

DOI: <https://doi.org/10.47300/actasidi-unicyt-2025-69>

# DESARROLLO DE CATALIZADORES RESISTENTES AL AGUA PARA LA SINTESIS DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DE DIHIDROXIACETONA

**Romero, Sandra Zulema**

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, CONICET-UNL).

Santa Fe, Argentina

szromero@fiq.unl.edu.ar

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-3652-9563>

**Luggren, Pablo Jorge**

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, CONICET-UNL).

Santa Fe, Argentina

pluggren@fiq.unl.edu.ar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0006-5093>

**Díez, Verónica Karina**

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, CONICET-UNL).

Santa Fe, Argentina

verodiez@fiq.unl.edu.ar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5810-4203>

## RESUMEN

El ácido láctico se utiliza en la industria alimenticia y como precursor de plásticos biodegradables. Tradicionalmente, se obtiene por fermentación de carbohidratos o síntesis química, sin embargo, estas metodologías presentan desventajas económicas y ecológicas. Como alternativa, se investiga la transformación de dihidroxiacetona en medio acuoso usando catalizadores de estaño soportados sobre alúmina modificados con trimetilclorosilano (TMCS) para mejorar su resistencia a la presencia de agua. Se estudiaron las propiedades texturales, estructurales y de resistencia al agua empleando diferentes técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas (fisorción de N<sub>2</sub>, XRD, FTIR y medición de ángulos de contacto). Por FTIR se confirmó la presencia de TMCS en la superficie, cuya señal se reduce luego de un tratamiento térmico. Se realizaron las pruebas de actividad catalítica de los sólidos sililados y no sililados para la conversión de dihidroxiacetona a ácido láctico en medio acuoso. Se optimizaron las variables de temperatura de reacción y contenido de Sn. Los sólidos sin sililar presentaron menor actividad que los modificados con TMCS. Los catalizadores sililados mostraron mayor estabilidad y selectividad hacia el producto deseado, alcanzando rendimientos a ácido láctico de hasta 87 %.

**Palabras clave:** Ácido láctico, Catalizadores resistentes al agua, Dihidroxiacetona, Trimetilclorosilano.

## ABSTRACT

Lactic acid is used in the food industry and as a precursor for biodegradable plastics. Traditionally, it is obtained by carbohydrate fermentation or chemical synthesis; however, these methodologies present economic and ecological drawbacks. As an alternative, the transformation of

dihydroxyacetone in an aqueous medium is being investigated using tin catalysts supported on alumina modified with trimethylchlorosilane (TMCS) to improve their water resistance. The textural, structural, and water-resistance properties were studied using different physicochemical and spectroscopic techniques ( $N_2$  physisorption, XRD, FTIR, and contact angle measurements). FTIR confirmed the presence of TMCS on the surface, whose signal decreases after thermal treatment. Catalytic activity tests were carried out for both silylated and non-silylated solids for the conversion of dihydroxyacetone to lactic acid in an aqueous medium. Reaction temperature and Sn loading were optimized. Non-silylated solids showed lower activity than those modified with TMCS. The silylated catalysts exhibited greater stability and selectivity toward the desired product, achieving lactic acid yields of up to 87%.

**Keywords:** Dihydroxyacetone, Lactic acid, Trimethylchlorosilane, Water-resistant catalysts.

## 1. INTRODUCCIÓN

El interés en la obtención de compuestos químicos a partir de biomasa experimenta un gran crecimiento, impulsado por la necesidad de avanzar hacia un modelo sustentable. Los materiales celulósicos derivados de biomasa pueden descomponerse en azúcares mediante hidrólisis. Estos azúcares pueden transformarse en compuestos de mayor valor agregado (Liu et al., 2020). En particular una triosa, la dihidroxiacetona (DHA), es un importante compuesto plataforma que puede convertirse en otros productos valiosos como el ácido láctico (LA).

El LA es ampliamente utilizado en la industria alimenticia y en la producción de plásticos biodegradables. Se produce mediante rutas enzimáticas las cuales son selectivas, pero presentan ciertos inconvenientes como la baja velocidad de reacción y el alto costo de las enzimas. Alternativamente, se ha investigado la ruta química mediante el empleo de catalizadores. Rasrendra et al. (2011) han estudiado la síntesis de LA a partir de DHA mediante el uso de catalizadores homogéneos que involucraban soluciones acuosas de sales de metales multivalentes (Co, Cr, Sn, Fe, Ni y Al), indicando que los catalizadores con sitios ácidos de Lewis poseen un desempeño favorable para la obtención de LA. No obstante, la recuperación de estas sales en solución implica costos elevados.

Por ello, se orienta hacia el desarrollo de catalizadores sólidos, ya que facilitan la etapa de recuperación y reutilización. Se han investigado sólidos catalíticos, como zeolitas, metales soportados sobre diferentes óxidos y óxidos metálicos con morfologías modificadas. Sin embargo, la síntesis de estos materiales demanda largos tiempos y altos costos, debido al empleo de altas temperaturas y presiones (Liu et al., 2020).

En estudios previos (Pighin et al., 2016), estudiamos catalizadores sólidos basados en estaño soportado sobre alúmina, para la obtención de lactato de etilo (EL) a partir de DHA y etanol. Se alcanzaron rendimientos a EL de ~70% en condiciones de reacción suaves (353 K y presión autógena). Se confirmó que las especies de Sn generan sitios ácidos de Lewis en la superficie, los cuales juegan un rol clave en las etapas cinéticamente relevantes de la reacción.

Considerando estos antecedentes, en este trabajo nos propusimos estudiar la producción de LA a partir de DHA utilizando agua como co-reactivo en lugar de etanol. La conversión de DHA en LA requiere de un catalizador capaz de resistir la presencia de agua, ya que el agua puede desactivarlo debido a su alta polaridad. Para subsanar este problema, se prepararon, caracterizaron y ensayaron catalizadores de  $Sn/Al_2O_3$  funcionalizados superficialmente con trimetilclorosilano (agente sililante), para mejorar su resistencia al agua.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se sintetizaron catalizadores de estaño soportados sobre alúmina mediante impregnación a humedad incipiente. Se utilizó  $\gamma-Al_2O_3$  CK300 como soporte, previamente tratada a 773K, en flujo de aire (60 mL/min) durante 3h. Se prepararon tres soluciones de  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  (Sigma-Aldrich, 98%) con el fin de obtener catalizadores con contenidos teóricos de estaño de 2.0, 4.0 y 10.0% en peso. Los mismos se denotan como  $xSnAl$ , donde x representa % en peso de Sn.

Posteriormente, los sólidos se secaron a 363K por 24h y se calcinaron a 573K en aire durante 6h. La funcionalización superficial de xSnAl se realizó empleando como agente sililante el trimetilclorosilano (TMCS). Para ello, se añadió 5 g de xSnAl a una solución de TMCS en hexano para obtener 1 mmol TMCS/g catalizador, se agitó a 298K durante 24h, se centrifugó, se lavó tres veces con hexano y se secó en estufa a 363K. Los catalizadores resultantes se denotan como xSnAl-TMCS.

Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante fisiorción de N<sub>2</sub> a 77K para determinar las superficies específicas BET. El contenido de Sn se analizó mediante plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los cambios químicos superficiales se estudiaron por espectroscopía infrarroja (FTIR), mientras que las propiedades estructurales por difracción de rayos X (XRD). La resistencia al agua se analizó midiendo ángulos de contacto utilizando un goniómetro.

Los ensayos catalíticos se realizaron durante 7h en un reactor discontinuo (marca Parr) utilizando una concentración de DHA en agua igual a 0.4M y 1.0g de catalizador, a presión autógena (~3 bar), a diferentes temperaturas (353, 373 y 383K). Los compuestos se cuantificaron por cromatografía de gases Shimadzu-2014, equipado con FID y columna capilar Restek Stabilwax (30m x 0.32mm ID x 0.5µm df).

Los rendimientos ( $Y_i$ , moles de producto  $i$  / moles iniciales de DHA) fueron calculados como  $Y_i = S_i \times X_{DHA}$ , siendo  $X_{DHA}$  la conversión de DHA (moles de DHA convertidos/moles de DHA iniciales) y  $S_i$  la selectividad al producto  $i$  (mol de  $i$  producido / moles de DHA consumidos), que se calcula como  $S_i = C_i / \sum C_i$ , donde  $C_i$  es la concentración del producto  $i$ . Además, se calcularon las velocidades iniciales de conversión de DHA ( $r_{DHA}^0$ , mmol/hg<sub>Sn</sub>) y de formación de LA ( $r_{LA}^0$ , mmol/hg<sub>Sn</sub>), a partir de la pendiente inicial de las curvas  $X_{DHA}$  e  $Y_{LA}$  vs.  $tW/n_{DHA}^0$  (tiempo corregido), respectivamente, donde  $t$  es el tiempo de reacción,  $W$  es la masa de catalizador y  $n_{DHA}^0$  son los moles de DHA iniciales.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores reales de Sn obtenidos para los sólidos xSnAl fueron de 2.1%, 3.9% y 8.5%. Los catalizadores sililados exhiben una disminución de ~20% en el contenido de Sn, sin embargo, se denominaron con los mismos valores de  $x$  que su par sin sililar como xSnAl-TMCS.

El análisis por fisiorción de N<sub>2</sub> mostró que los catalizadores xSnAl exhiben superficies específicas (SA) similares a las del soporte, lo que sugiere que el Sn no obstruye los poros de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Luego de la sililación, los valores de SA disminuyen ~20% debido a la incorporación de TMCS en la superficie. Empleando XRD se observó que todas las muestras presentan la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin evidencias de fases cristalinas de Sn. Esto sugiere, una alta dispersión de las especies de Sn sobre la superficie del soporte. El carácter ácido de Lewis de los catalizadores xSnAl se confirmó en trabajos previos mediante la técnica FTIR-Piridina (Pighin et al., 2016).

La presencia de TMCS en los sólidos sililados se confirmó por espectros FTIR. En los mismos se identificó un pico a 1150 cm<sup>-1</sup> atribuido a los estiramientos O-Si-C, lo cual confirma la interacción del TMCS con los sitios OH<sup>-</sup> superficiales del soporte a través del Si. Los grupos metilo incorporados con el agente sililante, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, podrían mejorar la resistencia al agua de estos materiales. Por otro lado, el espectro de la muestra calcinada en flujo de aire a 373K durante 1h, muestra una disminución en ese pico, lo que indica una posible degradación de dichas especies. Por esta razón, los catalizadores xSnAl-TMCS se ensayaron en reacción sin tratamiento térmico previo.

Las propiedades de resistencia al agua se evaluaron mediante la medición de ángulos de contacto ( $\theta$ ). El ángulo  $\theta$  está definido con la tangente de la interfaz sólido-agua y agua-aire, cuando una gota de agua se deposita sobre una superficie lisa del catalizador. Su valor permite clasificar los sólidos en hidrofílicos ( $\theta < 90^\circ$ ) e hidrofóbicos ( $\theta > 90^\circ$ ). Es decir, a mayor ángulo, menor es la interacción del material con el agua. Analizando los resultados obtenidos se puede concluir que todos los sólidos son hidrofílicos, ya que  $\theta$  oscila entre 8.1° y 11.5° para xSnAl, y entre 26.9° y 28.1° en los sililados, dependiendo del contenido de Sn. El tratamiento con TMCS

produce un aumento de tres veces del valor de  $\theta$  para los catalizadores sililados, disminuyendo su interacción con el agua.

Posteriormente, se evaluó el desempeño de los catalizadores sintetizados en la conversión de DHA a LA en medio acuoso. Empleando los sólidos con  $x=3.9$ , se investigó la variación de la temperatura de reacción. Los datos de  $X_{DHA}$  y de rendimiento a LA ( $Y_{LA}$ ) luego de 7h de reacción y las velocidades iniciales de reacción calculadas por cantidad de sitios activos, a diferentes temperaturas, se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1**

*Resultados catalíticos obtenidos en la síntesis de LA a diferentes temperaturas*

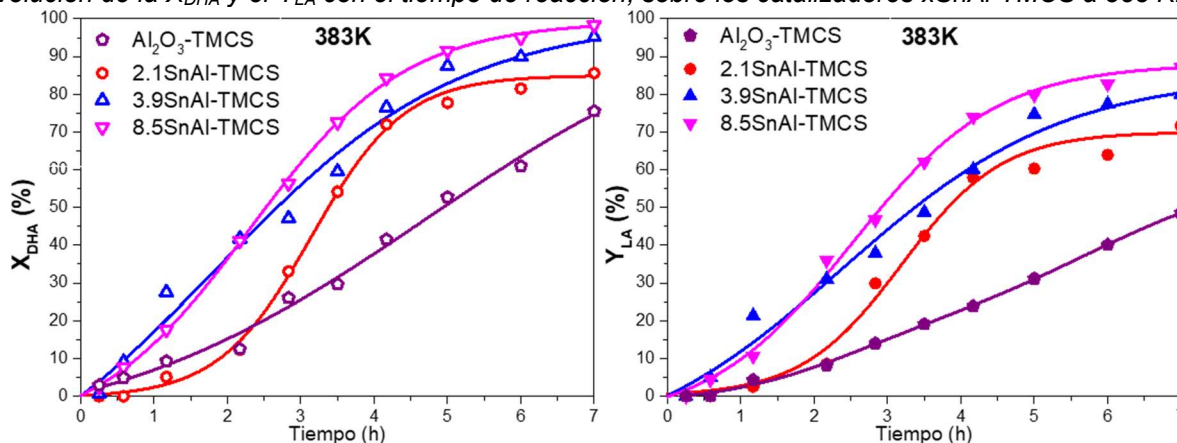
T <sub>r</sub> (K)	3.9SnAl				3.9SnAl-TMCS			
	X <sub>DHA</sub> (%)	Y <sub>LA</sub>	r <sup>o</sup> <sub>DHA</sub> (mmol/h g <sub>Sn</sub> )	r <sup>o</sup> <sub>LA</sub>	X <sub>DHA</sub> (%)	Y <sub>LA</sub>	r <sup>o</sup> <sub>DHA</sub> (mmol/h g <sub>Sn</sub> )	r <sup>o</sup> <sub>LA</sub>
353	0.0	0.0	0.0	0.0	18.4	8.3	1.9	1.9
373	66.9	48.5	58.7	26.7	78.3	64.1	105.6	35.5
383	89.6	75.8	144.6	103.9	95.2	80.0	198.9	127.2
393	100.0	70.0	484.6	271.0	100.0	76.9	451.9	387.3

A 353K la serie de catalizadores xSnAl evaluados en medio acuoso no registró actividad catalítica. Luego de ser funcionalizados, se observó sobre 3.9SnAl-TMCS valores finales de  $X_{DHA}$  y  $Y_{LA}$  de ~18.4% y ~8.3%, respectivamente. Se puede inferir que la sililación modifica la superficie del sólido otorgándole una mayor resistencia al envenenamiento por agua, pero al mismo tiempo permite la interacción del sitio activo con la DHA y el agua para catalizar su conversión a LA. Por otro lado, se observa que al aumentar la temperatura de reacción se incrementan tanto  $X_{DHA}$  como  $Y_{LA}$ , lo que indica una mayor eficiencia de los catalizadores a temperaturas más elevadas. No obstante, aumentar la temperatura de reacción produce un cambio de color en la mezcla reaccionante, el cual se atribuye a la formación de productos de policondensación (Rasrendra et al., 2011). La formación de estos subproductos disminuye  $Y_{LA}$  y se depositan en la superficie del catalizador disminuyendo su actividad catalítica. Para ambos tipos de muestras, sililada y no sililada, se observa que la síntesis de LA se favorece con el aumento de temperatura siendo el valor óptimo 383K, donde se genera mayor rendimiento a LA y menor cantidad de subproductos. El efecto de la sililación se evidencia en una mejora en los resultados de la conversión y el rendimiento final al producto deseado. La adición de una cantidad mínima de TMCS (1mmol) permite incrementar estos valores en al menos un 5%. Además, al comparar las velocidades de reacción iniciales, se observa que el catalizador 3.9SnAl-TMCS exhibe valores superiores que 3.9SnAl. La mayor velocidad inicial refleja una mayor eficiencia catalítica en las etapas tempranas de reacción, lo que puede reducir los tiempos de operación y minimizar la formación de subproductos indeseables.

Luego, se investigó el efecto del contenido de Sn a 383K sobre los catalizadores xSnAl-TMCS y el soporte sililado (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TMCS), en la Figura 1 se ilustra la evolución de  $X_{DHA}$  y  $Y_{LA}$  con el tiempo de reacción. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TMCS mostró ser menos activo y selectivo a LA, que las muestras de xSnAl-TMCS. Esto puede ser debido a que, aunque los cationes Al<sup>3+</sup> actúan como sitios ácidos de Lewis, no poseen las propiedades ácidas requeridas para convertir significativamente la DHA en LA. Por otro lado, a medida que el contenido de Sn aumenta (de 2.1 a 8.5%) se genera un incremento en  $X_{DHA}$  del 85.6 al 98.3% y del  $Y_{LA}$  del 71.6 al 87.1%.

**Figura 1**

Evolución de la  $X_{DHA}$  y el  $Y_{LA}$  con el tiempo de reacción, sobre los catalizadores  $xSnAl-TMCS$  a 383 K.



#### 4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron catalizadores sólidos de Sn sobre  $Al_2O_3$ , con diferente contenido metálico y se funcionalizaron con trimetilclorosilano para aumentar su resistencia al agua. Por FTIR se confirmó la interacción del trimetilclorosilano con la superficie del catalizador. La resistencia al agua se corroboró midiendo ángulos de contacto.

Se evaluó el efecto de la temperatura de reacción, observándose un mayor rendimiento a ácido láctico al incrementarla, siendo la temperatura óptima 383K. Los catalizadores siliados mostraron mejores rendimientos y velocidades iniciales de formación al producto deseado. Además, se analizó el efecto del contenido de Sn, obteniéndose mejores resultados catalíticos al incrementar la carga de Sn. Esto sugiere que las especies  $Sn^{4+}$  altamente dispersas y con acidez Lewis, son las responsables de promover la formación eficiente de LA. El mayor rendimiento (~87%) se logró a 383K sobre 8.5SnAl-TMCS luego de 7h de reacción.

#### REFERENCIAS

- Liu, X., Zhang, Q., Wang, R., & Li, H. (2020). Sustainable Conversion of Biomass-derived Carbohydrates into Lactic Acid Using Heterogeneous Catalysts. *Current Green Chemistry*, 7(3), 282–289. <https://doi.org/10.2174/2213346106666191127123730>
- Pighin, E., Díez, V. K., & Di Cosimo, J. (2016). Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on Sn/ $Al_2O_3$  catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 517, 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.007>
- Rasrendra, C., Fachri, B., Makertihartha, I., Adisasmitho, S., & Heeres, H. (2011). Catalytic conversion of dihydroxyacetone to lactic acid using metal salts in water. *ChemSusChem*, 4(6), 768–777. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000457>

Los autores del trabajo autorizan a la Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología (UNICYT) a publicar este resumen en extenso en las Actas del Congreso IDI-UNICYT 2025 en Acceso Abierto (Open Access) en formato digital (PDF) e integrarlos en diversas plataformas online bajo la licencia CC: Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0) <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.

La Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología y los miembros del Comité Organizador del Congreso IDI-UNICYT 2025 no son responsables del contenido ni de las implicaciones de lo expresado en este artículo.