

## Inversión de sacarosa sobre Zirconia sulfatada $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ y Óxido de Niobio $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

CHEMICAL ENGINEERING

## Sucrose inversion on sulfated Zirconia $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and Niobium Oxide $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Hugo A. Rojas\*§, Claudia C. Serrano\*, Laura V. Vivas\*,

*\*Grupo de Catálisis (GC-UPTC), Facultad de Ciencias, Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), Tunja, Colombia.*

*§ hugo.rojas@uptc.edu.co, claudia.serrano@uptc.edu.co, laura.vivas@uptc.edu.co*

(Recibido: Marzo 14 de 2011 – Aceptado Mayo 7 de 2012 – Versión Final: Junio 22 de 2012)

### Resumen

Las propiedades catalíticas de Zirconia Sulfatada (SZ) y Óxido de Niobio (NBO), fueron estudiadas en la reacción de inversión de sacarosa orientada a la obtención de azúcar invertido. La reacción se realizó en dos tipos de solventes: agua o agua:etanol (50:50). Los materiales se analizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno, Temperatura Programada de Desorción (TPD) y Espectroscopia de Infrarrojo (IR). Los resultados demostraron una notoria influencia del solvente sobre la actividad catalítica para ambos catalizadores. Se encontró que SZ presentó mayor (%) de conversión correspondiente al 98% en agua:etanol tendencia contraria a la de NBO el cual exhibió mejor actividad catalítica en solvente agua con un (%) de conversión de 66%, tal comportamiento es asignado a la posible conservación de la estabilidad estructural de cada uno de los catalizadores en los respectivos solventes. Además se evidenció una superior selectividad del 100% hacia el producto de interés para NBO, atribuida a su propiedad ácido-tolerante en líquidos polares; en comparación con SZ que promovió una consecuente degradación de sacarosa dando lugar a la formación de productos secundarios de reacción y a un (%) de selectividad alrededor del 80%; debido a la significativa acidez evidenciada en los resultados de TPD.

**Palabras Claves:** Inversión de Sacarosa, Zirconia Sulfatada, Óxido de Niobio, Catalizadores Heterogéneos.

### Abstract

Catalytic properties of Sulfated Zirconia (SZ) and Niobium Oxide (NBO), in sucrose inversion reaction to obtain invert sugar were studied. The reaction was performed in two types of solvents: water or water:ethanol (50:50). Materials were analyzed by X-ray Diffraction (XRD), Nitrogen Physisorption, Temperature Programmed Desorption (TPD) and Infrared Spectroscopy (IR). The results showed an important influence of the solvent on the catalytic activity for both catalysts. It was found that SZ had a higher conversion (%) corresponding to 98% in water:ethanol opposite trend than NBO, which exhibited better catalytic activity in water solvent with a conversion (%) of 66%, such behavior can be assigned to the possible conservation of structural stability of each of the catalysts in the solvents used. It was also showed a higher selectivity at 100 % to the interest product when NBO was used, it is attributed to acid-tolerant properties in polar liquids, while SZ caused a consequent degradation of sucrose giving rise to the formation of secondary products of reaction and selectivity (%) around of 80%, due to the significant acidity as showed in the TPD results.

**Keywords:** Sucrose Inversion, Sulfated Zirconia, Niobium Oxide, Heterogeneous Catalysts.

## 1. Introducción

La sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) es un disacárido formado por dos monómeros de azúcar,  $\beta$ -D-fructosa y  $\alpha$ -D-glucosa Bower et al. (2007). Este azúcar constituye una parte significativa de la dieta humana y por lo tanto, es ampliamente utilizado en la industria de alimentos como endulzante, y como un precursor de azúcar invertido; el cual es una mezcla líquida equimolecular de D-glucosa y D-fructosa resultante del proceso de inversión de sacarosa Nasef et al. (2005). Este tiene un número significativo de aplicaciones dentro de la industria alimentaria entre las cuales se encuentran: reducción de la cristalización de sacarosa, formación de cristales pequeños para dar suavidad característica a determinados productos de confitería y como edulcorante, entre otras Chambre et al. (2008). Además tiene propiedades funcionales como baja carcinogenicidad, alta presión osmótica, alta solubilidad y fuente inmediata de energía Kurup et al. (2005).

Existen diversos métodos de inversión de sacarosa en los procesos industriales, los cuales comprenden el empleo de ácidos inorgánicos (bromhídrico, clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fosfórico), enzimas y resinas catiónicas Bower et al. (2007)., Kurup et al. (2005) sin embargo, estos procesos convencionales que se realizan actualmente para obtención de azúcar invertido no resultan muy eficientes, al originar porcentajes de inversión muy bajos con altos costos y largos periodos de reacción, impurezas, caramelización, sabor y color no característicos del azúcar invertido Akgöl et al. (2001)., Rebros et al. (2007), además muestran algunas otras desventajas tales como la toxicidad en productos terminados, corrosión, dificultad para la separación y recuperación de productos y catalizador a parte de generar cantidades significativas de residuos peligrosos ácidos, representando así un problema de salud pública y a la vez de impacto ambiental Nasef et al. (2005)., Kurup et al. (2005)., Catana et al (2005)., Carniti et al. (2006).

En las últimas décadas, muchas inversiones económicas se han realizado en la búsqueda de nuevos catalizadores que puedan encajar en las nuevas exigencias de la vida moderna. Estos

materiales deben ser capaces de ser utilizados en la industria, como catalizadores más eficientes y versátiles, de acuerdo con las nuevas leyes ambientales, aún más restrictivas Pereira et al. (2008). En lo que se refiere a estas características, los sólidos ácidos son una opción atractiva, que podría reemplazar los ácidos inorgánicos en fase líquida del tipo  $H_2SO_4$ , HF,  $H_3PO_4$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SbF_5$ , utilizados como catalizadores a nivel industrial Weiming & Zi (1998).

Esta sustitución ofrece varias ventajas, tales como la reducción de los costos de producción y el impacto ambiental. El catalizador sólido puede ser más fácil de separar de los productos, permitiendo su regeneración y reutilización y, por tanto disminuyendo la corrosión de los reactores y evitando el abandono de los ácidos en el medio ambiente además, el riesgo de manipulación de grandes cantidades de líquidos de ácido se evita Iloukhani et al. (2001)., Sandoval et al. (2004)., Fuentes et al. (2006). En particular, los catalizadores que contienen zirconia y niobia han encontrado aplicaciones en varios procesos catalíticos que requieren propiedades de ácido fuerte, incluso en fase acuosa Carniti et al. (2006).

El catalizador zirconia sulfatada ( $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ) ha sido reportado como una de las más prometedoras alternativas de ácido sólido para reemplazar a los ácidos y líquidos que contienen halógenos. La elevada actividad ácida de este catalizador, ha sido mencionada por algunos investigadores como actividad superácida la cual es superior a la de los ácidos inorgánicos Benaïssa et al. (1996)., Matsushashi et al. (2001)., Pereira et al. (2008); que de acuerdo a la valoración de Hammett exhibe un valor ( $H_0 \leq -12$ ) presentando una resistencia ácida correspondiente mayor al 100% de  $H_2SO_4$ ; su particular interés es debido a la alta estabilidad térmica, alta actividad catalítica en diversas reacciones y la facilidad de síntesis Matsushashi et al. (2001).

Esto hace que  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  haya encontrado varias aplicaciones industriales, principalmente para catalizar reacciones que requieren sitios ácidos fuertes, tales como isomerización de hidrocarburos, acoplamiento oxidativo de metano, reacción de Fischer-Tropsch, alquilación

entre otras Chen et al. (2006)., Idakiev et al. (2006). El óxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), por su parte ha tenido gran importancia en catálisis heterogénea debido a su propiedad de ácido fuerte que puede ser conservada en líquidos polares. La acidez del NBO de acuerdo a la valoración de Hammett es alta y su valor es ( $H_0 \leq -5,6$ ) presentando una resistencia ácida correspondiente al 70% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Carniti et al. (2006)., Armaroli et al. (2000). A pesar de su contenido de agua mantiene un grado elevado de acidez y alta estabilidad estructural a largo plazo, demostrando gran actividad catalítica y selectividad Frank et al. (2005); lo cual hace de  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  un catalizador ácido acuotolerante en reacciones ácido-catalizadas en las que participa el agua como un reactivo, producto o disolvente tales como: hidratación, deshidratación, hidrólisis, esterificación, oxidación, alquilación Li et al. (2005), Sun et al. (2006), Prasetyoko et al. (2008).

En el presente trabajo se evaluó la aplicabilidad de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  catalizadores ácidos en la reacción de inversión de sacarosa, comparando su actividad, selectividad, % de conversión hacia el producto de interés azúcar invertido (glucosa y fructosa) y el efecto del solvente agua o agua:etanol en la reacción.

## 2. Metodología

### 2.1 Síntesis de los catalizadores

El catalizador  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  fue sintetizado de acuerdo con el método publicado por Benaissa et al. (1996). El procedimiento consiste en dos etapas. Primero, el  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  fue sintetizado por precipitación de una solución de nitrato de zirconilo ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ) (35 % p/v  $\text{HNO}_3$ , Aldrich > 99%) con una solución  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28-30%  $\text{NH}_3$ ). El gel precipitado  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  fue lavado con  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada, filtrado y secado a una temperatura de 383 K por 14 h. En la segunda etapa, el  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  seco fue impregnado con una solución acuosa 1 N de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Aldrich > 99%) en rotaevaporador HEIDOLPH LABOROTA 4011 digital. La mezcla resultante fue secada a 383 K por 14 h, seguido por la calcinación a 998 K por 1 h en un horno LINDBERG/BLUE M.

El catalizador  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  fue adquirido comercialmente (Merck > 99% ), previo a su utilización en las reacciones de inversión de sacarosa se sometió a un secado a 473 K durante 1h en un horno LINDBERG/BLUE M.

### 2.2 Caracterización de los catalizadores

Las estructuras cristalinas de los dos catalizadores fueron determinadas por análisis de Difracción de Rayos X (DRX) mediante el método de difracción de polvo cristalino, empleando un Difractómetro X'Pert + PRO system PANalytical, con una radiación de  $\text{Cu } 1.54060 \text{ \AA}$ , 40 mA, 40 kV. Los espectros se tomaron en el rango de 5 a  $90^\circ$  en  $(2\theta)$ , con una velocidad de barrido de  $2^\circ (2\theta)/\text{min}$ .

Isotermas de adsorción de nitrógeno para ambos catalizadores fueron medidas a 77 K con un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las muestras (100 mg) fueron desgasificadas a 473 K por 2 h. Áreas superficiales específicas fueron calculadas de acuerdo al método de BET.

Determinación de sitios ácidos de los catalizadores fue realizada por Temperatura Programada de Desorción (TPD). Los TPD- $\text{NH}_3$  se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920. Previo a la adsorción de  $\text{NH}_3$ , las muestras (200 mg) fueron precalentadas a 773 K en flujo de He (60 mL/min) durante 1 h para eliminar especies indeseables fisisorbidas en estas; posteriormente se enfriaron manteniendo el flujo de helio a 373 K; a esta temperatura se pasó un flujo de  $\text{NH}_3$  al 10% balance Helio (30mL/min) durante 30 min, posteriormente se purgaron las muestras con helio (60mL/min) durante 1 hora para remover el exceso de amoníaco fisisorbido. El TPD inició a 373 K con una rampa de calentamiento de 283 K/min hasta alcanzar los 873 K, midiéndose la señal de amoníaco desorbido con un detector TCD (Detector de Conductividad Térmica).

Espectroscopía de infrarrojo de amoníaco adsorbido se realizó para distinguir entre sitios ácidos de Lewis y Brønsted en los catalizadores. Los espectros de IR de adsorción de  $\text{NH}_3$  se

tomaron en un espectrofotómetro de IR Nicolet iS10 con un rango de 4000–1000 y una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras fueron prensadas (20 mg) y colocadas en el portamuestras del equipo volumétrico a las cuales se les realizó limpieza en vacío de  $10^{-8}$  torr durante 1 h. Seguido a esto, se impregnó el sistema con la molécula sonda ( $\text{NH}_3$ ), las muestras fueron deshidratadas en vacío a 473 K por 5 min, enfriadas a temperatura ambiente y llevadas a IR. La adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre la muestras se llevó a cabo a dos temperaturas  $T_1$  (373 K) y  $T_2$  (473 K) por 5 min, temperaturas a las cuales se tomaron espectros de IR. El procedimiento de desorción se efectuó en el rango de 373 a 473 K en el cual fueron tomados varios IR y el equipo efectuó una resta de los dos espectros para dar un espectro final. Posterior al empleo de los catalizadores en las reacciones de inversión de sacarosa, se tomaron espectros de infrarrojo a 373 K.

## 2.3 Evaluación catalítica

### 2.3.1 Reacción catalítica

Reacciones catalíticas se realizaron en un reactor tipo Batch a 620 kPa en atmósfera de  $\text{N}_2$ , 363 K y 1000 rpm. Se utilizaron 50 mL de una solución 0.01 M de sacarosa, empleando dos tipos de solventes agua o etanol:agua (50-50). El seguimiento de la reacción se realizó durante 7h, usando 0,2 g de catalizador.

### 2.3.2 Análisis de productos

El seguimiento de los productos de reacción fue realizado por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) en un Cromatógrafo de Líquidos HPLC HP (Hewlett Packard) 1100; la separación cromatográfica se realizó en una columna phenomenex (150m x 4.60 mm  $5\mu\text{m}$ ), usando un detector UV-Vis, la fase móvil fue acetonitrilo-agua en una relación 70:30 y un caudal de reparto de 0.5 mL /min; el volumen de inyección fue de 0.0025  $\mu\text{L}$ . Los picos fueron identificados por comparación de los tiempos de retención de picos muestra con las soluciones estándar de los compuestos puros.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización de los catalizadores

#### 3.1.1 Difracción de rayos X

La figura 1 muestra el difractograma para el catalizador SZ, el cual pone de manifiesto la coexistencia de fases monoclinica (M) y tetragonal (T), los picos de difracción indican la presencia principalmente de una fase tetragonal con ángulos de difracción  $2\theta = 30.22^\circ$ ,  $31.30^\circ$ ,  $35.74^\circ$ ,  $51.44^\circ$ ,  $60^\circ$ , correspondientes a  $\text{ZrO}_2$  y ángulos de  $2\theta = 25.74^\circ$ ,  $28.23^\circ$ ,  $41.0^\circ$ ,  $46.0^\circ$ ,  $56.5^\circ$ , correspondientes a la fase monoclinica, la cual se presenta en menor proporción Fuentes et al. (2006)., Parambadath et al. (2004)., Boskovic et al. (2008).

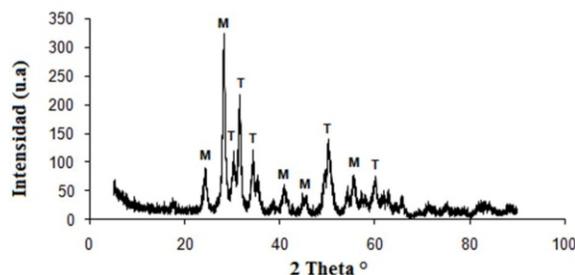


Figura 1. Difractograma correspondiente a Zirconia Sulfatada  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ . M: Monoclinica, T: Tetragonal.

Esta cristalinidad presentada por Zirconia ha sido relacionada por varios autores como una coexistencia estructuralmente estable, donde las distribuciones de las fases dependen en gran medida de la temperatura de calcinación durante la cual el material se haya preparando y del proceso de sulfatación, según lo cual la adición de grupos sulfato a hidróxido de zirconio promueve la estabilización fundamentalmente de la fase tetragonal retardando los cambios a fase monoclinica Benaïssa et al. (1996)., Pereira et al. (2008)., Chen et al. (2006)., Parera et al. (1992).

Por otro lado NBO presenta un difractograma que se muestra en la figura 2, en el que se observan picos de difracción agudos, propios de material cristalino ortorrómbico y en una minoría de tipo cúbico, los cuales se encuentran en la posición  $2\theta =$

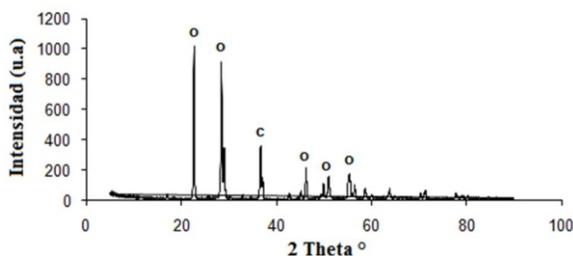


Figura 2. Diffractograma correspondiente a Óxido de Niobio  $Nb_2O_5.nH_2O$ . O: Ortorrónica, C: Cúbica

22.60°, 28.40°, 46.5°, 50.1°, 56.5° Prasetyoko et al. (2008)., Ohuchi et al. (2007) y  $2\theta = 36.95^\circ$  respectivamente; la fase cristalina ortorrómbica es la predominante en este material Gervasini et al. (2007).

### 3.1.2 Fisorción de $N_2$ a 77 K

Los resultados de área superficial de los catalizadores  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  y  $Nb_2O_5.nH_2O$ , medida por Fisorción de  $N_2$  y calculada por el método de BET se muestran en la Tabla 1, estos resultados permiten comprobar que zirconia sulfatada calcinada a 998 K posee un área superficial de 47  $m^2.g^{-1}$  y un volumen de poro (VP) de 0.096  $cm^3.g^{-1}$  en comparación con la de óxido de niobio de 7  $m^2.g^{-1}$  y un volumen de poro (VP) de 0.033  $cm^3.g^{-1}$ . El valor para SZ esta de acuerdo con varios estudios que reportan valores similares, indicando que el proceso de sulfatación induce a una mayor área superficial teniendo en cuenta que el  $ZrO_2$  a la misma temperatura de calcinación (998 K) posee un área superficial cercana a 25  $m^2.g^{-1}$  según literatura Benaissa et al. (1996)., Pereira et al. (2008)., Morterra et al. (1993). Con respecto a óxido de niobio presenta un área superficial de tan sólo 7  $m^2.g^{-1}$ ; Este resultado está de acuerdo con otros estudios que afirman que NBO presenta un área superficial baja en su forma cristalizada Prasetyoko et al. (2008)., Ohuchi et al. (2007).

### 3.1.3 Temperatura programada de desorción (TPD)

Se determinó la acidez superficial total de éstos sólidos por Temperatura Programada de Desorción de amoníaco. Los resultados reportados

de acidez se indican en la Tabla 1, estos muestran que zirconia sulfatada presenta una acidez de 58.45  $mmol.g^{-1}$ , lo anterior ha sido atribuido a que la presencia del grupo  $SO_4^{2-}$  promueve la acidez debido al efecto inductivo de los electrones del grupo SO que produce una deficiencia electrónica (retiro de electrones de Zr) y a su vez a la interacción de sus átomos de oxígeno con átomos de hidrógeno provenientes del medio; otorgándole a este catalizador propiedades superácidas Sugunan et al. (1999)., Castro et al. (2002).

El  $Nb_2O_5.nH_2O$  exhibe un valor de acidez de 13.22  $mmol.g^{-1}$ , indicando menor acidez que la zirconia sulfatada, se explica este comportamiento por su alto contenido de agua, resultado que esta en concordancia con otras investigaciones; también se propone que está fuerza ácida se debe al efecto polarizante de  $Nb^{5+}$  y a la adsorción de moléculas de agua que permiten la interacción de átomos de hidrógeno con los átomos de oxígenos de este catalizador Frank et al. (2005).

Tabla 1. Área Superficial ( $m^2.g^{-1}$ ), Volumen de Poro ( $cm^3.g^{-1}$ ) y Temperatura Programada de Desorción (TPD) para Zirconia Sulfatada y Óxido De Niobio.

Catalizador	$S_{BET} m^2.g^{-1}$	PV $cm^3.g^{-1}$	$NH_3 mmol.g^{-1}$
$SO_4^{2-}/ZrO_2$	47	0.096	58.45
$Nb_2O_5.nH_2O$	7	0.033	13.22

Adicionalmente, los resultados del análisis de TPD- $NH_3$  permiten determinar la fortaleza ácida de los diferentes sitios. La figura 3 muestra perfiles de TPD de  $NH_3$  de las muestras. En el perfil TPD- $NH_3$  de  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  (a) permite observar una región amplia en el rango 120-270 °C y un pico de desorción de menor rango, pero mayor intensidad a 560 °C, y pueden asignarse a sitios ácidos débiles y fuertes respectivamente Castro et al. (2002). En el perfil de  $Nb_2O_5.nH_2O$  (b) se evidencia una amplia región de desorción desde 120-300 °C y un pico de baja intensidad cerca de los 500 °C lo cual revela la distribución heterogénea de los sitios ácidos probablemente fuertes y débiles respectivamente en esta muestra.

En general, se puede decir que SZ presenta mayor acidez respecto de NBO teniendo en cuenta la

notable diferencia del área de desorción. Este resultado está en concordancia con otros autores que mencionan a  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  como un catalizador superácido, mientras que a  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  como un catalizador ácido Sun et al. (2006).

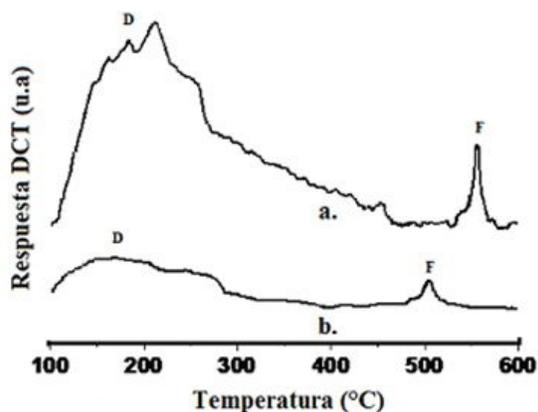


Figura 3. Perfiles TPD-  $\text{NH}_3$  (a) Zirconia Sulfatada y (b) Óxido de Niobio. D: Débil, F: Fuerte

### 3.1.4 Espectroscopia de infrarrojo de desorción de amoníaco sobre los catalizadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Los espectros de Infrarrojo de SZ que contienen amoníaco adsorbido a 373 K y 473 K se muestran en la figura 4. En ella se representan las bandas características de amoníaco adsorbido sobre los diferentes tipos de sitios ácidos. Las bandas de adsorción a 1450 y 1610-1250  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a amoníaco adsorbido sobre sitios ácidos de Brønsted y Lewis, respectivamente. La muestra de SZ después de la adsorción de amoníaco y posterior exposición al agua exhibió una banda de infrarrojo a (1450  $\text{cm}^{-1}$ ), no mostrada en el espectro, atribuida a una parcial hidratación de la superficie produciendo grupos OH que actúan como sitios ácidos de Brønsted Parera et al. (1992)., Volkan et al. (2007)., Ryczkowski et al. (2001) a su vez, este resultado indica la posibilidad de que los sitios ácidos de Brønsted se transforman a sitios ácidos de Lewis por deshidratación de SZ Sugunan et al. (1999)., Funamoto et al. (2005); en adición, algunos trabajos afirman que el catalizador SZ es capaz de presentar ambos tipos de acidez Brønsted y

Lewis; dependiendo del grado de hidratación/deshidratación de la superficie del sistema. Por lo tanto el contenido de humedad del catalizador podría ser un factor importante si se relaciona los sitios con la actividad catalítica Morterra et al. (1993)., Ryczkowski et al. (2001)., Li et al. (1998). La desorción térmica parcial de amoníaco desde 373 a 473 K da como resultado cambios en el espectro infrarrojo los cuales son mostrados en el espectro diferencial c, se observó: 1. La alta temperatura a la cual la muestra fue expuesta (473 K) fue insuficiente para descomponer las especies que contienen azufre, 2. Se presentó un cambio de elongación de los enlaces O-H de 3690  $\text{cm}^{-1}$  a 3350  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales se deben principalmente a la presencia de agua fisiadsorbida, agua estructural y también a grupos -OH asignados a los iones  $\text{Zr}^{4+}$  superficiales Hernández et al. (2009), 3. Pérdida de absorbancia a 1610  $\text{cm}^{-1}$  y a 1450  $\text{cm}^{-1}$  debida a  $\text{NH}_3$  desorbido de sitios ácidos Lewis y Brønsted respectivamente, 4. La aparición de la banda cercana a 1380  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a una absorción positiva la cual representa grupos S=O que fueron liberados de las interacciones con  $\text{NH}_3$  por el calentamiento de la muestra, atribuidos en algunos trabajos a grupos pertenecientes a especies de tipo  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  Manoilova et al. (2007)., Pasel et al. (2000). Por tal razón se resaltan dos aspectos importantes: (i) las especies de piro sulfatos son predominantes en muestras con un contenido alto de sulfato. (ii) la interacción dipolo-dipolo (que aumentará con el contenido de sulfatos) puede afectar el desplazamiento de dicha banda Manoilova et al. (2007). En general, se conocen algunos reportes conflictivos sobre el tipo de acidez presente en zirconia promovida con iones sulfato, sin embargo se ha demostrado la presencia de ambos tipos de acidez L y B, concluyendo que la acidez “muy fuerte” observada en zirconia sulfatada se debe principalmente a la concentración de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted Sandoval et al. (2004)., Chen et al. (2006)., Paukshtis et al. (2000).

Los espectros de infrarrojo de NBO que contienen amoníaco adsorbido a 373 K y 473 K se muestran en la figura 5. En ella se representan las bandas características de amoníaco adsorbido sobre los diferentes tipos de sitios ácidos. Las bandas de adsorción a 1440 y 1675  $\text{cm}^{-1}$  se deben a la

vibración de deformación de  $\text{NH}_4^+$  formada por la interacción de  $\text{NH}_3$  con sitios ácidos de Brønsted, mientras que las bandas en  $1270$  y  $1610\text{ cm}^{-1}$  se originaron de las vibraciones de deformación simétrica y asimétrica respectivamente, para el  $\text{NH}_3$  coordinado a  $\text{Nb}^{5+}$ . La desorción térmica parcial de amoníaco desde  $373$  a  $473\text{ K}$  da como resultado cambios en el espectro infrarrojo los cuales son mostrados en el espectro diferencial *c*, del cual se puede interpretar que: 1. La aparición de la banda amplia cercana a  $1000\text{ cm}^{-1}$  de absorción positiva, se asocia al estiramiento del enlace corto de grupos  $\text{Nb}=\text{O}$  (especies niobílicas) pertenecientes a un octaedro altamente desordenado  $\text{NbO}_6$ , liberados durante la desorción de  $\text{NH}_3$  asociados con sitios ácidos Lewis Sun et al. (2006)., Ohuchi et al. (2007), 2. Pérdida de absorbancia a  $1438$ ,  $1675$ ,  $3710\text{ cm}^{-1}$  y  $3350\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a un estiramiento de grupos hidroxilo libres  $\text{Nb}-\text{O}-\text{H}$  e hidroxilo con enlaces de hidrógeno (moléculas de agua), respectivamente Armaroli et al. (2000)., Prasetyoko et al. (2008). El hombro de absorción negativa que se observa en el rango de  $3300-3700$  aproximadamente sugiere que la mayoría de los grupos hidroxilo y  $\text{H}_2\text{O}$  desaparecieron por el tratamiento térmico Intiaz et al. (1999). En general, se conoce que las proporciones relativas de los dos tipos de sitios son sensibles a la temperatura de pretratamiento; el número de sitios ácidos Lewis aumenta con el incremento de la temperatura y los sitios ácidos de Brønsted disminuyen con el aumento de esta Prasetyoko et al. (2008). Se ha demostrado la presencia de ambos tipos de acidez L y B, concluyendo que la acidez observada en óxido de niobio se debe a la concentración de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted.

Los espectros de infrarrojo de Zirconia Sulfatada /agua y Óxido de Niobio/agua:etanol tomados a  $373\text{ K}$  después de usar los catalizadores en las reacciones de inversión de sacarosa, se muestran en la figura 6. Ambos espectros guardan similitud en las bandas de absorción representadas en las figuras 4 y 5 (sitios ácidos tipo Lewis y Brønsted, además de las bandas características de grupos  $\text{OH}$ -  $\text{S}=\text{O}$  y  $\text{Nb}=\text{O}$  respectivamente). Sin embargo, la intensidad de estas bandas de

absorción varía después del empleo de estos catalizadores en las reacciones de inversión en solventes agua y agua:etanol respectivamente. Para el catalizador SZ, se presentó una disminución en la banda de absorción que representa la presencia de grupos  $-\text{OH}$ , a su vez la disminución leve de la intensidad de los picos de absorción representativos de sitios ácidos Brønsted y el aumento de la intensidad de los picos de absorción tipo Lewis. Para el catalizador NBO, se observa que hay una tendencia semejante a la exhibida por SZ, hay una disminución en la intensidad de los picos de absorción que representa la presencia de grupos  $-\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , un aumento de la intensidad de los picos de absorción tipo Lewis; pero la disminución de la intensidad de los picos de absorción que representan los sitios ácidos Brønsted es notoriamente superior a la observada en SZ. Estos resultados están concordancia con algunos autores, que afirman que los tratamientos térmicos pueden promover una modificación en la estabilidad estructural de los catalizadores, debida a una disminución en el número de grupos  $\text{OH}$ , eliminación fácil de algunos sitios ácidos tipo Brønsted y a un aumento de sitios ácidos de Lewis Morterra et al. (1993)., Sugunan et al. (1999)., Funamoto et al. (2005). Lo anterior indica que ambos catalizadores sufren una modificación estructural en función del solvente empleado.

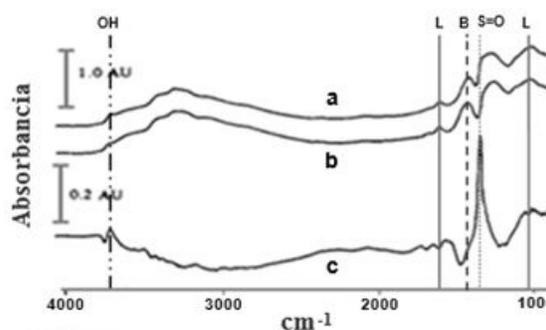


Figura 4. Espectro de Infrarrojo de Zirconia Sulfatada conteniendo amoníaco adsorbido a  $373\text{ K}$  y  $473\text{ K}$ . a. Zirconia sulfatada con amoníaco adsorbido a  $373\text{ K}$ , b. Zirconia sulfatada con amoníaco adsorbido a  $473\text{ K}$ , c. Espectro diferencial (sustracción de los dos espectros de absorbancia). L: Lewis, B: Brønsted

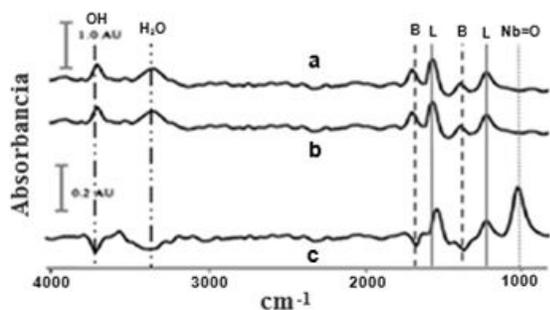


Figura 5. Espectro de Infrarrojo de Óxido de Niobio conteniendo amoniaco adsorbido a 373 K y 473K. a. Óxido de Niobio con amoniaco adsorbido a 373 K, b. Óxido de Niobio con amoniaco adsorbido a 473 K, c. Espectro diferencia (sustracción de los dos espectros de absorbancia). L: Lewis, B: Bronsted

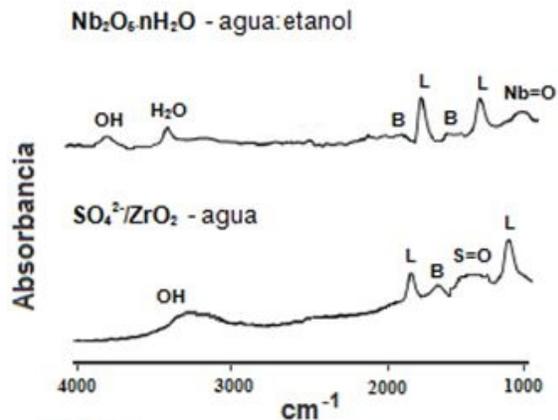
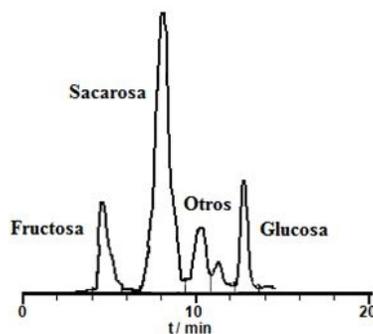


Figura 6. Espectros de Infrarrojo de de Zirconia Sulfatada ( $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ) y Óxido de Niobio ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ) a 373 K despues de racción. L: Lewis, B: Bronsted

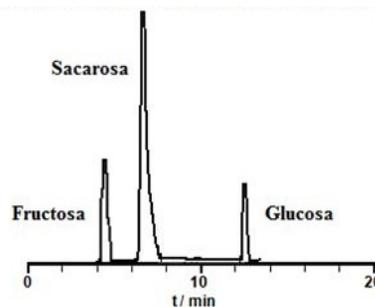
### 3.2 Evaluación catalítica

Los productos de la inversión de sacarosa sobre catalizadores ácidos (a)  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  y (b)  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  son mostrados en un cromatograma típico de HPLC en la figura 7. (a) Muestra el cromatograma de inversión de sacarosa sobre zirconia sulfatada, donde se observa el pico correspondiente a sacarosa ( $T_R = 8.0$  min) y los picos característicos de los principales productos de esta inversión, fructosa ( $T_R = 4.6$  min), y glucosa ( $T_R = 12.9$  min); en los  $T_R = 10.4$  y  $11.4$  min se observa la aparición de productos secundarios de reacción. (b) Muestra el cromatograma de inversión de sacarosa sobre

óxido de niobio, donde aparece sacarosa ( $T_R = 8.0$  min) y únicamente los productos de interés de la investigación, fructosa ( $T_R = 4.3$  min) y glucosa ( $T_R = 13.0$  min).



(a) Inversión de Sacarosa sobre Zirconia Sulfatada a 1 h de reacción



(b) Inversión de Sacarosa sobre Óxido de Niobio a 1 h de reacción

Figura 7. Cromatograma de inversión de sacarosa sobre (a) Zirconia Sulfatada y (b) Óxido de Niobio a 1h de reacción.

En la Tabla 2, se reportan los principales resultados obtenidos de la evaluación catalítica de SZ (Zirconia Sulfatada) y NBO (Óxido de Niobio). El nivel de conversión y selectividad a 1 h de reacción, así como la actividad inicial en la inversión de sacarosa expresada en  $\mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$  y el Turnover Frequency (TOF) o actividad por sitio a 10% de conversión expresado en  $\text{s}^{-1}$ . La reacción de inversión de sacarosa con el uso del catalizador  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  exhibió mayores % de conversión en comparación con el  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  a 1h de reacción.

De acuerdo a investigaciones realizadas, los factores que inducen la buena actividad catalítica de  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  son: la estabilidad térmica, la fuerte acidez de Lewis de cationes Zr producida por los efectos inductivos de los enlaces S=O, el efecto

cristalino o estérico de la fase tetragonal estabilizada por el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  Parera et al. (1992) y la formación de sitios superácidos de Brønsted Volkan et al. (2007); en adición, la mayor área superficial de SZ y por lo tanto su mayor porosidad y densidad de sitios activos ocasionan el aumento en la eficiencia en el proceso catalítico.

También se ha encontrado que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  posee estabilidad térmica y la presencia de sitios ácidos Lewis y Brønsted factores que pueden promover una buena actividad Tanabe et al. (1989). Según los resultados de TPD e IR existe una diferencia bien marcada en relación a la acidez de estos catalizadores, siendo responsable de esta diferencia la mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis en SZ, muy evidente en las propiedades superácidas de zirconia sulfatada respecto del contenido de sulfato, debido a la combinación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis Ryczkowski et al. (2001)., Pasel et al. (2000), en comparación con NBO, que si bien posee sitios ácidos de Brønsted y Lewis, el número de estos es inferior al de la SZ.

En la tabla 2, también se pone en evidencia diferencias en el % de conversión con respecto al tipo de solvente utilizado. Así para  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  se observan % de conversión de 86.3% y 98.1 % en solvente agua y agua:etanol respectivamente, lo cual puede ser atribuido a que la menor constante dieléctrica del etanol favorece la actividad de SZ, mientras que cuando el solvente es agua la constante dieléctrica aumenta, lo que ocasiona la destrucción de algunos sitios ácidos, dando origen a una pérdida de la estabilidad estructural en SZ y por lo tanto una disminución en el % de conversión durante la reacción Tanabe et al. (1989).

En paralelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  exhibe un comportamiento contrario al de SZ con valores de conversión de 66.2% y 35.9% en solvente agua y agua:etanol respectivamente, lo cual sugiere que NBO presenta mayor estabilidad en el agua y su actividad se ve favorecida por una constante dieléctrica de valor alto Carniti et al. (2005). En las figuras 8 y 9, se muestra el % de conversión versus el tiempo para ambos catalizadores en función del tipo de solvente. En la figura 8 se observa que zirconia sulfatada promovió un incremento continuo de conversión hasta finalizar la reacción; en paralelo óxido de niobio mostró un comportamiento muy similar al de zirconia sulfatada sin embargo, este catalizador guarda una notoria diferencia en relación a % de conversión desde el inicio de la reacción cuando el solvente es agua, este mayor grado de conversión del catalizador zirconia sulfatada también es representado en la figura 9, pero cuando el solvente es agua:etanol la conversión del azúcar aumentó durante las primeras tres horas y después se mantuvo constante hasta el tiempo final de reacción, mientras que  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  durante la primera hora de reacción presentó el mayor incremento en la conversión de sacarosa, seguido de leve aumento hasta el tiempo final de reacción.

Lo que deja en claro que la alta acidez de SZ favorece su actividad catalítica en términos de conversión y que aunque NBO presenta estabilidad en el agua, sus resultados de conversión no alcanzan a superar los obtenidos para SZ.

En cuanto a la selectividad de los dos catalizadores se puede observar en la Tabla 2, la presencia del producto de interés de esta investigación, el azúcar

Tabla 2. Inversión de Sacarosa sobre catalizadores  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Conversión %, Selectividad % y Actividad Inicial a 1h de reacción.

Catalizador	Solvente	Conversión (%)	Selectividad (%)			Actividad Inicial ( $\mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ )	TOF ( $\text{S}^{-1}$ )
			Fructosa	Glucosa	Otros		
SZ	agua	86.3	71	16	13	8.8	0.12
	agua:etanol	98.1	47	23	30	33.9	0.54
NBO	agua	66.2	53	47	0	21.3	2.15
	agua:etanol	35.9	49	51	0	8.6	0.14

invertido. Sin embargo, cuando el catalizador es  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , esta selectividad se encuentra alrededor del 80% (fructosa: 71-47% y glucosa: 16-23% en solvente agua y agua:etanol respectivamente) debido a la aparición de compuestos secundarios de reacción, lo que pone de manifiesto que en el transcurso de la reacción se efectúa un rompimiento de la molécula de sacarosa en una relación 50/50, seguido de una isomerización realizada por la glucosa a fructosa con una posterior formación de subproductos de reacción que según lo reportado en otros trabajos, pueden ser 5-hidroximetilfurfural, ácido levulínico y ácido fórmico Moreau et al. (2006)., Qi & LÜ (2008); una explicación válida para que se promueva esta ruta de reacción es la alta acidez de este catalizador.

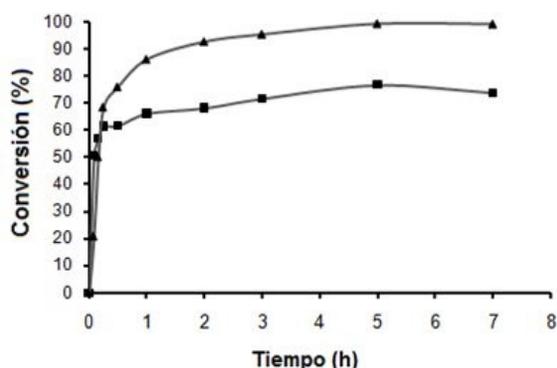


Figura 8. Inversión de sacarosa sobre catalizadores  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  (▲) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$  (■) solvente agua.

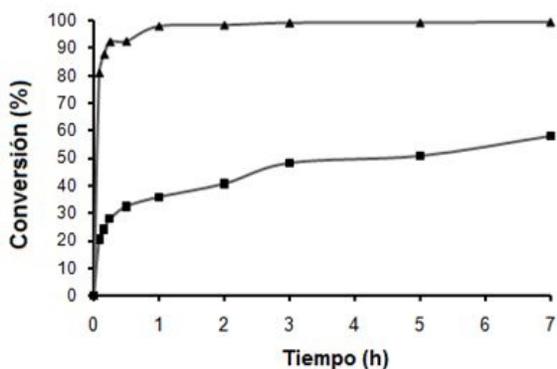


Figura 9. Inversión de sacarosa sobre catalizadores  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  (▲) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$  (■) solvente agua:etanol.

En adición, varios trabajos reportan que  $\text{ZrO}_2$  es posible que no sólo pueda promover la isomerización entre la glucosa y fructosa, sino también mejorar la formación de 5-HMF y sus sub-secuentes productos de degradación ácida a partir de estos dos azúcares Bower et al. (2007)., Qi et al. (2008). La mejor selectividad hacia la producción de azúcar invertido fue observada con  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ , ya que no hay formación de otros productos con un porcentaje de selectividad igual al 100% (fructosa: 53-49% y glucosa: 47-51% en solvente agua y agua:etanol respectivamente) independientemente del tipo de solvente empleado, lo que indica que durante el tiempo de desarrollo de la reacción se mantiene aproximadamente una relación 50/50 de fructosa y glucosa, toda vez que no continúa la degradación hacia otros productos, lo cual es atribuido a la menor acidez presentada por este catalizador, confirmada por los resultados de TPD expuestos Carniti et al. (2006). El comportamiento de este catalizador en la reacción de inversión de sacarosa posiblemente se debe a: (i) óxido de niobio posee propiedades de ácido fuerte que pueden ser conservadas en disolventes polares Li et al. (2005) a razón de su alta estabilidad estructural en solventes como el agua Carniti et al. (2005)., Li et al. (2004), (ii) El vapor de agua en este tipo de reacciones induce a la reducción de la actividad catalítica del catalizador por la adsorción de moléculas de agua en la superficie de óxido de niobio con la formación de sitios ácidos de Brønsted débiles que normalmente, conducen a un incremento marcado en la selectividad Frank et al. (2005).

Los resultados de actividad inicial y TOF indican que  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , muestra mayor actividad inicial ( $33.9 \mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) y TOF ( $0.54 \text{ s}^{-1}$ ) cuando el solvente es agua:etanol mientras que exhibe valores notoriamente inferiores cuando el solvente es agua ( $8.8 \mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) y TOF ( $0.12 \text{ s}^{-1}$ ), lo que confirma que SZ a medida que decrece la constante dieléctrica mantiene su estructura; tendencia contraria para el caso del NBO donde su mayor actividad inicial ( $21.3 \mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) y TOF ( $2.15 \text{ s}^{-1}$ ) se presentó cuando el solvente es agua; estos valores disminuyeron drásticamente cuando el solvente es agua:etanol ( $8.6 \mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) y ( $0.14 \text{ s}^{-1}$ ) respectivamente, indicando que la reacción

ocurre más rápido en los primeros minutos, existiendo una mayor cantidad de moléculas de sacarosa por sitio activo cuando el solvente es agua, esto atribuido a la conservación de la estabilidad de su estructura.

Estos resultados ponen en manifiesto, que el solvente influye respecto de la conversión, en dos sentidos: (i) Induciendo a la formación de sitios más polarizables y por lo tanto más activos dependiendo de la naturaleza del catalizador, se sabe que en fase líquida, algunos de los grupos ácidos en la superficie pueden interactuar con las moléculas de disolvente en una forma que afecta a la acción catalítica de la reacción Carniti et al. (2006)., Carniti et al. (2005), (ii) originando desactivación de algunos sitios activos de los catalizadores promovida por la adsorción del solvente en la superficie del catalizador, que origina menor grado de interacción de las moléculas de sacarosa con los sitios activos que se encuentran en la superficie Carniti et al. (2006).

En general las importantes propiedades de ácidos sólidos en reacciones heterogéneas en las que

participa el agua como un reactivo, producto o disolvente han sido mencionadas en varios estudios, incluyendo a óxido de niobio dentro del reducido grupo de sólidos ácidos que pueden mantener características deseables en diferentes reacciones Carniti et al. (2005); lo cual se evidencia en los resultados aquí expuestos.

En la Figura 10 se pueden observar las dos posibles rutas (A) y (B) en el proceso de inversión de sacarosa sobre catalizadores ácidos: en la ruta A se observa la producción de azúcar invertido sobre el catalizador  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , donde se lleva a cabo una isomerización de glucosa a fructosa que continua con una degradación a partir de fructosa a 5-hidroximetilfurfural (HMF) hasta llegar a la obtención posible de ácido fórmico y ácido levulinico; ha sido reportado en la literatura que esta degradación se lleve a cabo con una mayor posibilidad a partir de la fructosa, teniendo en cuenta que la formación de HMF resulta de la deshidratación ácido catalizada, siendo la fructosa particularmente más susceptible a esta reacción Chun et al. (2006)., Li et al. (2009)., Girisuta et al. (2006).

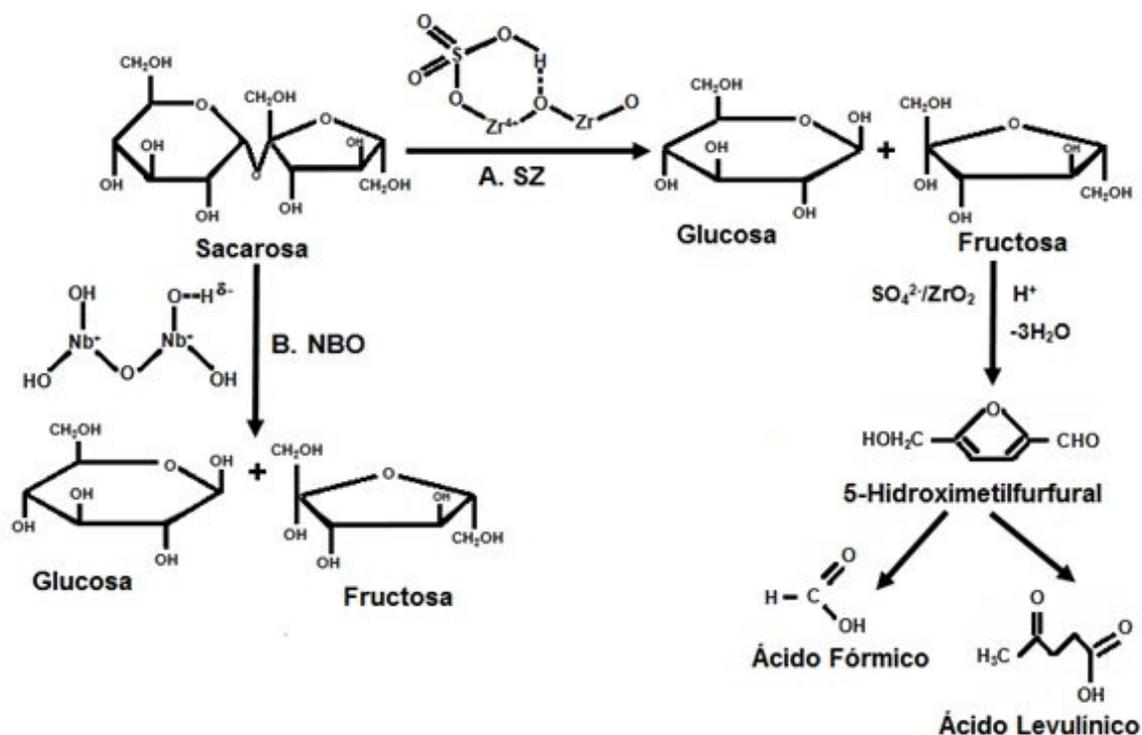


Figura 10. Esquema de reacción para la inversión de sacarosa sobre catalizadores ácidos.

La estabilidad de las moléculas de azúcar explica este fenómeno, debido a que la estructura de anillo de la fructosa es menos estable que la de glucosa, lo que promueve su rápida enolización Özcan et al. (2006) en adición, ha sido encontrado que en este tipo de reacciones  $ZrO_2$  puede promover la isomerización de la glucosa en fructosa y por tanto originar la formación de 5-HMF a partir de la fructosa Qi & LÜ (2008)., Qi et al. (2008). En la ruta B se puede apreciar la obtención del azúcar invertido sobre el catalizador  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  sin la formación de productos secundarios de reacción debido a que se trata de un catalizador menos ácido.

#### 4. Conclusiones

Los resultados de DRX, evidenciaron que  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada por el método de precipitación de geles preparados a partir de sales de zirconia y el catalizador de  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ , son materiales con naturaleza cristalina predominante, estableciendo la presencia de la fase tetragonal en zirconia sulfatada y la fase ortorrómbica en óxido de niobio.

Los análisis de TPD comprobaron la naturaleza ácida para ambos catalizadores, revelando que el catalizador zirconia sulfatada presenta una más alta acidez en comparación con óxido de niobio el cual tiene menos carácter ácido, de acuerdo a la escala de acidez de Hammett.

Espectroscopia de IR, evidenció la posible presencia de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en los catalizadores  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  y  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ .

El resultado de actividad catalítica, revela que SZ pierde la estabilidad de su estructura debido a la interacción con el agua, tendencia contraria a la mostrada por NBO, que conserva las propiedades estructurales. Lo anterior origina que SZ presente mayor (%) de conversión (98.06%), actividad inicial ( $33.92 \mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) y TOF ( $0.543 \text{ s}^{-1}$ ) en agua:etanol y NBO exhiba mayor (%) de conversión (66.20%), actividad inicial ( $21.25 \mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) y TOF ( $2.150 \text{ s}^{-1}$ ) cuando el solvente es agua. Lo cual indica que el desempeño catalítico

de SZ y NBO durante el desarrollo de la reacción de inversión de sacarosa es influenciado significativamente por el tipo de solvente utilizado.

Zirconia sulfatada no presentó una apropiada selectividad alrededor del 80% hacia la producción de azúcar invertido debido a que su alta acidez conlleva a la obtención de productos desconocidos, además de que esta acidez se ve influenciada de manera significativa por el tipo de solvente empleado.

El catalizador óxido de niobio evidencia una total selectividad igual a 100% hacia la obtención del azúcar invertido (fructosa y glucosa), a pesar de los bajos (%) de conversión que exhibió; además se encontró que el tipo de solvente no afecta esta sobresaliente selectividad.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a DIN-UPTC por su soporte financiero.

#### 6. Referencias Bibliográficas

- Akgöl, S., Kacar, Y., Denizli, A., & Arica, M.Y. (2001). Hydrolysis of sucrose by invertase immobilized onto novel magnetic polyvinylalcohol microspheres. *Food Chemistry*, 74, 281–288.
- Armaroli, T., Busca, G., Carlini, C., Giuttari, M., Raspolli, A.M., & Sbrana, G. (2000). Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 151, 233–243.
- Benaissa, M., Santiesteban, J.G., Díaz, G., Chang, C.D., & Yacamán, M.J. (1996). Interaction of Sulfate Groups with the Surface of Zirconia: An HRTEM Characterization Study. *Journal of Catalysis*, 161 (231), 694–703.
- Boskovic, G.C., Zarubica, A.R., Kovacevic, M.N., & Putanov, P.S. (2008). Precursor memory effect determining structural properties of sulfated

- zirconia. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (3), 849–854.
- Bower, S., Wickramasinghe, R., Nagle, N.J., & Schell, D.J. (2007). Modeling sucrose hydrolysis in dilute sulfuric acid solutions at pretreatment conditions for lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 99, 7354–7362.
- Carniti, P., Gervasini, A., Biella, S., & Auroux, A. (2005). Intrinsic and Effective Acidity Study of Niobic Acid and Niobium Phosphate by a Multitechnique Approach. *Chemistry of Materials*, 17, 6128–6136.
- Carniti, P., Gervasini, A., Biella, S., & Auroux, A. (2006). Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. *Catalysis Today*, 118, 373–378.
- Castro, L., Reyes, P., & Montes, C. (2002). Synthesis and Characterization of Sol-Gel Cu-ZrO<sub>2</sub> and Fe-ZrO<sub>2</sub> Catalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 25, 159–168.
- Catana, R., Ferreira, B.S., Cabral, J.M.S., & Fernandes, P. (2005). Immobilization of inulinase for sucrose hydrolysis. *Food Chemistry*, 91, 517–520.
- Chambre, D., Szabo, M., Popescu, C., & Iditoiu C. (2008). Heterogeneous soft acid catalysis of the sucrose hydrolysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94 (2), 417–420.
- Chen, W.H., Ko, H.H., Sakthivel, A., Huang, S.J., Liu, S.H., Lo, A.Y., Tsai, T.C., & Liu, S.B. (2006). A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment. *Catalysis Today*, 116, 111–120.
- Chun, C., Xiaojian, M., & Peilin, C. (2006). Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 14 (5), 708–712.
- Frank, B., Habel, D., & Schomäcker, R. (2005). N-alkylation of aniline with ethanol over an industrial niobic acid catalyst – influence of water formation on kinetics and selectivity. *Catalysis Letters*, 100 (3-4), 181–187.
- Fuentes, R.R., Romero, L.J., Martínez R.M., & Romero, J. (2006). Deshidratación de isopropanol con circonia superácida. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5 (1), 79–83.
- Funamoto, T., Nakagawa, T., & Segawa, K. (2005). Isomerization of n-butane over sulfated zirconia catalyst under supercritical conditions. *Applied Catalysis A-General*, 286, 79–84.
- Gervasini, A., Carniti, P., Bennici, S., & Messi, C. (2007). Influence of the chemical nature of the support (niobic acid and niobium phosphate) on the surface and catalytic properties of supported CuO. *Chemistry of Materials*, 19, 1319–1328.
- Girisuta, B., Janssen, L.P., & Heeres, H.J. (2006). A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid. *Chemical Engineering Research & Design*, 84 (5), 339–349.
- Hernández, E.J.M., & García, S.L.A. (2009). Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO<sub>2</sub> con fase monoclinica. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 22 (1), 1–9.
- Idakiev, V., Tabakova, T., Naydenov, A., Yuan, Z.Y., & Su, B.L. (2006). Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water–gas shift reaction. *Applied Catalysis B-Environmental*, 63, 178–186.
- Iloukhani, H., Azizian, S., & Samadani, N. (2001). Hydrolysis of sucrose by heterogeneous catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 72 (2), 239–244.
- Imtiaz, A., Trevor, J., James, A., & Colin, H. (1999). Fourier-transform infrared study of the adsorption of acetophenones on niobic acid. *Spectrochimica Acta Part A*, 55, 397–409.
- Kurup, A.S., Subramani, H. J. Hidajat, K. & Ray, A.K. (2005). Optimal design and operation of SMB bioreactor for sucrose inversion. *Chemical Engineering Journal*, 108, 19–33.

- Li, B., & González, R.D. (1998). An in situ DRIFTS study of the deactivation and regeneration of sulfated zirconia. *Catalysis Today*. 46, 55-67.
- Li, Y., Lu, X., Yuan, L., & Liu, X. (2009). Fructose decomposition kinetics in organic acids-enriched high temperature liquid water. *Biomass & Bioenergy*. 33, 1182-1187.
- Li, Y., Yan, S., Yang, W., Xie, Z., Chen, Q., Yue, B., & He, H. (2005). Effects of support modification on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ethylene oxide hydration. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. 226, 285-290.
- Li, Y., Yan, S., Yue, B., Yang, W., Xie, Z., Chen, Q., & He, H. (2004). Selective catalytic hydration of ethylene oxide over niobium oxide supported on α-alumina. *Applied Catalysis A-General*. 272, 305-310.
- Manoilova, O.V., Olindo, R., Otero, A.C., & Lercher, J.A. (2007). Variable temperature FTIR study on the surface acidity of variously treated sulfated zirconias. *Catalysis Communications*. 8, 865-870.
- Matsushashi, H., Miyazaki, H., Kawamura, Y., Nakamura, H., & Arata, K. (2001). Preparation of a Solid Superacid of Sulfated Tin Oxide with Acidity Higher Than That of Sulfated Zirconia and Its Applications to Aldol Condensation and Benzoylation. *Chemistry of Materials*. 13, 3038-3042.
- Moreau, C., Finiels, A., & Vanoye, L. (2006). Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. 253, 165-169.
- Morterra, C., Cerrato, G., & Bolis, V. (1993). Lewis and Bronsted acidity at the surface of sulfate-doped ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today*. 17, 505-515.
- Nasef, M.M., Saidi, H., & Senna, M. (2005). Hydrolysis of sucrose by radiation grafted sulfonic acid membranes. *Chemical Engineering Journal*. 108, 13-17.
- Ohuchi, T., Miyatake, T., Hitomi Y., & Tanaka, T. (2007). Liquid phase photooxidation of alcohol over niobium oxide without solvents. *Catalysis Today*. 120, 233-239.
- Özcan, M., Arslan, D., & Ceylan, D.A. (2006). Effect of inverted saccharose on some properties of honey. *Food Chemistry*. 99, 24-29.
- Parambadath, S., Chidambaram M., & Singh, A.P. (2004). Synthesis, characterization and catalytic properties of benzyl sulphonic acid functionalized Zr-TMS catalysts. *Catalysis Today*. 97, 233-240.
- Parera, J.M. (1992). Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. *Catalysis Today*. 15, 481-490.
- Pasel, J., Speer, V., Albrecht, C., Richter, F., & Papp, H. (2000). Metal doped sulfated ZrO<sub>2</sub> as catalyst for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with propane. *Applied Catalysis B-Environmental*. 25, 105-113.
- Paukshtis, E.A., Shmachkova, V.P., & Kotsarenko, N.S. (2000). Acidic properties of sulfated zirconia. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 71 (2), 385-391.
- Pereira, A.L., Marchetti, S.G., Albornoz, A., Reyes, P., Oportus, M., & Rangel, M. (2008). Effect of iron on the properties of sulfated zirconia. *Applied Catalysis A-General*. 334, 187-198.
- Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud S., & Nur, H. (2008). Characterization and Catalytic Performance of Niobic Acid Dispersed over Titanium Silicalite. *Materials Science & Engineering*. 1, 1-12.
- Qi, J., & LÜ, X. (2008). Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of Glucose in High-temperature Liquid Water. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 16 (6), 890-894.

Qi, X., Watanabe, M., Aida, T.M., & Smith, R.L. (2008). Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating. *Catalysis Communications*. 9, 2244–2249.

Rebros, M., Rosenberg, M., Mlichová, Z., & Kristofiková, L. (2007). Hydrolysis of sucrose by invertase entrapped in polyvinyl alcohol hydrogel capsules. *Food Chemistry*. 102, 784–787.

Ryckowski, J. (2001). IR spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today*. 68, 263–381.

Sandoval, F.G., Silva, R., Domínguez, J.M., & Ramírez, M.T. (2004). Caracterización de las propiedades ácidas de circonia sulfonada ( $ZrO_2-SO_4$ ). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 3 (2), 177-180.

Sugunan, S., Seená, C.R.K., & Jyothi, T.M. (1999). Acid-base, electron donating and catalytic properties of sulfated zirconia. *Reaction Kinetics And Catalysis Letters*. 67 (1), 49-52.

Sun, Q., Auroux, A., & Shen, J. (2006). Surface acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over  $CuZnO/Al_2O_3-NbP$  complex catalysts. *Journal of Catalysis*. 244, 1-9.

Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., & Hattori, H. (1989). New solid acids and bases their catalytic properties. 1<sup>st</sup> Ed. United States of America, Elsevier.

Volkan, D., Özlen, F.E., Aysen, Y., Dieter, M., & Deniz, U. (2007). Sulfated zirconia in SBA-15 structures with strong Brønsted acidity as observed by  $^1H$  MAS NMR spectroscopy. *Catalysis Letters*. 115 (1-2), 79-85.

Weiming, H., & Zi, G. (1998). Catalytic combustion of n-pentane on Pt supported on solid superacids. *Applied Catalysis B-Environmental*. 17, 37-42.