio acuoso. El TGA-DTA de los catalizadores recién sintetizados, mostró un pico exo-

#### Diseño de experimentos

En la Figura 4 se representan las superficies paramétricas para 3 relaciones másicas catalizador/reactivos constantes, en función de la temperatura y el tiempo de reacción, obtenidas a partir de los modelos estadísticos propuestos. Los parámetros del modelo se evaluaron mediante la distribución estadística t-Student y la calidad del ajuste se estableció con el coeficiente de



**Figura 4** – Superficies paramétricas de (a) Conversión, (b) Rendimiento de AL y (c) Rendimiento de furanos. M = 0.17 (verde), 0.35 (azul), 0.5 (rojo).

optimizaron los parámetros de reacción más relevantes con un diseño de experimentos y la metodología de superficies de respuesta (RSM), lográndose una conversión de 98% y 77% de selectividad hacia ácido láctico en 4 hs a 180 °C, usando una relación másica de catalizador/reactivos de 0.5.

## Referencias

- [1] M. J. Bidddy, C. Scarlata, C. Kinchin en *Chemicals from Biomass*. NREL, US Department of Energy (2016).
- [2] H. Kobayashi, A. Fukuoka en *Current catalytic processes for biomass conversion*. Elsevier (2013) 29-49.
- [3] J. L. Blin, L. Gigot, A. Leonard; *Studies in Surface Science and Catalysis* 143 (2002) 1035-1043.
- [4] G. Soler-Illia, C. Sanchez; *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 109-126.
- [5] L. Yang, J. Su, S. Carl; *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 149–157.
- [6] N. Sánchez-Bastardo, A. Romero, E. Alonso; *Carbohydrate Polymers* 160 (2017) 143-152.

determinación para múltiples factores ( $R^2 > 0.95$ ). Se concluyó que la presión inicial no era una variable influyente. Los términos de segundo orden para T y  $t_r$ , así como la interacción entre T y M, fueron significantes para explicar el comportamiento de la reacción. La mayor conversión alcanzada dentro de los límites de este experimento fue de 98% a 200 °C, 150 min y M = 0.5. Como se observa teóricamente en la Figura 4a y comprobándose en experimentos adicionales, un incremento en el tiempo de reacción permite alcanzar una conversión total. El mayor rendimiento de AL obtenido fue de 75.2 % a 180 °C, 240 min y M = 0.5, y como puede verse en la Figura 4b, el máximo teórico del modelo (76.4%) para M = 0.5 se halla a 188 °C y 220 min. A 200 °C se alcanzan rendimientos mayores a 60% en solo 60 min, pero al continuar la reacción el incremento es lento y no se logra superar el 67%. Esto se debe a la competencia de la reacción retro-aldólica con el mecanismo de deshidratación directa, más rápido a temperaturas elevadas. Las huminas formadas a partir de los furanos se depositan sobre el catalizador y provocan su desactivación. El mayor rendimiento de furanos se obtuvo a 180 °C, 90 min y M = 0.175 (22.7% furfural y 2.9% HMF). La influencia del catalizador sobre la producción de furanos es positiva a temperaturas bajas y se vuelve negativa a partir de 170 °C aproximadamente. Los sitios ácidos del catalizador aceleran la deshidratación, pero también favorecen las reacciones de degradación, lo que se evidencia con la formación de ácido fórmico, levulínico y resinas sólidas.

## Conclusiones

Se obtuvieron catalizadores porosos basados en  $ZrO_2$  ensayando diferentes técnicas de síntesis y eliminación del agente estructurante. El método sol-gel permitió alcanzar áreas superficiales y volúmenes de poro elevados. Los materiales se evaluaron en la conversión hidrotérmica de una mezcla de azúcares en ácido láctico. Se demostró que evitando la calcinación se obtienen los mejores rendimientos ya que se conservan los grupos superficiales –OH que actúan como sitios ácidos de Lewis y son fundamentales en el mecanismo de reacción retro-aldólica. Se