

INFORME CIENTIFICO DE BECA

Legajo N°:

BECA DE estudio orientada

PERIODO abril de 2014- marzo de 2015

1. **APELLIDO:** Musci

NOMBRES: Juan José

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: Junín **CP:** 6000 **Tel:**

Dirección electrónica (donde desea recibir información): juan.musci@nexo.unnoba.edu.ar

2. **TEMA DE INVESTIGACIÓN** (Debe adjuntarse copia del plan de actividades presentado con la solicitud de Beca)

Conversión de biomasa en productos químicos valiosos y combustibles renovables por vías enzimáticas y químicas

3. **OTROS DATOS** (Completar lo que corresponda)

BECA DE ESTUDIO: 1º AÑO: *Fecha de iniciación:* 01/04/2014

2º AÑO: *Fecha de iniciación:*

BECA DE PERFECCIONAMIENTO: 1º AÑO: *Fecha de iniciación:*

2º AÑO: *Fecha de iniciación:*

4. **INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA LOS TRABAJOS**

Universidad y/o Centro: UNNOBA - Universidad Nacional del Noroeste de la prov. de Buenos Aires

Facultad: -

Departamento: Ciencias Básicas y Experimentales

Cátedra:

Otros:

Dirección: Calle: Newbery (Newbery y Sarmiento) *N°:* 355

Localidad: Junín *CP:* 6000 *Tel:* 54-0236-4426944

5. **DIRECTOR DE BECA**

Apellido y Nombres: Casella Mónica Laura

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: La Plata *CP:* 1900 *Tel:*

Dirección electrónica: casella@quimica.unlp.edu.ar

6. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO. (Debe exponerse la orientación impuesta a los trabajos, técnicas empleadas, métodos, etc., y dificultades encontradas en el desarrollo de los mismos, en el plano científico y material).

Durante el período de ejecución de la beca se han cumplido con las siguientes tareas estipuladas en el plan de trabajo:

A) Revisión bibliográfica. La actualización de la bibliografía es una tarea permanente.

B) Preparación de catalizadores.

i) Preparación de catalizadores Ru/C. Se preparó una familia de catalizadores soportados en carbón activado variando la proporción de Ru desde 0,5% hasta 3% en peso, mediante la técnica de impregnación, utilizando acetona como solvente. Los catalizadores preparados se denominaron: Ru(0.5%)/C, Ru(1%)/C, Ru(1.5%)/C, Ru(2%)/C, Ru(3%)/C.

ii) Preparación de catalizadores Ru/gamma-Al₂O₃. Se preparó una familia de catalizadores soportados en gamma-Al₂O₃ variando la proporción de Ru desde 0,5% hasta 3% en peso. Los catalizadores preparados se denominaron: Ru(0.5%)/gamma-Al₂O₃, Ru (1%)/gamma-Al₂O₃, Ru (1.5%)/gamma-Al₂O₃, Ru (2%)/gamma-Al₂O₃, Ru (3%)/gamma-Al₂O₃.

iii) Preparación de catalizadores Ru/ZrO₂ y Ru/ZrO₂(15%)/gamma-Al₂O₃. Como primer paso de esta etapa se procedió a la preparación de los soportes a base de ZrO₂. El procedimiento seguido fue el siguiente:

Preparación de ZrO₂: La sal precursora, ZrOCl₂•8H₂O, se disolvió en agua Milli Q (600 a 800 mL.). Se añadió amoníaco acuoso (1 M aprox.) hasta que el pH de la solución alcanzó un valor de 10 y se observó la formación del gel. La mezcla se envejeció durante 7 días a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se lavó con agua destilada hasta que estuvo libre de iones cloruro (determinado por AgNO₃), se filtró y se secó a 105°C durante 24 h. La zirconia hidratada se calcinó a 600°C durante 2 h.

Preparación de ZrO₂(15%)/gamma-Al₂O₃

Se prepara una suspensión de Al₂O₃ (60-100 mesh, calcinada a 500°C por 2 h) y la cantidad pesada de ZrOCl₂•8H₂O en agua Milli Q. Se mantiene bien agitada a temperatura ambiente y se agrega amoníaco acuoso (0.1 M aprox.) hasta que el pH de la solución alcanzó un valor de 10. Se observó la formación del gel. Se deja envejecer 7 días. El precipitado obtenido se lavó con agua destilada hasta que estuvo libre de iones cloruro (determinado por AgNO₃), se filtró y se secó a 105°C durante 24 h. El sólido obtenido se calcinó a 600°C durante 2 h.

Para la impregnación con Ru (3% en peso) en cada uno de los dos soporte se pesó la cantidad calculada de sal de RuCl₃.xH₂O, y se disolvió en 10 mL de agua, mezclando con una varilla de vidrio. Se utilizaron 8 mL para disolver la sal de rutenio y luego de agregarlos a 2g de soporte, se utilizaron 2 mL más para enjuagar el vaso, obteniendo una relación líquido/sólido de 5:1. Se dejó en reposo durante 24 h, para la impregnación, en recipientes tapados para evitar evaporación. Luego se dejó en estufa a 105°C durante 24 h para secar. Luego se eliminó todo el cloruro presente en el catalizador lavando con agua destilada hasta reacción negativa de cloruros con nitrato de plata.

Los catalizadores preparados se denominaron Ru(3%)/ZrO₂ y Ru(3%)/ZrO₂(15%)/gamma-Al₂O₃.

Preparación de ZrO₂ fosfatada

La sal precursora, ZrOCl₂•8H₂O, se disolvió en agua Milli Q (400 ml.) a temperatura ambiente en constante agitación. Se añadió 100 mL. H₃PO₄ 0.5M hasta la formación de un gel, agitándose durante 3 horas. La mezcla se envejeció durante 72 horas a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se lavó con agua destilada hasta libre de iones cloruro (determinado por AgNO₃), se filtró y se secó a 105 ° C durante 24 h. La zirconia fosfatada se calcinó a 600 ° C durante 2 h.

C) Caracterización de soportes y catalizadores

A los soportes y catalizadores preparados se le estudiaron sus propiedades fisicoquímicas empleando diversas técnicas analíticas: análisis elemental (EAA), determinación de área superficial y distribución de tamaño de poros (método BET), reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y determinación de estructura cristalina (DRX).

Los ensayos para determinar la superficie específica (SBET), el volumen de poros (VP), y la distribución del tamaño de poros de los soportes se efectuaron usando isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno.

Datos obtenidos de área superficial BET, volumen de poro y diámetro medio

Soporte	Sg (m2/g)	Vtp (cm3/g)	dp medio (Å)
Carbón activado	1010	0,53	26
ZrO2 sin calcinar	330	0,25	40
ZrO2 calcinada	25	0,10	174
Al2O3	180	0,47	100
15%ZrO2/Al2O3 calcinada	170	0,43	96
15%ZrO2/Al2O3 sin calcinar	245	0,43	68

Análisis por Reducción a Temperatura Programada.

Los catalizadores fueron analizados por TPR, empleando 50 mg de catalizador, una alimentación de 5% de H₂ en Ar a un caudal de 7,3 cm³.min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

Catalizador Ru/C

En el catalizador de Ru (3%)/C preparado a partir de RuCl₃.xH₂O, se observa un intenso pico de consumo de H₂ en el rango de temperatura de 80-260°C. Se encuentran 3 máximos identificables a 140°C, 190°C y 250°C.

El primer pico de consumo de H₂ (140°C) puede ser asignado a la descomposición de los grupos funcionales de oxígeno de la superficie del soporte (ácido carboxílico y tipos de lactona, respectivamente). El pico a 190°C sería debido a la reducción de Ru³⁺ a Ru.

El pico de consumo a 250°C y la aparición de una banda ancha a alta temperatura, se puede asignar a la gasificación de átomos de carbono superficiales del soporte alrededor de las partículas de metal.

Estos resultados están de acuerdo con la bibliografía, en la que se reporta que para catalizadores Ru soportado sobre nanotubos de carbono aparece un intenso pico de consumo de H₂ en el intervalo de temperatura de 100-250 °C. Este pico observado se puede atribuir a la reducción de Ru³⁺ a Ru⁰.

Catalizador Ru/gamma-Al₂O₃

En la familia de catalizadores de Ru/Al₂O₃ preparados se observa un pico de consumo de H₂ que varía, según el contenido de Ru, entre 110°C y 140°C. El mismo puede ser asignado a la reducción de Ru⁺³ a Ru⁰ en una sola etapa. En algunos casos se aprecia la aparición de un segundo pico, que podría atribuirse a diferente interacción del metal con el soporte. Es decir que aquel Ru que interacciona más fuertemente con el soporte, necesita mayor temperatura para reducirse que a quel cuya interacción es más débil. Según aparece reportado en la bibliografía, en el Ru no calcinado sólido se detecta una señal fuerte con un pico máximo de temperatura (T_m) en 132°C. Este T_m está bien dentro del rango reportado para la reducción completa de RuCl₃ sin soporte (160°C [P.G.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, React. Kinet. Catal. Lett. 8 (1978) 389.]). Este resultado puede sugerir que esta última es la principal especie presente en el catalizador sin calcinar. Un hombro ancho se observa también en aprox. 112°C. Su identificación es bastante difícil y puede ser debido a la reducción de otras especies de rutenio no identificadas presentes en la superficie del catalizador. En cualquier caso, el proceso de reducción tiene lugar a temperaturas significativamente

más bajas que para las muestras calcinadas. Este resultado puede indicar la existencia de diferentes especies de rutenio en la superficie del rutenio sin calcinar y calcinado.

En cuanto al catalizador calcinado, dos picos están siempre presentes. La T_m para el pico de alta temperatura está centrada alrededor de 223°C , que corresponde a la reducción de RuO_2 . La T_m del pico de baja temperatura se encuentra centrada alrededor de 190°C . Las áreas relativas de estos dos picos cambian con el contenido de rutenio.

Catalizador $\text{Ru/ZrO}_2(15\%)\text{-Al}_2\text{O}_3(85\%)$

El catalizador soportado sobre $\text{ZrO}_2(15\%)\text{-Al}_2\text{O}_3(85\%)$ también exhibe un pico de reducción bien definido cuyo máximo se encuentra en el intervalo $150\text{-}161^\circ\text{C}$. Esta temperatura está dentro del rango reportado en bibliografía para la reducción completa de RuCl_3 (mayor a 160°C).

El catalizador soportado sobre ZrO_2 exhibe un pico de reducción bien definido cuyo máximo se encuentra en 100°C .

Del análisis de los resultados surge claramente que dependiendo del tipo de soporte, la interacción con la fase metálica varía.

Análisis de los soportes por Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas. Es una técnica no destructiva de análisis de materiales que se basa en el hecho de que los cristales difractan los rayos X que inciden sobre ellos de una forma que depende de su estructura. La difracción es un fenómeno relacionado con la forma en la que interactúan dos o más ondas cuyas fases son diferentes debido a la diferencia entre los caminos que recorren.

Con el fin de analizar la estructura de la zirconia pura y si esta estructura se conserva cuando se la soporta, los soportes ZrO_2 y $\text{ZrO}_2(15\%)/\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$ se caracterizaron por DRX. De acuerdo con datos de la literatura, la ZrO_2 es amorfa cuando se mantiene la temperatura de calcinación por debajo de 300°C y se produce su cristalización cuando se la calcina entre 300°C y 550°C . En este caso, la muestra resultante es una mezcla de fases correspondientes a las estructuras tetragonal metaestables y monoclinica. La fase monoclinica termodinámicamente estable predomina después de la calcinación de hasta 1200°C . Los picos característicos de estas fases aparecen a $2\theta = 28,2^\circ$ y $31,5^\circ$ correspondientes a los planos (-111) y (111) de la fase monoclinica de la ZrO_2 y $2\theta = 30,2^\circ$ correspondiente al plano (111) de la fase tetragonal de la ZrO_2 [Nicha Tangchupong, Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Navadol Laosiripojana, Piyasan Praserttham, Suttichai Assabumrungrat, Fuel Processing Technology 91 (2010) 121–126].

En los patrones obtenidos tanto para ZrO_2 como para $\text{ZrO}_2(15\%)/\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$, se aprecia que la fase monoclinica aumentó en mayor proporción que la fase tetragonal luego de efectuar la calcinación del soporte.

D) Desarrollo del método analítico de reactivos y productos. Es el paso inicial para poder seguir correctamente el desarrollo de la reacción catalítica. La correcta identificación y cuantificación de reactivos y productos garantiza la confiabilidad de los resultados obtenidos. Cabe mencionar en este punto que para la realización de esta tarea, si bien se cuenta con un equipo HPLC en la UNNOBA, es necesaria la adquisición de una columna de análisis cromatográfico específica para los compuestos a analizar, cuya compra se concretó a fines del año 2014.

En tanto se espera por la resolución de esto último, se decidió continuar con el estudio de los catalizadores preparados en otras reacciones de hidrogenación, con equipos con los que el grupo de colaboradores del proyecto de Investigación en el que se enmarca este plan cuenta en la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Así, los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de furfural y trans-2-pentenal, los que pueden ser

considerados como compuestos modelo que forman parte de la biomasa y cuyo análisis puede hacerse por cromatografía gaseosa, en un equipo disponible.

Por otra parte, en continuación con el proyecto de investigación en el cual se inserta el plan de trabajo, se prestó colaboración en diversas tareas correspondientes a otros temas de investigación que se llevan adelante en el grupo de trabajo, en particular en lo que hace a la oxidación catalítica de glicerol. Mi aporte principal en ese tema tiene que ver con la preparación de catalizadores y el análisis por HPLC de los productos de reacción.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN REALIZADOS O PUBLICADOS EN EL PERIODO.

7.1. PUBLICACIONES. Debe hacerse referencia, exclusivamente a aquellas publicaciones en la cual se halla hecho explícita mención de su calidad de Becario de la CIC. (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha aclaración no debe ser adjuntada. Indicar el nombre de los autores de cada trabajo, en el mismo orden que aparecen en la publicación, informe o memoria técnica, donde fue publicado, volumen, página y año si corresponde; asignándole a cada uno un número. En cada trabajo que el investigador presente -si lo considerase de importancia- agregará una nota justificando el mismo y su grado de participación.

7.2. PUBLICACIONES EN PRENSA. (Aceptados para su publicación. Acompañar copia de cada uno de los trabajos y comprobante de aceptación, indicando lugar a que ha sido remitido. Ver punto 7.1.)

7.3. PUBLICACIONES ENVIADAS Y AUN NO ACEPTADAS PARA SU PUBLICACIÓN. (Adjuntar copia de cada uno de los trabajos. Ver punto 7.1.)

7.4. PUBLICACIONES TERMINADAS Y AUN NO ENVIADAS PARA SU PUBLICACIÓN. (Adjuntar resúmenes de no más de 200 palabras)

"Glycerol selective oxidation with copper modified Pd and Pt heterogeneous catalysts", M.L. Faroppa, J.J. Musci, H.P. Bideberripe, M. Mizrahi, C.G. Caggiano, M.E. Chiosso, J.M. Ramallo-López, G.J. Siri, M.L. Casella

Resumen: Se estudió el comportamiento de catalizadores a base de Pt y Pd soportados sobre alúmina y modificados por Cu en la reacción de oxidación de fase líquida de glicerol, utilizando aire y peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes a presión atmosférica. La temperatura de reacción también se varió entre 30 60°C. El catalizador PtCu/Al₂O₃ fue activo para la reacción y selectivo hacia la obtención de dihidroxiacetona (DIHA) (75% de selectividad a las 2 h de reacción). El sistema PdCu/Al₂O₃, en cambio, si bien también fue activo, generó ácido oxálico (OXALA) como producto principal, indicando que el alcohol primario se oxida preferencialmente. Ambos sistemas bimetalicos mostraron una fuerte interacción entre el metal noble y el Cu, de acuerdo a los ensayos de TPR.

7.5. COMUNICACIONES. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores)

XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis. "Oxidación selectiva de glicerol con catalizadores a base de Pd y Pt modificados con cobre". M.L. Faroppa, J.J. Musci, H.P. Bideberripe, C.G. Caggiano, M.E. Chiosso, G.J. Siri, M.L. Casella., Medellín, Colombia, 14 al 19 de septiembre de 2014. Trabajo completo de 6 páginas.

7.6. TRABAJOS EN REALIZACIÓN. (Indicar en forma breve el estado en que se encuentran)

"Hidrogenación en fase acuosa de compuestos oxigenados derivados de biomasa utilizando catalizadores de Ru soportados".

J.J. Musci, M. Montaña, C.G. Caggiano, A.B. Merlo, M.L. Casella

Este trabajo se enviará al XIX Congreso Argentino de Catálisis - VIII Congreso de Catálisis del Mercosur (XIX CAC - VIII Mercocat) que se realizará entre el 21 y el 23 de septiembre de 2015 en la ciudad de Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. Esta presentación describe los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de varios catalizadores a base de rutenio (tal como se describe en el apartado 6 de este informe) y su utilización en la hidrogenación en fase acuosa de compuestos modelo de biomasa (furfural y trans-2-pental). Se encuentra en etapa de redacción. Se enviará para su consideración antes del 16 de marzo de 2015.

8. OTROS TRABAJOS REALIZADOS. (Publicaciones de divulgación, textos, etc.)

8.1. DOCENCIA

8.2. DIVULGACIÓN

8.3. OTROS

9. ASISTENCIA A REUNIONES CIENTÍFICAS. (Se indicará la denominación, lugar y fecha de realización y títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas)

III Jornadas de Jóvenes Docentes Investigadores de la UNNOBA. Realizada en la ciudad de Pergamino, Provincia de Buenos Aires. 9 de Octubre de 2014. Presentación del trabajo: "Preparación y caracterización de catalizadores de Ru soportados sobre carbón activado y gamma-Al₂O₃ para la reacción de hidrogenación hidrolítica de celulosa"

10. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC. (Señalar características del curso o motivo del viaje, duración, instituciones visitadas y si se realizó algún entrenamiento)

- Seminario técnico Thermo Scientific: Cromatografía Líquida. 28 de mayo de 2014. Sala de Demo de Bio Esanco S.A., Capital Federal. Jornada de capacitación y entrenamiento en manejo de UHPLC.
- Curso de Diseño Experimental. UNNOBA 2014. Aprobado (9 nueve). Curso realizado como parte de los requisitos para el Doctorado en Ingeniería.

11. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO

12. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO

Ayudante diplomado, con dedicación simple, desde marzo de 2013 y continúa. Asignaturas:

- Aplicaciones Termodinámicas y Servicios.
- Evaluación Sensorial.

13. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES (Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período)

- Curso de Inglés Académico para docentes e investigadores. Nivel Intermedio. UNNOBA 2014. Aprobado.

14. TITULO DEL PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PERIODO DE PRORROGA O DE CAMBIO DE CATEGORÍA (Deberá indicarse claramente las acciones a desarrollar)

Se adjunta el plan de trabajo presentado al momento de solicitar la Beca. En el ítem 6 de dicho plan están claramente marcadas las actividades que se llevarán a cabo mensualmente en el segundo año de beca.

Condiciones de Presentación

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Becario, la que deberá incluir:
- a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 14).
 - b. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, deben agregarse al término del desarrollo del informe
 - c. Informe del Director de tareas con la opinión del desarrollo del becario (en sobre cerrado).

Nota: El Becario que desee ser considerado a los fines de una prórroga, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.

.....
Firma del Director

.....
Firma del Becario