

Valorización de Triosas en Medio Acuoso empleando catalizadores Sn/Al₂O₃ Modificados

Triose Valorization in Aqueous Medium Using Modified Sn/Al₂O₃ Catalysts

Presentación: 21/08/2024

Sandra Z. Romero

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.
szromero@fiq.unl.edu.ar

Pablo J. Luggren

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.
pluggren@fiq.unl.edu.ar

Verónica K. Díez

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.
verodiez@fiq.unl.edu.ar

Resumen

El ácido láctico se utiliza en la industria alimenticia y como precursor de polímeros biodegradables. Tradicionalmente, se produce por fermentación de carbohidratos o síntesis química, pero estos métodos presentan desventajas económicas y ecológicas. Como alternativa, se investiga la transformación de dihidroxiacetona en medio acuoso usando catalizadores de $x\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados con trimetilclorosilano para aumentar la hidrofobicidad y evitar el colapso de la alúmina en contacto con agua. Los catalizadores fueron preparados por impregnación a humedad incipiente y caracterizados para analizar sus propiedades texturales, estructurales y de resistencia al agua. Se confirmó la presencia del agente sililante en la superficie del soporte y se observó la disminución de estas especies por tratamiento térmico. Por ello, los sólidos sililados fueron ensayados sin tratamiento térmico previo en la reacción de conversión de dihidroxiacetona a ácido láctico en presencia de agua. Los sólidos sintetizados exhiben alta actividad y selectividad, alcanzando conversiones y rendimientos finales deseables.

Palabras clave: Dihidroxiacetona, Ácido láctico, Catalizadores resistentes al agua, Trimetilclorosilano.

Abstract

Lactic acid is used in food industry and as a precursor for biodegradable polymers. Traditionally, it is produced by carbohydrate fermentation or chemical synthesis, but these methods exhibit economic and environmental disadvantages. As an alternative, research is being conducted on the transformation of dihydroxyacetone in aqueous media using $x\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts modified with trimethylchlorosilane to increase hydrophobicity and prevent alumina collapse in contact with water. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation and characterized to analyze their textural, structural, and water resistance properties. The presence of the silylating agent on the support surface was confirmed, and a decrease in these species was observed by thermal treatment. Therefore, the silylated solids were tested without prior thermal treatment in the dihydroxyacetone conversion reaction to lactic acid in water. The synthesized catalysts exhibited high activity and selectivity, achieving desirable conversions and final yields.

Keywords: Dihydroxyacetone, Lactic acid, Water-resistant catalysts, Trimethylchlorosilane.

Introducción

El interés global en la producción de químicos a partir de biomasa continúa creciendo, impulsado por la necesidad de avanzar hacia una economía circular sostenible y reducir los efectos del cambio climático. Los materiales ricos en celulosa y almidón son particularmente prometedores para su conversión en compuestos de alto valor. En biorrefinerías, estos materiales pueden descomponerse en azúcares mediante hidrólisis enzimática. Posteriormente, estos azúcares pueden someterse a diversas reacciones, como deshidratación, hidrogenación, hidrogenólisis, condensación retroaldólica y oxidación, para generar una amplia gama de compuestos plataforma, claves en la obtención de derivados C3-C6 de alto valor agregado (Piovano et ál.,2024). Un caso destacado es la dihidroxiacetona (DHA), un monosacárido derivado de la glucosa, que puede transformarse en un producto valioso como el ácido láctico (LA).

El LA posee múltiples aplicaciones en la industria cosmética, farmacéutica y alimenticia, así como en la manufactura de plásticos (PLA) y solventes (alquil-lactatos) más amigables con el medio ambiente. Existen diferentes rutas de síntesis para la obtención de LA. Las rutas enzimáticas son selectivas, pero presentan desventajas como la baja velocidad de reacción y el alto costo de las enzimas (Lai et ál., 2023). Alternativamente, se han desarrollado procesos catalíticos homogéneos, Rasrendra et ál. (2011) investigaron la transformación en fase líquida de triosas empleando soluciones acuosas de sales de metales multivalentes (Co, Cr, Sn, Fe, Ni y Al) como catalizadores. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando sales de cromo y de aluminio, lo que permite inferir un buen desempeño de los catalizadores con sitios ácidos de Lewis para la obtención de LA a partir de DHA. Sin embargo, las sustancias químicas utilizadas son corrosivas y su recuperación es demasiado costosa. De esta manera, la tendencia actual se centra en el diseño de catalizadores sólidos debido a que son más fáciles de recuperar y reutilizar, siendo especialmente deseable el desarrollo de catalizadores con sitios ácidos de Lewis.

En los últimos años, se han explorado diferentes materiales como zeolitas comerciales, zeolitas impregnadas con metales, óxidos metálicos con morfologías modificadas y óxidos impregnados con diversos metales como catalizadores sólidos para la síntesis de ácido láctico (Liu et ál., 2020). Aunque estos catalizadores han mostrado buenos resultados, las zeolitas implican altos costos y largos tiempos de síntesis. Además, la preparación de óxidos porosos o con morfologías específicas suele ser costosa y de difícil escalado a nivel industrial.

En estudios anteriores (Pighin et ál., 2016), investigamos la síntesis de lactato de etilo (EL) a partir de DHA y etanol, utilizando catalizadores de Sn soportados sobre Al_2O_3 , preparados mediante impregnación a humedad incipiente. Se demostró que es posible alcanzar rendimientos de ~70% a EL bajo condiciones suaves (353 K y presión autógena). Además, se confirmó que las especies de Sn generan sitios ácidos de Lewis en la superficie, los cuales juegan un rol clave en las etapas cinéticamente relevantes de la reacción.

En este trabajo, nos propusimos investigar la producción de LA a partir de DHA utilizando un sistema reaccionante similar al estudiado previamente, pero con agua como co-reactivo en lugar de etanol. La Figura 1 muestra el camino de reacción más citado en la literatura (Liu et ál., 2020). Esta síntesis requiere de un catalizador capaz de resistir la presencia de agua, la cual puede desactivar el sólido debido a su alta polaridad. Para abordar este problema, se prepararon, caracterizaron y ensayaron catalizadores de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados superficialmente con trimetilclorosilano como agente sililante, para mejorar su resistencia al agua durante la reacción de conversión de DHA en LA.

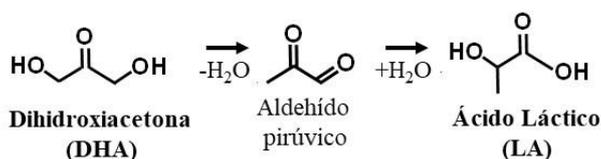


Figura 1. Conversión de DHA en LA en presencia de agua.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores de estaño soportados sobre alúmina mediante el método de impregnación a humedad incipiente. El soporte comercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CK 300 se trató térmicamente a 773 K en flujo de aire (60 mL/min) durante 3 h para eliminar el agua adsorbida. Se prepararon dos soluciones de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) para obtener catalizadores con contenidos metálicos entre 4 y 10 % en peso de Sn. Los mismos se

llamaron $x\text{SnAl}$, donde x representa el contenido de Sn expresado en % en peso. Tras la impregnación, los sólidos se secaron en estufa a 363 K durante 24 h y luego se calcinaron a 573 K en aire durante 6 h. Posteriormente, se realizó la modificación superficial del catalizador $x\text{SnAl}$ empleando trimetilclorosilano (TMCS) como agente sililante, como se muestra en la Figura 2. Para ello, 5 g del catalizador se mezclaron en 50 mL de n-hexano y se añadió una solución en hexano de TMCS para obtener 1 mmol TMCS/g catalizador. La mezcla se agitó a 298 K durante 24 h, luego se centrifugó, se lavó tres veces con hexano puro y se secó en estufa a 363 K. El catalizador resultante se denominó $x\text{SnAl-TMCS}$.

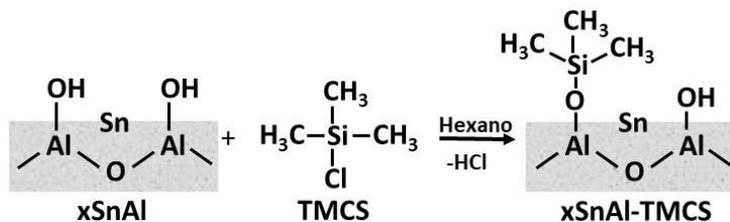


Figura 2. Método de hidrofobización con triclorometilsilano.

Caracterización de catalizadores

Las superficies específicas BET se determinaron mediante fisisorción de N_2 a 77 K. El contenido de Sn en el catalizador se analizó utilizando la técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Las propiedades estructurales se estudiaron mediante difracción de rayos X (XRD), mientras que los cambios químicos superficiales tras el tratamiento con TMCS se evaluaron mediante espectroscopía infrarroja (FTIR). La resistencia al agua de los sólidos se evaluó cualitativamente poniéndolos en contacto con una mezcla de vaselina y agua en proporción 1:1 en volumen, que se agitó enérgicamente durante 1 min y luego se centrifugó por 10 min. Adicionalmente, se empleó la técnica de medición de ángulos de contacto con agua utilizando un goniómetro Ramé Hart 200 para analizar la hidrofobicidad de los sólidos.

Ensayos catalíticos

La reacción de conversión de DHA en agua se llevó a cabo a 353 K y 373 K, a presión autógena (~3 bar), en un reactor discontinuo marca Parr durante 7 h. Se utilizó una solución acuosa de DHA 0.4 M y 1.0 g de catalizador. Los productos de reacción se analizaron y cuantificaron mediante cromatografía de gases en un equipo Shimadzu-2014, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar Restek Stabilwax (30 m x 0.32 mm ID x 0.5 μm df). La conversión de DHA (X_{DHA}) y las selectividades (S_i) y rendimientos (Y_i) a productos se calcularon mediante las ecuaciones 1, 2 y 3, respectivamente. Donde n^0 y n^t son los moles de DHA a $t = 0$ y a un tiempo t , respectivamente y C_i la concentración molar del producto i .

$$X_{DHA} = (n^0 - n^t) * 100/n^0 \quad (1)$$

$$S_i = C_i / \sum C_i \quad (2)$$

$$Y_i = S_i * X_{DHA} \quad (3)$$

Resultados

El análisis químico elemental realizado mediante ICP mostró que el contenido de Sn en los catalizadores $x\text{SnAl}$ fue de 3.9% y 8.5%. Estos materiales presentaron superficies específicas (SA) similares a las del soporte, lo que sugiere que el Sn no obstruye los poros del material. El análisis por XRD reveló que las muestras contienen la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sin evidencias de fases cristalinas de Sn, indicando una alta dispersión de las especies de Sn sobre la superficie del soporte. Luego de la sililación, los sólidos $x\text{SnAl-TMCS}$ mantuvieron valores de SA similares, sin pérdida de Sn y con la misma fase cristalina observada por XRD. Además, los materiales sililados utilizados en la reacción (7 h en fase líquida acuosa a 373 K) no mostraron cambios estructurales en el soporte. Por otro lado, el carácter ácido de Lewis de los catalizadores $x\text{SnAl}$ fue confirmado en estudios previos mediante FTIR de piridina adsorbida (Pighin et ál., 2016).

La presencia de TMCS en los catalizadores sililados fue corroborada mediante FTIR de los sólidos realizado en el rango de 2000-1000 cm^{-1} . La Figura 3 muestra los espectros obtenidos para los sólidos con 3.9 % en peso de Sn. En el catalizador 3.9SnAl-TMCS se identifica un pico a 1150 cm^{-1} , atribuido a los estiramientos O-Si-C, lo cual confirma la interacción del agente sililante con los sitios OH^- superficiales del soporte a través del Si. Los grupos metilo incorporados mediante la adhesión de TMCS podrían mejorar la resistencia al agua de estos materiales. En el campo de la catálisis heterogénea, es común aplicar un tratamiento térmico previo para activar los catalizadores, eliminando humedad y/o compuestos volátiles residuales. No obstante, en este estudio, se observó una disminución en la banda correspondiente a las especies de Si en el material sililado tras someterlo a un tratamiento térmico (1 h en flujo de aire a 373 K), lo que indica una posible degradación de dichas especies superficiales. Debido a esto, los catalizadores sililados se evaluaron en la conversión de DHA a LA sin someterlos a una calcinación previa.

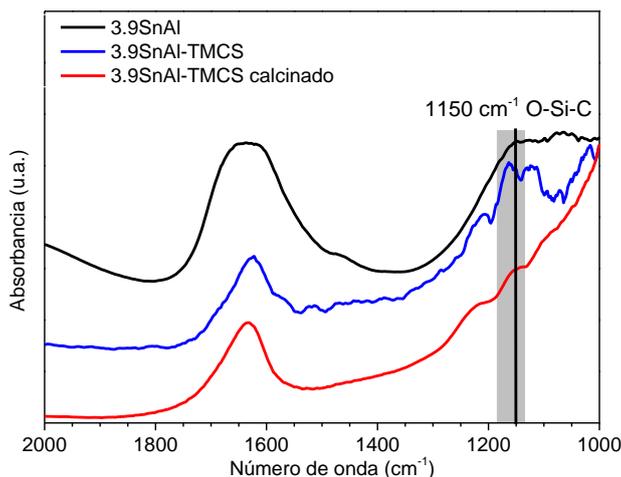
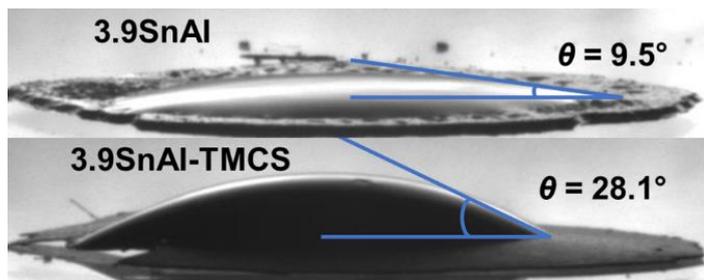
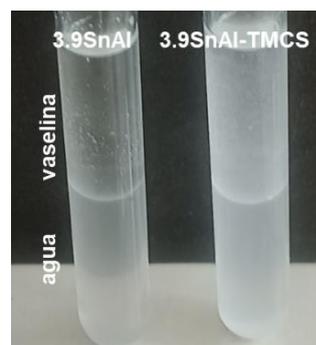


Figura 3. Análisis de los sólidos sintetizados por FTIR.

Para evaluar las propiedades de resistencia al agua de los sólidos tratados con TMCS, se realizaron mediciones de ángulo de contacto (Figura 4a) y un ensayo visual con una mezcla vaselina/agua (Figura 4b). El ángulo θ es el definido entre la tangente de la interfaz agua-aire y la del agua-sólido, cuando una gota de agua se deposita sobre una superficie lisa del catalizador. Su valor permite clasificar los sólidos en hidrofílicos ($\theta < 90^\circ$) e hidrofóbicos ($\theta > 90^\circ$) (Okoye et ál., 2021). Es decir, a mayor θ , menor es la interacción del material con el agua. Ambos sólidos, 3.9SnAl y 3.9SnAl-TMCS, son hidrofílicos con θ que oscilan entre 9.5° y 28.1° . No obstante, el tratamiento con TMCS produce una modificación superficial que se traduce en un aumento de tres veces del valor de θ para los catalizadores sililados, es decir, que los sólidos tratados con TMCS tienen menor interacción con el agua. Esto también se pudo confirmar al hacer interactuar el catalizador con una mezcla vaselina/agua. En efecto, en la Figura 4.b, se observa que el catalizador sin modificar se encuentra disperso únicamente en la fase acuosa, mientras que el catalizador modificado con TMCS se dispersa en ambas fases. Esto se debe a que el material sintetizado con agente sililante, sigue siendo hidrofílico, pero al mismo tiempo, presenta cierta resistencia al agua interactuando con la fase no polar (vaselina).



a. Medición de ángulos de contacto



b. Ensayo visual con vaselina/agua.

Figura 4. Evaluación de las propiedades de resistencia al agua.

A través de los ensayos catalíticos se evaluó la influencia del tratamiento térmico, del contenido de Sn en los sólidos sililados (Fig. 5a) y la variación de la temperatura de reacción (Fig. 5b) en la conversión de DHA a LA en medio acuoso. Como ya se mencionó en la introducción, previamente se investigó la conversión de DHA a EL a 353 K sobre la serie de catalizadores $x\text{SnAl}$, utilizando etanol como co-reactivo. Dichos sólidos resultaron activos y selectivos hacia EL, alcanzado altos rendimientos. Sin embargo, cuando los catalizadores $x\text{SnAl}$ se evaluaron para la conversión de DHA a LA en medio acuoso a 353 K, no se registró actividad catalítica (triángulos negros en Fig. 5a). Luego de la funcionalización de los catalizadores con agente sililante, se observó una $X_{DHA} \sim 20\%$ y un $Y_{LA} \sim 8\%$ a las 7 h de reacción. Se puede inferir que la sililación con TMCS modifica la superficie del sólido de tal manera que le confiere una mayor resistencia al envenenamiento por agua, ya que no se evidenció un fenómeno de desactivación, como si se observó cuando se evaluó la serie $x\text{SnAl}$ sin TMCS en agua. Al mismo tiempo, la técnica de sililación empleada permite la interacción del sitio activo con la DHA y el agua para catalizar su conversión en LA.

Para completar los ensayos, se evaluaron también los sólidos sililados sometidos a tratamiento térmico, obteniéndose valores finales significativamente menores de X_{DHA} y Y_{LA} . Esto sugiere, como mencionamos anteriormente, que la calcinación afecta la interacción entre el TMCS y la superficie del catalizador, disminuyendo la cantidad de agente sililante sobre el mismo, lo cual resulta perjudicial para la actividad catalítica. Por esta razón, se decidió estudiar los catalizadores $x\text{SnAl-TMCS}$ sin tratamiento térmico previo.

Como se muestra en la Figura 5a, la conversión y el rendimiento obtenidos no presentan diferencias significativas entre los catalizadores con distintos contenidos de Sn. Este comportamiento podría atribuirse a que un mayor contenido de Sn reduce la cantidad de TMCS que se adhiere efectivamente a la superficie del catalizador. Teniendo en cuenta la relación entre la actividad catalítica y el costo del material, se seleccionó el catalizador 3.9SnAl-TMCS para realizar los estudios posteriores.

En la Figura 5b se presenta la evolución de la X_{DHA} y el Y_{LA} con el tiempo de reacción, cuando la reacción se lleva a cabo a 353 y 373 K sobre el catalizador 3.9SnAl-TMCS. Se observa que al aumentar la temperatura de reacción se incrementan tanto X_{DHA} como Y_{LA} , lo que indica una mayor eficiencia del catalizador a temperaturas más elevadas. Los valores finales se resumen en la Tabla 1.

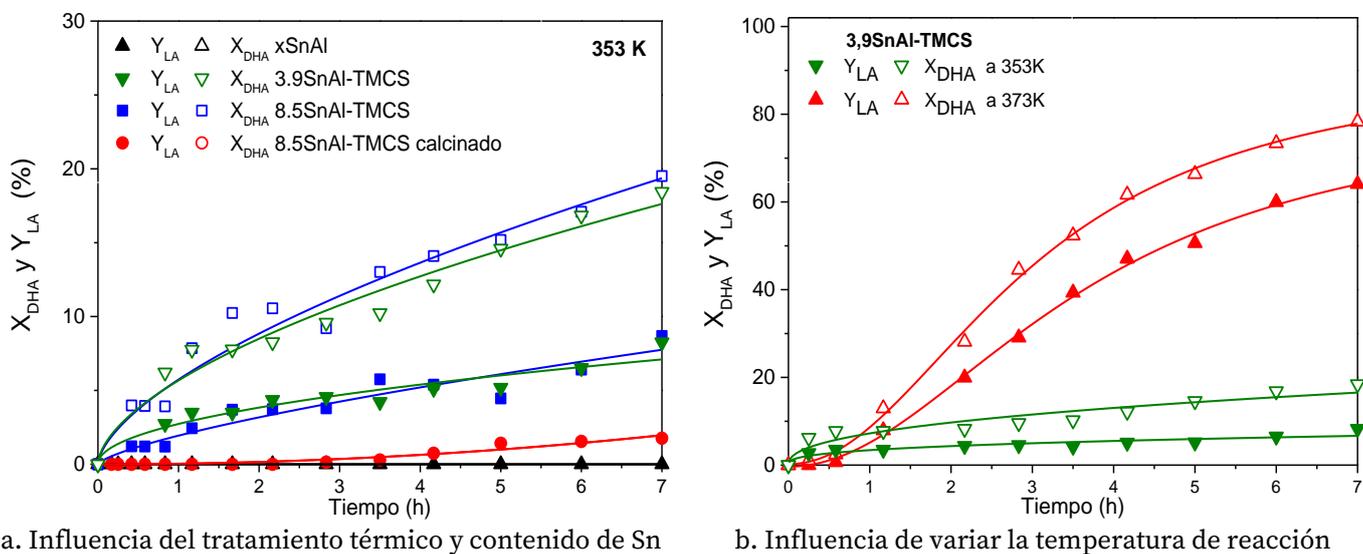


Figura 5. Resultados obtenidos durante la conversión de DHA sobre catalizadores basados en Sn modificados con un agente sililante.

Tabla 1. Valores finales (7 h) de conversión de DHA y rendimiento a LA sobre catalizador 3.9SnAl-TMCS a diferentes temperaturas.

Temperatura de reacción (K)	X_{DHA} (%)	Y_{LA} (%)
353	18	8
373	80	64

No obstante, al aumentar la temperatura de reacción se produce un cambio de color en la mezcla reaccionante. La mezcla a 373 K presentó un color ámbar (Figura 6). Cambios similares de color también fueron reportados por otros autores (Wang et ál., 2019), (Hossain et ál., 2021), quienes lo atribuyen a la formación de productos de policondensación. La formación de estos subproductos disminuye el rendimiento de LA durante la reacción y se depositarían en la superficie del catalizador disminuyendo su actividad catalítica. Los catalizadores deben ser tratados luego de su uso para poder reutilizarlos en un nuevo ciclo de reacción.

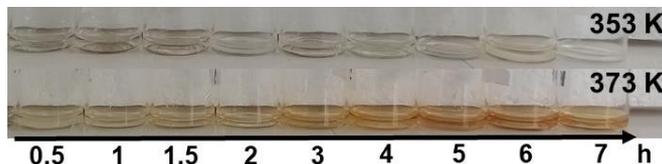


Figura 6. Efecto de la temperatura sobre el color de la mezcla reaccionante en función del tiempo.

Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores sólidos basados en Sn y resistentes al agua soportados sobre Al_2O_3 funcionalizados mediante un proceso de sililación directa utilizando trimetilclorosilano. El análisis mediante FTIR confirmó la presencia de especies superficiales formadas por la interacción del trimetilclorosilano con el catalizador, las cuales confieren a estos materiales su capacidad de resistencia al agua. Se evidenció además que la cantidad de agente sililante en la superficie disminuye tras un tratamiento térmico. La resistencia al agua de los catalizadores fue corroborada tanto por mediciones de ángulo de contacto como por ensayos cualitativos con mezclas de vaselina y agua.

En los ensayos catalíticos se evaluó la influencia del contenido de Sn, observándose que se alcanzan resultados óptimos con bajas cargas de estaño. Además, se investigó el efecto de la temperatura de reacción, revelando un aumento significativo en el rendimiento a ácido láctico al incrementar la temperatura. Este comportamiento sugiere que las especies sililantes optimizan la superficie catalítica mejorando la resistencia a la desactivación por agua y permitiendo la producción eficiente de ácido láctico en los centros activos de Sn en presencia de agua.

Referencias

- Hossain M.A., Mills K.N., Molley A.M., et al (2021). "Catalytic isomerization of dihydroxyacetone to lactic acid by heat treated zeolites". *Applied Catalysis A: General*, 611, 117979.
- Lai R., Hou Q., Yu G., et al (2023). "Incorporation of tin into zirconium phosphate to boost efficient conversion of trioses to lactic acid". *Catalysis Communications*, 185, 106803.
- Liu X., Zhang Q., Wang R., Li H (2020). "Sustainable Conversion of Biomass-derived Carbohydrates into Lactic Acid Using Heterogeneous Catalysts". *Current Green Chemistry*, 7 (3), 282–289.
- Okoye-Chine C.G., Moyo M., Hildebrandt D. (2021). "The effect of hydrophobicity on SiO_2 -supported Co catalysts in Fischer-Tropsch synthesis". *Fuel*, 296, 120667.
- Pighin E., Díez V.K., Di Cosimo J.I. (2016). "Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 517, 151–160.
- Piovano F.A., Aspromonte S.G., Boix A. (2024). "Study on the synthesis of nanoporous hydrated zirconia applied to hydrothermal conversion of biomass-derived sugars". *Microporous and Mesoporous Materials*, 368, 113029.
- Rasrendra C.B., Fachri B.A., Makertihartha I.G.B.N. (2011). "Catalytic conversion of dihydroxyacetone to lactic acid using metal salts in water". *Chemical Sustainability Chemistry*, 4(6), 768–777.
- Wang X., Song Y., Huang L., et al (2019). "Tin modified Nb_2O_5 as an efficient solid acid catalyst for the catalytic conversion of triose sugars to lactic acid". *Catalysis Science & Technology*, 9(7), 1669–1679.