

# Oxidación selectiva de glucosa a ácido glucónico sobre catalizadores metálicos

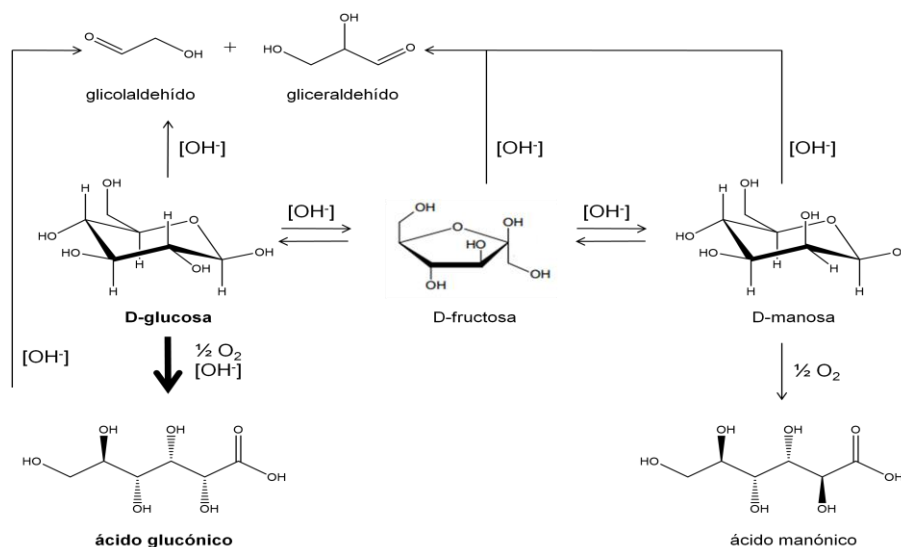
Lorena Gazzano, Facundo Muñoz

GICIC (Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas), INCAPE (UNL – CONICET), CCT – Santa Fe Colectora Nacional N°168 km 0 Paraje “El Pozo”, (3000) Santa Fe, Argentina.

Área: Ingeniería - Sub-área: Química

## INTRODUCCIÓN

Los carbohidratos constituyen la mayor parte de la biomasa renovable y poseen una estructura característica que permite la síntesis de otras moléculas orgánicas de alto valor agregado. La glucosa es el carbohidrato más abundante en la naturaleza a partir de la cual se obtiene el ácido glucónico, mediante un proceso biotecnológico que involucra a los microorganismos *A. niger* y *G. suboxidans* (Batz, 2007). El ácido glucónico y sus sales poseen una amplia variedad de aplicaciones en la industria alimenticia, farmacéutica y textil, entre otras. La obtención de ácido glucónico a través del proceso enzimático posee ciertos inconvenientes como la separación de enzimas y microorganismos y el tratamiento de efluentes que han alentado el desarrollo de alternativas de producción aplicando catálisis heterogénea en fase acuosa en presencia de aire u oxígeno. Sin embargo, para que estos procesos sean competitivos deben emplear catalizadores activos, eficientes y selectivos. Los catalizadores más estudiados en la oxidación de glucosa son aquellos basados en Pt y Pd, en medio alcalino, aunque su desactivación y la presencia de reacciones paralelas limitan su aplicación a nivel industrial (Climent, 2011) (Esquema 1).



**Esquema 1.** Productos derivados de la oxidación catalítica de la glucosa en medio alcalino.

El objetivo de este trabajo es desarrollar catalizadores basados en metales nobles activos en la oxidación de glucosa a ácido glucónico, en fase acuosa y empleando  $O_2$  como agente oxidante, sin que se generen productos indeseables de reacciones secundarias.

## EXPERIMENTAL

Se prepararon catalizadores monometálicos de Pt y Au empleando como soportes SiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, S<sub>g</sub>= 270 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CK-300 CyanamidKetjen, S<sub>g</sub>= 190 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) precalcinados en aire a 500°C. Los precursores metálicos fueron H<sub>4</sub>PtCl<sub>2</sub> y HAuCl<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich). Los sistemas Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron preparados por el método de deposición-precipitación (Centeno, 2006); mientras que el sistema Pt/SiO<sub>2</sub> se obtuvo por el método de impregnación a humedad incipiente. Los precursores fueron secados en estufa a 100°C y calcinados en flujo de aire a 500°C durante 2 h. Las muestras basadas en Pt fueron reducidas en una corriente de H<sub>2</sub> a 300°C durante 2 h.

El contenido metálico de las muestras se determinó por ICP (Perkin Elmer OPTIMA 2100). La superficie específica (S<sub>g</sub>) de soportes y catalizadores se obtuvo por fisisorción de N<sub>2</sub> a -196°C en un sortómetro Quantochrome Autosorb I. Mediante quimisorción de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente se estimó la dispersión de Pt en las muestras soportadas sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> en un equipo volumétrico estático. El catalizador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue analizado por microscopía electrónica usando un microscopio Tecnai G2 20 S-Twin 200 kV.

Las experiencias de actividad catalítica fueron realizadas en un reactor de vidrio sumergido en baño termostatzado provisto con agitación mecánica. El volumen de agua empleado en cada reacción fue 150 mL. Una vez alcanzada la temperatura de reacción bajo agitación continua y burbujeo constante de aire, se agregó la glucosa, se ajustó el pH con solución de NaOH 1N y se incorporó el catalizador. Durante la reacción el pH se mantuvo constante con un sistema de control automático. Las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción fueron analizadas en un instrumento HPLC Shimadzu equipado con detector de índice de refracción y columna Phenomenex Luna 5μ NH<sub>2</sub> 100Å (250 x 4,60 mm) utilizando como fase móvil una mezcla acetonitrilo/solución tampón fosfato (pH=5, 50 mM) (60:40 v/v) grado HPLC. En todos los casos, los únicos compuestos detectados fueron glucosa y ácido glucónico.

## RESULTADOS

Las características fisicoquímicas de los catalizadores se presentan en la Tabla 1. La incorporación de los precursores metálicos y el tratamiento térmico posterior no modificaron significativamente la superficie específica de los soportes. Los tamaños de partículas metálicas promedio oscilaron entre 3,7 y 7,5 nm. Los resultados obtenidos confirman que el método de deposición-precipitación es adecuado para preparar catalizadores con pequeñas partículas metálicas (Shimada, 2010).

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	Carga metálica (%)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>Pt</sub> (%)	Tamaño de partícula (nm)
Pt/SiO <sub>2</sub>	2,3	261	13	7,5 <sup>a</sup>
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	186	26	3,8 <sup>a</sup>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	180	-	3,7 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Determinado a partir del valor de dispersión metálica suponiendo partículas cúbicas.

<sup>b</sup> Estimado a partir del conteo estadístico de 300 partículas de micrografías TEM.

### Influencia del metal y del soporte

Los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron evaluados en la oxidación de glucosa a 60°C y pH 9 empleando una concentración inicial de reactivo 0,22 M. En la Figura 1 se presenta la evolución de la concentración relativa de glucosa en el tiempo para cada uno de los sistemas catalíticos estudiados. En la misma se observa que los

tres catalizadores son activos en la reacción y el orden de actividad es el siguiente:  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{SiO}_2$ . Inicialmente, las muestras soportadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tuvieron un comportamiento similar. Sin embargo, después de 30 minutos de reacción la actividad de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuyó notoriamente con respecto a la de  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Al cabo de 2 horas de reacción la conversión de glucosa fue mayor al 96% para  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; mientras que, solo alcanzó un 61% para  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y 17% para  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ .

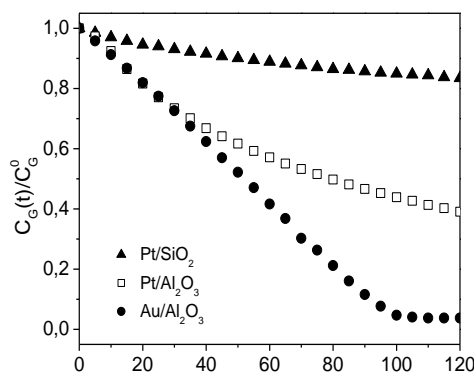
En relación a la influencia del soporte, los resultados muestran que sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtienen fases metálicas más dispersas que en  $\text{SiO}_2$  y esto facilitaría la oxidación en fase acuosa de la glucosa probablemente debido a que la adsorción de los reactivos involucrados se encuentra favorecida. Por otra parte, la caída de la actividad del Pt con respecto a la del Au sería consecuencia de la formación de  $\text{PtO}$ , especie que dificultaría la adsorción de la glucosa y el  $\text{O}_2$ . En base a lo anterior,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sería el catalizador más adecuado para llevar a cabo la oxidación de la glucosa en fase acuosa.

### Influencia de las condiciones de reacción en la actividad de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$

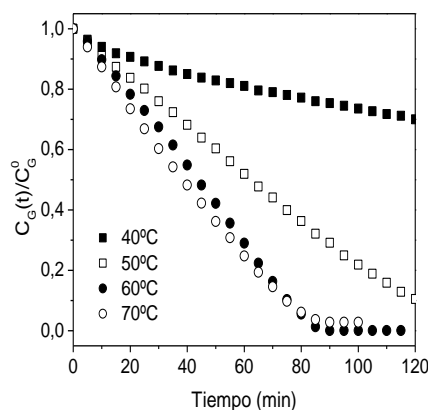
Las condiciones de reacción inciden sobre el comportamiento del catalizador y su selectividad hacia ácido glucónico (Ónal, 2004). Por ello, se analizó la influencia de la temperatura de reacción y de la concentración inicial de glucosa sobre la actividad de  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estas experiencias fueron realizadas habiendo, previamente, comprobado la ausencia de problemas difusionales variando la velocidad de agitación y el diámetro medio de partícula de catalizador (no se presentan en este trabajo).

La influencia de la temperatura de reacción se estudió variando la misma entre 40 y 70°C. Los resultados (Figura 2) muestran que la concentración de glucosa disminuye más rápidamente a medida que aumenta la temperatura cuando se trabaja entre 40 y 60°C. Sin embargo, no hay diferencias apreciables con los resultados obtenidos cuando la reacción transcurre a 60 y a 70°C. Este comportamiento se debería a que al aumentar la temperatura entre 40 y 60°C, la velocidad de reacción aumenta debido a que se favorece la cinética de la reacción. Sin embargo, la solubilidad del  $\text{O}_2$  disminuye si la temperatura del sistema es muy elevada, desfavoreciendo la reacción.

El efecto de la concentración inicial de glucosa se evaluó manteniendo la relación  $n_G^0/w_{cat}$  constante, a 60°C y pH 9. En la Figura 3.A se muestran las curvas de la evolución de la concentración relativa de glucosa en función del tiempo para cada una de las concentraciones iniciales de glucosa empleadas (0,06; 0,11; 0,22 y 0,33 M). En la misma se observa que la conversión de glucosa disminuye a medida que



**Figura 1.** Evolución de la concentración relativa de glucosa para  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $C_G^0 = 0,22$  M;  $w_{cat} = 0,5$  g;  $P_{aire} = 1$  bar;  $V_{H_2O} = 150$  mL;  $T_{reacción} = 60^\circ\text{C}$ ;

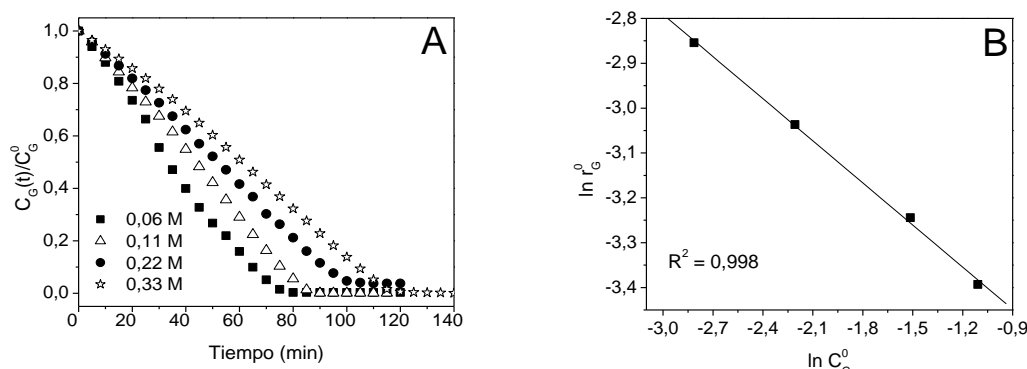


**Figura 2.** Influencia de la  $T_{reacción}$  en la oxidación de glucosa catalizada por  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $C_G^0 = 0,11$  M;  $w_{cat} = 0,25$  g;  $P_{aire} = 1$  bar;  $V_{H_2O} = 150$  mL; pH = 9).

aumenta la concentración inicial del reactivo. En base a los valores de velocidad inicial de reacción, calculados considerando los primeros 40 minutos de reacción para cada uno de los casos, se estimó el orden de reacción para la glucosa linealizando una expresión tipo ley de potencia (1) considerando que la presión parcial de O<sub>2</sub> es constante por lo que puede agruparse en el valor  $k'$ :

$$r_G^0 = k C_G^\alpha C_{O_2}^\beta = k' C_G^\alpha \quad (1)$$

A partir del ajuste realizado (Figura 3.B), se obtuvo que el orden de reacción en glucosa es -0,3; esto indicaría una fuerte adsorción del carbohidrato sobre los sitios activos del catalizador.



**Figura 3.A.** Evolución de la concentración relativa de glucosa para Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $n_G^0/w_{cat}=0,0665 \text{ mol g}_{cat}^{-1}$ ;  $P_{aire}=1 \text{ bar}$ ;  $VH_2O=150 \text{ mL}$ ;  $T_{reacción}=60^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}=9$ ). **B.** Determinación del orden de reacción en glucosa.

## CONCLUSIONES

Se evaluaron los catalizadores Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub> en la oxidación de glucosa a ácido glucónico. Las tres muestras fueron activas y selectivas hacia ácido glucónico. El orden de actividad fue: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Pt/SiO<sub>2</sub>. Con el catalizador más activo, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se logró una conversión total de glucosa y una selectividad a ácido glucónico del 100%. Empleando este catalizador se realizaron experiencias que demostraron que, en medio alcalino, temperaturas de reacción superiores a 60°C no mejoran la actividad del catalizador debido a que disminuye la concentración de O<sub>2</sub> disuelto. Además, el orden de reacción respecto a la glucosa es negativo, lo que indicaría que este reactivo se adsorbería muy fuertemente sobre los sitios metálicos.

## REFERENCIAS

- Baatz C., Prüße U.**, 2007. Preparation of gold catalysts for glucose oxidation. *Catal. Today*, 122, 325-329.
- Climent M.J., Corma A., Iborra S.**, 2011. Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalyst. *Green Chem.*, 13, 520-540.
- Centeno M.A., Hadjiivanov K., Venkov Tz., Klimev Hr., Odriozola J.A.**, 2006. Comparative study of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 252, 142-149.
- Shimada S., Takei T., Akita T., Takeda S., Haruta M.**, 2010. Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. 10<sup>th</sup> International Symposium. Louvain-la-Neuve (Belgium), 175, 843-847.
- Önal Y., Schimpf S., Claus P.**, 2004. Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts. *J. Catal.*, 223, 122-133.