

CATALIZADORES DE METALES NOBLES EMPLEADOS EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE LACTOSA.

Eberhardt, Ana Belén

^aGICIC (Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas) – INCAPE-UNL-CONICET.

Área: Ingeniería

Sub-área: Química

Grupo: X

Palabras claves: Lactosa, catalizador metálico, plata-oro

INTRODUCCIÓN

La producción lechera en Argentina es muy importante, el 43% de la producción se destina a la actividad quesera generándose grandes volúmenes de suero. Este efluente posee una DBO muy alta (35 g O₂/lt) debido principalmente al contenido de lactosa (5% aprox.) Esta lactosa puede ser transformada en productos de mayor valor agregado mediante reacciones de hidrogenación o de oxidación parcial. Por ejemplo, el producto principal de la reacción de oxidación de lactosa (LA) es el ácido lactobiónico (LB), sustancia que presenta propiedades antioxidantes, humectantes y acomplejante de iones. Estas propiedades hacen que el LB sea ampliamente utilizado en las industrias cosmética, farmacéutica y alimenticia. La oxidación de la LA mediante el uso de enzimas específicas o microorganismos requiere largos tiempos de reacción para alcanzar niveles elevados de conversión, dando además como subproducto de reacción H₂O₂ (Alonso y col. 2011). Cuando se trata de procesos catalíticos heterogéneos, se han utilizado catalizadores soportados a base metales nobles, como Pt o Pd, para la oxidación de azúcares (Belkacemi y col. 2007 y Kuusisto y col 2007). La oxidación de LA mediante catalizadores basados en Au sobre soportes inertes o reducibles con diferentes propiedades ácidas, preparados principalmente por el método de precipitación-deposición, son activos en reacciones de oxidación (Centeno y col 2006 y Meyer y col. 2016). No se ha encontrado en la literatura estudios de la oxidación de lactosa empleando catalizadores bimetálicos de Ag-Au con distintas relaciones metálicas.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento catalítico de catalizadores monometálicos y bimetálicos basados principalmente en oro y plata, soportados en Al₂O₃ y SiO₂, que sean activos y selectivos en la reacción de oxidación de lactosa a ácido lactobiónico. Se determinará la influencia de la temperatura de reacción con el objeto de estimar la energía de activación de la reacción en los catalizadores más activos.

METODOLOGÍA

Preparación y caracterización de los catalizadores

Se prepararon catalizadores de Pt/SiO₂ y Pt/Al₂O₃ por el método de impregnación a humedad incipiente. La carga metálica en cada uno de estos catalizadores fue del 2%. Se prepararon precursores catalíticos monometálicos de Au y de Ag soportados sobre Al₂O₃ utilizándose el método de precipitación-deposición. También se prepararon por este método precursores bimetálicos de Ag-Au con diferente relación atómica. El procedimiento consiste en depositar primero la Ag y luego el Au. Todas las muestras tuvieron un 2% de metal total y los bimetálicos de Ag-

Proyecto: Procesos catalíticos heterogéneos para la valorización de la lactosa. PIP 384 CONICET.

Director del proyecto: Dra. Garetto Teresita

Director de la práctica: Dra. Teresita Garetto, Co-director: Dr. Camilo Meyer.

Au fueron preparados con las siguientes relaciones atómicas Ag/Au: Ag-Au(1:9); Ag-Au(2:8) y Ag-Au(5:5). Todos los precursores catalíticos preparados fueron secados en estufa a 90°C durante 12 horas y posteriormente calcinados en flujo de aire a 500°C durante 2 horas.

Ensayos catalíticos

La oxidación de LA (Aldrich, 99%) en fase líquida se llevó a cabo en un reactor de vidrio termostatzado, a presión atmosférica y con agitación continua (1.000 rpm). En una experiencia tipo se cargó el reactor con 300 ml de agua deionizada, 1 g de Au(2%)/Al₂O₃ calcinado y se llevó la temperatura de reacción a 65°C. El pH de la fase líquida se ajustó a 9,0 mediante solución de NaOH 1M y se mantuvo constante durante toda la experiencia de reacción mediante un sistema de control. Se comenzó a burbujear aire con un caudal de 230 cm³.min⁻¹ y se agregó LA de acuerdo a la concentración inicial deseada (C⁰_{LA}). Los valores de C⁰_{LA} estuvieron entre 0,03 y 0,17 M y la masa de catalizador para cada C⁰_{LA} fue adoptada con el objeto de mantener la misma relación $w_{cat}/n_{LA}^0 = 30 \text{ g}_{cat} \cdot \text{mol}_{LA}^{-1}$ en estas experiencias. Se tomaron muestras cada 15-30 min de manera que el volumen total de líquido extraído durante cada reacción nunca fue superior al 3% del volumen total. Estas muestras se analizaron por HPLC en un equipo Shimadzu y en todos los casos, además de la LA (reactivo), el único producto de reacción detectado y cuantificado fue el LB.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del metal y del soporte

Se realizaron experiencias de oxidación de LA con los catalizadores de Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃ y Au/Al₂O₃ con una concentración inicial de LA (C⁰_{LA}) de 0,11 M. En la **Figura 1** se presenta la evolución de la concentración relativa de LA (C_{LA}/C⁰_{LA}) en función del tiempo de reacción para estos catalizadores. Se observa que, al cabo de 180 min de reacción, la conversión de LA sobre Pt/SiO₂ fue de solamente el 10%, mientras que con el catalizador Pt/Al₂O₃ fue del 23%. Por lo tanto, comparando el comportamiento de los catalizadores basados en Pt, la fase metálica más activa se obtiene cuando el soporte es Al₂O₃. Esta diferencia de actividad entre ambos catalizadores, ya que tienen la misma carga, se podría atribuir a la mayor dispersión del Pt metálico que se alcanzaría sobre Al₂O₃ que sobre SiO₂.

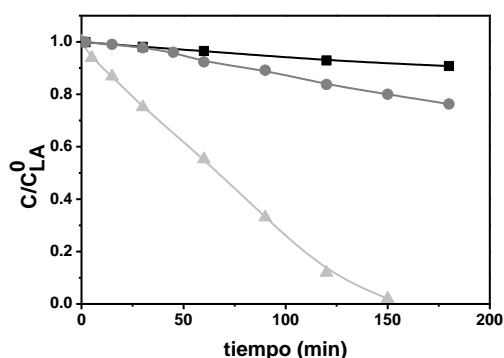


Figura 1. Concentración relativa de lactosa en función del tiempo: T=65°C, C⁰_{LA} = 0,11 M, w = 500 mg. ■Pt(2%)/SiO₂, ●Pt (2%)/Al₂O₃, ▲ Au(2%)/Al₂O₃.

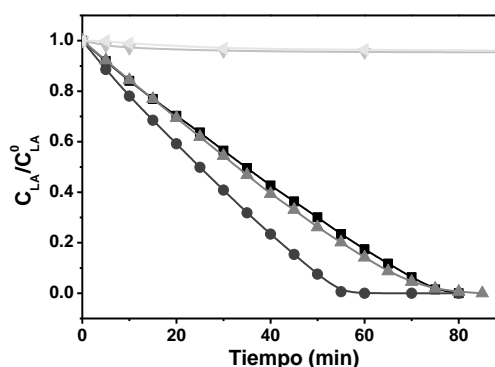


Figura 2. Concentración relativa de lactosa en función del tiempo: T=65°C, C⁰_{LA} = 0,11M, w = 1000 mg. ▲Ag(1), ◆Ag-Au(5:5), ▲Ag-Au(2:8), ● Ag-Au(1:9), ■Au(1)

Cuando se compara la evolución de la concentración relativa de LA en función del tiempo para los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Au/Al₂O₃ (**Figura 1**), este último catalizador resultó ser mucho más activo que el primero. Al cabo de 150 min, la conversión de LA fue del 100%, es decir casi cuatro veces la alcanzada con Pt/Al₂O₃. A medida que la concentración de LA en función del tiempo disminuye, la concentración de LB (único producto de reacción detectado) va aumentando, indicando que para las condiciones utilizadas en este trabajo la oxidación de LA ocurre en forma directa y selectiva hacia LB. La mayor actividad del catalizador de Au/Al₂O₃ se explica considerando que la fase activa se encuentra formada por nanopartículas de Au metálico soportadas. Esto se verificó al analizar las muestras por microscopía electrónica de transmisión en las que se determinó un tamaño medio de partícula metálica de Au de 4,5 nm (Meyer y col. 2016).

Comparación de la actividad catalítica de catalizadores mono y bimetalicos

En la **Figura 2** se presenta la actividad de los catalizadores bimetalicos de Ag-Au y monometalicos de Ag y Au soportados sobre Al₂O₃. En las condiciones utilizadas se observa que el catalizador monometalico de Ag y el bimetalico Ag-Au(5:5) sufren una desactivación muy rápida. La relación C_{LA}/C_{LA}^0 se mantiene constante e igual a 1 durante toda la reacción, indicando que no se da la conversión de lactosa hacia ningún producto. Con estos dos catalizadores se observó que al incorporar el catalizador a la mezcla de reacción, éste cambia de color instantáneamente, lo que estaría indicando que el mismo sufre un cambio al entrar en contacto con el medio de reacción. Es de esperar que este comportamiento sea debido al mayor contenido de Ag. En cambio, los catalizadores Ag-Au(1:9) y Ag-Au(2:8) resultaron activos y estables en la oxidación de lactosa, sin observarse el cambio de color antes mencionado. Estos resultados indican que la Ag tiene un efecto promotor sobre el Au cuando se encuentra en pequeñas proporciones. En la **Figura 2** también se puede observar que el catalizador Ag-Au(1:9) es más activo que el monometalico de Au y que el bimetalico Ag-Au(2:8). El primero alcanza el 100% de conversión a los 60 minutos, en cambio los otros dos llegan al 100 % recién a los 80 minutos. Esto también estaría indicando que cuando la Ag se encuentra en baja proporción respecto al Au, presenta un efecto promotor sobre la actividad en oxidación de las nanopartículas de Au.

Influencia de la temperatura de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos y discutidos en la sección anterior se decidió comparar los tres catalizadores que resultaron activos: Au(1), Ag-Au(1:9) y Ag-Au(2:8), a tres temperaturas de reacción distintas para ver si el cambio en la velocidad de reacción se hace más notable. En la **Figura 3** se presenta la evolución de la conversión de lactosa (X_{LA}) en función del tiempo "espacial" ($w*t/n^0$), así representados los datos, la pendiente de cada curva da directamente la velocidad de reacción respectiva (r_{LA}). Como se puede ver, para cada catalizador, al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de conversión de LA. A partir de estos resultados, se calcularon los valores de velocidad inicial de reacción (a tiempo cero) y se consideró una cinética de oxidación pseudo-homogénea. La expresión linealizada correspondiente se presenta en la **Ecuación 1**:

$$\ln r_0 = \ln k_0 - E_{ap} \cdot \frac{1}{T} \quad (1)$$

en el parámetro k_0 está incluido el factor preexponencial de la expresión de Arrhenius y C_{LA}^0 , que se mantuvo constante en todas las experiencias, E_{ap} es la energía de activación aparente y T es la temperatura de reacción en grados K.

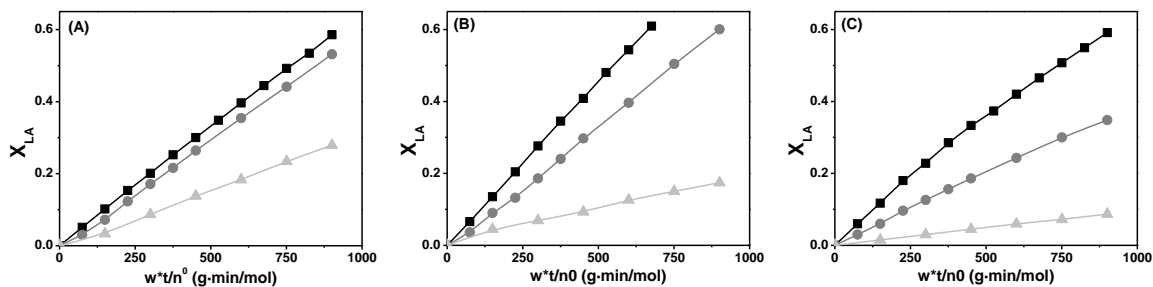


Figura 3. Conversión de lactosa en función del tiempo espacial para las tres temperaturas de reacción usadas. $C_{LA}^0 = 0,11M$, $w = 500$ mg. A: Au(1), B: Ag-Au(1:9), C: Ag-Au(2:8) - \blacktriangle 25°C, \bullet 45 °C, \blacksquare 65°C

Graficando $\ln r_0$ en función de $1/T$ y realizando un ajuste por cuadrados mínimos se pudo estimar la energía de activación aparente para cada catalizador y el valor de k_0 que está relacionado con el factor pre-exponencial de Arrhenius.

En la **Tabla 1** se presentan los valores estimados de ambos parámetros y el coeficiente de regresión lineal r^2 . De acuerdo a los resultados se observa que el catalizador con menor energía de activación resultó ser el de Au/ Al_2O_3 y que presenta, a su vez, el menor valor del factor pre-exponencial k_0 . El catalizador Ag-Au(2:8) es el que tiene la mayor energía de activación y también el mayor valor del factor pre-exponencial. Estos resultados indican que probablemente existe un efecto de compensación, en el cual si bien la energía de activación es mayor también es mayor la cantidad de sitios en los cuales la lactosa se puede activar y que al superar la barrera de energía reaccionan para dar ácido lactobiónico.

Tabla 1. Valores de E_{ap} y factor preexponencial k_0 para la serie de catalizadores.

Catalizador	E_{ap} (Kcal/mol)	k_0 (mol/min \cdot g $_{cat}$)	r^2
Au(1)	20,5	0,31	0,932
Ag-Au(1:9)	38,0	77,0	0,950
Ag-Au(2:8)	52,6	4990	0,964

CONCLUSIONES

Entre los catalizadores monometálicos el más activo resultó ser el de Au/ Al_2O_3 , debido a la formación de nanopartículas de Au de 4 nm. La mayor actividad de los catalizadores bimetálicos de Ag-Au se obtuvo cuando la relación atómica Ag:Au es baja, lo que se puede atribuir a la formación de nanopartículas de Au en las que la Ag actúa como promotor dando una interacción óptima.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Alonso S., Rendueles M., Diaz M.,** 2011. Efficient lactobionic acid production from whey by *Pseudomonas taetrolens* under pH-shift conditions *Biores. Tech.*, 102, 730-9736
- Belkacemi K., Vlad M., Hamoudi S., Arul J.,** 2007. Value-Added Processing of Lactose: Preparation of Bioactive Lactobionic Acid Using a Novel Catalytic Method. *Intern.J. of Chem. Reactor Eng.* 5,1-20.
- Centeno M., Hadjiivanov K., Venkov Tz., Klimev Hr., Odriozola J.,** 2006. Comparative study of Au/ Al_2O_3 and Au/ CeO_2 - Al_2O_3 catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 252, 142-149.
- Kuusisto J., Tokarev A., Murzina E., Roslund M., Mikkola J., Murzin D.,** 2007. From renewable raw materials to high value-added fine chemicals-Catalytic hydrogenation and oxidation of D-lactose, *Cat. Today*, 121,92-99.
- Meyer C., Regenhardt S., Zelin J., Sebastian V., Marchi A., Garetto T.,** 2016. A Kinetic Modeling of the Liquid-Phase Oxidation of Lactose Over Pt- and Au-Supported Catalysts, *Top. in Catal.*, 59,168-177.