



ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019

Avda. Santa Fe 1145 Buenos Aires, ARGENTINA

ISBN 978-987-47159-0-6

XXXII Congreso Argentino de Química ; compilado por Arturo Vitale. - 1a ed. -
Buenos Aires : Asociación Química Argentina, 2019.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: online
ISBN 978-987-47159-0-6

1. Ciencias Químicas. I. Vitale, Arturo, comp.
CDD 540

ISBN 978-987-47159-0-6



Autoridades de la Asociación Química Argentina

Comisión Directiva

Presidente: Dr. Carlos O. Cañellas

Vicepresidente: Dr. Alberto L. Capparelli

Secretaria: Dra. Alicia B. Pomilio

Prosecretario: Dr. Isaac Marcos Cohen

Tesorero: Dr. Arturo Vitale

Protesorero: Tco. Qco. Claudio Salvador

Director de Biblioteca: Dr. Máximo Barón

Vicedirectora de Biblioteca: Dra. Irene Dasso

Vocales Titulares

Dr. Angel Alonso

Dra. Stella M. Battista

Dr. Eduardo A. Castro

Dr. Pablo Duchowicz

Dr. Alberto Lazarowski

Dr. Jorge Ciprian Ollivier

Lic. Enrique Rodger

Vocales Suplentes

Dr. Luis Bruno-Blanch

Dr. Franco Cabrerizo

Dra. Alicia Jubert

Dr. Gustavo Ruiz

Órgano de Fiscalización

Titulares

Dr. Juan M. Castagnino †

Dr. Andrew Mercader

Dr. Víctor Szewczuk

Suplentes

Dr. Mario Feliz

Revista Industria y Química

Director: Dr. Alberto L. Capparelli

Comité de Redacción: Dr. Mariano Fonticelli, Dra. Lydia Galagovsky y Tco. Qco. Claudio Salvador.

Revista Anales de la Asociación Química Argentina

Directora: Dra. Susana Larrondo

Coordinador de Cursos

Tco.Qco. Claudio Salvador

XXXII Congreso Argentino de Química Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019

Comité Científico

- Dra. Cristina Añon
- Dr. Enrique Baran
- Dra. Diana Bekerman
- Dra. Maria del Pilar Buera
- Dr. Ernesto Calvo
- Dr. Isaac Marcos Cohen
- Dra. Rosa Erra Balsells
- Dra. Alicia Fernandez Cirelli
- Dra. Nilda Fink
- Dr. Mariano Fonticelli
- Dra. Lydia Galagovsly
- Dra. Susana Larrondo
- Dra. Nelida Peruchena
- Dra. Sandra Signorella
- Dr. Rolando Spanevello
- Dra. Mabel Tomás
- Dra. Noemí Elisabeth Walsøe de Reca
- Dra. Liliana Gassa
- Dr. Sebastian Cavalitto
- Dr. Damian Marino
- Dr. Carlos Cobos
- Dr. Ezequiel Wolcan
- Dr. Andrew Mercader
- Dr. Pablo Romanelli
- Dra. Rosana Lobayan
- Dr. Hectir Odetti
- Dra. Sandra Hernandez
- Dra. Rosario Soriano
- Dra. Cecilia Castells
- Dra. Alicia Penissi
- Prof. Dr. Alan Talevi

Comité Organizador

AQA :: Asociación Química Argentina

Presidente: Dr. Carlos O. Cañellas

- Dr. Ángel Alonso
- Dra. Stella M. Battista
- Dr. Juan Miguel Castagnino †
- Dr. Jorge Ciprian Ollivier
- Dra. Irene Dasso
- Dra. Alicia Jubert
- Dr. Andrew Mercader
- Lic. Enrique Rodger
- Dr. Víctor D. Szewczuk
- Dr. Máximo Barón
- Dr. Alberto L. Capparelli
- Dr. Eduardo A. Castro
- Dr. Isaac Marcos Cohen
- Dr. Pablo Duchowicz
- Dr. Alberto Lazarowski
- Dra. Alicia B. Pomilio
- Tco. Qco. Claudio Salvador
- Dr. Arturo A. Vitale

XXXII Congreso Argentino de Química Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



SUBSIDIADO ESPECIALMENTE POR
CONICET



PRINCIPALES AUSPICIANTES



**UNIVERSIDAD DE BUENOS
AIRES**



**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE LA PLATA**



**UNIVERSIDAD
KENNEDY**



**Sociedad
Científica
Argentina**

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Índice General

- Editorial
- Programa
- Conferencias , Simposios y Mesas Redondas
- Resumen de Trabajos por Área
- Trabajos Completos por Área:
 - 01) Química Analítica
 - 02) Química Inorgánica y Química Bioinorgánica
 - 03) Química Orgánica
 - 04) Química Física
 - 05) Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales
 - 06) Química Medicinal
 - 07) Química Biológica
 - 08) Biotecnología en Química
 - 09) Química Clínica
 - 10) Química Ambiental, Seguridad e Higiene
 - 11) Ciencia y Tecnología de Alimentos
 - 12) Educación en Química
 - 13) Nanoquímica y Nanotecnología
 - 14) Química Teórica y Computacional
 - 15) Radioquímica y Química Nuclear.
- Trabajos por Autores

HIDROGENACIÓN DE GLUCOSA SOBRE UN CATALIZADOR DE RUTENIO SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO: ESTUDIO DE CONDICIONES DE REACCIÓN

Juan J. Musci¹, Guillermo J. Siri², Mónica L. Casella^{1,2}

¹CITNOBA, Sarmiento y Newbery (6000) Junín, Bs. As.
juan.musci@nexo.unnoba.edu.ar

²CINDECA (CCT CONICET –La Plata y UNLP) 47 N°257 (1900) La Plata, Bs. As.

Introducción

El uso de materias primas renovables y el desarrollo de diferentes estrategias para la valorización de la biomasa, junto con la catálisis heterogénea, son una alternativa interesante para la sustitución del petróleo en la obtención de intermediarios y productos químicos finales de alto valor agregado [1]. La celulosa es el carbohidrato más abundante y no comestible, por esta razón, se espera que sea el primer objetivo de la química de los recursos de la biomasa [2]. Mediante la degradación de la biomasa celulósica, pueden obtenerse mono-, di- y oligosacáridos, que a su vez pueden ser transformados en productos valiosos o intermediarios [3]. Dentro de los productos químicos más importantes derivados de la biomasa celulósica se encuentran los alcoholes de azúcar.

Se ha encontrado que los catalizadores a base de rutenio superan a los catalizadores a base de níquel debido a su alta actividad, requerimiento de menor carga y menor desactivación [4-6]. Es por ello, que aunque sea más caro que el níquel, puede ser de interés para usos industriales.

En este trabajo, se estudia la hidrogenación en fase acuosa (APH) de glucosa sobre un catalizador de Ru(3%)/C desarrollando metodologías adecuadas para la reacción y estableciendo condiciones de temperatura, presión y agitación, que optimicen los experimentos.

Experimental

Se preparó y caracterizó un catalizador de Ru (3% en peso) sobre carbón activado por impregnación a exceso de solución según referencia [7].

Los ensayos se realizaron en un reactor tipo autoclave durante 7 h, con 0,25 g de catalizador y 50 mL de agua como solvente. Se varió la velocidad de agitación (250-700 rpm), la temperatura (70-110°C), la presión (0,5-2MPa) y la concentración inicial de glucosa (0,033M-0,133M). Las variables se modificaron de a una por vez, manteniendo constantes las demás en cada ensayo.

Las muestras de reacción se analizaron en un equipo UHPLC [8].

Se verificaron criterios analíticos para determinar la inexistencia de limitaciones difusionales y los resultados experimentales fueron interpretados por modelado cinético empleando modelos heterogéneos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se representan las velocidades de reacción inicial (r_i) para cada velocidad de agitación, calculadas a partir de las pendientes de las curvas de conversión en función del tiempo a 10% de conversión. Con agitaciones menores a 600 rpm aprox., r_i desciende, pudiendo indicar la aparición de limitaciones a la

transferencia de hidrógeno en la interfase gas/líquido. Por tal motivo, se adoptó una velocidad de 625 rpm para ensayos posteriores.

Se investigó la influencia de la temperatura en la actividad catalítica a 1,25 MPa de presión de H₂ y 0,1M de glucosa (Figura 2). Por debajo de 80°C la velocidad de reacción decrece significativamente, alcanzando en el caso de 70°C una conversión del 80% al cabo de las 7 horas de reacción.

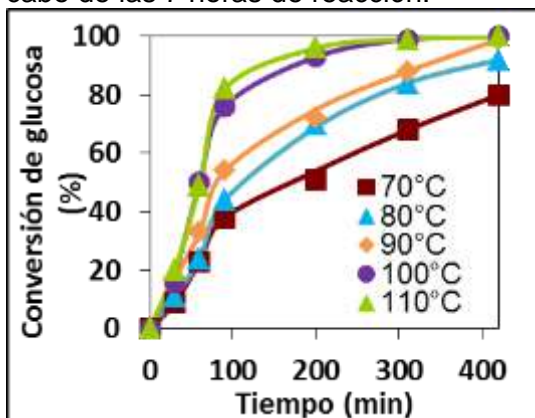


Figura 2. Evaluación de la temperatura sobre APH de glucosa con Ru (3%)/C.

En los estudios de la influencia de la presión parcial de hidrógeno (a 90°C y 0,1M de glucosa) se observa en todos los casos (Figura 3), que la reacción alcanza prácticamente conversión total en el tiempo evaluado, aumentando r_i con el aumento de presión. La variación de la presión no produce cambios en la selectividad, obteniéndose sorbitol como único producto.

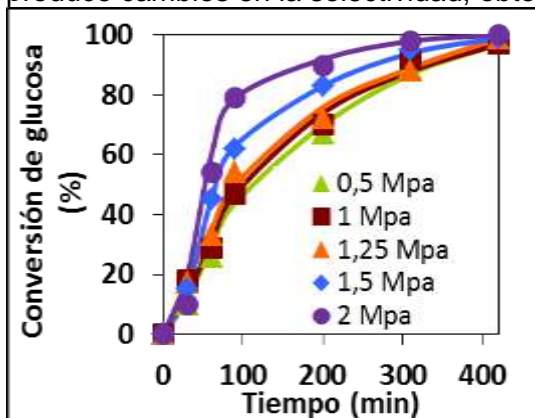


Figura 3. Evaluación de la presión de H₂ sobre APH de glucosa.

El orden de reacción con respecto al hidrógeno se calculó considerando para r_i una ecuación de velocidad de ley de potencia:

$$r_i = k \cdot (C_{glu})^n \cdot (P_{H_2})^m \quad (\text{Ec. 1})$$

El ajuste lineal de los datos obtenidos muestra un orden de reacción m respecto a la presión de H₂ de 0,586.

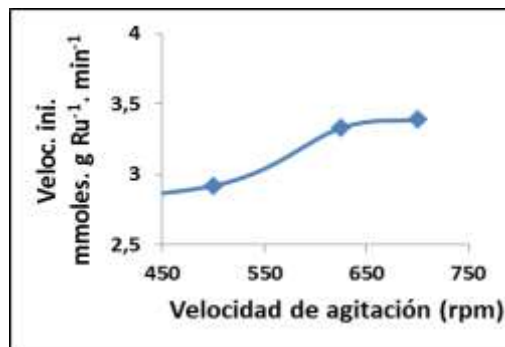


Figura 1. Velocidades iniciales de APH de glucosa con Ru (3%)/C en función la velocidad de agitación.

Por encima de los 100°C se observa que el tiempo necesario para lograr conversión completa se reduce a 5 horas de reacción. Sin embargo en el tiempo total estudiado (7 horas), a 90°C se alcanza un 99% de conversión. En todos los casos, la selectividad fue de 100% a sorbitol.

Se determinó la energía de activación aparente (E_a) mediante regresión lineal utilizando una función de tipo Arrhenius y se obtuvo un valor de 30,8 kJ/mol.

En los estudios de la influencia de la presión parcial de hidrógeno (a 90°C y 0,1M de glucosa) se observa en todos los casos (Figura 3), que la reacción alcanza prácticamente conversión total en el tiempo evaluado, aumentando r_i con el aumento de presión. La variación de la presión no produce cambios en la selectividad, obteniéndose sorbitol como único producto.

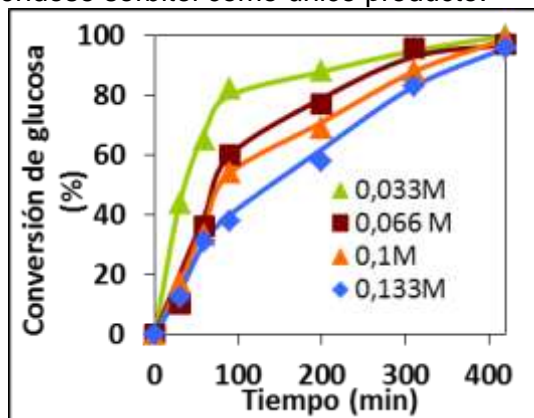


Figura 4. Evaluación de la concentración inicial de glucosa sobre APH de glucosa.

Los resultados de la variación de la concentración inicial de glucosa (a 90°C y 1,25Mpa) se dan en la Figura 4 y muestran que la actividad del catalizador disminuye al aumentar la concentración. El orden de reacción con respecto a C_{glu} se determinó calculando r_i a partir de los datos y aplicando regresión lineal con la ecuación (Ec.1). El valor calculado para n resultó negativo y de alrededor de 0,406.

La tabla 1 presenta los modelos LHHW planteados, con los parámetros estimados y los coeficientes de determinación (r^2). La discriminación entre los modelos se determinó, luego de descartar aquellos con parámetros sin sentido físico, según el de mayor r^2 y utilizando el criterio de selección del modelo (MSC), siendo el más significativo aquel que lleva al valor de MSC más alto.

Tabla 1. Resultados del modelado cinético utilizando modelos LHHW

Modelo/Ecuación de velocidad	Parámetros	r^2	MSC
$r = \frac{k_d K_A [C_A^{g0} (1-X) C_B^{g0}]}{[1 + K_A C_A^{g0} (1-X) + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X)]}$ <p>1a. Adsorción de glucosa. Etapa limitante reacción superficial.</p>	$k_d = 2,10$ $K_A = 3,32 \times 10^7$ $K_C = 4,10 \times 10^7$	0,951	2,264
$r = \frac{k_d K_A [C_A^{g0} (1-X) C_B^{g0}]}{[1 + K_A C_A^{g0} (1-X)]}$ <p>1b. Adsorción de glucosa. No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante reacción superficial</p>	$k_d = 1,02$ $K_A = 5,84 \times 10^2$	0,907	1,523
$r_{anA} = \frac{k_{aA} (C_A^{g0} (1-X))}{(1 + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X))}$ <p>1c. Adsorción de glucosa. Etapa limitante adsorción de glucosa.</p>	$k_{aA} = 5,60 \times 10^{-1}$ $K_C = 1,54 \times 10^2$	0,926	1,811
$r_{anA} = k_{aA} (C_A^{g0} (1-X))$ <p>1d. Adsorción de glucosa. No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante adsorción de glucosa.</p>	$k_{aA} = 7,12 \times 10^{-2}$	0,862	1,315
$r_{dnC} = \frac{k_{aC}}{K_C}$ <p>1e. Adsorción de glucosa. Etapa limitante desorción de sorbitol.</p>	$k_{aC} = 1,78 \times 10^{-2}$ $K_C = 3,22$	0,907	1,297
$r = \frac{k_d K_A K_B (C_A^{g0} (1-X) C_B^{g0})}{[1 + K_A C_A^{g0} (1-X) + K_B C_B^{g0} + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X)]^2}$ <p>2a. Adsorción de glucosa e H₂. Etapa limitante reacción superficial.</p>	$k_d = 4,02 \times 10^{-1}$ $K_A = 1,11 \times 10^4$ $K_B = 5,45 \times 10^4$ $K_C = 7,40 \times 10^3$	0,964	2,531
$r = \frac{k_d K_A K_B (C_A^{g0} (1-X) C_B^{g0})}{[1 + K_A C_A^{g0} (1-X) + K_B C_B^{g0}]^2}$ <p>2b. Adsorción de glucosa e H₂. No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante reacción superficial.</p>	$k_d = 3,60 \times 10^{-1}$ $K_A = 8,54 \times 10^8$ $K_B = 2,75 \times 10^9$	0,928	1,468
$r_{anA} = \frac{k_{aA} [C_A^{g0} (1-X)]}{[1 + K_B C_B^{g0} + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X)]}$	$k_{aA} = 1,03 \times 10^{-1}$ $K_B = -1,51 \times 10^2$	0,928	1,822

2c. Adsorción de glucosa e H ₂ . Etapa limitante adsorción de glucosa.	$K_C = 2,36 \times 10^1$		
$r_{anA} = \frac{k_{aA} [C_A^{g0} (1-X)]}{[1 + K_B C_B^{g0}]}$	$k_{aA} = 4,32 \times 10^{-2}$	0,870	1,346
2d. Adsorción de glucosa e H ₂ . No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante adsorción de glucosa.	$K_B = -9,32 \times 10^1$		
$r_{anB} = \frac{k_{aB} C_B^{g0}}{(1 + K_A C_A^{g0} (1-X) + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X))}$	$k_{aB} = 5,15$ $K_A = 1,63 \times 10^1$	0,955	2,301
2e. Adsorción de glucosa e H ₂ . Etapa limitante adsorción de H ₂ .	$K_C = 7,46 \times 10^1$		
$r_{anB} = \frac{k_{aB} [(C_B^{g0} - C_A^{g0} X)]}{(1 + K_A C_A^{g0} (1-X))}$	$k_{aB} = 9,38 \times 10^{-1}$ $K_A = -6,07 \times 10^{-1}$	0,907	1,522
2f. Adsorción de glucosa e H ₂ . No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante adsorción de H ₂ .			
$r_{anC} = \frac{k_{aC}}{K_C}$	$k_{aC} = 1,78 \times 10^{-2}$ $K_C = 3,22$	0,907	1,297
2g. Adsorción de glucosa e H ₂ . Etapa limitante desorción de sorbitol.			

El mejor modelo, 2a, considera que tanto la glucosa como el H₂ se adsorben sobre el sólido, para dar sorbitol que luego se desorbe y la etapa limitante de velocidad es la reacción química superficial.

Conclusiones

Se obtuvieron rendimientos de sorbitol de aproximadamente el 100% en la hidrogenación en fase acuosa de glucosa demostrando que el catalizador de Ru(3%)/C, es altamente selectivo en las condiciones ensayadas.

La temperatura y la presión son factores importantes en la velocidad de reacción, pudiéndose seleccionar valores de 90°C y 1,25 MPa; niveles suaves para una APH y menores a los normalmente reportados en bibliografía [9]; que aseguran buena actividad y en un tiempo razonable.

Referencias

- [1] Li N., Tompsett G. A., Zhang T., Shi J., Wyman C. E., Huber G. W. Green Chemistry (2011) 13, 91-101.
- [2] Negahdar L., Delidovich I. y Palkovits R. Applied Catalysis B: Environmental 184 (2016) 285-298.
- [3] Climent M. J., Corma A., Iborra S. Green Chemistry, 2014, 16, 516-547.
- [4] Van Gorp K., Boerman E., Cavenaghi C. V., Berben P. H. Catalysis Today, 52 (1999), 349-361
- [5] Hoffer B. W., Crezee E., Devred F., Mooijman P. R. M., Sloof W. G., Kooyman P. J., van Langeveld A. D., Kaptejn F., Moulijn J. A. Applied Catalysis A: General, 253 (2003), 437-452.
- [6] Kusserow B., Schimpf S. y Claus P. Advanced Synthesis & Catalysis (2003) 345 (1-2), 289-299.
- [7] Musci J. J., Merlo A. B. y Casella M. L. Catalysis Today 296 (2017) 43-50.
- [8] Musci, J. J., Montaña M., Caggiano C. G., Lick, I. D., Merlo, A. B., Casella, M. L. Actas de XX Congreso Argentino de Catálisis- 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: UTN. Facultad Regional Córdoba, 2017.
- [9] Lee J., Kim Y. T. y Huber G. W. Green Chemistry (2014) 16, 708-718.