

Catalizadores estructurados metálicos de Au/Al₂O₃ para la oxidación selectiva de lactosa a ácido lactobiónico en fase acuosa

Camila Mansilla^a

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

Área: Ingeniería; Sub-área: Química; Grupo: X

Palabras claves: Oxidación, Monolitos, Au/Al₂O₃

INTRODUCCIÓN

La lactosa (LA) es un disacárido compuesto por una molécula de glucosa y otra de galactosa unidas por un enlace β-1,4 glucosídico. Entre los derivados industriales más importantes de la LA se encuentran el ácido lactobiónico y el lactitol. La oxidación de LA a ácido lactobiónico (LB) (**Figura 1**) es una alternativa de interés para aumentar el valor agregado de este disacárido.

Este ácido posee importantes propiedades antioxidantes, por lo que es usado ampliamente en formulaciones de la industria farmacéutica, cosmética y medicina. Se puede destacar su empleo como constituyente de soluciones para la preservación de órganos humanos destinados a procedimientos de trasplante (Shepherd y col. 1993) y como un nuevo componente en productos para el cuidado de la piel (Berardesca y col. 1997). Actualmente el ácido lactobiónico se produce a nivel industrial por oxidación microbiológica de LA, obteniéndose bajos rendimientos. Sin embargo, en los últimos años ha habido un interés creciente en la producción de ácido lactobiónico a través de un proceso de oxidación catalítica.

En nuestro grupo se ha estudiado la oxidación catalítica de LA a LB en fase acuosa a presión atmosférica utilizando catalizadores metálicos en polvo a base de Pt y Au soportados en alúmina y en sílice. Los resultados obtenidos (Meyer y col. 2016) mostraron la factibilidad de obtener LB por oxidación de LA en fase acuosa, con conversión total de reactivo y 100% de selectividad, empleando catalizadores de Au/Al₂O₃.

Comúnmente los reactores tanque agitado son operados en forma discontinua, donde el tiempo de reacción, la carga del catalizador y la velocidad de agitación, se pueden controlar fácilmente. Sin embargo presenta algunas desventajas operativas como la separación del catalizador de la mezcla de reacción y la aglomeración de partículas de catalizador. En un reactor estructurado el catalizador ya no se encuentra en forma de "pellets" o en polvo, sino que presenta una geometría bien definida. Entonces. Las principales ventajas de este tipo de reactores son: fácil separación y recuperación del catalizador de la mezcla de reacción, mejor escalabilidad y altos coeficientes de transferencia de masa y energía trabajando en las condiciones fluido-dinámicas adecuadas.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento de catalizadores de Au/Al₂O₃ de estructura monolítica (monolitos), actuando simultáneamente como agitador de un reactor discontinuo, en la reacción de oxidación de LA para producir LB. Se evaluará la influencia de las variables de operación y la reproducibilidad de los resultados utilizando varios conjuntos de monolitos. Las variables a analizar son: velocidad de agitación, temperatura de activación de los monolitos frescos y de regeneración de las muestras usadas.

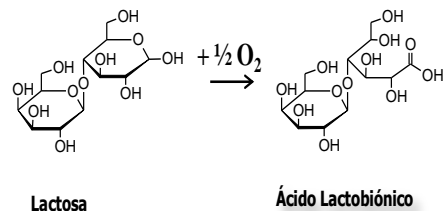


Figura 1. Esquema de reacción

METODOLOGÍA

Preparación del catalizador

Se utilizó como soporte Al_2O_3 ($S_g = 190 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que fue previamente calcinada en aire a 500°C durante 4 h. El precursor catalítico en polvo ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) se preparó por el método de precipitación-deposición con una carga metálica final del 2%. Para la construcción de los sustratos estructurados se utilizó un acero ferrítico generador de alúmina (Fecralloy®) con el que se construyeron monolitos de las siguientes medidas: $L=2,5 \text{ cm}$, $D=2,5 \text{ cm}$ y 290 cpsi (celdas por pulgada cuadrada).

El precursor catalítico en polvo se depositó sobre los monolitos mediante el proceso de recubrimiento por inmersión en etapas sucesivas. La suspensión que se empleó para el recubrimiento de los monolitos se preparó con: 12 % p/p del precursor $\text{Au}(2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ en polvo, 8,3 % p/p de una dispersión de alúmina coloidal y 2,1 % p/p de alcohol polivinílico. El proceso de recubrimiento, eliminación del exceso de suspensión y secado se repitió hasta lograr la cantidad de catalizador deseada en cada monolito (500 mg). Finalmente, los monolitos recubiertos se calcinaron en aire a 500°C durante dos horas con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Actividad catalítica

En la **Figura 2** se presenta un esquema del equipo de reacción utilizado para las experiencias de actividad catalítica. Todos los experimentos se realizaron en las siguientes condiciones: concentración inicial de $\text{LA}=0,013\text{M}$, temperatura= 65°C , volumen de reacción= 750 ml y dos monolitos con 500 mg de catalizador cada uno. Se burbujó permanentemente aire en la fase acuosa y se ajustó el pH de la mezcla de reacción a 9, agregando gota a gota una solución de NaOH (0,5N). El pH se mantuvo constante durante todo el experimento empleando un sistema de control automático. Se realizaron experiencias variando la velocidad de agitación entre 200 y 600 rpm. El contacto adecuado entre los reactivos disueltos y el catalizador se logró al incorporar los monolitos en el sistema de agitación. Se tomaron muestras líquidas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por HPLC en un equipo Shimadzu. Los compuestos analizados, detectados, y cuantificados en todos los casos fueron únicamente LA y LB.

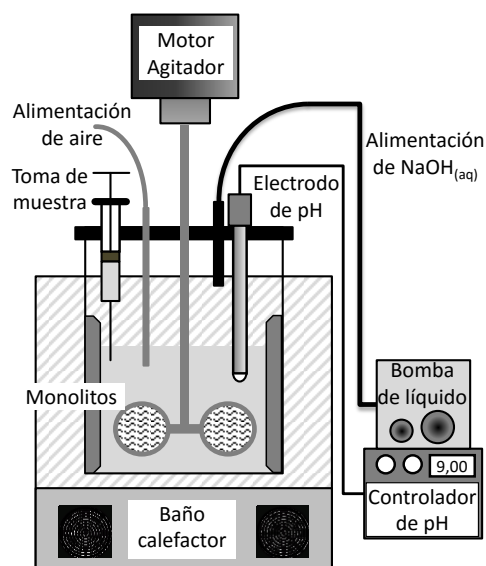


Figura 2. Esquema del equipo de oxidación de lactosa en fase líquida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Actividad catalítica de los catalizadores estructurados

Se realizaron experimentos para analizar el efecto de la temperatura de activación y regeneración del catalizador monolítico sobre la actividad catalítica. Previo al experimento de actividad tanto los monolitos frescos (FA), como luego de haber sido utilizados en reacción I-R y II-R (1 y 2 veces), fueron tratados en aire a temperaturas entre 350 y 500°C durante 2 horas. En la **Figura 3** se presenta La actividad catalítica inicial (r^0) y el tiempo espacial (w^*t/n_0) para alcanzar el 50 % de conversión en función

de la temperatura de activación o regeneración. Para los monolitos FA tratados térmicamente a 350 °C dicha actividad inicial fue la más baja de toda la serie. Sorprendentemente la actividad aumentó después de la primera regeneración (I-R) a la misma temperatura. El incremento de la actividad fue menos importante entre la primera y la segunda regeneración (IR y IIR). Estos resultados indicarían que es necesario un tiempo de activación mayor a 2 h para obtener la actividad máxima de los monolitos cuando se activan o regeneran a 350 °C.

Cuando la activación de las muestras frescas (FA) y las sucesivas regeneraciones (I-R y II-R) fueron realizadas a 400, 450 y 500°C, la actividad de las FA fue bastante similar a las de las correspondientes I-R y II-R. Este comportamiento también se verifica cuando se analiza el valor de w^*t/n^0 necesario para alcanzar un 50% de conversión. Cuando la activación, y/o sucesivas regeneraciones, se realizaron a temperatura superior a 400 °C, la r^0 y el valor de w^*t/n_0 resultaron menores que cuando el proceso fue a 400 °C. De acuerdo a esta evidencia, se puede afirmar que activar y/o regenerar los monolitos a 400 °C durante 2 horas es la mejor opción.

La influencia de la velocidad de agitación en la actividad del catalizador en función del tiempo espacial se muestra en la **Figura 4**. Se puede observar que a medida que la velocidad de agitación se elevó desde 200 hasta 430 rpm, la conversión de LA también se incrementó, lográndose una conversión del 100 % en 2 h cuando las rpm fueron 430 min^{-1} . Un incremento adicional de la agitación no dio como resultado una velocidad de reacción más alta debido a que el sistema se volvió inestable. Como consecuencia, el nivel de conversión alcanzado a 620 rpm fue bastante menor que a 430 rpm para todos los tiempos de reacción. De acuerdo con lo anterior, la velocidad de reacción alcanza claramente un máximo a 430 rpm. Por lo tanto se adoptó esta velocidad de agitación para llevar a cabo los experimentos siguientes.

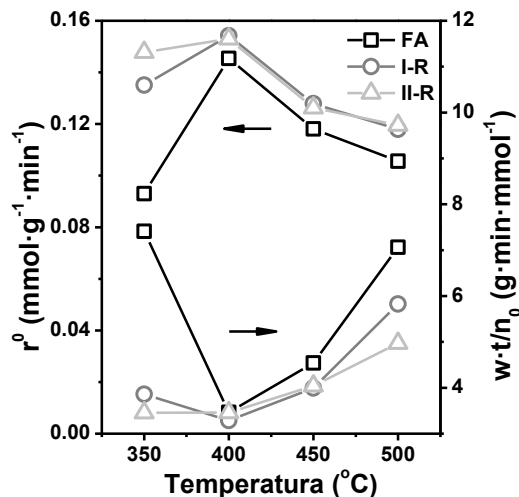


Figura 3. Efecto de la temperatura de activación en: velocidad inicial de reacción y tiempo para lograr 50% de conversión.

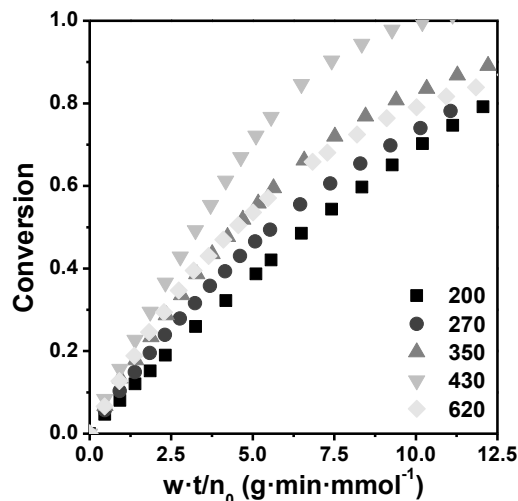


Figura 4. Conversión de lactosa vs w^*t/n^0 . Par de monolitos n° 1, activados a 400 °C y diferentes velocidades de agitación.

Con el objeto de analizar la reproducibilidad de los resultados de actividad, se realizaron las experiencias de activación y posterior regeneración con tres pares de monolitos por separado. En estos experimentos las temperaturas de activación y de regeneración se fijaron en 400 °C/2 h y la velocidad de agitación en 430 rpm. La **Figura 5** muestra la conversión de lactosa en función del tiempo para el par de monolitos número 1 (par 1) luego de la activación y de las sucesivas regeneraciones confirmándose la muy buena reproducibilidad en la actividad luego de los tratamientos

de regeneración a 400 °C. En la **Tabla 1** se presentan los valores de conversión de LA promedio entre FA, IR y II-R, y su desviación estándar, a un mismo tiempo de reacción y para cada par de monolitos probados. En base a estos resultados se observa que se tiene una muy buena reproducibilidad en la preparación de los monolitos metálicos ya que cada par de monolitos presenta el mismo nivel de conversión de LA.

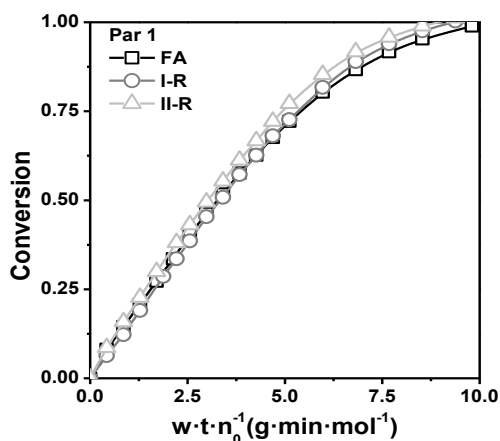


Figura 5. Conversión de lactosa vs $w*t/n^0$ para el par 1.

Tabla 1. Reproducibilidad de experimentos: conversión alcanzada a $3300 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ con tres pares de monolitos. Activación a 400°C durante 2 horas y velocidad de agitación 430 rpm.

Monolito	X_{LA} (promedio)	Desv. Std.
Par 1	0,517	0,009
Par 2	0,52	0,011
Par 3	0,490	0,013

CONCLUSIONES

Los catalizadores de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con estructura monolítica, montados en el agitador de un reactor discontinuo, resultaron activos, estables y selectivos en la oxidación de lactosa a ácido lactobiónico en fase acuosa. Se verificó que la preparación de los monolitos mediante recubrimiento por inmersión en etapas sucesivas es un método reproducible. Se optimizaron las temperaturas de activación y regeneración de los monolitos de manera de obtener la mayor actividad y estabilidad de la fase de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los mejores resultados catalíticos se obtuvieron cuando el tratamiento térmico de activación y regeneración se llevó a cabo a 400°C durante 2 h. Se determinó además un valor óptimo para la velocidad de agitación, la cual fue de 430 rpm para el sistema catalítico empleado.

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

- Berardesca E., Distanti F., Vignoli G., Oresajo C., Green B.,** 1997. Alpha hydroxyacids modulate stratum corneum barrier function. *British Journal of Dermatology*, 137, 934-938.
- Meyer C., Regenhardt S., Zelin J., Sebastian V., Marchi A., Garetto T.,** 2016. A kinetic modelling of the liquid-phase oxidation of lactose over Pt- and Au-supported catalysts. *Topics in Catalysis*, 59, 168-177.
- Shepherd R., Issacson Y., Chensny L., Zhang S., Kortes R., John K.,** 1993. Lactobionic and gluconic acid complexes of Fe-II and Fe-III; control of oxidation pathways by an organ transplantation preservant. *J. Inorganic Biochemistry*, 49, 23-48.