

# ESTUDIO DE LA ZEOLITA BETA MODIFICADA CON Ce, La, $-\text{SO}_3\text{H}$ Y ÓXIDOS DE HIERRO EN LA HIDRÓLISIS DE CELULOSA

## STUDY OF MODIFIED BETA ZEOLITE WITH Ce, La, $-\text{SO}_3\text{H}$ AND IRON OXIDES IN THE HYDROLYSIS OF CELLULOSE

Javier R Chaparro<sup>1</sup>, Mery C. Pazos Zarama<sup>2\*</sup>, José J. Martínez<sup>3</sup>, Annie Y. Vargas<sup>4</sup>, Hugo A. Rojas<sup>5</sup>

Recibido para publicación: 13 de junio 2016 - Aceptado para publicación: 23 julio 2016

### RESUMEN

La acidez de la zeolita beta fue modificada por impregnación con cerio, lantano, grupos sulfónicos y óxidos de hierro, este último se utilizó para generar propiedades magnéticas en el material que permitan la recuperación del catalizador y reciclaje en reacción en fase líquida. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por DRX, espectroscopia infrarroja FT-IR, la acidez fue obtenida por titulación y la actividad catalítica fue evaluada en la hidrólisis de celulosa cristalina como porcentaje de azúcares reductores totales (ART). La cristalinidad de los sólidos impregnados con Óxidos de Ce y La no se ve afectada, caso contrario ocurre cuando se impregna con óxidos de hierro, además la acidez disminuye en ambos casos. La incorporación de grupos sulfónicos tanto a la zeolita beta precursora como a la magnetizada aumenta la acidez y mostró rendimientos del 59% y 38% respectivamente alto rendimiento de azúcares reductores totales en la reacción.

**PALABRAS CLAVE:** Celulosa, hidrólisis, grupos sulfónicos, magnetización, zeolita beta.

### ABSTRACT

The acidity of beta zeolite was modified by impregnation with cerium, lanthanum, sulfonic groups and iron oxides, the latter to generate magnetic properties in the material for recovery and recycling of the catalyst in liquid phase reaction. The obtained solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR), acidity was obtained by titration and the catalytic activity was evaluated in the hydrolysis of crystalline cellulose as the percentage of total reducing sugar (TRS). The crystallinity of the solid impregnated with oxides of Ce and La is not affected, otherwise occurs when impregnated with iron oxides, also it decreases the acidity in both cases. Sulfonic groups incorporating both precursor zeolite beta as the magnetized increases the acidity and showed yields of 59% and 38% yield of total reducing sugars in the reaction respectively.

**KEYWORDS:** Cellulose, hydrolysis, magnetization, sulfonic groups, beta zeolite.

<sup>1</sup> Químico de Alimentos, Estudiante Maestría en Ingeniería Ambiental, Grupo Catálisis UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Tunja-Boyacá-Colombia.

<sup>2</sup> Doctora en Ciencias Químicas, Profesora de planta, Grupo Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales DANUM, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Tunja-Boyacá-Colombia.

<sup>3</sup> Doctor en Ciencias Químicas, Profesor de planta, Grupo Catálisis UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Tunja-Boyacá-Colombia.

<sup>4</sup> Magister en Químicas, Profesor, Grupo Catálisis UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Tunja-Boyacá-Colombia.

<sup>5</sup> Doctor en Ciencias Químicas, Profesor de planta, Grupo Catálisis UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Tunja-Boyacá-Colombia.

\*Avenida Central del Norte 39-115, Tunja-Boyacá-Colombia, 3127691295, javierramiro.chaparro@uptc.edu.co

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso de la biomasa para proporcionar alternativas energéticas renovables y productos químicos de alto valor agregado, recibe cada vez más atención puesto que permite complementar los suministros existentes de materias primas y al mismo tiempo generar un menor impacto ambiental (Moreno et al. 2015). Las fuentes de energía renovables en todo el mundo proporcionan alrededor del 19% de la energía total usada, y tienen el potencial de abastecer el 50% de la demanda energética mundial (Spivey and Egbebi, 2007). La producción a gran escala de biocombustibles requiere el uso de biomasa Lignocelulósica (Alonso et al. 2013) con miras a superar la dependencia hacia los combustibles fósiles. Esta materia prima presenta las ventajas de tener bajo costo, gran abundancia, y además que no introduce excesivas tensiones en la industria agroalimentaria como otros tipos de biomasa (granos de cereal como maíz, trigo, avena o cebada; oleaginosas; caña de azúcar, cascara de papa etc.) (Delgado et al 2015, Prieto et al. 2013). En Colombia se generan dos millones de toneladas de residuos lignocelulósicos al año, entre los cuales se encuentra el tamo, bagazo de caña, cascarilla de arroz, cáscaras y semillas de frutos (Piñeros and Otálvaro, 2010, Mejía et al. 2009, Medina et al. 2015).

A partir de estos subproductos o residuos se obtiene en su mayoría biomasa lignocelulósica (entre 75-80%) rica en polímeros de celulosa y hemicelulosa (Riaño et al., 2010). La lignocelulosa está constituida por celulosa (polisacárido de glucosa cristalino), hemicelulosa (polisacárido complejo amorfo compuesto mayoritariamente de xilosa) y lignina (polímero formado a partir de alcoholes fenilpropílicos) (Zubiri, 2012). La celulosa es el componente mayoritario de la lignocelulosa y es una fuente renovable para la producción tanto de bio-etanol (Maggi et al., 2012) como de sustancias químicas de alto valor agregado, hidrocarburos y materiales de partida para la producción de polímeros (Kitano et al. 2009; Prieto et al. 2013).

La celulosa es un polímero de D-glucosa que se une entre sí por enlaces glicosídicos  $\beta$  1,4 y se convierte en sacáridos solubles en agua mediante la hidrólisis de estos enlaces (Paljevac et al. 2007), en el cual la glucosa es el principal producto. Los métodos convencionales para hidrolizar la biomasa lignocelulósica son (1) la

hidrólisis directa y (2) la hidrólisis enzimática. La hidrólisis directa se realiza principalmente en la presencia de ácidos minerales, generalmente ácido sulfúrico en una concentración del 72% P/V. Para la hidrólisis enzimática, se requiere un pre-tratamiento físico o químico para reducir la cristalinidad de la celulosa, aumentar la porosidad y remover la lignina. Con respecto a estos pretratamientos, se han investigado diferentes técnicas como la irradiación con microondas y los tratamientos con ultrasonido, además del uso de catalizadores sólidos ácidos tales como zeolitas, óxidos de metales de transición, resinas de intercambio iónico, catalizadores sólidos ácidos soportados, heteropoli-compuestos, entre otros, obteniendo rendimientos de conversión de celulosa a glucosa de hasta un 98% (Guo et al. 2012). Entre los catalizadores sólidos ácidos soportados, las zeolitas son ampliamente utilizadas como catalizadores en síntesis orgánica, puesto que no son tóxicos ni corrosivos, pueden ser fácilmente recuperables y pueden sintetizarse con una amplia variación en la estequiometría de la reacción lo que genera diferentes propiedades ácidas y de textura. Los sitios ácidos presentes en las zeolitas juegan un papel importante en la hidrólisis de la celulosa influyendo directamente sobre la actividad catalítica, sin embargo aunque las formas ácidas de las zeolitas tienen gran área superficial y fuerte acidez no han sido muy utilizados en procesos industriales debido a las limitaciones de transferencia de masa, las especies activas de protones  $H^+$  en estos catalizadores no tiene un libre acceso para la ruptura de los enlaces glicosídicos  $\beta$  1,4 en la celulosa. En este sentido, se plantean diferentes técnicas que permitan mejorar la eficiencia catalítica de las zeolitas, como por ejemplo, incorporando cationes alternativos tales como lantano y cerio, que ayudan a aumentar los sitios ácidos débiles de las zeolitas (Guo et al. 2012).

Se han utilizado diferentes catalizadores sólidos ácidos en sustitución de los ácidos convencionales de carácter homogéneo en la reacción de hidrólisis de celulosa. Onda et al. (Onda et al. 2009) encontraron que el carbón activado modificado en su superficie con ácidos sulfónicos puede convertir la celulosa en glucosa con un rendimiento del 41%. Por otro lado, (Kobayashi et al. 2010) utilizaron catalizadores de Ru soportados en carbón mesoporoso obteniendo rendimientos de conversión de celulosa a glucosa de hasta el 67%. Pang et al. (Pang et al. 2010)

publicaron que el uso de carbón activado con grupos sulfónicos con estructura mesoporosa permiten obtener un rendimiento del 75% de glucosa. Se ha verificado que los grupos sulfónicos incorporados en los canales de la estructura porosa son una nueva alternativa para hidrolizar eficientemente los enlaces glicosídicos β-1,4 durante la transformación química de la celulosa a azúcares reductores y otros productos de alto valor agregado.

Durante el tratamiento de hidrólisis, la celulosa se degrada en azúcares solubles y huminas, produciendo residuos sólidos, que son difíciles de separar de los catalizadores sólidos recuperados. Por lo tanto la separación de los catalizadores del residuo sólido de la hidrólisis es importante para la reactivación y reutilización del catalizador (Rout et al. 2014). Para abordar este problema de reciclado y la reutilización de los catalizadores, se ha empleado con éxito, el uso de nano partículas magnéticas (MNPs) que permiten la fácil separación del catalizador en la mezcla de reacción utilizando un campo magnético externo. Sin embargo, las MNPs tienden a agregarse debido a su atracción dipolar anisotrópica, afectando las propiedades de estos materiales (Huber, 2005), esto puede evitarse con el uso de estabilizantes o por la formación de una capa pasiva de sílice en la superficie de las nano partículas de óxido de hierro. Recientemente Fu et al. (Lai et al. 2011) mostraron un nuevo tipo de sólido magnético (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SBA-SO<sub>3</sub>H) útil para la hidrólisis de celulosa con un rendimiento del 96% de glucosa.

En este trabajo se pretende modificar las características ácidas de la zeolita beta mediante la incorporación de grupos sulfónicos y metales de cerio y lantano para la hidrólisis de celulosa cristalina en medio acuoso a una temperatura de 423 K. Se evaluará la incorporación de óxidos de hierro de tal modo que se proporcione a los materiales propiedades magnéticas que permitan la recuperación eficiente del catalizador. Se evaluará la actividad catalítica de los sólidos que se han modificado con óxidos de hierro.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Síntesis de la Zeolita Beta

La síntesis de la zeolita beta se realizó a 443 K por 170 h, en un reactor de Teflón de 100 mL, con camisa de acero inoxidable de acuerdo

al procedimiento previamente reportado por J. Pérez-Pariente y M. A. Cambor (Cambor et al. 1991). La mezcla de síntesis se preparó utilizando sílice amorfa (SiO<sub>2</sub>, 99.8% de pureza), sulfato de aluminio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, grado reactivo) y solución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH al 35%) de acuerdo a la siguiente composición molar: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2Na<sub>2</sub>O : 12.5(TEA)<sub>2</sub>O : 50SiO<sub>2</sub> : 752H<sub>2</sub>O : 2.3HCl. Todos los reactivos mencionados son de la casa comercial Sigma-Aldrich. También se utilizaron las sales de cloruro de sodio NaCl y potasio KCl, (con una pureza de 99% y 90% respectivamente, de la casa comercial Panreac). Las muestras obtenidas se nombran como zeolita beta ácida (ZH).

### 2.2. Modificaciones de la acidez de la Zeolita Beta

#### 2.2.1. Impregnación de grupos SO<sub>3</sub>H

Se siguió un procedimiento similar al descrito por Maggi, R., et. al. (Maggi et al. 2012). Se pesó 1 g de zeolita beta y se dispersa en 20 mL de tolueno seco 99.5% y 1.5 mL de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS, 95% de pureza). La mezcla se calentó a reflujo durante 24 h. El sólido obtenido se lavó con tolueno y se secó a 363 K. Se adicionó peróxido de hidrógeno al 30% en exceso a temperatura ambiente durante 24 h y se añadieron gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98.5% después de 12 h el sólido final se lavó con acetona y se secó a 393 K. Las muestras obtenidas se nombran como ZH-SO<sub>3</sub>H.

#### 2.2.2. Impregnación con lantano y cerio

La zeolita beta se impregnó con una solución etanólica de nitrato de cerio y cloruro de lantano 98.5% y 99% de pureza respectivamente con una carga de 30% p/p. Cada mezcla fue agitada por 1 h. Y se dejó en reposo durante toda la noche, el etanol fue removido por rota-evaporación y la zeolita resultante se calcinó a 823 K bajo atmósfera de aire (Sugi et al. 2006). Las muestras obtenidas se nombran como ZH-La y ZH-Ce para identificar las zeolitas impregnadas con óxidos de lantano y cerio respectivamente.

#### 2.2.3. Modificaciones de las propiedades magnéticas de la Zeolita Beta

La magnetización se realizó sobre las muestras de zeolita beta ácida ZH y sulfonada ZH-SO<sub>3</sub>H. Se realizó por medio de la impregnación de una mezcla de óxidos de hierro a partir de cloruro de hierro (III) (FeCl<sub>3</sub> al 97% de pureza Sigma-Aldrich) y cloruro de hierro (II) (FeCl<sub>2</sub> al 99% de pureza Sigma-Aldrich) sobre la zeolita beta ácida en una

relación (1:2) de la mezcla de óxidos y catalizador respectivamente, siguiendo la metodología de Oliveira et. al (Oliveira et al. 2004). Las muestras obtenidas se nombran como ZH-MAG y ZH-MAG/SO<sub>3</sub>H para la zeolita beta magnética y la zeolita beta magnética-sulfonada respectivamente.

### 2.3. Caracterización estructural de catalizadores

La cristalinidad de los sólidos sintetizados fue evaluada por DRX en un difractor (XPERT-PRO PANalytical), con un tubo de Cu a una potencia de 40 mA y 40 kV. Los diagramas se obtuvieron de muestras orientadas al azar en un porta-muestras de aluminio y se registraron en un rango de ángulos 2 theta entre 5 y 55°, con incrementos de 0.05°. Cada punto se obtuvo mediante el registro de la intensidad recibida en el detector durante intervalos de 4 s. Los espectrogramas de FTIR fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Nicolet IS-50 FT-IR, las muestras fueron preparadas con pastillas de KBr en el rango de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>.

La acidez en los catalizadores fue determinada por titulación en una solución acuosa de NaOH (0.1 mol.L<sup>-1</sup>. 20mL) con el catalizador (0.040g) de acuerdo con el método propuesto por Onda, et.al. (Onda et al. 2008) La mezcla fue agitada por 2 h y se centrifugó para su separación. El sobrenadante fue titulado con ácido clorhídrico (0.01 mol.L<sup>-1</sup>), usando fenolftaleína como indicador.(Onda et al. 2008).

### 2.4. Hidrólisis de celulosa cristalina

La hidrólisis se llevó a cabo en medio acuoso manteniendo una relación 1:2 de catalizador/celulosa micro-cristalina (α-celulosa, Sigma-Aldrich) a una temperatura de 423 K por 3 h (Zhou et al. 2013). La relación entre tiempo (t, minutos) y temperatura (T, °C) determina el factor de severidad (Ro) (Nitsos et al. 2013) como se expresa en la Ec. (1)

$$Ro = t \exp [(T-100)/14.75] \quad (1)$$

Bajo las condiciones de reacción establecidas, el factor de severidad es de 3.85. Las muestras obtenidas después de la hidrólisis se centrifugaron y se realizó el análisis de Azúcares Reductores Totales (ART) al sobrenadante.

### 2.5. Azúcares reductores totales (ART).

La determinación de ART se realizó con ácido 3,5

Dinitrosalicílico 98% (método DNS) de acuerdo con el método establecido por Miller, G. L. (Miller, 1959). Se realizó en tubos de vidrio de 10 mL donde se adiciona 1 mL de sobrenadante de la solución de reacción de hidrólisis y 1.5 mL del reactivo DNS. Los tubos se colocan en baño de agua a 373 K. Durante 5 min. Se enfrían hasta temperatura ambiente y se le añade 5 mL de agua destilada. Se agita y se realiza la lectura a 540nm en espectrofotómetro GBC UV - Visible 911. La concentración de ART fue calculada de acuerdo a una curva estándar obtenida con glucosa y fructosa. La masa de ART y los rendimientos fueron calculados por medio de la Ec. (2) y la Ec. (3) respectivamente:

$$\begin{aligned} M_{ART} &= N * V * C \quad (2) \\ \text{Rendimiento de ART (\%)} &= \frac{0.90 * M_{ART}}{W} * 100 \quad (3) \end{aligned}$$

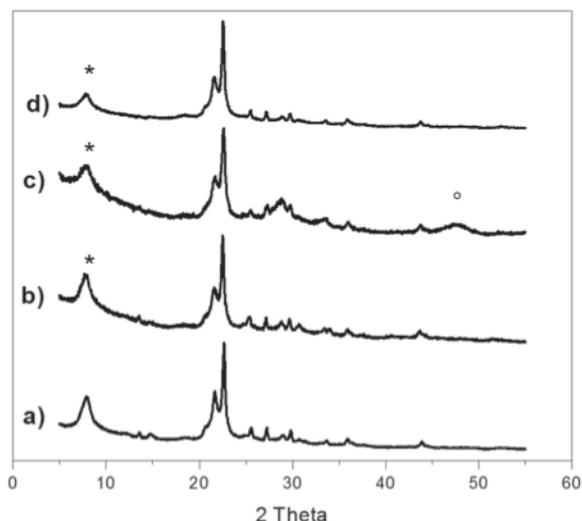
Donde M<sub>ART</sub> es la masa (mg) de ART en la solución de reacción, N es el múltiplo que se utiliza para indicar la disolución en la solución de reacción, V es el volumen (mL) de la solución de la reacción, C es la concentración (mg/mL) de ART calculada de la curva estándar y W es la masa (mg) de celulosa inicial de la reacción.(Zhou et al. 2013).

La recuperación del material se realizó por medio de la aplicación de un campo magnético, lavado con agua y de nuevo aplicado a una nueva reacción de hidrólisis, la caracterización del material se tiene para otro estudio junto con los ciclos de utilización del mismo.

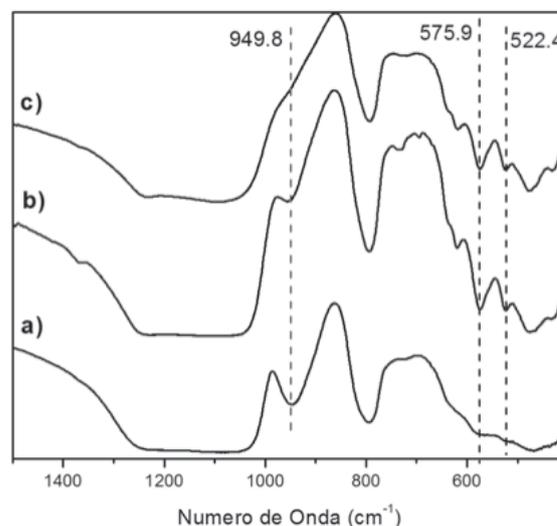
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis de difracción de rayos X en polvo de los sólidos obtenidos tras la impregnación con metales de cerio y lantano y grupos sulfónicos son presentadas en la Fig. 1.

La muestra de zeolita beta ácida (Fig. 1a) presenta las reflexiones típicas de la fase cristalina de la zeolita beta (Cambor et al. 1998) y no se observan otras fases de impurezas. El análisis de DRX de la Zeolita Beta modificada con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> (Fig.1 b-c) muestra que la impregnación con metales no implica modificaciones severas en la cristalinidad de la zeolita Beta. Sin embargo se observaron algunos cambios que indican la presencia de lantano y cerio, como en la muestra ZH-La donde se aprecia que la señal característica en 7.9° 2



**Figura 1.** Análisis de DRX de zeolita beta impregnada con metales y grupos sulfónicos. Donde (\*) indica 7.9° 2 theta y (°) indica 47.8° 2 theta.  
Fuente: Propia.



**Figura 2.** Espectros FT – IR de muestras de Zeolita Beta Ácida y modificadas: (a) ZH, (b) ZH – Ce, (c) ZH-La.  
Fuente: Propia.

theta(\*) presenta una disminución de la intensidad relativa, mientras que con la incorporación de CeO<sub>2</sub> se observa la aparición de una nueva reflexión situada en 47.8° 2 theta (°) (Sugi et al. 2006). A su vez, el análisis de la zeolita sulfonada (Fig. 1 d) se caracteriza por la disminución significativa de la intensidad de la señal en 7.9° 2 theta (\*) posiblemente debido a cierto grado de des-aluminización de la zeolita debido a la adición de los grupos sulfónicos (Kalbasi et al. 2011).

El análisis por espectroscopia FTIR, Fig. 2.

Se presentan señales en 520.4 y 575.9 cm<sup>-1</sup> tanto en la zeolita beta ácida como en las modificadas con lantano y cerio, las cuales son características

de una alta cristalinidad de la fase de zeolita beta (Mintova et al. 2006), por lo tanto a pesar de las modificaciones realizadas por impregnación con metales, estas señales confirman la cristalinidad de la zeolita beta precursora y modificadas que se observa en los análisis de DRX. La señal en 949.8 cm<sup>-1</sup> es asignada a la vibración de tensión del enlace Si-O que pertenece a tetraedros desacoplados de SiO con un grupo hidroxilo, por lo tanto esta señal puede ser asociada a la presencia de clúster de silanoles unido a especies de Al extra-red (Dimitrova et al. 2004).

La acidez titulable de los catalizadores se modifica en cada uno de los tratamientos como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Acidez Titulable, Concentración de Azúcares Reductores Totales y Rendimiento de la reacción de zeolita beta impregnada con metales y grupos sulfónicos. Reacción de hidrólisis de celulosa a 423 K por 3 h.  
Fuente: Propia.

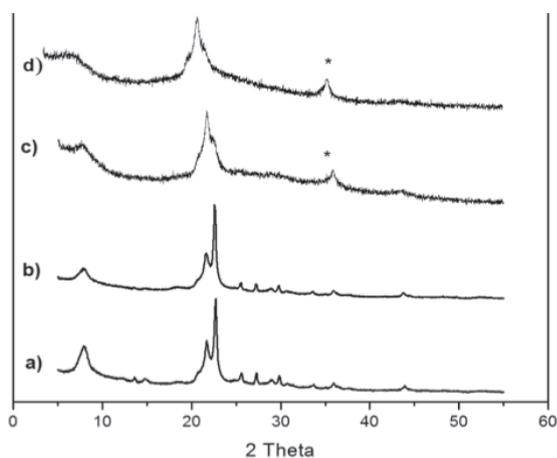
Tipo de Zeolita	Sitios ácidos (mmol/g)	M <sub>ART</sub> * (mg)	Rendimientos ART* (%)
ZH	1,28	40,7	36,8
ZH - La	1,26	1,58	1,42
ZH - Ce	1,34	54,3	48,9
ZH - SO <sub>3</sub> H	2,80	65,5	59,0

\*M<sub>ART</sub>: Masa de azúcares reductores totales; \*ART: Azúcares reductores totales.

Los sitios ácidos Bronsted existen principalmente en los cristales de zeolita debido a sustituciones isomórficas Si/Al en la red cristalina (Guo et al. 2012). Además, en la superficie se presentan sitios ácidos extrared de Lewis. La acidez titulable en los sólidos obtenidos aumenta en el siguiente orden  $ZH-La < ZH < ZH-Ce < ZH - SO_3H$ . En los catalizadores impregnados con lantano, se observa una disminución de la acidez en comparación con la zeolita precursora, que se puede atribuir a una tendencia observada en otros estudios en los cuales la incorporación de lantano en los cristales de zeolita genera la pérdida de sitios ácidos Bronsted (Jia et al. 1998). Se observa una tendencia directamente proporcional entre la acidez titulable y el rendimiento de ART en la zeolita impregnada con cerio y en la zeolita impregnada con grupos sulfónicos. Siendo reseñable el aumento considerable en la acidez de la zeolita beta en los sólidos obtenidos por la incorporación de grupos sulfónicos  $SO_3H$  en la superficie en comparación con la acidez de la zeolita beta ácida. A partir de estos resultados se establece que la impregnación con  $SO_3H$  grupos sulfónicos es una ruta fácil para el incremento de la acidez de la zeolita beta.

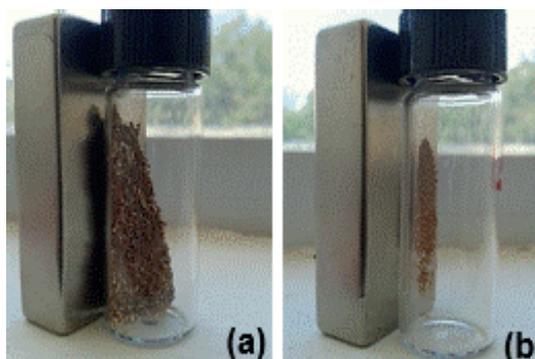
### Magnetización de la zeolita beta

La zeolita beta se impregnó con óxidos de hierro (ZH-MAG) con el fin de proporcionar al material propiedades magnéticas, además se sintetizó un catalizador impregnado con óxidos de hierro y posteriormente impregnado con grupos sulfónicos (ZH-MAG/ $SO_3H$ ), de tal forma que tuviera alta acidez y a su vez carácter magnético. Los resultados del análisis de DRX se muestran en la Fig.3.



**Figura 3.** Espectros FT – IR de muestras de Zeolita Beta Ácida y modificadas: (a) ZH, (b) ZH – Ce, (c) ZH-La. Fuente: Propia.

En estos resultados es destacable el efecto de los tratamientos de magnetización sobre la estructura cristalina de la zeolita beta (Fig.3 c y d) produciendo un deterioro de la estructura que se evidencia en la disminución tanto de la intensidad y como de la definición de las señales características de la fase de zeolita beta, además se observa una nueva señal en  $35.9^\circ 2\theta$  (\*) característico de la fase maghemita (Oliveira et al., 2004) compuesto formado por la adición de los óxidos de hierro y que proporciona el carácter magnético a la zeolita beta (Ilustración 1).



**Ilustración 1.** Fotografías que demuestran las propiedades magnéticas de las zeolitas modificadas a) ZH-MAG. Fuente: Propia.

Por otra parte la modificación de la zeolita beta para proporcionar el carácter magnético, disminuye la acidez de los catalizadores como muestra la Tabla 2.

La acidez de la zeolita magnética decae totalmente en comparación con la zeolita beta ácida precursora, este efecto puede atribuirse a un bloqueo del tamaño de poro de la zeolita beta generado por los óxidos de hierro presentes en la superficie (Oliveira et al. 2004). En contraste, la zeolita beta magnética-sulfonada tiene una acidez mayor que la zeolita ácida precursora pero menor que la sulfonada. Este efecto indica que la impregnación con grupos sulfónicos compite con los óxidos de hierro por los sitios superficiales de la zeolita sin embargo permite la disponibilidad de los sitios ácidos aunque algunas partículas de maghemita continúan bloqueando la superficie.

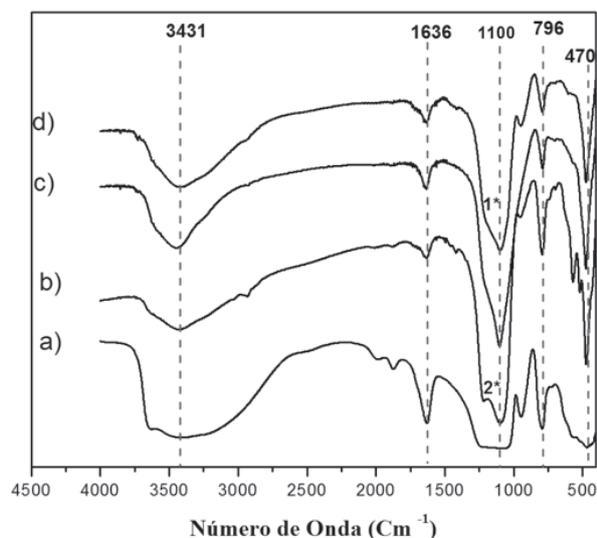
En la Fig 4. Se muestran los espectros FT – IR de muestras de zeolita beta ácida (ZH), zeolitas beta sulfonada (ZH –  $SO_3H$ ), magnética (ZH – MAG) y magnética sulfonada (ZH – MAG/ $SO_3H$ ).

**Tabla 2.** Acidez Titulable, Concentración de Azúcares Reductores Totales y Rendimiento de la reacción de zeolita beta magnética y magnética sulfonada. Reacción de hidrólisis de celulosa a 423 K por 3 h.

Fuente: Propia.

	Sitios ácidos <sup>a</sup> (mmol/g)	M <sub>ART</sub> (mg)	Rendimientos ART (%) <sup>b</sup>
ZH	1,28	40,8	36,9
ZH - SO <sub>3</sub> H	2,80	65,5	59,0
ZH - MAG	0	0	0
ZH - MAG - SO <sub>3</sub> H	2,06	43,0	38,7

\*M<sub>ART</sub>: Masa de azúcares reductores totales; \*ART: Azúcares reductores totales.



**Figura 4.** Espectros FT – IR de muestras de Zeolita Beta ácida y modificadas: (a) ZH, (b) ZH – SO<sub>3</sub>H, (c) ZH – MAG, (d) ZH – MAG/SO<sub>3</sub>H. 1\*: 1227; 2\*: 1216.

Fuente: Propia.

En la muestra de zeolita beta ácida se observan bandas anchas en el rango comprendido entre 3200-3600 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo del hidrógeno interno unido a grupos silanoles y estiramiento del enlace O-H del agua, mientras que la banda del espectro entre 1620-1640 cm<sup>-1</sup> corresponde a la señal de flexión de O-H de agua. Otras señales que se observan alrededor de 800 y 1090 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos Si-O-Si, respectivamente. La banda de infrarrojo en 470 cm<sup>-1</sup> se asigna a las vibraciones de flexión de Si-O-Si o grupos de Al-O-Si. En las muestras de zeolitas beta sulfonada y magnética sulfonada (Fig. 4. b y d), se observa la presencia de señales adicionales de estiramiento

asimétrico y simétrico estiramiento de enlaces S=O en 1216 y 1227 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, que permiten confirmar la incorporación de los grupos sulfónicos SO<sub>3</sub>H en la zeolitas beta. Otras señales en el rango entre 750-1000 cm<sup>-1</sup> se deben a la contribución del enlace S-O. Se resalta que la impregnación de grupos SO<sub>3</sub>H incorporados sobre la zeolita Beta, aumenta la intensidad de las señales atribuidas a las vibraciones S=O y S-O (Kalbasi et al., 2011).

#### 4. CONCLUSIONES

Las modificaciones realizadas a la zeolita beta ácida sintetizada a 443 K por 170 h muestran que las impregnaciones hechas con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> no afecta la cristalinidad de la zeolita beta precursora, sin embargo, se modifica la acidez ligeramente. Los cambios en la acidez se ven reflejados en la actividad catalítica en la reacción de hidrólisis de celulosa y por lo tanto en el porcentaje de ART. La modificación de la zeolita con lantano no favorece a la reacción por la pérdida de sitios ácidos en la estructura de la zeolita. La impregnación realizada con óxidos de hierro afecta la cristalinidad de la zeolita beta precursora afectando las propiedades ácidas.

La incorporación de grupos sulfónicos tanto a la zeolita beta precursora como a la magnetizada aumenta considerablemente la acidez de la zeolita y se logran obtener porcentajes de ART de 58.98% y 38.67% respectivamente en la hidrólisis de celulosa. Adicionalmente, se obtienen propiedades magnéticas en los catalizadores que facilitarían la etapa de separación para su reutilización. La hidrólisis de celulosa con zeolitas beta modificadas abre nuevas oportunidades para una eficiente degradación de celulosa.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores Agradecen a COLCIENCIAS por la financiación del proyecto No. 110965843004. Contrato Colciencias-UPTC: 047-2015. Javier R. Chaparro B. agradece al programa Joven Investigador.

## REFERENCIAS

- [1] Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Mellmer, M. A., Gurbuz, E. I. & Dumesic, J. A. 2013. Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass. *Energy & Environmental Science*, 6 (1), p76-80.
- [2] Cambor, M., Corma, A. & Valencia, S. 1998. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous and mesoporous materials*, 25 (1), p59-74.
- [3] Cambor, M., Mifsud, A. & Pérez- Pariente, J. 1991. Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta. *Zeolites*, 11 (8), p792-797.
- [4] Delgado, O.S., Aguilar, Z. S., Mesa, M. P., Díaz, S. B., & Camargo, L. C. (2015). Estudio del comportamiento e impacto de la climatología sobre el cultivo de la papa y del pasto en la región central de Boyacá empleando los sistemas dinámicos. *Study of the Behavior and Impact of the Weather on the Potato Crop and Pasture in the Central Region of Boyacá Using Dynamic Systems*. CIENCIA EN DESARROLLO, 6(2), 215-224.
- [5] Dimitrova, R., Gunduz, G., Dimitrov, L., Tsoncheva, T., Yilmaz, S. & Urquieta-Gonzalez, E. A. 2004. Acidic sites in beta zeolites in dependence of the preparation methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214 (2), p265-268.
- [6] Guo, F., Fang, Z., Xu, C. C. & Smith, R. L. 2012. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (5), p672-690.
- [7] Jia, C., Beaunier, P. & Massiani, P. 1998. Comparison of conventional and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of lanthanum in H-beta zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 24 (1), p69-82.
- [8] Kitano, M., Yamaguchi, D., Suganuma, S., Nakajima, K., Kato, H., Hayashi, S. & Hara, M. 2009. Adsorption-enhanced hydrolysis of  $\beta$ -1, 4-glucan on graphene-based amorphous carbon bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH groups. *Langmuir*, 25 (9), p5068-5075.
- [9] Kobayashi, H., Komanoya, T., Hara, K. & Fukuoka, A. 2010. Water-Tolerant Mesoporous-Carbon-Supported Ruthenium Catalysts for the Hydrolysis of Cellulose to Glucose. *ChemSusChem*, 3 (4), p440-443.
- [10] Lai, D. M., Deng, L., Li, J., Liao, B., Guo, Q. X. & Fu, Y. 2011. Hydrolysis of cellulose into glucose by magnetic solid acid. *ChemSusChem*, 4(1), p55-58
- [11] Maggi, R., Piscopo, C. G., Sartori, G., Storaro, L. & Moretti, E. 2012. Supported sulfonic acids: Metal-free catalysts for the oxidation of hydroquinones to benzoquinones with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 411, 146-152.
- [12] Medina, W., Macana G, D. C., & Sánchez, F. (2015). Aves y mamíferos de bosque altoandino-páramo en el páramo de Rabanal (Boyacá-Colombia). *Ciencia en Desarrollo*, 6(2), p185-198.
- [13] Mejía, L. F., Albán, D. C., Murcia, N., Cuervo, R., & Durán, J. (2009). Hidrólisis y fermentación alcohólica simultánea (HFS) del residuo agroindustrial del mango común (*Mangifera indica* L) utilizando levaduras *Saccharomyces cerevisiae* spp y cepa recombinante RH 218. *Revista Guillermo de Ockham*, 7(2).
- [14] Mintova, S., Valtchev, V., Onfroy, T., Marichal, C., Knözinger, H. & Bein, T. 2006. Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals. *Microporous and mesoporous materials*, 90 (1), p237-245.
- [15] Moreno, L. M., Muñoz Prieto, E., & Casanova, H. (2015). Flocculatin with Chitosan of Microalgae Native of the Colombian Plateau. *Ciencia en Desarrollo*, 6(1), 17-24

- [16]** Nitsos, C. K., Matis, K. A. & Triantafyllidis, K. S. 2013. Optimization of hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass in the bioethanol production process. *ChemSusChem*, 6 (1), p110-122.
- [17]** Onda, A., Ochi, T. & Yanagisawa, K. 2009. Hydrolysis of cellulose selectively into glucose over sulfonated activated-carbon catalyst under hydrothermal conditions. *Topics in Catalysis*, 52(6-7), 801-807.
- [18]** Paljevac, M., Primožič, M., Habulin, M., Novak, Z. & Knez, Ž. 2007. Hydrolysis of carboxymethyl cellulose catalyzed by cellulase immobilized on silica gels at low and high pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43 (1), p74-80.
- [19]** Pang, J., Wang, A., Zheng, M. & Zhang, T. 2010. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. *Chemical Communications*, 46 (37), p6935-6937.
- [20]** Piñeros, Y. & Otálvaro, Á. M. 2010. Evaluación de la producción de etanol a partir de cascarilla de arroz pre-tratada con NAOCL, mediante hidrólisis y fermentación simultaneas. VIII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería.
- [21]** Prieto, E. D. J. M., Rivas, B., & Sánchez, J. 2013. Natural polymer grafted with syntethic monomer by microwave for water treatment-a review. *Ciencia en Desarrollo*, 4(1): 219-240.
- [22]** Prieto, E. M., Alquisira, J. P., & Alonso, C. R. (2013). Microwave and Ultrasound Activation Effect on Cationization of Corn and Potato Starches. *Ciencia en Desarrollo*, 4(1), 151-174.
- [23]** Riaño, A. S., Morales, A. G., Hernández, J. M. & Barrero, C. R. 2010. Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos. *Tumbaga*, 1(5), p61-91
- [24]** Rout, P. K., Nannaware, A. D., Prakash, O. & Rajasekharan, R. 2014. Depolymerization of Cellulose and Synthesis of Hexitols from Cellulose Using Heterogeneous Catalysts. *ChemBioEng Reviews*, 1(3), p96-116.
- [25]** Sugi, Y., Kubota, Y., Komura, K., Sugiyama, N., Hayashi, M., Kim, J.-H. & Seo, G. 2006. Shape-selective alkylation and related reactions of mononuclear aromatic hydrocarbons over H-ZSM-5 zeolites modified with lanthanum and cerium oxides. *Applied Catalysis A: General*, 299, p157-166
- [26]** Zhou, L., Liu, Z., Shi, M., Du, S., Su, Y., Yang, X. & Xu, J. 2013. Sulfonated hierarchical H-USY zeolite for efficient hydrolysis of hemicellulose/cellulose. *Carbohydrate polymers*, 98 (1), p146-151.
- [27]** Zubiri, I. S. 2012. Catalizadores para biorrefinería obtención de furfural y su transformación a productos de condensación aldólica. Universidad Autónoma de Madrid.