

UNA GENERALIZACIÓN DE SISTEMAS LAGRANGIANOS Y HAMILTONIANOS IMPLÍCITOS

Caruso Matías Ignacio

Zuccalli Marcela (Dir.), Fernández Javier (Codir.)

Departamento de Matemáticas, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

mcaruso@mate.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: Mecánica Geométrica, Estructuras de Dirac, Geometría Diferencial.

Las estructuras y variedades de Dirac fueron introducidas por T. Courant y A. Weinstein alrededor de 1990 como una manera de poder tratar de modo unificado a las estructuras (pre-)simplécticas y de Poisson en variedades. En el marco de la mecánica clásica, el trabajo de J. Marsden y H. Yoshimura permitió relacionar la formulación Lagrangiana (o variacional) con la Hamiltoniana (o simpléctica).

Presentamos una noción de sistema de Dirac-Pontryagin. Dada una variedad suave Q , a partir de la estructura simpléctica canónica en TQ y una distribución sobre Q , construimos una estructura de Dirac D sobre el fibrado de Pontryagin de Q , definido como la suma de Whitney de los fibrados tangente y cotangente.

Un sistema de Dirac-Pontryagin es una terna $(Q, \hat{I}^{\pm}Q, \hat{I}^{\pm})$, donde Q es el espacio de configuraciones, $\hat{I}^{\pm}Q$ es una distribución de vínculos sobre Q y \hat{I}^{\pm} es una 1-forma sobre el fibrado de Pontryagin. Decimos que una curva

(q, v, p) en el fibrado de Pontryagin de Q es una trayectoria del sistema si satisface que el par formado por el vector velocidad de (q, v, p) y $\hat{I}^{\pm}(q, v, p)$ pertenecen a la estructura de Dirac inducida por \hat{I}^{\pm} en el punto (q, v, p) , donde \hat{I}^{\pm} es cierta distribución sobre el fibrado de Pontryagin construida a partir de $\hat{I}^{\pm}Q$.

Los sistemas así definidos generalizan a los sistemas Lagrangianos y Hamiltonianos implícitos estudiados por Marsden y Yoshimura en sus trabajos del año 2006, ya que estos últimos pueden considerarse como casos particulares de los sistemas de Dirac-Pontryagin. Además, proponemos un principio variacional para ciertos sistemas de Dirac-Pontryagin que de manera natural recupera los principios variacionales de los sistemas Lagrangianos y Hamiltonianos implícitos. Por otro lado, este principio permite interpretar las ecuaciones de estos sistemas de Dirac-Pontryagin de manera variacional.

PRODUCCIÓN DE XILITOL A PARTIR DE LA HIDROGENACIÓN DE XILOSA EN FASE ACUOSA CON CATALIZADORES DE NÍQUEL

Cerioni Julieta Lucía

Santori Gerardo F. (Dir.), Nichio Nora N. (Codir.)

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP – CONICET-CIC. Laboratorio del Depto. de Ing. Química - Facultad de Ingeniería – UNLP.

julieta.cerioni@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: Hidrogenación, Xilitol, Níquel.

El bagazo de caña de azúcar es un residuo que se encuentra disponible en Argentina en grandes cantidades, dado que se generan 180-280 kg de bagazo/tonelada de caña de azúcar procesada, y tiene bajo costo; está compuesto por polímeros de celulosa y hemicelulosa (70-75%), que pueden ser convertidos a monosacáridos para su posterior conversión catalítica a productos de mayor valor agregado, como el xilitol. Este producto es altamente soluble en agua, presenta gran capacidad edulcorante por lo que es utilizado como un sustituto del azúcar, especialmente adecuado para el consumo de personas diabéticas; además posee propiedades anti-caries y anti-carcinógenas, entre otras. El objetivo de este trabajo es estudiar la hidrogenación de muestras de xilosa provenientes de tratamientos hidrotérmicos del bagazo de caña de azúcar, utilizando catalizadores de Ni/Al_2O_3 y Ni-Raney para obtener xilitol.

El bagazo de caña de azúcar se recolectó, se desmeduló y trató con agua caliente en condiciones isotérmicas a 180°C y 20 min (más detalles en Vallejos et al., 2015), utilizando un reactor calentado con vapor directo

sin agitación, obteniéndose así el "Licor 3", con 360 g/L de polímero. Dado que la solubilización de xilanos en el "Licor 3" es parcial, una parte de este licor diluido se hidrolizó con H_2SO_4 al 1% y se concentró, obteniéndose así el "Licor 2". Por último, una parte de este licor concentrado se trató con carbón activado (más detalles en Vallejos et al. 2016), lográndose así el "Licor 1" con mayor grado de purificación. Las muestras líquidas se analizaron y cuantificaron por HPLC, hallándose xilosa, celobiosa, glucosa, arabinosa, ácido acético, ácido fórmico, HMF y furfural.

La reacción de hidrogenación en fase líquida se realizó en un reactor batch de alta presión. Los catalizadores utilizados fueron $Ni/\gamma-Al_2O_3$ (10% p/p) y Ni-Raney. En primer lugar, se determinaron las condiciones óptimas. Para ello, se ensayó la hidrogenación de xilosa comercial entre 100 a 130°C y 20 bar de presión de hidrogeno con el catalizador $Ni/\gamma-Al_2O_3$. Se observó que a 100°C se obtiene xilitol como único producto de reacción, alcanzando una conversión de xilosa del 58% luego de 2 horas. A mayor temperatura, 130°C, si bien la conversión aumenta a

80%, se observa una pérdida de selectividad a xilitol (74%) debido a la aparición de productos de degradación de la xilosa. Con el catalizador Ni-Raney a 100°C y 20 bar, se observó una conversión de 37%, concluyendo que existe un efecto favorable del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción. Para evaluar el efecto de los otros sacáridos e impurezas presentes en los licores provenientes del bagazo de caña de azúcar, se realizaron ensayos de hidrogenación de mezclas de xilosa y glucosa; de xilosa y furfural; y de xilosa y ácido acético con el catalizador Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se concluyó que la glucosa no influye en la conversión de xilosa a xilitol, dado que la conversión fue de 55%. Tampoco se observó influencia del furfural en la

conversión. Por otro lado, la presencia de ácido acético provocó una disminución de la conversión de xilosa, (15%) y además se produjo pérdida o "leaching" de níquel. Teniendo en cuenta este resultado se realizó la hidrogenación del "Licor 1" ajustando el pH a 6. Con el catalizador Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo una conversión de 47%, mientras que con el catalizador Ni-Raney, la conversión de xilosa fue del 73%, concluyendo que el efecto del leaching de níquel afecta mucho más al catalizador soportado Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

DESARROLLO DE CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS A BASE DE CARBÓN PARA LA ETERIFICACIÓN DE GLICEROL

Chiosso María Eugenia

Casella Monica Laura (Dir.)

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP –CONICET-CIC.

mechiosso@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: Glicerol, Eterificación, Carbones ácidos.

Los catalizadores a base de carbón se presentan como una alternativa para la reacción de eterificación de glicerol, ya que pueden ser preparados a partir de precursores de bajo costo, resultan estables en condiciones de reacción no oxidantes, y ofrecen la posibilidad de ser funcionalizados y recuperados para su reutilización. En el presente trabajo se estudió la obtención de materiales carbonosos (Sintetizados con template, por carbonización directa o sintetizados y funcionalizados en un solo paso) funcionalizados con diferentes grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{PhSO}_3\text{H}$) para emplearlos como catalizadores heterogéneos en la reacción de eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA). Los resultados obtenidos fueron comparados con el desempeño catalítico (conversión y selectividad) de un carbón comercial (Cc), sulfonado en las mismas condiciones. A todos los sistemas ensayados (con y sin tratamiento de funcionalización) se les realizó el análisis superficial, microscopía SEM-EDAX, análisis termogravimétricos, FTIR y se les

determinó la concentración de sitios ácidos. El avance de la reacción se siguió mediante el análisis de micromuestras en cromatografía gaseosa y los compuestos de reacción se identificaron utilizando un CG/MS. Para estudiar la estabilidad de los sistemas, se evaluó la reutilización de dichos materiales manteniendo las condiciones de reacción. El método de carbonización con "template" de sílicato resultó el más adecuado para conseguir un material carbonoso con características superficiales apropiadas para su posterior sulfonación (Cst- SO_3H y Cst- PhSO_3H). Con estos sistemas se consiguieron buenos resultados de conversión de BA (próximos al 100%) y de selectividad hacia dos de los productos de interés (mayor al 85% para la suma del mono y diéter). Además, estos catalizadores mostraron un desempeño aceptable luego de tres ciclos consecutivos de reacción. Sin embargo, la conversión obtenida fue menor ciclo tras ciclo, producto del bloqueo y lixiviado de los sitios ácidos.

