



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Desarrollo de catalizadores sólidos ácidos para la eterificación de
glicerol obtenido en la producción de biodiésel

Tesista: Ing. María Eugenia Chiosso

Directora: Dra. Mónica Laura Casella

Codirectora: Dra. Andrea B. Merlo

Año: 2019

A Adriana y José Luis.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a la directora de este trabajo de tesis, Dra. Mónica L. Casella, por la oportunidad otorgada y el acompañamiento en este tiempo. A la Dra. Andrea B. Merlo, por su dirección, enseñanza y experiencia transmitida durante este trabajo. También la tolerancia y tiempo que siempre me brindó.

A las instituciones que me permitieron esta formación académica. A la Universidad Nacional del Noroeste de Buenos Aires (UNNOBA) por haberme otorgado la beca de iniciación a esta formación. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme concedido la beca doctoral y a la Universidad Nacional de La Plata por recibirme en su casa de estudios. Al Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas “Dr. J. Ronco” (CINDECA) por brindarme el ámbito para realizar este trabajo de tesis.

Al personal del CINDECA que contribuyeron con la realización y el análisis de las determinaciones experimentales, Mariela Theiller, Pablo Fetsis, Juan Tara, Alexis Sosa, Daniela Lick y Hernán Bideberripe. A Gustavo Marchetti, Fernando Bengoa y Dolly Costa por la importante colaboración en el trabajo experimental. A Virginia Vetere por la confianza depositada en la labor diaria.

A Santiago Tornello, amigo y colega, por creer que el trabajo que realizamos se puede conectar con la realidad industrial. Gracias a él y al Ing. Miguel Piegari de Biobin S.A., por facilitarme material para experimentar.

A mis compañeros y amigos de laboratorio de aquí y de allá, Maia, Laura, Silvia y Marco, Marisa, María Laura, Leticia, Juan, Claudia, Sofia, y los demás integrantes de los pasillos del instituto que habitamos cada día.

A los compañeros de docencia de la UNNOBA, Erica, Lorena, Carlos y Alicia, por la paciencia.

A los amigos de siempre y a los que fueron llegando, fuera del ámbito laboral. Por su complicidad y los kilómetros recorridos que llenan de felicidad cada momento.

A mi familia, por el amor y el apoyo en cada nuevo emprendimiento, para que no se acaben las ganas de seguir aprendiendo y creciendo. A Martín, por el coraje de estar juntos y el amor en cada día.

A mi padre, por darme la libertad de volar, y el hogar para volver cada vez que lo necesite. Y a mi madre también, aunque ya se haya ido, sin ella tampoco hubiera sido posible este trabajo.

Eugenia

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudió el aprovechamiento de glicerol mediante la reacción de eterificación, utilizando sólidos ácidos como catalizadores heterogéneos.

En los últimos años, el incremento de la demanda de energía y la necesidad de sustituir los combustibles fósiles por fuentes de energía renovables ha impulsado la producción del biodiésel. Este biocombustible se obtiene mediante transesterificación generando una mezcla de ésteres metílicos y glicerol como principal subproducto. Argentina se ha convertido en uno de los mayores productores de biodiésel a nivel mundial, con lo cual, cuenta con una importante sobreoferta de glicerol en el mercado interno. La alta disponibilidad de este compuesto y la combinación de sus propiedades físicas y químicas lo convierten en un bloque de construcción interesante para desarrollar productos de mayor valor agregado y de esta manera contribuir a la sustentabilidad de la producción del biodiésel.

Este trabajo de tesis se ordena en ocho capítulos y dos anexos. Se inicia el Capítulo I realizando un recorrido desde las principales razones que impulsan el desarrollo de energías renovables, hasta la producción del biodiésel en particular, con los comportamientos que tiene su producción y comercialización a nivel mundial y local. Esto permite entender mejor la creciente oferta del glicerol y la importancia de trabajar en el desarrollo de nuevas formas de aprovechamiento. En el Capítulo II se aborda al glicerol desde un enfoque químico, para comprender sus características y potencialidades en las reacciones de valorización, se puntualiza en la eterificación, haciendo una revisión bibliográfica de esta reacción con diferentes catalizadores ácidos, principalmente heterogéneos, y luego la posibilidad de utilizar carbón como soporte catalítico. En el Capítulo III se detallan los procedimientos experimentales empleados en la preparación y caracterización fisicoquímica de los catalizadores, se enumeran los reactivos y equipos empleados, y el desarrollo experimental seguido en cada ensayo catalítico. Los siguientes capítulos se refieren a la presentación y discusión de resultados de caracterización de materiales ácidos en conjunto con su actividad y/o selectividad catalítica. En el Capítulo IV se presentan los resultados alcanzados en la determinación de las condiciones operativas óptimas para estudiar la reacción de valorización de glicerol. Las conclusiones obtenidas en este apartado permitieron realizar los análisis de los diferentes materiales carbonosos funcionalizados con grupos ácidos (Capítulo V) para determinar que método de síntesis resultara el más adecuado para conseguir un material con adecuadas características y desempeño en la eterificación de glicerol. Este material sirvió de referencia para estudiar en el Capítulo VI la actividad de un carbón ácido obtenido mediante co-síntesis. En este mismo capítulo se proyecta la aplicación de este catalizador en la eterificación de glicerol crudo con alcohol bencílico, proveniente de una planta productora de biodiésel (Biobin S.A.). Posteriormente, en el Capítulo VII se presentan los resultados que se obtuvieron con otros sistemas ácidos y en la reacción de eterificación de glicerol con otros alcoholes. Finalmente, el Capítulo VIII resume las conclusiones parciales obtenidas en cada etapa de este trabajo de investigación y resalta el material catalítico que permitió arribar con éxito al principal objetivo de esta tesis. También se presentan las perspectivas a futuro para continuar la investigación en el tema. En los anexos se mencionan los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterizaciones fisicoquímicas y los métodos analíticos utilizados en la identificación de los productos y seguimiento del avance de reacción.

INDICE

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

I.1 Introducción	13
I.2 Biomasa	17
I.2.1 Biomasa como fuente de energía	17
I.2.2 Definición de biomasa	18
I.2.3 Fuentes y composición de biomasa	19
I.2.4 Procesos de conversión de la biomasa	20
I.2.5 Beneficios de la biomasa	20
I.3 Biocombustibles	21
I.3.1 Generaciones de biocombustibles	21
I.3.2 Situación actual del mercado de los biocombustibles	23
I.3.3 Biodiésel	24
I.3.3.1 Producción.....	25
I.3.3.2 Desempeño del biodiésel en motores	27
I.3.3.3 Especificaciones del biodiésel	27
I.3.3.4 Situación del mercado del biodiésel	28
I.3.3.5 Marco regulatorio en Argentina.....	33
I.3.4 Glicerol	33
I.3.4.1 Producción.....	34
I.3.4.2 Impureza del glicerol	34
I.3.4.3 Tipos de glicerina.....	36
I.3.4.4 Proceso de purificación de glicerol	37
I.3.4.5 Situación del mercado del glicerol	38
I.4 Resumen general.....	41
I.5 Referencias	42

CAPITULO II: VALORIZACION QUIMICA DE GLICEROL

II.1 Glicerol	47
II.1.1 Propiedades físicas y químicas	47
II.1.2 Aplicaciones del glicerol	48
II.1.2.1 Aplicaciones convencionales.....	49
II.1.2.2 Aplicaciones potenciales	51

II.1.3 Rutas de valorización.....	52
II.2 Reacción de eterificación de glicerol.....	54
II.2.1 Eterificación con isobutileno	54
II.2.2 Eterificación con alcoholes.....	56
II.2.2.1 Eterificación con alcohol terbutílico.....	56
II.2.2.2 Eterificación con alcohol etílico.....	57
II.2.2.3 Eterificación con alcohol 1-feniletílico	58
II.2.2.4 Eterificación con alcohol bencílico	59
II.2.3 Otras reacciones de eterificación.....	62
II.3 Materiales catalíticos	63
II.3.1 Catalizadores para la eterificación de glicerol	65
II.3.1.1 Catalizadores homogéneos	65
II.3.1.2 Catalizadores heterogéneos.....	66
II.3.2 Carbón como soporte del catalizador	69
II.4 Aplicación de los productos de la reacción de eterificación de glicerol	75
II.5 Biorrefinerías.....	76
II.6 Objetivos	79
II.7 Referencias.....	80

CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1 Catálisis química y catalizador.....	88
III.2 Catalizadores heterogéneos.....	88
III.2.1 Componentes de un catalizador	89
III.2.2 Propiedades de un catalizador	90
III.2.3 Desarrollo de un catalizador sólido.....	90
III.2.3.1 Métodos de preparación de un catalizador	90
III.2.4 Síntesis de materiales carbonosos	92
III.2.4.1 Reactivos químicos.....	92
III.2.4.2 Carbonización directa.....	93
III.2.4.3 Síntesis con template de SBA-15.....	94
III.2.4.4 Síntesis con template de NaSiO ₂	95
III.2.5 Tratamiento de los soportes	97
III.2.5.1 Carbón comercial	97
III.2.5.2 SiO ₂	98
III.2.6 Funcionalización	99

III.2.6.1	Reactivos químicos.....	100
III.2.6.2	Acidificación con H ₂ SO ₄	100
III.2.6.3	Acidificación con sal de diazonio.....	101
III.2.6.4	Impregnación con HPA.....	103
III.2.7	Síntesis de material carbonoso ácido.....	104
III.3	Caracterizaciones fisicoquímicas.....	105
III.3.1	Determinación de densidad de sitios ácidos.....	105
III.3.1.1	Fundamento teórico.....	105
III.3.1.2	Aplicación	106
III.3.2	Titulación potenciométrica	106
III.3.2.1	Fundamento teórico.....	106
III.3.2.2	Aplicación	107
III.3.3	Análisis superficial	107
III.3.3.1	Fundamento teórico.....	107
III.3.3.2	Aplicación	107
III.3.4	Microscopía electrónica de barrido	108
III.3.4.1	Fundamento	108
III.3.4.2	Aplicación	108
III.3.5	Microscopía electrónica de transmisión	109
III.3.5.1	Fundamento teórico.....	109
III.3.5.2	Aplicación	109
III.3.6	Espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier	109
III.3.6.1	Fundamento teórico.....	109
III.3.6.2	Aplicación	110
III.3.7	Análisis termogravimétrico	110
III.3.7.1	Fundamento teórico.....	110
III.3.7.2	Aplicación	110
III.4	Evaluación catalítica	111
III.4.1	Reactivos químicos.....	111
III.4.2	Reacción de eterificación	111
III.4.3	Estudio de los fenómenos de desactivación	113
III.4.3.1	Reutilización	114
III.4.3.2	Estudio de lixiviado.....	114
III.4.4	Ensayo de reactivación de los sitios ácidos.....	115
III.4.5	Identificación de los compuestos.....	116
III.4.6	Seguimiento del avance de reacción.....	116

III.4.7 Cuantificación de los compuestos de reacción	117
III.5 Resumen de las actividades realizadas	118
III.6 Referencias.....	118

CAPITULO IV: DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

IV.1 Elección del catalizador.....	123
IV.2 Resultados de caracterización	123
IV.2.1 Densidad de sitios ácidos y características superficiales	123
IV.2.2 Análisis morfológico SEM/ EDS	124
IV.2.3 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo	125
IV.2.4 Análisis termogravimétrico	126
IV.3 Condiciones catalíticas evaluadas.....	127
IV.4 Criterio de selección.....	127
IV.5 Resultados de los ensayos catalíticos	128
IV.5.1 Influencia de la relación molar entre los reactivos.....	129
IV.5.2 Influencia de la temperatura de reacción.....	129
IV.5.3 Influencia de la masa de catalizador.....	130
IV.5.4 Influencia del método de funcionalización.....	131
IV.6 Conclusiones parciales	132
IV.7 Referencias.....	132

CAPITULO V: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE MATERIALES CARBONOSOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS ÁCIDOS

V.1 Materiales estudiados.....	136
V.2 Resultados de caracterización	137
V.2.1 Densidad de sitios ácidos y características superficiales	137
V.2.2 Análisis morfológico	139
V.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido SEM y análisis EDS	139
V.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión TEM.....	143
V.2.3 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo	145
V.2.4 Análisis termogravimétrico	147
V.3 Resultados de ensayos catalíticos.....	149
V.3.1 Eterificación con Csc funcionalizados	149
V.3.2 Eterificación con C _{SBA} funcionalizado	150
V.3.3 Eterificación con Cst funcionalizados.....	151

V.4 Resultados de reutilización	152
V.5 Estudio de lixiviado de los sitios ácidos	154
V.6 Estudio de reactivación	155
V.6.1 Resultados de caracterización	155
V.6.2 Resultados del ensayo catalítico	157
V.7 Conclusiones parciales	158
V.8 Referencias.....	158

CAPITULO VI: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DEL CARBÓN ÁCIDO OBTENIDO MEDIANTE CO-SÍNTESIS

VI.1 Materiales de estudio	163
VI.1.1 Catalizador heterogéneo.....	163
VI.2 Resultados de caracterización del catalizador	163
VI.2.1 Densidad de sitios ácidos y características superficiales	163
VI.2.2 Análisis morfológico SEM/ EDS	164
VI.2.3 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo	165
VI.2.4 Análisis termogravimétrico	165
VI.3 Resultados de ensayos catalíticos.....	166
VI.3.1 Reacción de eterificación de glicerol	166
VI.3.2 Resultados de reutilización	167
VI.3.3 Estudio de lixiviado de los sitios ácidos	168
VI.4 Evaluación de otras condiciones de reacción	169
VI.4.1 Influencia de la temperatura de reacción.....	170
VI.4.2 Influencia de la masa de catalizador.....	171
VI.4.3 Influencia de la relación molar entre los reactivos.....	172
VI.5 Glicerol crudo: su utilización en reacciones de eterificación.....	173
VI.5.1 Antecedentes de eterificación con glicerol crudo	176
VI.5.2 Origen del GlyC utilizado en este trabajo de tesis	177
VI.5.3 Resultados de eterificación.....	179
VI.6 Conclusiones parciales	180
VI.7 Referencias.....	181

CAPITULO VII: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE OTROS SISTEMAS ÁCIDOS Y OTROS ALCOHOLES

VII.1 Material estudiado.....	186
VII.1.1 Catalizador heterogéneo	186
VII.1.2 Resultados de caracterización	186
VII.1.2.1 Densidad de sitios ácidos y características superficiales	186
VII.1.2.2 Análisis morfológico SEM/ EDS	187
VII.1.2.3 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo	188
VII.1.3 Resultados de ensayos catalíticos.....	189
VII.1.3.1 Reacción de eterificación de glicerol	189
VII.1.3.2 Resultados de reutilización	190
VII.1.3.3 Estudio del lixiviado de los sitios ácidos	191
VII.1.3.4 Comparación con los otros sistemas catalíticos estudiados.....	192
VII.2 Otros alcoholes estudiados.....	192
VII.3 Conclusiones parciales	195
VII.4 Referencias.....	195

CAPITULO VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

VIII.1 Conclusiones parciales	199
VIII.1.1 Materiales estudiados.....	199
VIII.1.2 Determinación de las condiciones de reacción	200
VIII.1.3 Resultados de los ensayos catalíticos	201
VIII.2 Conclusión general.....	202
VIII.3 Perspectivas a futuro	202

ANEXO I: TECNICAS DE CARACTERIZACION FISICOQUIMICAS DE SOLIDOS

AI.1 Introducción.....	205
AI.2 Determinación de la superficie específica (BET).....	205
AI.2.1 Clasificación de las isotermas	207
AI.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	210
AI.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	212
AI.5 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	214
AI.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)	215
AI.7 Referencias.....	216

ANEXO II: MÉTODOS ANALITICOS

All.1 Introducción.....	218
All.2 Identificación de los compuestos	218
All.2.1 Cromatografía gaseosa-FID.....	218
All.2.1.1 Equipamiento y condiciones de análisis	219
All.2.1.2 Resultados.....	220
All.2.2 Cromatografía gaseosa-EM.....	221
All.2.2.1 Equipamiento y condiciones de análisis	221
All.2.2.2 Resultados.....	222
All.3 Cuantificación de los compuestos	224
All.3.1 Determinación de los factores de respuesta	224
All.3.2 Cuantificación de los compuestos de reacción.....	225
A.4 Referencias.....	225



CAPITULO I
INTRODUCCION

“Ves a la ciencia (o al menos hablas de ella), como si fuese una suerte de invento desmoralizante del hombre, algo ajeno a la vida real, y que debe ser cuidadosamente vigilada y mantenida por separado de la vida cotidiana. Pero la ciencia y el día a día no pueden y no deben ir por separado.”

Rosalind Franklin

En este capítulo se introducirán los conceptos de biomasa y biocombustibles, sus fuentes, generalidades e importancia en el escenario mundial actual. Dentro de los biocombustibles se abordarán la producción de biodiésel y el impacto que tiene su principal subproducto: el glicerol.

También se mencionarán las situaciones que atraviesan los mercados de estos productos y como resulta un tema de potencial interés para realizar la investigación de esta tesis, formando parte de las soluciones planteadas a esta problemática: sobreoferta de glicerol.

I.1 Introducción

La continuidad de la sociedad moderna tal como la conocemos depende del suministro continuo de energía. El consumo global de energía del año 2018 aumentó casi el doble de la tasa promedio de crecimiento definida en 2010, siendo la demanda total de energía primaria de 14.301 Mtoe (Millón de toneladas equivalentes de petróleo). El incremento de demanda de energía estuvo impulsado por una economía global en ascenso que se expandió 3,7% en el año 2018. China, Estados Unidos e India fueron los países que representaron cerca del 70% de este aumento en la demanda de energía como se muestra en la Figura I.1 (U.S. Energy Information Administration, 2019a) (McFarland, 2019).

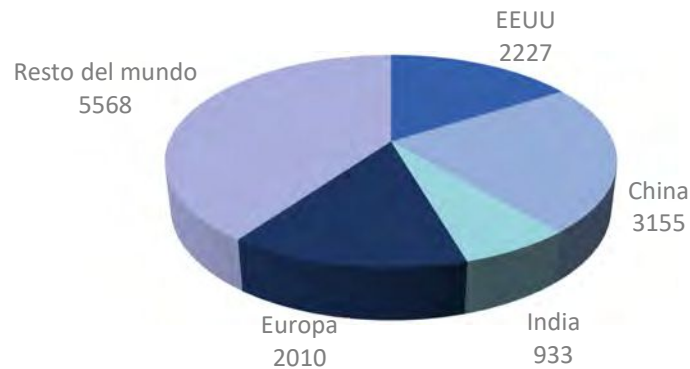


Figura I.1: Demanda de energía por regiones en 2018 (Mtoe). Datos de US EIA– EIA (2019a).

El crecimiento de la población mundial también implica un aumento en la demanda de servicios de energía para alcanzar y mantener un nivel de calidad de vida. Los informes realizados a fines del siglo pasado estimaban que para mediados de este siglo se duplicaría la población mundial (Grübler, Jefferson, & Nakićenović, 1996). El consumo de energía en Asia, Medio Oriente y África continúa creciendo, a una tasa de alrededor del 20% en cada región entre los años 2010 y 2016. En particular, este consumo está impulsado por el crecimiento económico, el mayor acceso a los mercados de energía y las poblaciones en rápido aumento (U.S. Energy Information Administration, 2019b). En el año 2018, China registró el aumento más importante de energía, 3.155 Mtoe, el valor más alto desde 2012. La demanda se expandió para todos los combustibles, pero con el gas en primer lugar, reemplazando el carbón para satisfacer las necesidades de calefacción y reflejando un cambio en el nivel de vida de su población. En India, la demanda de energía primaria aumentó un 4%. Este crecimiento estuvo liderado por el carbón, para la generación de energía, y el petróleo, para el sector de transporte (U.S. Energy Information Administration, 2019a). En Medio Oriente casi todo el consumo de energía de la región proviene de combustibles fósiles o de gas natural debido a las ricas reservas de petróleo y gas natural que dispone la región. El consumo mundial de gas se incrementó debido a su menor costo como también a las políticas de algunos países que buscan limitar o reducir el empleo de carbón reemplazándolo con gas (U.S. Energy Information Administration, 2019b). En la figura I.2 se muestran las diferentes fuentes de combustibles que conformaron la demanda energética mundial durante el 2018.

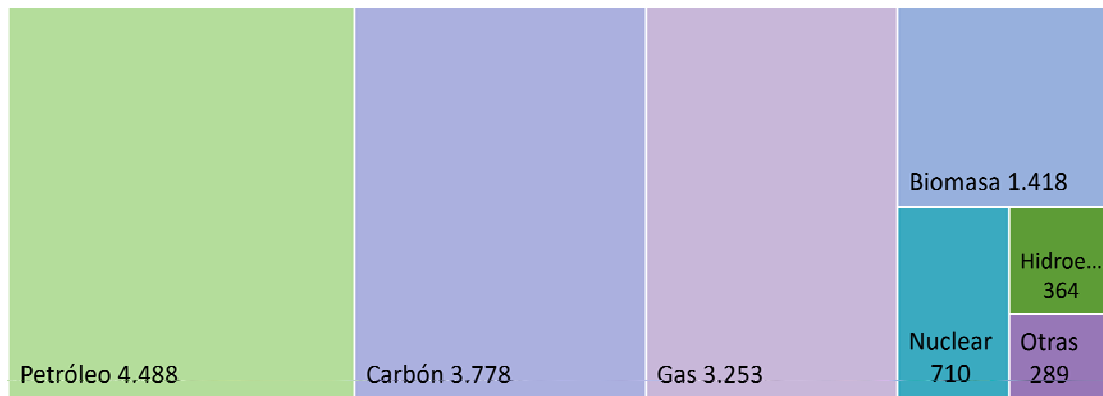


Figura I.2: Fuentes de energía mundial en 2018 (Mtoe). Datos de US EIA (2019a).

Los recursos fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural constituyeron en el siglo pasado la principal y única fuente de energía explotada. En la actualidad continúan siendo una forma de energía primaria y su contribución es cercana al 80% (Escobar et al., 2009). Los principales demandantes de petróleo son las economías desarrolladas como la de Estados Unidos y Japón y se suman los países en expansión como China e India, Figura I.3. Sin embargo, el uso intensivo y poco eficiente de estos combustibles convencionales causa el progresivo agotamiento de las reservas de petróleo y tienen el inconveniente de ser suministros limitados. El aumento de la demanda de combustibles condiciona las actividades económicas mundiales y desencadena una crisis energética (Gaurav, Sivasankari, Kiran, Ninawe, & Selvin, 2017).

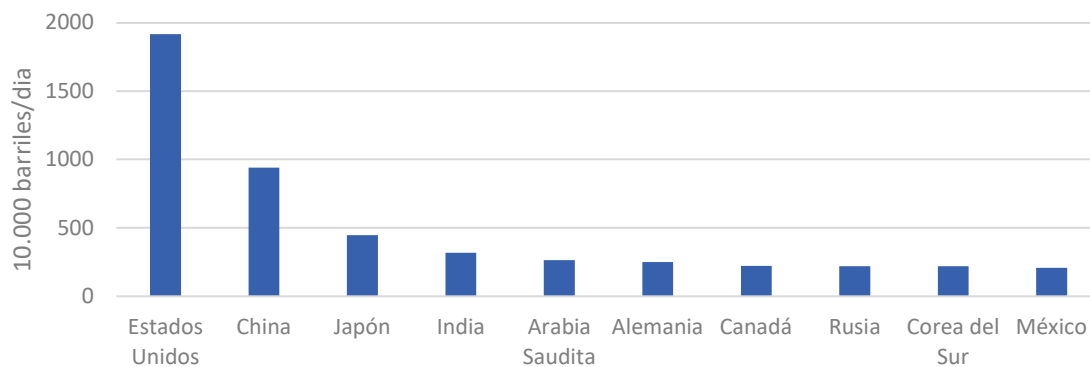


Figura I.3: Consumo mundial de petróleo. Datos de US EIA 2018.

En las últimas décadas los avances tecnológicos en el ámbito petrolero permitieron la producción de crudo a partir de recursos no convencionales. Esto no solo compensó la disminución de la producción de manera convencional, sino que también aumentó la producción mundial de crudo y contribuyó a estabilizar el precio en el mercado. Sin embargo, estas nuevas fuentes de petróleo siguen siendo recursos finitos y se desconoce el tamaño de estas reservas (Azadi, Malina, Barrett, & Kraft, 2017). En el siguiente mapa, Figura I.4, se muestran las principales reservas probadas de petróleo crudo a enero de 2018. Son aquellas cantidades de petróleo que, mediante el análisis de datos geológicos y de ingeniería, pueden estimarse con un alto grado de confianza para ser recuperables comercialmente a partir de una fecha dada, de reservorios conocidos y bajo condiciones económicas actuales.



Figura I.4: Reservas de petróleo probadas. Datos de US EIA 2018.

La situación actual de nuestro país no escapa de la realidad mundial. En el año 2018, la producción total de petróleo fue 28.404 Mm³, esto es 2,1% mayor a la registrada el año anterior. No obstante, en términos históricos la serie de producción de crudo se encuentra en niveles muy bajos, siendo este valor similar a la del año 1991. Esta declinación productiva comenzó en 1998, año en que la producción petrolera alcanzó su máximo histórico con 49.148 Mm³ anuales y siendo la producción de 2018 el 57% de la de aquel registro. En la Figura I.5 se muestra la contribución de cada cuenca argentina a la producción total de petróleo (Mm³) para el período 2008-2018, reflejando esta disminución en la producción nacional.

Por otra parte, la producción de petróleo y gas natural no convencional ha aumentado en 2018 47% y 40,4% respectivamente en relación con el año anterior, como viene ocurriendo de manera ininterrumpida en los últimos años, en contraste con la continua disminución de la producción de los yacimientos convencionales. Esta baja producción nacional de hidrocarburos se puede deber a un contexto de baja inversión en exploración de riesgo en las áreas convencionales, lo que manifiesta una disminución de las reservas comprobadas, probables y posibles de petróleo y gas natural (Instituto Argentino de Energía “Gral. Mosconi,” 2018).

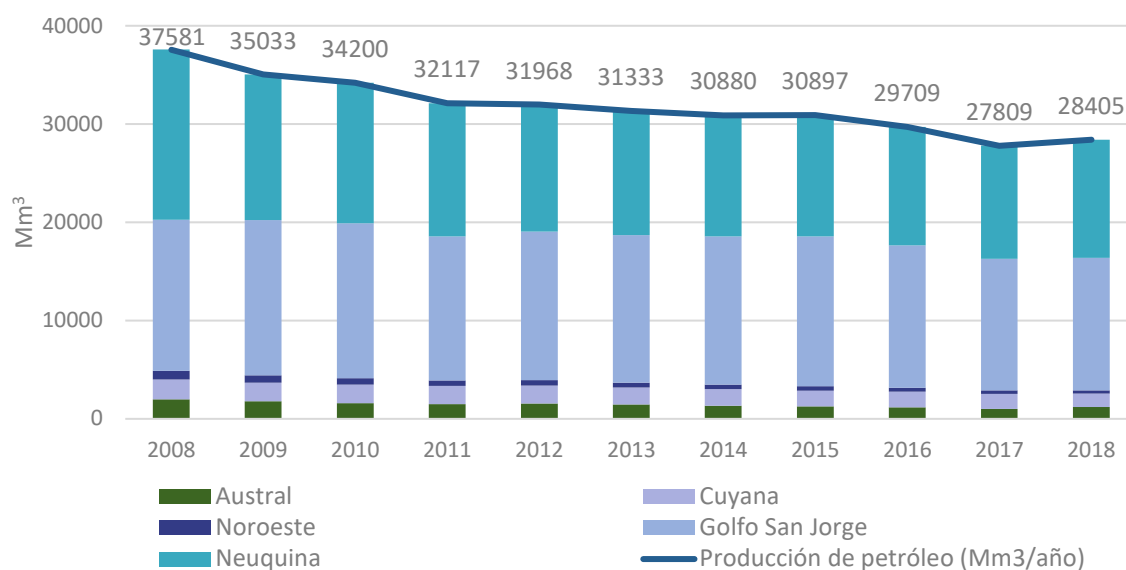


Figura I.5: Producción anual de petróleo por cuencas en Argentina.
(Instituto Argentino de Energía "Gral. Mosconi," 2018).

A finales de siglo pasado comenzó a ser evidente el impacto acumulativo de la actividad humana sobre el ambiente a través de diferentes fenómenos como el calentamiento global, la contaminación ambiental, la precipitación ácida, el agotamiento de ozono y emisión de sustancias químicas peligrosas, retroceso de los glaciares, pérdida de biodiversidad, entre otros. Una gran parte de las problemáticas ambientales en una sociedad se asocia con la extracción y la utilización de recursos energéticos que necesitan las sociedades actuales para su continuidad. Los problemas ambientales actuales abarcan una gama cada vez mayor de contaminantes (Dincer, 2000).

El 58% de los combustibles fósiles se utiliza en el sector de transporte, con lo cual se puede atribuir a su combustión una significativa cantidad de emisiones de sustancias nocivas al ambiente (Escobar et al., 2009). La preocupación comenzó por la concentración de contaminantes convencionales como el SO_2 , que es la principal causa de las lluvias ácidas (Saxena, Adhikari, & Goyal, 2009), NO_x , partículas y CO en el ambiente. Ahora se extendió a sustancias químicas tóxicas y dañinas en pequeñas dosis, así como también a los que afectan globalmente como son la emisión de CO_2 y compuestos orgánicos volátiles (VOC) (Dincer, 2000). Se puede observar que los países que presentaron la mayor demanda de energía para el año 2018, también registraron un crecimiento en las emisiones de CO_2 (Mt), Tabla I.1. (U.S. Energy Information Administration, 2019a).

Tabla I.1: Emisiones de CO_2 . Datos de US EIA (2019a).

	Emisiones totales de CO_2 (Mt CO_2) 2018	Tasa de crecimiento (%) 2017-2018
Estados Unidos	4.888	3,1
China	9.481	2,5
India	2.299	4,8
Europa	3.956	-1,3
Resto del mundo	11.249	1,1
Total	33.143	1,7

Esta combinación de temas debe tenerse en cuenta al momento de buscar una solución a la escasez inminente de energía y la profundización del cambio climático. Idealmente, una sociedad busca el desarrollo sostenible utilizando solo recursos energéticos sin impacto ambiental, es decir que debe satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras. Este suministro también debe ser sostenible, a largo plazo, estar disponible de forma rápida, a un costo razonable y debe poder utilizarse para todas las tareas requeridas. Además, deberá ser práctico desde su ingeniería, confiable y aceptados por el público (Dincer, 2000).

En la tierra se cuenta con diferentes posibles fuentes de energía alternativas: solar, hidroeléctrica, eólica, térmica entre otras, que presentan un potencial energético masivo frente al que tienen los recursos fósiles. Aunque se llegó a la comprensión científica del fenómeno que hay detrás de ellos, no se invierte lo suficiente en su desarrollo, ya sea por ser de uso diferido, no muy accesibles, intermitentes o presentar variabilidad regional. Con lo cual se debe encontrar una solución de ingeniería adecuada y ese representa el mayor obstáculo (Dincer, 2000).

Las inversiones en bioenergías dependen de cinco variables para que prosperen:

- ∞ El precio de los combustibles fósiles (el principal sustituto).
- ∞ El precio del carbón.
- ∞ El costo de la tecnología de conversión.
- ∞ El costo y disponibilidad de la materia prima (50% a 80% de costo variable).
- ∞ Las políticas públicas.

El desarrollo de este sector implicará una reorganización en el sector energético y entre ellos, con la aparición de nuevas oportunidades comerciales relacionadas a estas formas de energías amigables con el medio ambiente (Grübler et al., 1996).

I.2 Biomasa

I.2.1 Biomasa como fuente de energía

La sostenibilidad de los sistemas energéticos actuales es un gran interrogante debido al agotamiento de los recursos fósiles y a los problemas económicos, asociados a ellos. La sociedad mundial se enfrenta a situaciones que requieren de decisiones globales y que determinarán el porvenir de las siguientes generaciones. La globalización implica que las decisiones de una región impacten en el resto del mundo (Ganduglia et al., 2009).

Para conservar el medioambiente, el bienestar de las comunidades y la biodiversidad, se están implementando diversas iniciativas que conduce al desarrollo de los biocombustibles como recursos energéticos alternativos. A diferencia de las fuentes de energía fósiles o nucleares que se localizan en determinadas zonas, los recursos renovables se distribuyen uniformemente en el mundo. Así podrían garantizar la seguridad energética en las diferentes sociedades, promover el desarrollo local mediante la generación de empleos, el crecimiento del PBI (Producto Bruto Interno) y proporcionar cierta independencia de las fluctuaciones del mercado del petróleo crudo (Gaurav et al., 2017).

La biomasa ha sido el primer combustible empleado por la humanidad y el principal hasta la Revolución Industrial. Se utilizaba para cocinar, para calentar, hornear cerámicas y, posteriormente, producir metales y alimentar las máquinas de vapor. Los nuevos requerimientos surgidos a mediados del siglo XVIII necesitaban mayor cantidad de energía en un espacio cada vez más reducido, lo cual promovió el uso del carbón como combustible sustituto. A partir de este momento continuó el empleo de otras fuentes de energía más intensivas, con mayor poder calorífico como son los combustibles derivados del petróleo (Secretaría de Energía, 2008).

La energía renovable proveniente de biomasa representó solo el 10% de la demanda energética mundial de 2018 (U.S. Energy Information Administration, 2019a). Esta situación se reflejó en la matriz energética de nuestro país, la cual presentó como característica relevante un alto grado de dependencia de los hidrocarburos, particularmente del gas natural. En el año 2016 el 89% de la oferta interna de energía provino de hidrocarburos (57% gas natural, 31% petróleo y 1% carbón) teniendo menor peso otras formas de energías como las renovables. Estas consideraciones se representan en la Figura I.6. Para las proyecciones 2030 se plantea un incremento considerable de la participación de las energías renovables, duplicando su porción actual a pesar de mantenerse la dependencia con las fuentes de hidrocarburos (Ministerio de Energía y Minería, 2017).

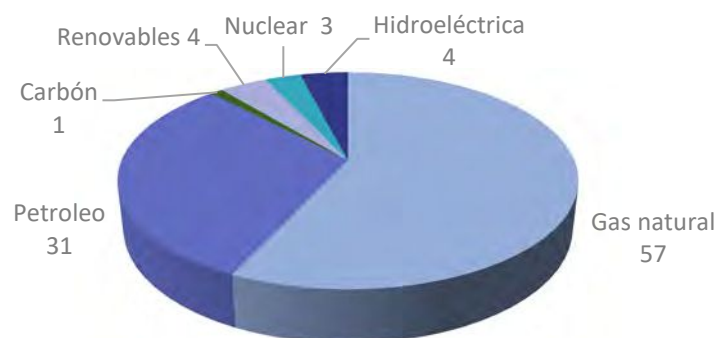


Figura I.6: Matriz energética argentina (%) (Ministerio de Energía y Minería, 2017).

I.2.2 Definición de biomasa

Biomasa es el término colectivo utilizado para identificar cualquier materia orgánica y renovable originada en los procesos biológicos vegetales o animales, así como también los procedente de la transformación natural o artificial de la misma o sus residuos (Secretaría de Energía, 2008) (Ashter, 2018). Es la forma natural y económica que tienen los organismos vivos para almacenar energía mediante enlaces químicos, que puede ser utilizada en cualquier momento. De esta forma la componen una cierta cantidad de recursos terrestres y marinos (Arauzo, Bimbela, Ábrego, Sánchez, & Gonzalo, 2014).

Es el cuarto recurso de energía disponible más grande del mundo después del carbón, el petróleo y el gas natural, proporcionando aproximadamente el 14% del consumo de energía primaria del mundo (Saxena et al., 2009). Sin embargo, la biomasa es la única de estas fuentes que es sostenible y su potencial real aún no está completamente explotado. La biomasa se considera un combustible bajo en carbono debido a su capacidad para absorber dióxido de carbono de la atmósfera y almacenarlo. Cuando se quema, libera dióxido de carbono a la

atmósfera. No obstante, cuando un cultivo o planta vuelve a crecer, realiza el proceso de fotosíntesis y reabsorbe la misma cantidad de dióxido de carbono, Figura I.7 (Ashter, 2018). La importancia irá aumentando a medida que se implementen políticas y estrategias energéticas centradas en recursos renovables y amigables con el medio ambiente (Gaurav et al., 2017).

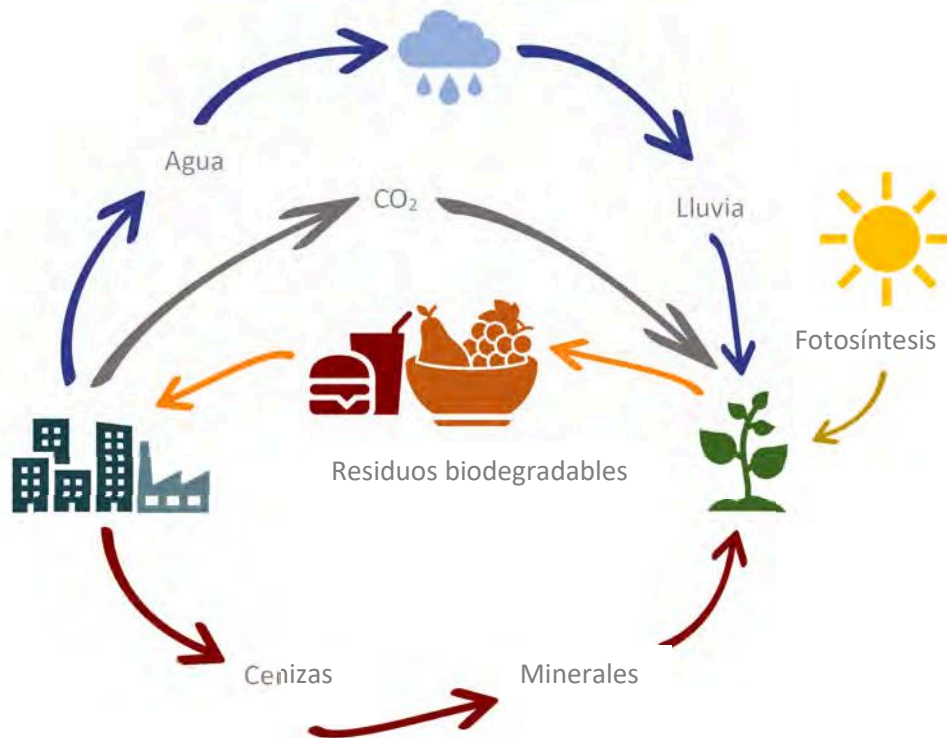


Figura I.7: Ciclo de la biomasa (Ashter, 2018).

I.2.3 Fuentes y composición de biomasa

Los recursos biomásicos se pueden clasificar en tres categorías según sus fuentes. Las más importantes son (Ashter, 2018):

- ∞ Residuos: provenientes de la producción agrícola (rastrajo de maíz o soja, paja de trigo o arroz), de procesos agroindustriales, de cultivos, sólidos municipales, etc.
- ∞ Recursos forestales: comprende varios productos intermedios y residuos lignocelulósicos de diferente naturaleza (aserrín y virutas).
- ∞ Cultivos: con potencial energético que pueden ser comestibles o no (sorgo, colza, maíz, soja, caña de azúcar, algas, etc.). Un factor que determina si un cultivo es adecuado para el uso de energía es el rendimiento de material seco por unidad de tierra (tonelada de materia seca por hectárea).

La biomasa contiene un gran número de componentes complejos (proteínas, lípidos y carbohidratos), humedad y una pequeña cantidad de impurezas inorgánicas conocidas como cenizas. Los compuestos orgánicos comprenden cuatro elementos principales: carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N). En menor medida también contienen cloro y azufre (Arauzo et al., 2014).

1.2.4 Procesos de conversión de la biomasa

Desde el punto de vista del aprovechamiento energético, la biomasa se caracteriza por tener un bajo contenido de carbono, un elevado contenido de oxígeno y compuestos volátiles. Estos compuestos volátiles (formados por cadenas largas del tipo C_nH_m , y presencia de CO_2 , CO e H_2) son los que concentran una gran parte del poder calorífico de la biomasa. Su poder calorífico depende principalmente del tipo de biomasa considerada y del contenido de agua (humedad). Estas características, juntamente con el bajo contenido de azufre, la convierten en un producto especialmente atractivo para ser aprovechado energéticamente.

Las propiedades inherentes de la fuente de biomasa son las que determinan tanto la elección del proceso de conversión como las dificultades subsiguientes en el procesamiento que puedan surgir. La tecnología más adecuada para su conversión dependerá de las propiedades físicas y químicas de las moléculas que la componen, del contenido de humedad del material (puede representar hasta un 50% del peso total), y del producto final deseado. Estas tecnologías se pueden dividir en cuatro grupos principales (Secretaría de Energía, 2008):

- ⌘ Conversión biológica (fermentación, digestión anaerobia, hidrólisis enzimática, compostaje)
- ⌘ Conversión mecánica (prensado, extracción, producción de pellets, compositos)
- ⌘ Conversión química (industria papelera, transesterificación)
- ⌘ Conversión termoquímica (torrefacción, carbonización, pirólisis, gasificación, combustión).

Cada proceso tiene sus ventajas, como también sus propias limitaciones y desafíos al momento de comercializar el producto obtenido de ellos. En la Figura 1.8 se resume los principales productos que se obtienen a partir de la biomasa aplicando los diferentes procesos de conversión.

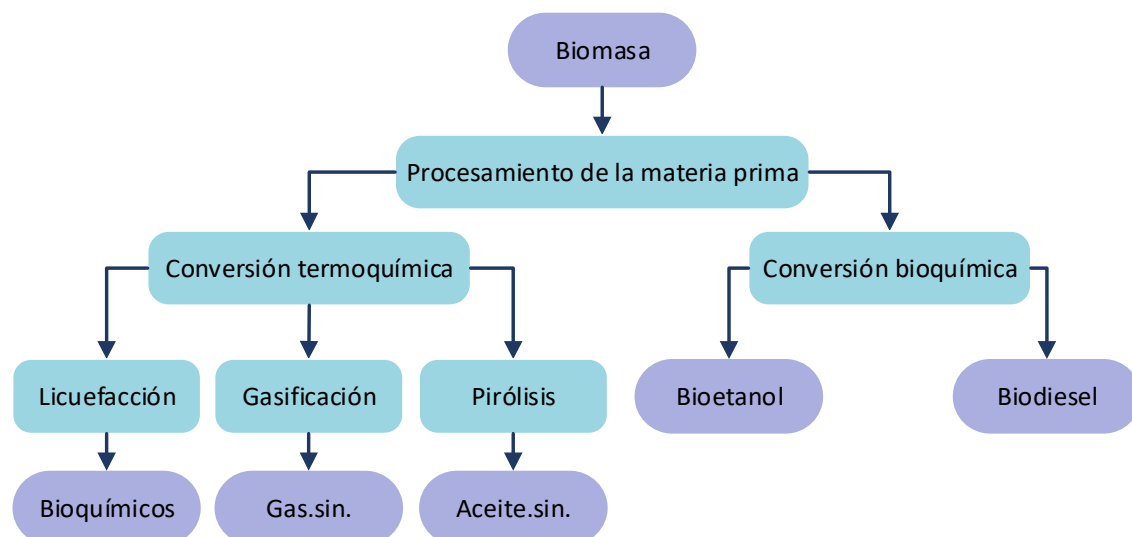


Figura 1.8: Procesos de conversión de la biomasa (Secretaría de Energía, 2008).

1.2.5 Beneficios de la biomasa

Las ventajas que ofrece la biomasa sobre los recursos fósiles son varias, entre ellas se pueden mencionar las siguientes (Ashter, 2018):

- ∞ Renovable: la energía y los materiales producidos a partir de la biomasa se consideran renovables porque se obtienen a partir de materia orgánica que se produce continuamente.
- ∞ Carbono neutral: la biomasa es una parte natural del ciclo del carbono, por lo tanto, los combustibles desarrollados a partir de esta mantienen la neutralidad. El CO₂ liberado en su combustión es fijado posteriormente en el crecimiento de los cultivos que se destinan a la producción de combustible (Živković et al., 2017).
- ∞ Disponibilidad local: como hay una gran variedad de fuentes de biomasa y generalmente son materiales con una alta densidad y bajo valor, no es conveniente transportarla grandes distancias. De esta forma, se aprovechan materiales con una disponibilidad local. El valor generado de su transformación se devuelve en cierta manera a las comunidades locales ya sea a través de la generación de empleo, como suministro de energía a un precio competitivo, etc.
- ∞ Menores precios: a diferencia de la industria petrolera, la producción de energía a partir de biomasa no requiere de grandes inversiones iniciales. Estos costos se transmiten luego a los clientes. El bajo costo de la materia prima le otorga un atractivo para los fabricantes de productos y productores de energía.
- ∞ Menor dependencia de la fuente de energía.
- ∞ Reducción de residuos: la mayoría de los residuos municipales, agroindustriales y derivados de la producción de alimentos o forestales son biodegradables. Estos materiales pueden ser utilizados de manera más rentable como fuente de biomasa. Esto minimiza el impacto ambiental de los residuos.
- ∞ Variedad de aplicaciones: la energía de la biomasa también es versátil, ya que se pueden utilizar diferentes fuentes y procesos para alcanzar un producto. Como ejemplo se puede mencionar la producción de biodiésel que se puede obtener a partir de aceites vegetales o grasas animales y utilizando catalizadores básicos, ácidos o enzimáticos.

I.3 Biocombustibles

Los biocombustibles brindan energía en todas las formas necesarias para el desarrollo normal de las actividades humanas. Pueden encontrarse en forma de combustibles líquidos y gaseosos, pueden desempeñarse como suministro de calor para procesos industriales y generación de electricidad a partir de fuentes renovables y sostenibles como es la biomasa (Demirbas, Balat, & Balat, 2009). La principal diferencia a nivel molecular que presentan respecto a los obtenidos del petróleo es su contenido de oxígeno (Izquierdo et al., 2012). Pueden reemplazar los combustibles tradicionales de manera directa o indirecta y se pueden integrar fácilmente a los sistemas que funcionan en la actualidad (Escobar et al., 2009). De esta forma los combustibles como el bioalcohol pueden sustituir a la gasolina en los motores de ignición por chispa mientras que el biodiésel, diésel verde y el dimetil éter (DME) funcionan adecuadamente en motores de compresión (Nigam & Singh, 2011).

I.3.1 Generaciones de biocombustibles

Los diferentes tipos de biocombustibles se pueden clasificar según el insumo o la naturaleza química y complejidad de la materia prima y la tecnología empleada para conseguirlos. Esta clasificación se realiza por generaciones:

- ∞ Primera generación: se obtienen a partir de insumos de procedencia agrícola y algunos de ellos son de grado alimentario con alto contenido de azúcar, almidón o aceite. También se emplean como insumos las grasas animales, grasas y aceites de desecho provenientes de la elaboración de alimentos, y desperdicios sólidos orgánicos. Estos biocombustibles se producen empleando tecnologías convencionales como la fermentación (para azúcares y carbohidratos), transesterificación (para los aceites y grasas), y la digestión anaerobia (para los desperdicios orgánicos). De estos procesos se obtienen productos como etanol, metanol y n-butanol (a partir de carbohidratos), biodiésel (a partir de los lípidos), y biogás (mezcla de metano y anhídrido carbónico, y dióxido de carbono, obtenida a partir de los desperdicios orgánicos). La principal desventaja que presentan es la competencia con la producción de alimentos por tierras de cultivo, agua y demás recursos para su producción intensiva. Sin embargo, estas fuentes siguen siendo de importancia en la producción de biocombustibles debido a su alta disponibilidad y la relativa facilidad de conversión (Gaurav et al., 2017) (Álvarez Maciel, 2009).
- ∞ Segunda generación: provienen de materias primas no alimentarias, lo que incluye a la biomasa lignocelulósica como la forestal o subproductos agrícolas (biomasa descartada), residuos oleosos de la refinera de aceites alimenticios y cultivos no comestibles (Stephen & Periyasamy, 2018). Los procesos de producción que se utilizan con estos materiales tienen mayor complejidad. Ejemplos de estos procesos son: la sacarificación-fermentación y el proceso Fischer-Tropsch, que consisten en la gasificación del carbón y de la materia lignocelulósica para después sintetizar algún biocombustible líquido. Mediante los procesos de segunda generación se obtiene etanol, metanol, gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno), biodiésel, 2,5-dimetilfurano (DMF), entre otros. La utilización de estas materias primas más económicas contribuye a reducir los costos de la producción del biocombustible. Pese a que los cultivos para estos biocombustibles requieren de tierras fértiles, tienen menos requerimientos que los cultivos alimenticios, por lo tanto pueden desarrollarse en tierras marginales, consumen menores cantidades de agua e insumos agrícolas, con lo cual su costo de producción es menor (Gaurav et al., 2017). La desventaja que presentan es la poca ganancia en disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero durante su procesamiento (Álvarez Maciel, 2009).
- ∞ Tercera generación: se produce a partir de recursos vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y con una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos, por lo que se les denomina “cultivos energéticos”. Entre estos vegetales están los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, y las algas y cianobacterias. Son capaces de producir grandes cantidades de biomasa, alta eficiencia fotosintética para la fijación del CO₂, con requerimientos nutricionales simples, tasa de crecimiento alta y en el caso de los insumos marinos no requieren de tierras de calidad agrícola (Rodionova et al., 2017). Con el aprovechamiento de biomasa marina se supera el conflicto entre producción de alimentos o combustibles. Los procesos de obtención de biocombustibles se encuentran en fase de desarrollo, sin embargo, se ha logrado producir biodiésel y etanol a nivel de planta piloto (Álvarez Maciel, 2009). Resultan fuentes de energía prometedoras por su neutralidad en cuanto a la emisión de carbono y un balance positivo en la emisión de gases de efecto invernadero, con el potencial de abastecer completamente la demanda de combustible fósil. Los desafíos

a los que se enfrenta la producción de biocombustible de esta generación son los costos en el procesamiento, y que el biocombustible obtenido es menos estable que los provenientes de otras materias primas (Živković et al., 2017).

- ⊗ Cuarta generación: los biocombustibles se producen a partir de bacterias genéticamente modificadas obtenidas mediante desarrollo genómico y de ingeniería molecular para dirigir la ruta metabólica del carbono hacia etanol.

Estos biocombustibles se diferencian de los anteriores porque los microorganismos realizan la totalidad del proceso de producción del biocombustible. La producción de la biomasa se puede lograr en fotobiorreactores como en estanques abiertos. Estos procesos no se encuentran explotados a escala industrial (Azadi et al., 2017).

A pesar de lo prometedoros que resultan los biocombustibles en cuanto a seguridad energética, impacto ambiental o beneficio económico dentro de la sociedad, deben considerarse ciertos aspectos relacionados a su desarrollo. En la siguiente Tabla I.2 se resumen los principales desafíos que enfrenta este sector energético (Nigam & Singh, 2011).

Tabla I.2: Desafíos para el desarrollo de biocombustibles (Nigam & Singh, 2011).

Cadena de suministros	Red de recolección
	Instalaciones de almacenamiento
	Disponibilidad de la biomasa
	Competencia con la producción de alimentos
Tecnología	Pretratamiento
	Producción enzimática
	Mejora de la eficiencia
	Costo tecnológico
	Producción de coproductos de valor agregado
	Mejora del rendimiento
Políticas	Cambio en el uso de las tierras
	Fondos para investigación y desarrollo
	Demostración a escala piloto
	Desarrollo a escala comercial
	Subsidios para la producción de biocombustibles
	Créditos fiscales a la producción y utilización de biocombustibles

I.3.2 Situación actual del mercado de los biocombustibles

La utilización de la biomasa se remonta al inicio de la humanidad, sin embargo, es a fines del siglo XIX que comenzó su procesamiento para obtener biocombustibles derivados y con ello surgen los primeros mercados de estos nuevos recursos energéticos que continúan en crecimiento, desarrollo y expansión a nivel global como da cuenta los valores de la Figura I.9.

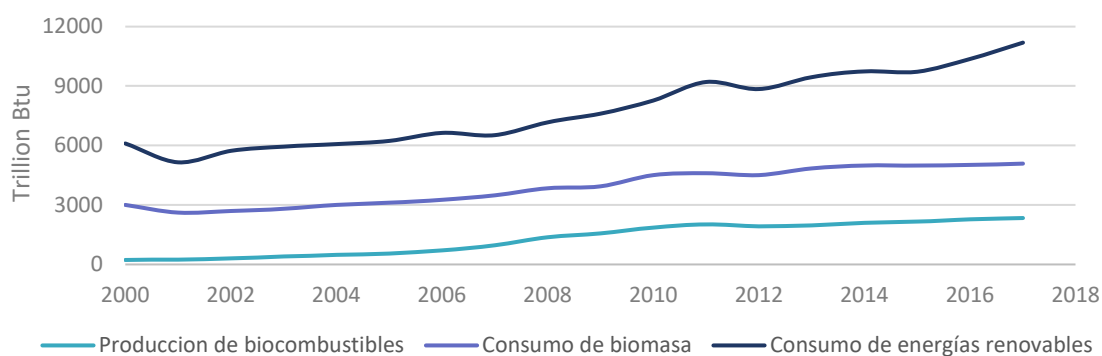


Figura I.9: Consumo global de energías renovables. Datos de U.S EIA, 2018.

La primera crisis petrolera ocurrida en 1973 dio el puntapié para el surgimiento de los primeros mercados de biocombustibles. Esta crisis afectó principalmente a aquellos países sin reservas petrolíferas y altos consumos de recursos fósiles, como Estados Unidos (Álvarez Maciel, 2009). El uso de los biocombustibles a gran escala se originó en Brasil en la misma década con la producción de etanol de caña de azúcar y del biodiésel de aceites vegetales en Europa en los años 90. Estos biocombustibles son los más utilizados en el mundo (Comision de regulación de Energía y Gas, 2015).

No obstante, el posicionamiento que muestran los mercados de estos biocombustibles en la actualidad no se debe solo al precio de petróleo crudo en constante alza sino también a las medidas tomadas para mitigar los efectos que ocasionan los problemas ambientales, entre otros beneficios que ofrecen los biocombustibles.

Los gobiernos de países desarrollados al igual que los países en desarrollo han tomado parte en el asunto apoyando el desarrollo de la producción y el consumo de estos biocombustibles. Las medidas implementadas a favor de estos productos van desde subsidios a su producción y empleo, financiamiento para las plantas elaboradoras y la investigación en este área, hasta la obligatoriedad del consumo a través de la mezcla con los combustibles convencionales forzando así la demanda (Texo, Betancur, & Duque, 2009).

Nuestro país no es ajeno a esta realidad y desde 2007 Argentina ha experimentado un crecimiento en la producción de biocombustibles a partir de biomasa. Sin embargo, este desarrollo no se vincula únicamente a lograr la seguridad energética o disminuir el impacto ambiental asociado a los combustibles fósiles, sino que se encuentra más bien dirigido a maximizar el valor agregado de ciertas producciones como la soja, el maíz o la caña de azúcar (Di Paola, 2013).

I.3.3 Biodiésel

Como primer antecedente de la utilización de aceite vegetal como combustible se tiene entre 1893 y 1897 a Rudolf Diesel que construyó el primer motor que funcionaba a través de la combustión de aceite vegetal (aceite de palma). En 1900 en la Feria Mundial "Exposition Universelle" de París, a pedido del gobierno francés, hizo funcionar su primer prototipo de motor diésel usando aceite de maní. Sin embargo, se impuso el funcionamiento de estos motores a partir del diésel derivado de petróleo por su bajo precio, eficiencia y disponibilidad

(Lede, 2016). Las primeras pruebas técnicas con biodiésel se realizaron en 1982, en Austria y Alemania, y la primera planta piloto se construyó en 1985 en Silberbeg (Austria). En la actualidad, países como Alemania, Francia, Austria, Estados Unidos, Canadá, Suecia y Brasil impulsan el desarrollo, la producción y la utilización de este combustible renovable (Texo et al., 2009).

1.3.3.1 Producción

El biodiésel es un combustible líquido obtenido a partir de fuentes renovables como es la biomasa. El más conocido y utilizado en las últimas décadas se consigue mediante la reacción química de transesterificación o craqueo, Figura I.10, empleando diversas fuentes de triglicéridos naturales como aceites vegetales (soja, colza, girasol, etc.) o grasas animales y alcoholes alifáticos monohídricos, generalmente metanol o etanol. Desde el punto de vista químico, es una mezcla de los ésteres metílicos derivados de los triglicéridos denominados internacionalmente como FAME (por su nombre en inglés Fatty Acid Methyl Ester).

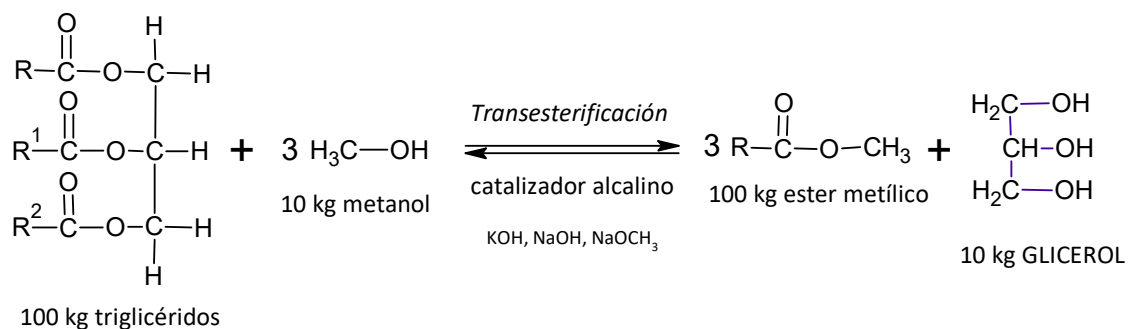


Figura I.10: Reacción química de transesterificación.

Se obtiene bajo condiciones de reacción suaves en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo, y según su naturaleza, puede ser ácido, alcalino o enzimático. La elección del tipo de catalizador dependerá de la cantidad de ácidos grasos libres (FFAs) y agua en la materia prima (Živković et al., 2017). La reacción es una secuencia de tres pasos reversibles y consecutivos, obteniéndose como producto ésteres monoalquílicos de ácidos grasos y glicerol. En la Figura I.11 se muestra el diagrama de flujo para la producción de biodiésel a escala industrial.

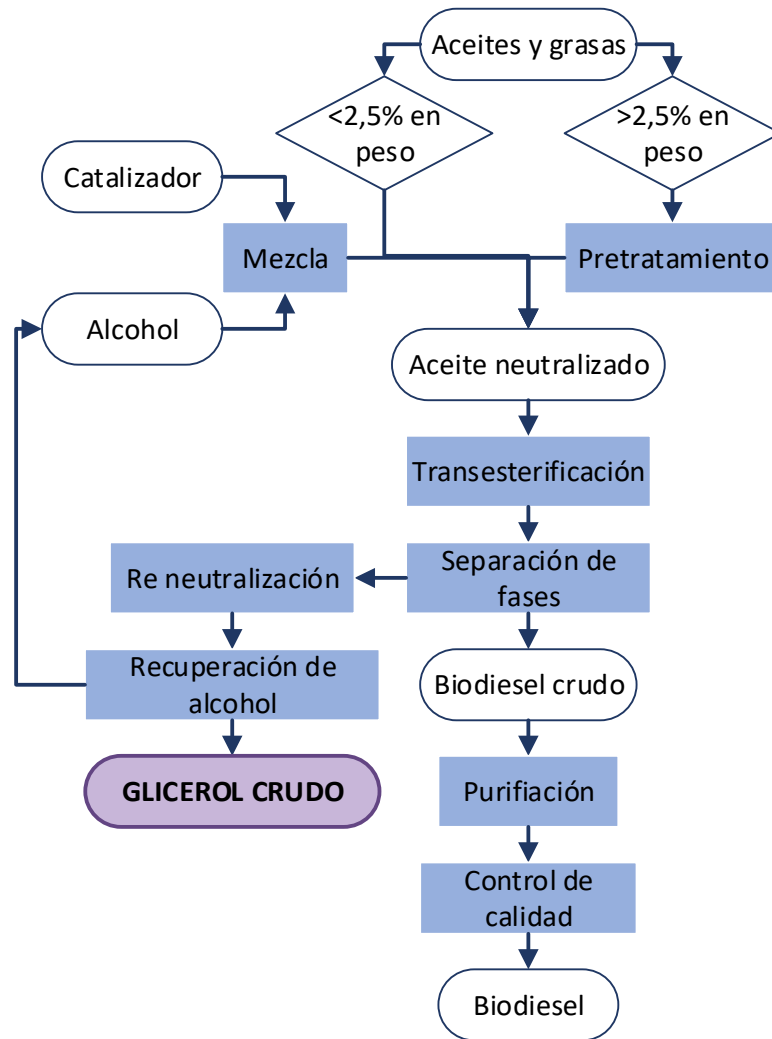


Figura I.11: Diagrama de flujo de la producción de biodiésel.

La elección de biomasa para esta reacción dependerá de los recursos disponibles, su costo, las políticas regionales y los rendimientos del proceso. En la Figura I.12 podemos observar como la producción de biodiésel complementa el aprovechamiento de las semillas oleaginosas.

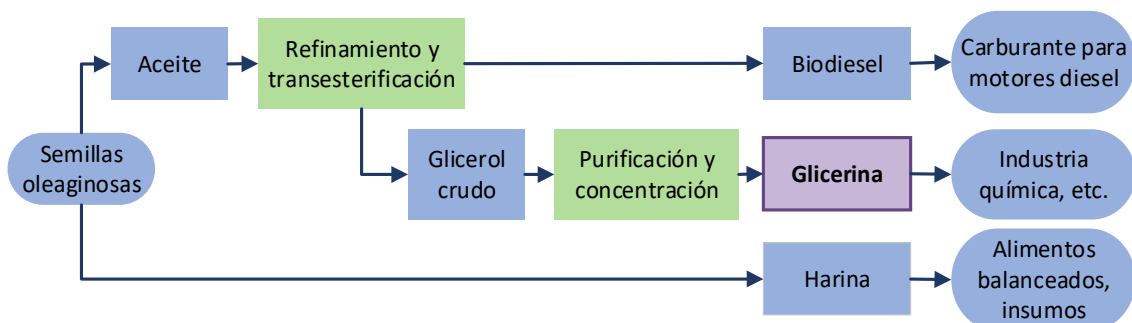


Figura I.12: Aplicaciones de las diferentes fracciones de las semillas oleaginosas.

1.3.3.2 Desempeño del biodiésel en motores

Los ésteres metílicos o etílicos obtenidos de la reacción de transesterificación tienen una viscosidad semejante a la del diésel derivado del petróleo por lo tanto se pueden mezclar (Bxx, donde xx representa el porcentaje del volumen del biocombustible) con el diésel convencional (gasoil) o se pueden utilizar como combustible puro (B100) en cualquier motor de compresión. Esta denominación es la más utilizada, establecida por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials, ASTM).

Su contenido energético o poder calorimétrico es similar al combustible convencional por lo que tendrán el mismo impacto en la economía de carburante, la potencia y el torque máximo que un diésel derivado de petróleo (Knothe & Razon, 2017). El poder calorimétrico del gasoil es de 9.050 kcal/L mientras que el del biodiésel es de 8.500 kcal/L. Esta pequeña diferencia en los valores se debe a que el biocombustible tiene mayor presencia de oxígeno en su estructura carbonada. De esta manera puede ser utilizado por cualquier tipo de motor diésel (en vehículos de transporte, embarcaciones, naves turísticas y lanchas). En pequeños porcentajes funciona como aditivos para mejorar la lubricidad del motor (2%).

La presencia de oxígeno (11% en peso) en la composición del biodiésel representa una ventaja ya que facilita el proceso de combustión y disminuye la generación de contaminantes gaseosos, como se muestra en la Tabla I.3. Su bajo contenido de azufre (11 ppm) lleva a que no genere óxidos SOx, cuando el gasoil tradicional contiene 1.600 ppm (0,16%), el gasoil de bajo azufre 500 ppm (0,05%) (LSD, del inglés Low Sulphur Diesel) y el gasoil de ultra bajo azufre solo 40 a 50 ppm (ULSD, del inglés Ultra Low Sulphur Diesel). Se comprobó que el B100 reduce las emisiones netas en 78,45% comparado con el diésel de petróleo y las del B20 (gasoil con 20% de biodiésel) son del 15,66% comparado con el mismo combustible de referencia (Ganduglia et al., 2009) (Lede, 2016).

Tabla I.3: Comparación de los niveles de emisión entre el biodiésel (B100) y el diésel.
Datos de EPA (EE. UU.)

Tipos de emisión	100% biodiésel
Total HC sin quemar	-67%
Monóxido de carbono	-48%
Material particulado	-47%
NOx	+/-2%

Por otra parte, presentan un punto de inflamación mayor al de los hidrocarburos, lo que los hace seguros para su almacenamiento y uso. Pero en la combustión en los motores, necesitan un régimen de temperaturas más elevadas para garantizar el funcionamiento normal de estos.

1.3.3.3 Especificaciones del biodiésel

A pesar de que las características naturales de la materia prima utilizada condiciona la calidad del producto final, el biodiésel debe cumplir ciertas normas de calidad para su uso comercial (Nigam & Singh, 2011). Las especificaciones para los biocombustibles en general han sido implementadas en varios países. Estos estándares han surgido del consenso de grupos relevantes que han participado en su elaboración: fabricantes de vehículos, motores y equipos

de inyección, compañías refinadoras, productores de biocombustibles, representantes de los gobiernos y de los usuarios de biocombustibles (Ganduglia et al., 2009).

Las más utilizados son el Estándar Europeo para Biodiésel (EN 14.214) publicado por el European Committee for Standardization, y las especificaciones para mezclas de biocombustibles definidos por la ASTM. Las especificaciones para los parámetros en estas dos normas son similares, presentando algunas diferencias en cuanto a los usos previstos para el biocombustible y los métodos aplicados (Živković et al., 2017).

Los parámetros utilizados en la evaluación del biodiésel se detallan en la Tabla I.4.

Tabla I.4: Parámetros evaluados en el biodiésel.

Según la materia prima	Según el proceso
Densidad	Viscosidad
Viscosidad	Punto de inflamación
Punto de inflamación	Residuos carbonosos
Punto Obturación filtro en frío	Cenizas sulfatadas
Número de cetanos	Acidez
Estabilidad a la oxidación	Punto de obturación
Contenido de esteres	Números de cetanos
Índice de yodo	Agua
	Corrosión al Cu
	Metanol
	Mono, di, triglicéridos
	Glicerina libre
	Estabilidad a la oxidación
	Fósforo
	Metales alcalinos
	Contenido de ésteres

1.3.3.4 Situación del mercado del biodiésel

La perspectiva histórica del progresivo agotamiento de las fuentes fósiles de combustibles, las subas de su precio, la creciente preocupación por el ambiente y el desarrollo de innovación tecnológica han impulsado la producción de biocombustibles como el biodiésel. A nivel mundial se destacan países de Europa y América del Norte por su interés temprano y promoción en estas nuevas fuentes de energía. En la actualidad son numerosos los países que diseñan programas para incorporar biocombustibles como el bioetanol y el biodiésel en su matriz energética (Texo et al., 2009). La producción de biodiésel se desarrolla en países o regiones con disponibilidad de algún tipo de materia prima lipídica. En la Figura I.13 se indican los principales países productores de biodiésel y la fuente de biomasa de la cual lo obtiene. Se observa que en las regiones tropicales y subtropicales predomina la utilización del aceite de palma africana (30%) mientras que en zonas de climas templados y fríos se aprovecha la explotación de cultivos oleaginosos como soja (22%) o colza (13%), Figura I.14. Estos tres cultivos proveen el 65% de la oferta mundial de aceite, el restante 35% se origina en cultivos como maní, algodón, oliva y girasol.



Figura I.13: Principales países productores de biodiésel y las materias primas utilizadas (Comisión de regulación de Energía y Gas, 2015).

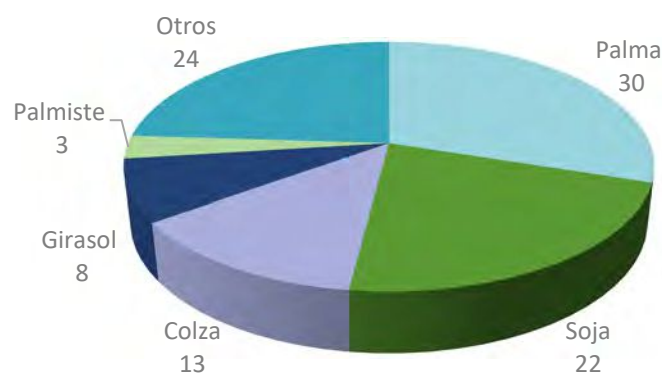


Figura I.14: Materias primas utilizadas para producir biodiésel a nivel mundial (%). (Comisión de regulación de Energía y Gas, 2015).

El desarrollo de este sector productivo se sustenta en políticas que pueden diferenciarse entre cada región o país en sus fundamentos, diseño de estrategias, instrumentos, materias primas y otros aspectos de las políticas de promoción. Estas medidas están sujetas a incertidumbres y proyecciones del mercado del biocarburante y se basa en un conjunto específico de supuestos relacionados con la prolongación de las mismas políticas durante las próximas décadas. Aun así, los gobiernos que avanzan en esta dirección van consolidando nuevas cadenas agroindustriales e impulsando el surgimiento de mercados de commodities energéticos (Comisión de regulación de Energía y Gas, 2015) (OECD-FAO, 2018).

Argentina ha experimentado un crecimiento exponencial en la industria del biocombustible, y principalmente en la producción de biodiésel. Este sector pasó en solo seis años de un tamaño marginal a convertirse en un sector exportador y ubicar al país dentro de los principales productores de biodiésel a base de aceite de soja (Di Paola, 2013). La expansión del sector se inició en 2007, a partir de la reglamentación de la Ley 26.093 que establece la mezcla

obligatoria de gasoil con biodiésel, y que se implementó a partir del año 2010 gracias al Programa Nacional de Biocombustibles de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos (SAGPyA). Por otro lado, el impulso del mercado externo estuvo dado por el Gobierno que sostuvo un tratamiento diferencial en materia de derechos de exportación de la cadena de valor de la soja, a favor de los productos derivados de mayor valor agregado (Calzada, Di Yenno, & Molina, 2019).

En nuestro país el principal insumo utilizado para la producción de biodiésel es la soja, cultivo que supera más de la mitad del área agrícola argentina, se estima que una de cada dos hectáreas agrícolas está ocupada por este monocultivo. La producción nacional de biodiésel aprovecha la escala de este complejo oleaginoso, altamente dinámico y competitivo, ubicado dentro de los más eficientes del mundo. Los principales países productores de soja son Brasil, Estados Unidos y nuestro país que concentran más del 80% de la producción mundial de este grano, como se muestra en la Figura I.15. Por otra parte, la cosecha de soja de este año (en millones de toneladas) presenta una diferencia positiva respecto a la campaña anterior (2017-2018), Tabla I.5, lo que refuerza la posición argentina dentro de los principales productores de soja para el periodo 2018-2019.

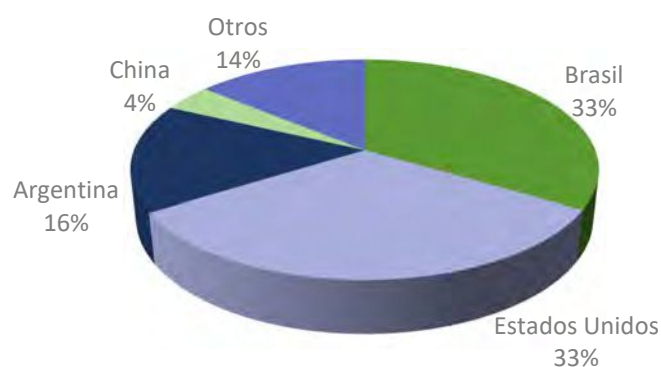


Figura I.15: Porcentaje de producción mundial de soja.

Tabla I.5: Producción de soja en granos 2017/2019.

País	Cosecha (Mt)	
	2017/2018	2018/2019
Brasil	119,50	120,50
Estados Unidos	119,52	117,30
Argentina	37,00	57,00
China	14,20	14,50
Otros	46,49	50,16
Total	336,70	359,46

El incremento de la producción de biodiésel en tan pocos años derivó en la incorporación de una gran cantidad de firmas en la actividad. En la Figura I.16 se aprecia el crecimiento de la producción del sector para el periodo 2008-2018. Los datos del año 2019 son preliminares a los tres primeros meses. Este impulso se explica por el aumento de la demanda externa, de países donde se exporta el producto a partir de 2010, y en menor medida por el incremento de la demanda interna a través del aumento reglamentado del corte del gasoil a través de un

porcentaje creciente (Di Paola, 2013). De 21 firmas elaboradoras de biodiésel registradas y habilitadas en la Secretaría de Energía a diciembre de 2010, en enero de 2019 se contabiliza un total de 36 empresas en el sector, de las cuales 8 son grandes empresas, 3 corresponden a grandes empresas no integradas, 17 medianas y 8 pequeñas, con una capacidad de producción anual conjunta cercana a 4,4 Mt/año.

La industria del biodiésel argentina tiene una característica particular con respecto a la de otros países productores: aquí sólo existen 8 pequeñas plantas que no llegan a 20.000 t/año de capacidad y representan el 21% del número total de fábricas. Esto demuestra la fuerte inclinación del sector hacia la producción de biodiésel para el comercio exterior (Calzada et al., 2019).

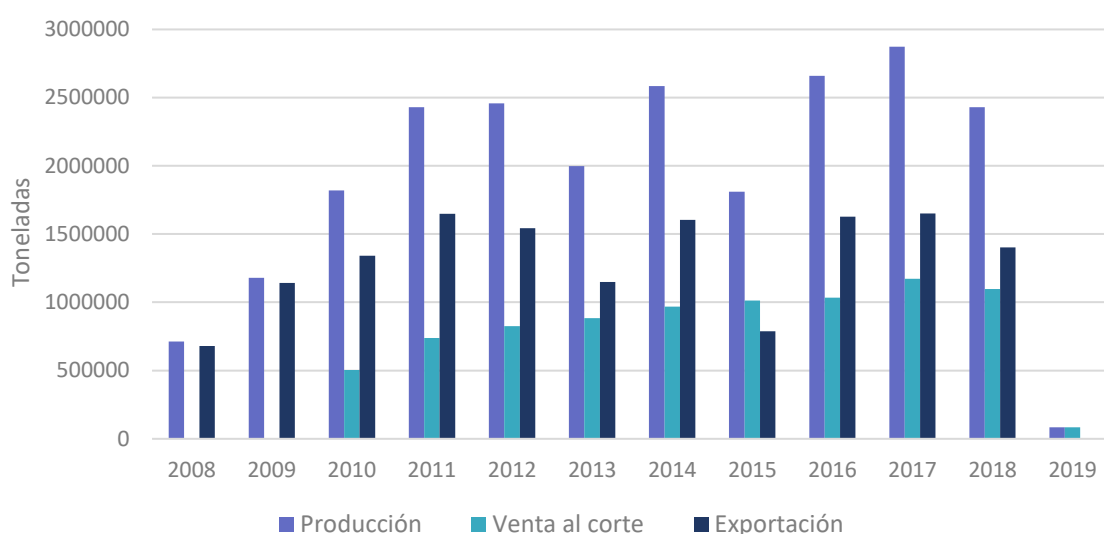


Figura I.16: Producción de biodiésel. Datos del Ministerio de Energía y Minería, 2017.

Las exportaciones de biodiésel no son muy comunes y se presentan generalmente cuando en un país una medida de promoción le da ventajas para que pueda llegar a otros mercados. La industria de este biocombustible en nuestro país tiene este objetivo. La exportación de este producto por parte de la Argentina comenzó en el año 2010. En la Figura I.17 se muestran las toneladas de exportaciones anuales de este producto y el monto que representaron en millones de dólares desde 2012 hasta el cierre del año 2018.

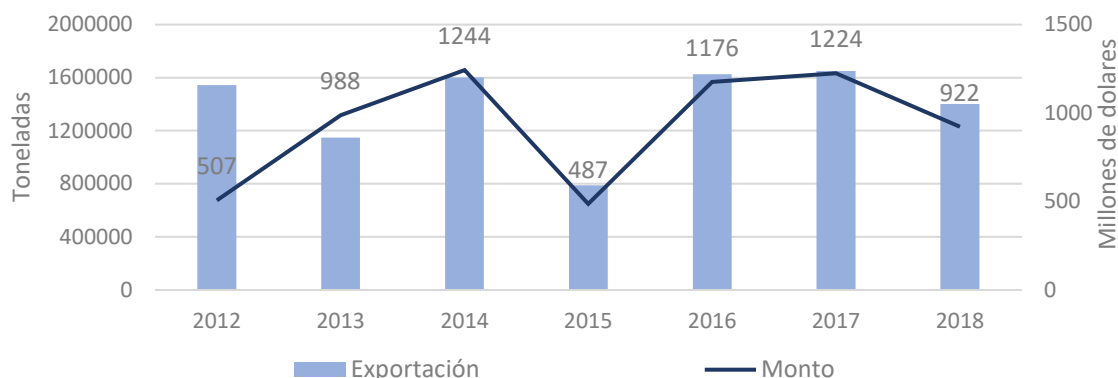


Figura I.17: Exportación de biodiésel. Datos de la Secretaría de Energía.

Según el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INDEC) el biodiésel es el octavo sector exportador. Si se tiene en cuenta el complejo oleaginoso del cual forma parte, entonces sería el tercer sector exportador, después del grano de soja, su harina y aceite. Los diferentes destinos del biodiésel argentino durante 2018 se resumen en la Tabla I.6.

Tabla I. 6: Exportaciones de biodiésel por destinos en 2018. Datos de la Secretaría de Energía.

País de destino	Cantidad (t)	Monto (dólares)
Holanda	10.000	7.230.000
Países Bajos	759.810	523.875.893
Malta	438.909	309.064.923
Perú	16.200	11.033.000
Canadá	86.000	62.912.000
Bélgica	90.000	63.195.000
Suecia	84	73.885
Taiwán	314	265.992
Total	1.401.317	977.650.693

Las plantas elaboradoras de biodiésel se encuentran distribuidas entre las provincias Santiago del Estero, Entre Ríos, San Luis, Santa Fe, La Pampa y Buenos Aires, como se muestra en la Figura I.18. Estas empresas generan un impacto positivo en las economías regionales de forma directa e indirecta, generando puestos de trabajo ya que necesita técnicos y operarios para su funcionamiento, fomenta la cadena productiva generando valor agregado en origen, demanda servicios logísticos, informáticos y metalúrgicos, entre otros rubros.



Figura I.18: Localización de las plantas elaboradoras de biodiésel.

Sin embargo, el núcleo del sector productivo se concentra en la zona de mayor producción sojera, cercana a los puertos sobre el río Paraná, de manera de atender al sistema agroexportador nacional de la forma más eficiente (Lede, 2016). Un total de 18 plantas se encuentran localizadas en la provincia de Santa Fe y como varias de estas industrias son de gran tamaño, esta jurisdicción reúne el 79% de la capacidad total de producción nacional. El complejo industrial oleaginoso del Gran Rosario de esta región permite abastecer de aceite de soja a los módulos de biocombustible (Calzada et al., 2019).

1.3.3.5 Marco regulatorio en Argentina

Los biocombustibles tomaron relevancia en Argentina a partir del 2006, cuando se estableció un nuevo marco normativo. El gran motor de las políticas públicas del gobierno por implementar políticas de apoyo a la producción de biocombustibles se fundamenta en la disponibilidad de recursos naturales, la competitividad del sector agrícola argentino, las implicaciones ambientales de su introducción en la matriz energética (reducción de las emisiones de carbono), la potencialidad del sector agropecuario para posicionarse como fuente de energía, lo que implica inversión, trabajo y valor agregado a la cadena, y la generación de oportunidades para las pequeñas y medianas empresas (pymes) agropecuarias y para las economías regionales (IICA. Programa Hemisférico en Agroenergía y Biocombustibles, 2010).

Dentro de las nuevas reglamentaciones, la Ley 26.093 de abril de 2006 constituye la piedra basal del marco regulatorio de los biocombustibles de Argentina. Resulta aplicable a las actividades de producción, mezcla, distribución, comercialización, consumo, y autoconsumo de biocombustibles (biodiésel y bioetanol principalmente) (Pérez Angueira & Redondo, 2014). Algunas provincias han adherido a esta normativa y han establecido sus propios instrumentos legislativos y regímenes de promoción, que incluyen beneficios fiscales vinculados con los tributos provinciales (IICA. Programa Hemisférico en Agroenergía y & Biocombustibles, 2010).

El aspecto más relevante del marco regulatorio de los biocombustibles es la coexistencia de dos regímenes que, pese a estar interrelacionados, funcionan de modo separado. El Capítulo I de dicha norma establece una regulación de carácter permanente sobre la actividad que determina los derechos y obligaciones de los sujetos que emprendan cualquier actividad ligada con los biocombustibles. Por otra parte, el Capítulo II implementa un régimen de promoción de la actividad de forma temporal mediante incentivos fiscales de naturaleza federal orientados en principio a pequeños y medianos proyectos que tengan por objeto el desarrollo de la industria local con fines de abastecimiento al mercado doméstico.

1.3.4 Glicerol

El principal método industrial utilizado para la obtención de biodiésel es la reacción química de transesterificación de aceites vegetales refinados (o grasas animales) con etanol o metanol en presencia de un catalizador básico. Como producto de esta reacción se obtienen tres moléculas de metil o etilester (FAMES), que son los compuestos del biodiésel, y como principal subproducto una molécula de glicerol, Figura 1.10. De esta forma, el rendimiento de la reacción es de cada 10 kg de biodiésel, se obtiene aproximadamente 1 kg de glicerol junto a otras impurezas. Luego de la reacción se consiguen dos fases, donde los productos de interés se

separan en una fase (fase éster) y los subproductos conforman otra (fase glicerina), Figura I.19 (Ganduglia et al., 2009) (Leoneti, Aragão-Leoneti, & Borges De Oliveira, 2012).



Figura I.19: Fases de la reacción de transesterificación.

1.3.4.1 Producción

El glicerol (1,2,3-propanotriol) es la molécula orgánica más antigua aislada por el hombre. Se presenta en forma natural formando parte del esqueleto de los triglicéridos en las grasas y aceites, representando alrededor del 10% de estos compuestos (Ciriminna, Pina, Rossi, & Pagliaro, 2014). Además, forma parte de los fosfoglicéridos o fosfoacilgliceroles (glicerol, ácidos grasos y grupo fosfato) integrantes de la membrana celular de animales y vegetales (Lafuente Aranda, 2017).

En la antigüedad, se obtenía mediante el calentamiento de las grasas en presencia de cenizas para producir jabones (2.800 a.C.). De esta manera, las principales fuentes de glicerol son las grasas y aceites naturales que se utilizan para producir ácidos grasos y jabones, donde se obtiene este compuesto como subproducto. Con la invención de la dinamita a finales del siglo diecinueve, el glicerol se convirtió rápidamente en un insumo militar estratégico. Durante la Primera Guerra Mundial el glicerol proveniente de las industrias jaboneras no alcanzó a cubrir la demanda del producto. Para satisfacer esta necesidad y por razones de seguridad militar se alentó la instalación de las primeras plantas de síntesis en Europa y Estados Unidos. Estas industrias producían el compuesto a partir de la fermentación mediante el uso de microorganismos. En 1943, en Alemania, se comenzó a producir glicerol utilizando materia prima derivada de petróleo (propeno) y un proceso de cloración a alta temperatura. Por más de sesenta años la demanda global de glicerol fue abastecida por la síntesis petroquímica a partir de propileno y la fracción obtenida de la saponificación para obtener jabones.

Sin embargo, en el inicio del siglo veintiuno, la transesterificación de materias grasas con alcoholes para producir biodiésel cambió la dinámica del mercado del glicerol (Ciriminna et al., 2014) (Posada-Duque & Cardona-Alzate, 2010).

1.3.4.2 Impureza del glicerol

El boom de la industria del biodiésel significó un incremento de la producción de glicerol. Generalmente se lo denomina glicerol crudo al que se obtiene como subproducto de la reacción de transesterificación por la cantidad de impurezas que contiene. Se caracteriza por

una coloración oscura, alto contenido de agua, catalizador, ácidos grasos libres (FFAs), mono-, di- y triglicéridos sin reaccionar o sus sales, alcohol (metanol o etanol), y otros materiales orgánicos no glicerol (MONGs). El porcentaje de estos contaminantes varía entre un 20 a un 70% dependiendo de la materia prima utilizada, el proceso catalítico aplicado, su eficiencia y las etapas de preparación y purificación del producto, Figura I.20 (Monteiro, Kugelmeier, Pinheiro, Batalha, & da Silva Cesar, 2018) (Chol, Dhabhai, Dalai, & Reaney, 2018).

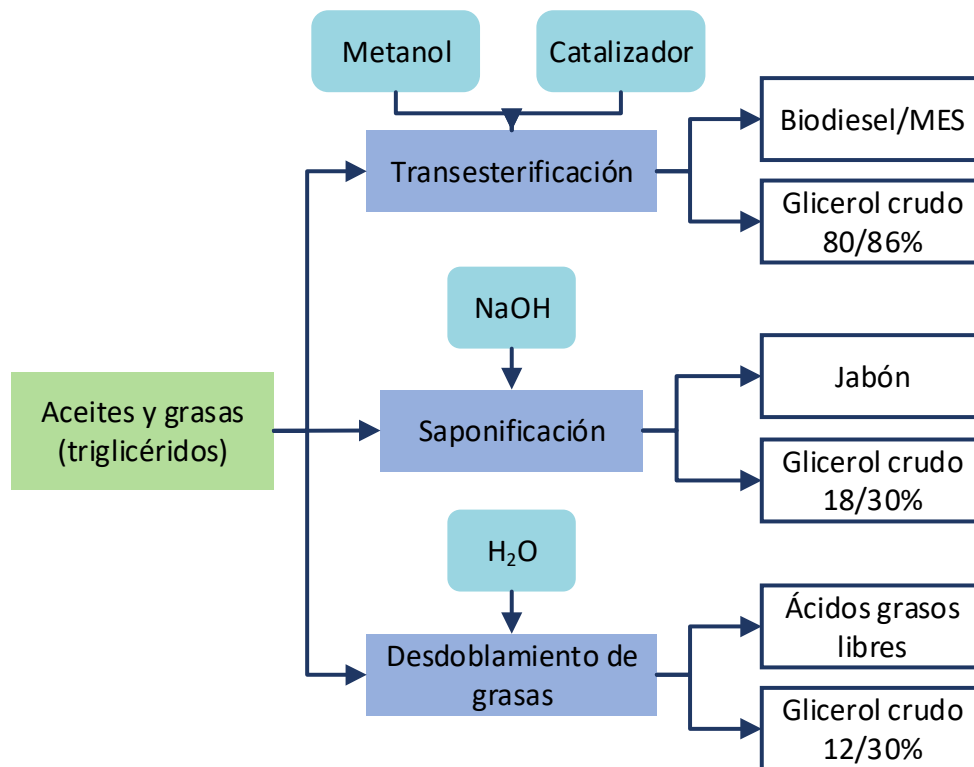


Figura I.20: Procesos de obtención de glicerol (CPM Company, 2011).

La reacción de transesterificación es reversible, por lo tanto, el proceso a escala industrial de producción de biodiésel utiliza una cantidad en exceso del alcohol para favorecer el equilibrio hacia los productos y obtener mayores rendimientos (Ardi, Aroua, & Awanis Hashim, 2015). Generalmente se utiliza una relación molar entre el alcohol y aceite de 6:1, pero luego, ese excedente de reactivo se debe recuperar tanto de la fase de FAMES, como de la fase de glicerol crudo (Ciriminna et al., 2014). A pesar de que la reacción con etanol es menos tóxica y más amigable con el medioambiente, el metanol es el alcohol primario más utilizado por las ventajas que ofrece (Leoneti et al., 2012). Este alcohol presenta una alta reactividad y no forma azeótropos, lo que permite recuperarlo fácilmente al final del proceso. Para determinadas aplicaciones posteriores del glicerol crudo, por ejemplo, como medio de cultivo para fermentaciones o agregado en alimentos balanceados, altos valores de metanol pueden inhibir el crecimiento de los microorganismos o resultar tóxicos para los animales (Ardi et al., 2015).

Los jabones y sales (de Na o K) también pueden afectar la actividad de los microorganismos en un medio de cultivo a partir de glicerol crudo como fuente fermentable. Por otra parte, las impurezas como los MONGs y jabones puede interferir en reacciones catalíticas de oxidación, adsorbiéndose sobre la superficie catalítica. Finalmente, la presencia de metales pesados

representa riesgo para la salud si se utiliza dicho glicerol crudo en productos farmacéuticos o alimenticios (Ardi et al., 2015).

Debido a la presencia de estas impurezas y al riesgo que representan tanto para la salud humana como el medioambiente o el impacto negativo en el proceso en el cual se esté utilizando el glicerol, este subproducto tal como se obtiene del proceso de transesterificación tiene limitadas aplicaciones y requiere de algún tratamiento de acondicionamiento o purificación.

1.3.4.3 Tipos de glicerina

Los términos glicerol, utilizado para llamar al compuesto 1,2,3-propanotriol, y glicerina suelen utilizarse por igual en la literatura. Sin embargo, el término glicerol generalmente se aplica a la sustancia pura mientras que la expresión glicerina se utiliza para los productos comerciales que están formados por una solución de glicerol en agua conteniendo más del 95% en peso de este trialcohol (Monteiro et al., 2018).

El objetivo principal de los procesos de purificación del glicerol crudo es mejorar su calidad para adecuarlo a las diferentes aplicaciones que puede tener y por consiguiente su inserción en el mercado. Esto es posible mediante la remoción de las impurezas no deseadas de acuerdo con los diversos estándares propuestos para este compuesto. En la Tabla I.7 se muestran los diferentes parámetros de calidad que debe cumplir cada tipo de glicerol.

Tabla I.7: Parámetro de calidad de diferentes categorías de glicerol (Ayoub & Abdullah, 2012) (Posada-Duque & Cardona-Alzate, 2010).

Parámetro	Glicerol crudo	Glicerol técnico	Glicerol refinado/comercial
Contenido de glicerol (%)	60-80	99,1-99,8	99,2-99,98
Contenido de humedad (%)	1,5-5	0,11-0,8	0,14-0,29
Cenizas (%)	1,5-2,5	0,054	<0,002
Jabón (%)	3,0-5,0	0,56	N/A
Acidez (pH)	0,7-1,3	0,10-0,16	0,04-0,07
Cloruros (ppm)	ND	10 máx.	10 máx.
Color (APHA)	Oscuro	34-45 máx.	10 máx.
Gravedad específica (a 25 °C)	ND	1,2652	1,2612 min
Sulfatos (ppm)	ND	ND	20 máx.
Metales pesados (ppm)	ND	5 máx.	5 máx.
Compuestos clorados (ppm)	ND	30 máx.	30 máx.
Residuos de ignición (ppm)	ND	ND	100 máx.
Ácidos grasos y ésteres (ppm)	ND	1 máx.	1000 máx.
Agua (%)	12	5	0,5 máx.
Residuos orgánicos (%)	2	2	ND

Se pueden encontrar básicamente tres tipos de glicerinas en el mercado dependiendo de la pureza y la potencial aplicabilidad de cada uno de ellas: glicerina grado técnico, glicerina refinada USP (de su sigla en inglés United State Pharmacopeia) y glicerina refinada FCC/Kosher (FCC de su sigla en inglés Food Chemical Codex) además de las posibles aplicaciones del glicerol crudo, Tabla I.8 (Chol et al., 2018).

Tabla I.8: Pureza y aplicaciones de las glicerinas comerciales (Ayoub & Abdullah, 2012).

	Pureza (%)	Principales usos
Glicerol crudo	70-80	Alternativos y en estudio: bloque de construcción de productos químicos, aditivos para combustibles, producción de hidrógeno, alimentación animal, producción de metanol o etanol, co-digestión o co-gasificación, etc.
Glicerina grado técnico	95	Bloque de construcción de otros productos químicos, en productos textiles, polímeros, etc.
Glicerina grado UPS	96-99	Alimentos, fármacos o productos de cosmética
Glicerina grado FCC/Kosher	99,7	Producción de alimentos y bebidas certificadas Kosher.

1.3.4.4 Proceso de purificación de glicerol

El proceso de refinación del glicerol crudo consiste en la remoción de los contaminantes que quedaron en la fase glicerina luego de separarlas de la reacción de transesterificación. Dependiendo de las características de la materia prima utilizada en la reacción, el glicerol crudo puede necesitar algún tratamiento previo como neutralización ácida y eliminación de metanol para pasar a su almacenamiento. Posteriormente puede ser refinado según el uso final al que se destinará o comercializado en estas condiciones (CPM Company, 2011) (Woloj, 2011). Esta situación ocurre generalmente en las plantas de fabricación de biodiésel cuya capacidad de producción no supera las 10.000 toneladas anuales.

Para la purificación del glicerol crudo se emplean diferentes técnicas como destilación, intercambio iónico y tratamientos fisicoquímicos secuenciales, incluido la saponificación, acidificación, separación de fases, extracción con solventes, neutralización y adsorción con carbón activado, entre otras (Chol et al., 2018).

La acidificación del glicerol crudo a bajo pH permite incrementar el contenido de glicerol y reducir la cantidad de cenizas. Sin embargo, esta operación podría incrementar el contenido de MONGs en el glicerol resultante debido a la formación de ácidos grasos libres por el tratamiento con el ácido mineral. Cuando la concentración de sales originadas en la transesterificación es elevada, el costo de la regeneración de las resinas de intercambio puede que no sea económicamente viable. Si se utilizó etanol en la reacción, la purificación resulta más compleja ya que este alcohol forma una mezcla azeotrópica con el agua, y se requiere, además de la destilación, la utilización de filtros especiales para separarlos completamente de la fase de glicerina. Al momento de aplicar un proceso de destilación se debe tener en cuenta que el glicerol tiene una alta capacidad calorífica y el consumo de energía para vaporizar el alcohol aumenta el costo del proceso. Por otra parte, si se utiliza ácido fosfórico para la neutralización e hidróxido de potasio como catalizador obtenemos fosfato de potasio, el cual puede usarse como fertilizante. Si se utiliza hidróxido de sodio como catalizador y ácido clorhídrico para neutralizar se obtiene cloruro de sodio y se puede utilizar el glicerol resultante como aditivo para piensos. Puede ocurrir la solidificación de la glicerina cuando no se ha trabajado con suficiente exceso de alcohol (metanol) en el proceso. A nivel industrial, es un grave inconveniente. En la interfase éster/glicerina que se forma se pueden depositar restos de catalizador, que suele ser una sustancia polar, con lo cual tiene tendencia a ser arrastrado

por la fase de glicerina, también polar. Esto obliga a que el proceso de lavado final sea más exigente (Woloj, 2011).

En la Figura I.21 se visualiza un esquema del proceso de purificación de glicerol crudo mediante destilación para glicerina grado USP. La corriente de glicerol crudo ingresa a un evaporador (E-1) en cuyo tope se recupera el 90% del metanol con una pureza del 99% en peso; el restante 1% corresponde a glicerol. Este metanol anhidro es adecuado para ser reutilizado en el proceso de transesterificación. El producto de fondo se neutraliza en un reactor (R-1) con una solución ácida para posteriormente ingresar a una centrífuga (C-1) donde son separadas sales, cenizas y proteínas. La corriente de producto de la centrífuga es lavada con agua (D-1), de esta manera se elimina casi el 50% de los triglicéridos remanentes en la mezcla, con una pérdida másica de glicerol de aproximadamente el 2%. La resultante corriente de glicerol, rica en agua, pero libre de sales, sólidos y proteínas, con bajo contenido de metanol y triglicéridos, es sometida nuevamente a una evaporación (E-2) donde se retira más del 90% del agua y casi todo el alcohol remanente, con una pérdida másica de glicerol del 0,2%. Esta corriente que ya contiene glicerol al 80% es purificada por destilación (CD-1) hasta una concentración de 88% o 98%. La diferencia entre los procesos de purificación de glicerina al 88% y 98% radica en que la decantación del segundo proceso (RII-1) debe realizarse a 5 °C, con la quinta parte del requerimiento de agua de lavado. Para obtener glicerina grado USP, en general, se mantienen las condiciones del proceso al 98%, aunque en la torre de destilación se aumenta la relación de reflujo y la relación de destilado - alimento. Este proceso, además, requiere una etapa final de refinamiento a través de una resina de intercambio iónico que retira el 95% de los triglicéridos presentes en esta mezcla (Pérez Angueira & Redondo, 2014).

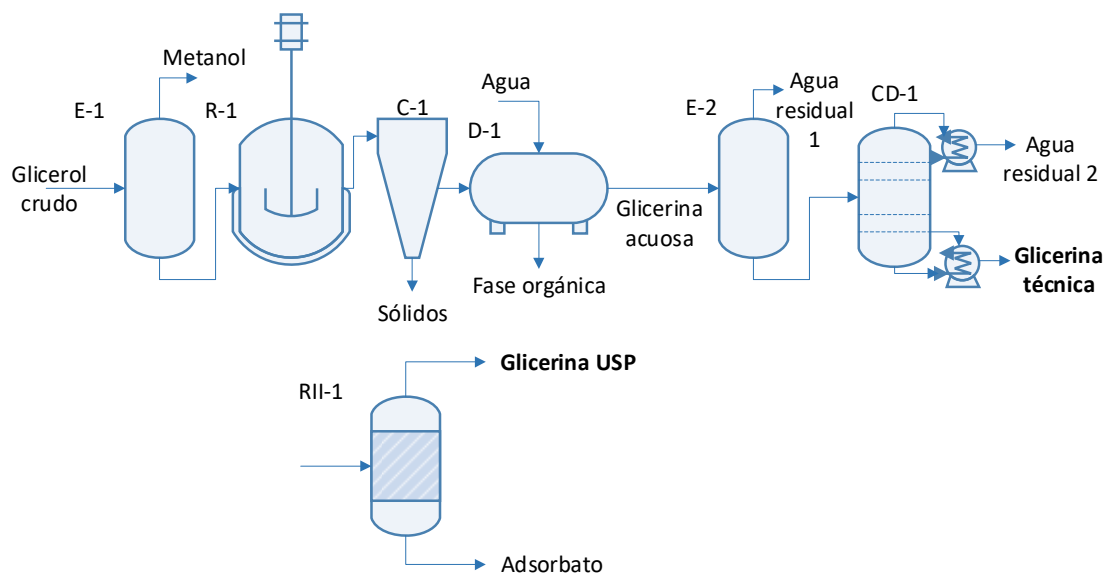


Figura I.21: Procesos de purificación de glicerol (Posada-Duque & Cardona-Alzate, 2010).

1.3.4.5 Situación del mercado del glicerol

Se estima que para el año 2030 un cuarto de los combustibles empleados en el transporte provendrá de biocombustibles, principalmente biodiésel. El crecimiento de su producción en los últimos años fue notorio. Como ya se mencionó en apartados anteriores, la causa de este impulso se debe a sus características renovables y el apoyo a la producción que recibieron por parte de los gobiernos, entre otras.

Con el drástico incremento de los volúmenes de producción de este biocarburante, también se acrecentó la disponibilidad de glicerol, generando una sobreoferta de este producto mientras que su demanda se mantuvo sin cambios. En el año 2003 la industria del biodiésel generó aproximadamente 200.000 toneladas de glicerol crudo y el volumen de este compuesto aumentó exponencialmente a 2 millones de toneladas en 2012. Se estima que para 2025 este crecimiento será de 3.5% por año (Monteiro et al., 2018) (Chol et al., 2018). Este exceso en la oferta de glicerol cambió la dinámica del mercado y en los comienzos del año 2000 las empresas dedicadas a su síntesis a partir de derivados de petróleo se retiraron y en la actualidad la industria del biodiésel es la principal proveedora de glicerol a nivel mundial. Por otra parte, los precios disminuyeron, tanto para el glicerol crudo como el producto refinado, aunque en menor medida.

El impacto económico del glicerol crudo no es únicamente en el mercado de este compuesto. También afecta la viabilidad económica del biodiésel. Se trata de un subproducto con una gran cantidad de impurezas, complejo al momento de pensar un tratamiento de efluente, pero por las mismas impurezas, no se puede insertar en el mercado de la glicerina con la misma facilidad que este compuesto purificado. Por lo tanto, genera un cuello de botella para su comercialización e impacta negativamente en el costo del biocombustible (Monteiro et al., 2018).

Analizar la distribución de la producción de biocombustible es equivalente a analizar la distribución de la producción de glicerol crudo (Wolój, 2011). Los países que lideran el mercado del biodiésel son, también, los principales productores de glicerol crudo. A nivel mundial, Argentina y Brasil compiten por el tercer puesto como productores de biodiésel y glicerina, detrás de Alemania y Francia. Sin embargo, en muchas ocasiones se exporta como crudo y la refinación se lleva a cabo en otros países.

Dado el costo de purificación que conlleva el proceso industrial, son pocas las plantas instaladas para tal fin y surgen de grandes inversiones o integradas a grandes plantas elaboradoras de biodiésel. Para las industrias grandes es económicamente rentable la instalación de plantas de refinación para obtener glicerina grado USP o glicerina técnica. Tanto los costos del proceso de refinación como los precios de mercado son conocidos y se genera un negocio rentable y seguro. Sin embargo, el glicerol crudo se convierte en un inconveniente en las plantas pequeñas y medianas elaboradoras de biodiésel ya que la inversión necesaria para llevarlo a grado refinado excede su escala de producción y se debe pagar a empresas de tratamiento de residuos para su disposición final o venderla en el mercado a precios muy bajos. Las plantas de biodiésel pequeñas producen un 20% del biodiésel del mercado, o sea unas 600.000 toneladas anuales del biocombustible que representa unas 60.000 toneladas anuales de glicerol crudo. En algunos casos lo ofrece sin haber separado totalmente el metanol. Esto incrementa la caída del precio del glicerol crudo (iProfesional, 2019).

En 2008 se inició la producción de glicerol purificado, teniendo como principal destino el comercio exterior. El 80% del glicerol purificado se comercializa a países como Estados Unidos, México, India, China, entre otros, según los valores de exportación publicados en los Informes de Biocombustibles de la Secretaría de Energía. Se puede apreciar en la Figura I.22 los vaivenes de esta producción y como se condicionan con los episodios que atravesó la industria del biodiésel, como la caída de los volúmenes de producción en el año 2015 o su rápida recuperación dos años después. Los valores correspondientes al año 2019 resultan preliminares a los tres primeros meses de este periodo anual.

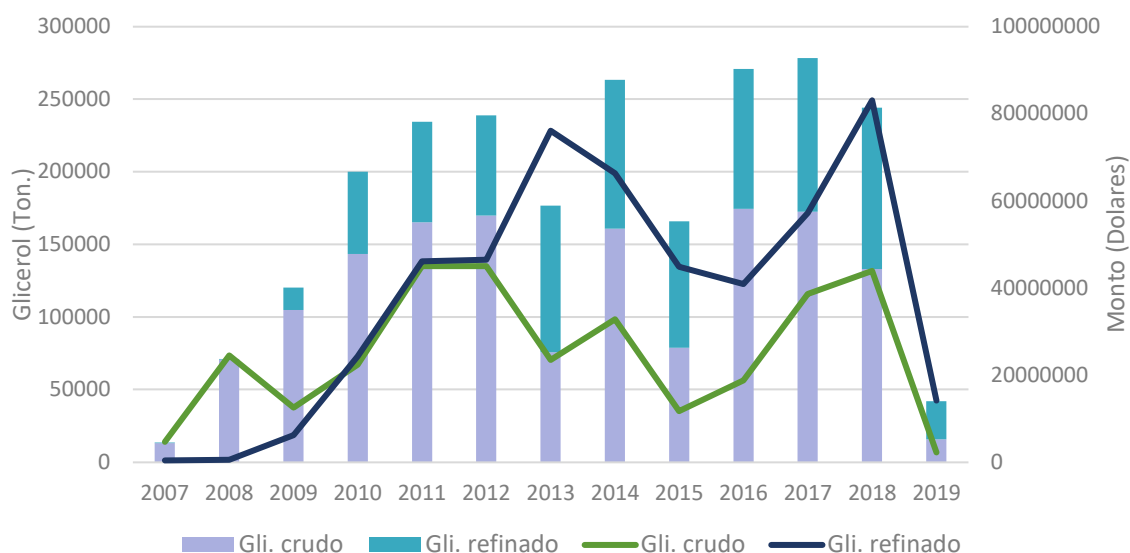


Figura I.22: Exportaciones de glicerol crudo y refinado. Datos de la Secretaria de Energía.

Las exportaciones de glicerol crudo en lo que va del año 2019 se muestran en la Tabla I.9 y en la Tabla I.10 las del glicerol refinado. Como se puede ver, los volúmenes vendidos al exterior de este producto refinado tuvieron más destinos, resultaron mayores y presentaron un monto mucho más alto que la exportación del glicerol derivado del biodiésel sin tratamiento. De esta forma se aprecia como el proceso de purificación del glicerol representa un agregado de valor a la cadena de producción de este y del biocombustible de manera indirecta. Por otra parte, el mercado asiático representa actualmente el más grande y de mayor crecimiento en la demanda de glicerol para diferentes aplicaciones, tanto en estado crudo como bajo la forma de glicerina refinada (Ciriminna et al., 2014).

Tabla I.9: Exportaciones de glicerol crudo por destinos. Datos de la Secretaria de Energía.

		China	Confidencial*	Total
Enero	Ton.	2.301	631	2.931
	Monto (U\$S)	304.738	121.324	426.062
Febrero	Ton.	4.614	2.029	6.643
	Monto (U\$S)	560.992	306.273	867.265
Marzo	Ton.	5.491	618	6.109
	Monto (U\$S)	844.956	85.522	930.479
Total	Ton.	12.406	3.277	15.683
	Monto (U\$S)	1.710.686	513.119	2.223.805

*El INDEC publicó bajo esta categoría el dato expresado, por razones relativas al secreto estadístico.

Tabla I.10: Exportaciones de glicerina refinada. Datos de la Secretaría de Energía.

		Chile	México	Sudáfrica	Confidencial*	Total
Enero	Ton.	129	1.919	0	8.163	10.211
	Monto (U\$S)	84.033	1.273.699	0	4.371.407	5.729.139
Febrero	Ton.	0	2.115	300	7.475	9.890
	Monto (U\$S)	0	1.312.799	161.007	3.568.164	5.041.970
Marzo	Ton.	78	2.055	0	3.991	6.124
	Monto (U\$S)	50.186	1.316.306	0	1.982.070	3.348.562
Total	Ton.	207	6.089	300	19.629	26.225
	Monto (U\$S)	134.219	3.902.803	161.007	9.921.641	14.119.671

*El INDEC publicó bajo esta categoría el dato expresado, por razones relativas al secreto estadístico.

I.4 Resumen general

Las principales fuentes de energía explotadas provienen de recursos fósiles y su contribución es cercana al 80%. Sin embargo, el uso intensivo y poco eficiente de estas fuentes energéticas convencionales causa el progresivo agotamiento de las reservas de petróleo y la suba constante del precio de los combustibles tradicionales. Como alternativa a esta situación se están implementando diversas iniciativas que conducen al desarrollo de los biocombustibles como recursos energéticos.

El biodiésel es un biocombustible líquido producido a partir de biomasa. Su producción se ha extendido en las últimas décadas. En Argentina, ha crecido exponencialmente en solo seis años, pasando de un tamaño marginal a convertirse en un sector exportador y ubicar al país dentro de los principales productores de biodiésel. Como el principal insumo utilizado para su producción es el aceite de soja, la industria de este biocarburante se integra a la cadena de valor de esta oleaginosa.

El biodiésel se obtiene mediante la reacción química de transesterificación empleando diversas fuentes de triglicéridos naturales como aceites vegetales (soja, colza, girasol, etc.) o grasas animales y alcoholes alifáticos monohídricos, generalmente metanol o etanol. El resultado es una mezcla de los ésteres metílicos derivados de los triglicéridos denominados FAME y glicerol, como principal subproducto. El rendimiento de la reacción es de 1 kg de glicerol por cada 10 kg de biodiésel, junto a otras impurezas como subproductos. Esto conlleva a un aumento en la oferta de glicerol que tiene un impacto económico negativo tanto en el mercado de este compuesto como en el del biodiésel.

Sin embargo, la combinación de sus propiedades físicas y químicas de esta molécula lo convierte en un producto técnicamente muy versátil, compatible con otras sustancias, de fácil manejo, baja toxicidad y en un interesante bloque de construcción para productos mayor valor agregado y de esta manera contribuir a la sustentabilidad de la producción de dicho biocarburante.

1.5 Referencias

- Álvarez Maciel, C. (2009). Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional. *Economía Informa. Facultad de Economía UNAM*, 63–89.
- Arauzo, J., Bimbela, F., Ábrego, J., Sánchez, J. ., & Gonzalo, A. (2014). Introducción a las tecnologías de aprovechamiento de biomasa. *Grupo Español Del Carbón*, (33), 2–6.
- Ardi, M. S., Aroua, M. K., & Awanis Hashim, N. (2015). Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1164–1173. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.091>
- Ashter, S. A. (2018). Biomass and its sources. In *Technology and Applications of Polymers Derived from Biomass* (pp. 11–36). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51115-5.00002-5>
- Ayoub, M., & Abdullah, A. Z. (2012). Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2671–2686. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>
- Azadi, P., Malina, R., Barrett, S. R. H., & Kraft, M. (2017). The evolution of the biofuel science. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(April 2016), 1479–1484. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.181>
- Calzada, J., Di Yenno, F., & Molina, C. (2019). Balance de oferta y demanda de biodiesel argentino en 2018. Retrieved September 20, 2004, from <https://biodiesel.com.ar/12551/balance-de-oferta-y-demanda-de-biodiesel-argentino-en-2018>
- Chol, C. G., Dhabhai, R., Dalai, A. K., & Reaney, M. (2018). Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. *Fuel Processing Technology*, 178, 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.023>
- Ciriminna, R., Pina, C. Della, Rossi, M., & Pagliaro, M. (2014). Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 1432–1439. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400229>
- Comisión de regulación de Energía y Gas. (2015). *Estudio sobre mercados internacionales de biocombustibles con énfasis en alcohol anhidro y biodiésel a partir de palma africana. Informe final*.
- CPM Company. (2011). *Recuperación de Glicerina*. Roseville.
- Demirbas, M. F., Balat, M., & Balat, H. (2009). Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management*, 50(7), 1746–1760. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.03.013>
- Di Paola, M. M. (2013, April). La producción de biocombustibles en Argentina. *Informe Ambiental Anual 2013: Premio de Monografía Adriana Schiffrin: Undécima Convocatoria*, 185–205. Retrieved from <http://www.farn.org.ar>
- Dincer, I. (2000). Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(1), 157–175. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00011-8)
- Escobar, J. C., Lora, E. S., Venturini, O. J., Yáñez, E. E., Castillo, E. F., & Almazan, O. (2009). Biofuels: Environment, technology and food security. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6–7), 1275–1287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014>
- Ganduglia, F., León, J. G., Gasparini, R., Rodríguez, M. E., Huarte, G. J., Estada, J., & Filgueiras, E. (2009). *Manual de biocombustibles*.
- Gaurav, N., Sivasankari, S., Kiran, G. S., Ninawe, A., & Selvin, J. (2017). Utilization of bioresources for

- sustainable biofuels: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73(January), 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.070>
- Grübler, A., Jefferson, M., & Nakićenović, N. (1996). Global energy perspectives: A summary of the joint study by the international institute for applied systems analysis and world energy council. *Technological Forecasting and Social Change*, 51(3), 237–263. [https://doi.org/10.1016/0040-1625\(95\)00251-0](https://doi.org/10.1016/0040-1625(95)00251-0)
- IICA. Programa Hemisférico en Agroenergía y Biocombustibles. (2010). *Atlas de la agroenergía y los biocombustibles en las Américas: II Biodiésel*.
- Instituto Argentino de Energía “Gral. Mosconi.” (2018). *La evolución de la producción de hidrocarburos en Argentina. Informe anual 2018*.
- iProfesional. (2019). Avanza la producción de glicerina de alta calidad en la Argentina. Retrieved from <https://www.iprofesional.com/comex/286262-industria-exportacion-biodiesel-Avanza-la-produccion-de-glicerina-de-alta-calidad-en-Argentina>
- Izquierdo, J. F., Montiel, M., Palés, I., Outón, P. R., Galán, M., Jutglar, L., ... Ariza, X. (2012). Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(9), 6717–6724. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.005>
- Knothe, G., & Razon, L. F. (2017). Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 36–59. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- Lafuente Aranda, G. (2017). *Glicerol: síntesis y aplicaciones*. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Lede, S. (2016). Los biocombustibles. Retrieved September 20, 2004, from <http://www.argenbio.org/adc/uploads/pdf/biocombustibles.pdf>
- Leoneti, A. B., Aragão-Leoneti, V., & Borges De Oliveira, S. V. W. (2012). Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, 45, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.02.032>
- McFarland, A. (2019). In 2018, the United States consumed more energy than ever before.
- Ministerio de Energía y Minería. (2017). *Escenarios Energéticos 2030*.
- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva Cesar, A. (2018). Glycerol from biodiesel production : Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88(February), 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>
- Nigam, P. S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 52–68. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.01.003>
- OECD-FAO. (2018). *OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2017-2026*. https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2017-es
- Pérez Angueira, L., & Redondo, R. (2014). *Producción de Glicerina USP*. Universidad tecnológica Nacional.
- Posada-Duque, J. A., & Cardona-Alzate, C. A. (2010). Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. *Ing. Univ. Bogotá*, 14(1), 9–27.
- Rodionova, M. V., Poudyal, R. S., Tiwari, I., Voloshin, R. A., Zharmukhamedov, S. K., Nam, H. G., ... Allakhverdiev, S. I. (2017). Biofuel production: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(12), 8450–8461. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.125>
- Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1), 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.07.011>

- Secretaría de Energía. (2008). *Energías Renovables 2008 - Energía Biomasa*.
- Stephen, J. L., & Periyasamy, B. (2018). Innovative developments in biofuels production from organic waste materials: A review. *Fuel*, 214(November 2017), 623–633. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.042>
- Texo, J. P., Betancur, C. I., & Duque, J. P. (2009). *Perspectivas generales de desarrollo de la industria de los biocombustibles en el Uruguay*. Universidad de la Republica.
- U.S. Energy Information Administration. (2019a). Global trends in energy consumption. Retrieved from <https://www.eia.gov/>
- U.S. Energy Information Administration. (2019b). The Middle East, Africa, and Asia now drive nearly all global energy consumption growth. Retrieved from <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=37932>
- Wolój, D. J. (2011). *Nuevas aplicaciones de la glicerina. Un análisis preliminar*. Universidad de Buenos Aires.
- Živković, S. B., Veljković, M. V., Banković-Ilić, I. B., Krstić, I. M., Konstantinović, S. S., Ilić, S. B., ... Veljković, V. B. (2017). Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79(July 2016), 222–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.048>

CAPITULO II

VALORIZACION QUIMICA DE GLICEROL



“Después nos detendremos. Después. Lo que tenemos que hacer por lo pronto es esfuerzo tras esfuerzo para ir de prisa detrás de tantos como nosotros y delante de muchos otros. De eso se trata.”

Juan Rulfo

En el siguiente capítulo se describen las propiedades físicas y químicas del glicerol que resultan de interés en las diferentes aplicaciones tradicionales y potenciales. Dentro de las posibles rutas de valorización química para este compuesto se prestará especial atención en la eterificación con catalizadores heterogéneos de carácter ácido.

También se presentan las aplicaciones de los productos de eterificación de glicerol con alcohol bencílico y finalmente la posibilidad de integrar esta ruta de síntesis al conjunto de operaciones que conforman una biorrefinería.

Al final de este capítulo se presentan los objetivos generales y específicos de este trabajo de tesis.

II.1 Glicerol

El glicerol, comúnmente llamado glicerina en forma de solución comercial, es un poliol (1,2,3-propanotriol o 1,2,3-trihidroxipropano). En los organismos vivos se encuentra presente en la estructura de los triglicéridos, que son ésteres de ácidos grasos de este alcohol, o como parte de la ruta metabólica de los azúcares (glucólisis o gluconeogénesis) y ciclo de Krebs (García, García-Marín, & Pires, 2014).

Como se mencionó en el Capítulo I, es el principal subproducto de la producción de biodiésel, a partir de la cual se genera aproximadamente un 10% en peso de glicerol crudo. La fórmula empírica y estructural de este compuesto se presenta en la Figura II.1.

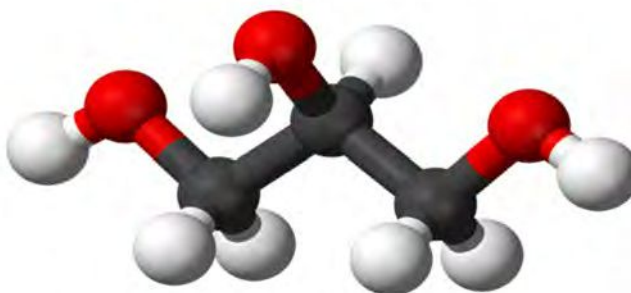


Figura II.1: Fórmula empírica y estructural del glicerol.

II.1.1 Propiedades físicas y químicas

La combinación de las propiedades físicas y químicas del glicerol lo convierten en un producto técnicamente versátil, compatible con muchas otras sustancias y fácil de manejar. Tiene muy baja toxicidad para la salud humana y también para el medio ambiente por ser biodegradable. Desde 1959 está declarado como sustancia segura para el consumo humano (Lafuente Aranda, 2017).

Químicamente, la molécula de glicerol consiste en una cadena de tres carbonos con un grupo hidroxilo (-OH) único a cada uno de ellos que son responsables de sus cualidades. Es capaz de reaccionar como un alcohol, pero es estable en la mayoría de las condiciones. Es una molécula altamente flexible, capaz de formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares (Lafuente Aranda, 2017). Físicamente el glicerol es líquido a temperatura ambiente, higroscópico, soluble en agua, incoloro, inodoro, ligeramente dulce, viscoso y con un alto punto de ebullición debido a la extensión de los puentes de hidrógeno que forman los grupos hidroxilos (Tan, Abdul Aziz, & Aroua, 2013).

En estado puro, no es propenso a la oxidación atmosférica en condiciones ordinarias de almacenamiento, pero se descompone por calentamiento. Puede cristalizar si es almacenado a bajas temperaturas; sin embargo, los cristales no funden hasta que no se alcance una temperatura de 20 °C (Ferretti, 2010).

En la Tabla II.1 se resumen las propiedades físicas y químicas que son de importancia para sus aplicaciones (Ayoub & Abdullah, 2012) (He, McNutt, & Yang, 2017) (Kong, Aroua, & Daud, 2016).

Tabla II.1: Propiedades físicas y químicas del glicerol.

Propiedades	Valores
Fórmula química	CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH
Fórmula molecular	C ₃ H ₅ (OH) ₃
Peso molecular	92,09
Estado	Líquido
Color	Incoloro
Gravedad específica	1.260 ^{50/4}
Densidad relativa	1260 kg/m ³
Punto de fusión	17,9 °C
Punto de inflamación	160 °C
Punto de ebullición	290 °C
Calor específico	2,43 kJ/kg K
Calor de vaporización	82,12 kJ/ kmol
Calor de formación	667,8 kJ/ mol
Autoignición	393 °C
Solubilidad en 100 partes	
Agua	Infinita
Alcohol	Infinita
Éter	Insoluble
Calor de fusión a 18,07 °C	47,49 cal/g
Viscosidad del glicerol líquido	
A 100% de pureza	10 cP
A 50% de pureza	25 cP
Presión de vapor a 20 °C	<1 mm Hg
Tensión superficial	63.4 mN/m
Constante dieléctrica a 25 °C	44,38
Momento dipolar (30-50 °C)	2,68 D
Difusividad en	(DL x 10 ⁵ sq cm/s)
<i>i</i> -alcohol amílico	0,12
Etanol	0,56
Agua	0,94
LD50 (oral en ratas)	12.600 mg/kg
LD50 (dérmica en conejos)	>10.000 mg/ kg
LC50 (ratas a 1 h)	570 mg/m ³
IDA (INS 422)	5 g

II.1.2 Aplicaciones del glicerol

El exceso de glicerol crudo generado en los últimos quince años se debió a la rápida expansión de la industria del biodiésel. Los factores más significativos que afectan los costos de producción del biodiésel son el valor de adquisición de la materia prima, el tamaño de la planta y finalmente el valor de su principal subproducto, el glicerol. En consecuencia, la fluctuación en el costo del petróleo y el crédito de glicerol afectará el aumento o la disminución de la capacidad de las plantas de biodiésel, así como su costo de producción. Por lo tanto, se buscan otras opciones para insertar los volúmenes cada vez mayores de este compuesto en los productos tradicionales, mediante métodos alternativos para su utilización, o eliminación en última instancia (Ayoub & Abdullah, 2012) (Ortiz Ortiz, 2013). En la Figura II.2 se enumeran las

aplicaciones convencionales y potenciales del glicerol. Esto es posible gracia a las propiedades químicas y físicas que presenta (Ferretti, 2010).

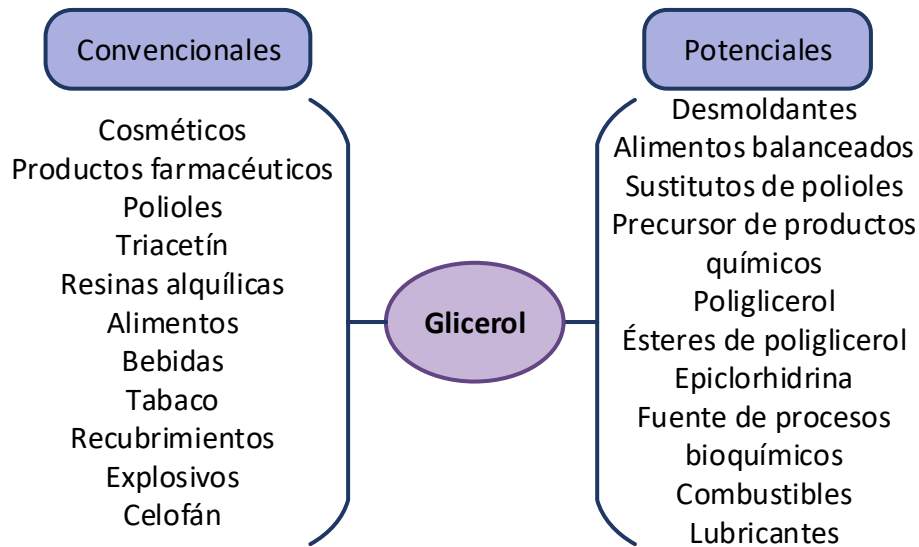


Figura II.2: Aplicaciones convencionales y potenciales del glicerol (Ganduglia et al., 2009).

La industria del biodiésel tiene un gran potencial como motor del desarrollo de industrias vinculadas. Aguas abajo, impulsa el crecimiento de la industria de la glicerina refinada y sus derivados. A través de nuevos usos surgidos durante los últimos años, el glicerol ofrece múltiples alternativas de desarrollo como la producción de plásticos biodegradables, alimentación animal o la formulación de químicos, entre otras. Empresas como ADM, Ashland, BioMCN, Cargill, Dow, Senergy Chemical, Solvay, entre otras ya se encuentran obteniendo productos derivados del glicerol a escala industrial: metanol, etilenglicol, propilenglicol y epiclorhidrina, son algunos de ellos (Bart, Palmeri, & Cavallaro, 2010).

Por otra parte, la elevada oferta de este producto impulsó la demanda en países como China, Rusia, India y América Latina para productos tradicionales como alimentos, bebidas, productos farmacológicos y de cuidado personal. En estas grandes regiones del mundo históricamente no era tan utilizado el glicerol por su alto precio. Sin embargo, con el aumento de la calidad de vida en estos países y el bajo precio del glicerol, se incrementó su consumo. En 2010 el principal consumidor de glicerol fue Rusia, que absorbió el 30% del total de las exportaciones de Europa (Ciriminna, Pina, Rossi, & Pagliaro, 2014). El 40% del consumo mundial total de glicerina refinada perteneció a la región asiática, principalmente China y su creciente producción de epiclorhidrina, poliéster, polioliol y otras aplicaciones farmacéuticas. La región de Asia-Pacífico es la mayor consumidora y el mercado regional de más rápido desarrollo (Anitha, Kamarudin, & Kofli, 2016).

II.1.2.1 Aplicaciones convencionales

Las aplicaciones tradicionales del glicerol contemplan su utilización como aditivo o ingrediente en diferentes productos, como alimentos, tabaco, productos farmacéuticos y cosméticos. En la industria, la glicerina es apreciada por sus excelentes propiedades humectantes, emolientes y lubricantes debido a que se trata de una sustancia muy higroscópica. Además, es un muy buen

solvente y posee una característica de gran importancia como es su capacidad de no causar irritación, pudiendo ser ingerido o usado en cualquier parte del cuerpo (Pérez Angueira & Redondo, 2014). Su sabor ligeramente dulce unido a su propiedad de no elevar los niveles de azúcar en sangre hace que sea muy utilizado en tabaco, alimentos y bebidas. Sin embargo, todos estos productos requieren de un alto grado de pureza del mismo (Monteiro, Kugelmeier, Pinheiro, Batalha, & da Silva Cesar, 2018) (Ciriminna et al., 2014) (Bagheri, Julkapli, & Yehye, 2015).

Algunas de las aplicaciones más comunes del glicerol son:

- ∞ Productos para el cuidado personal: se utiliza en pastas dentales y en enjuagues bucales por su sabor dulce, en cremas para la piel o el cabello, crema de afeitar porque lubrica y humecta la piel y el cabello. Los conocidos jabones de glicerina son indicados para pieles sensibles o áreas delicadas por suavidad. En los maquillajes se usa primariamente por sus propiedades emolientes.
- ∞ Su aplicación en explosivos, nitroglicerina, es de las más antiguas, después de la fabricación de jabones.
- ∞ En la industria textil proporciona elasticidad y suavidad a las telas.
- ∞ Las aplicaciones que tiene en las industrias químicas son principalmente como intermediario químico, aditivos, lubricante, líquido calefactor o anticongelante, en detergentes, papel, pinturas, adhesivos, poliuretano, resinas y éster (poliésteres).
- ∞ En la fabricación de tabaco, como plastificante en el papel de los cigarrillos y como edulcorante en el tabaco para mascar.
- ∞ En la industria alimentaria: como aditivo bajo el número INS o E422 tiene una amplia variedad de funciones que permiten mantener las características de los alimentos más frescos por más tiempo. Actúa como humectante, antioxidante, emulsificante, secuestrante, espesante, estabilizante y edulcorante de bajo índice glucémico. Además, se puede utilizar con alguna modificación en sus grupos funcionales para mejorar estas aplicaciones, por ejemplo, como propilenglicol. También se lo utiliza en procesos fermentativos para conservar microorganismos, como agente crioprotector.
- ∞ En la industria farmacéutica: se utiliza para formulación de diferentes preparaciones, orales, ópticas, oftálmicas, tópicas y parenterales. Actúa como solvente de principios activos y excipientes, también como antimicrobiano y espesante en las soluciones, e interviene como agente plastificante en la producción de cápsulas y supositorios. Actúa como inhibidor enzimático durante la fermentación de ungüentos, pastas o cremas; y como disolvente de iodo, bromo, fenol, timol, taninos, alcaloides y cloruro de mercurio. En jarabes expectorantes genera “suavidad” al ser ingerido y por su sabor dulce resulta agradable. También se utiliza como derivado bajo la forma de triacetín.
- ∞ Aplicación en el diagnóstico de desórdenes del metabolismo de los carbohidratos o de enfermedades renales.

En la Figura II.3 se muestra una comparación entre las aplicaciones más relevantes del glicerol durante el periodo 1995-2006. El segmento que agrupa a los productos farmacéuticos y de cuidado personal, representa el mayor consumo de glicerina a nivel mundial. Se puede observar que, en los dos años planteados, los productos destinados al cuidado personal fue el sector que mayor consumo de glicerol presentó, incrementándose más del diez por ciento durante este periodo. Su aplicación en la industria alimenticia se acrecentó y en la producción de detergentes se abrió una nueva demanda para el compuesto. La aplicación de glicerol como

una formulación de algunas resinas alquílicas también está aumentando (Ayoub & Abdullah, 2012)(Kong et al., 2016).

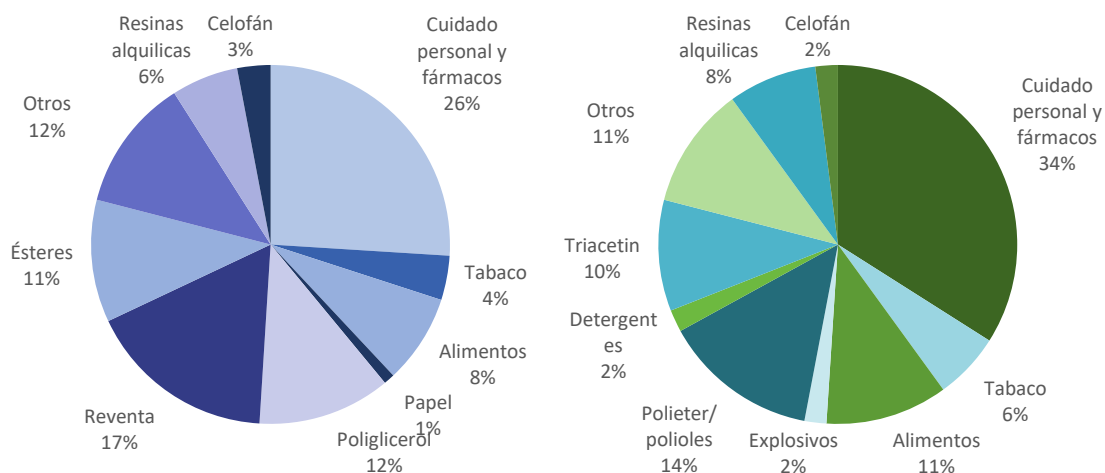


Figura II.3: Usos de glicerol en 1995 y 2006 (Ayoub & Abdullah, 2012).

II.1.2.2 Aplicaciones potenciales

A pesar de las diversas aplicaciones que se mencionaron en la sección anterior y de la mayor demanda de estos sectores, no resulta un mercado con alta expansión en el consumo de glicerina ni suficiente para absorber la sobreoferta de glicerol actual. Por otra parte, se presenta el inconveniente de que estas industrias demandan glicerol refinado, ya sea en grado técnico o USP, siendo un obstáculo más para la inserción del glicerol crudo, subproducto de la transesterificación del biocombustible. Sin embargo, se pueden obtener subproductos de mayor valor agregado aprovechando las propiedades que ofrecen sus grupos funcionales y sin requerir de un glicerol de partida de alta pureza (Izquierdo et al., 2012).

Se le ha encontrado aplicación en la formulación de alimentos para ganado, en recuperación secundaria de petróleo, como combustible para quemar en calderas, así como precursor para producir otros compuestos químicos. La utilización de glicerol para la nutrición animal (caballos, ganado y aves de corral) se está expandiendo, sin embargo, se imponen ciertos límites a las impurezas que puede contener (Aimaretti et al., 2008). El metanol es altamente tóxico para los seres vivos. Resulta una alternativa atractiva para la producción de petróleo en regiones donde está disminuyendo, usándolo en formulaciones de fluidos para la recuperación de petróleo secundario. También se ha considerado como combustible en calderas mediante la quema directa. Su combustión completa genera 4.195 Kcal/kg. Sin embargo, su combustión directa en los motores no es posible debido a su alta viscosidad, bajo valor calorífico y alta temperatura de autoignición. Su combustión incompleta da como resultado la formación de acroleínas, sustancias de alta toxicidad, cancerígenas. Además, las sales disueltas que contiene el glicerol crudo pueden deteriorar los equipos causando corrosión e incrustaciones (Mota, 2012) (Bozkurt et al., 2015).

Desde el sector científico se busca encontrar soluciones tecnológicas posibles para transformar el glicerol a través de procesos químicos o biológicos en compuestos rentables de mayor valor agregado. Se ha puesto especial interés en la obtención de compuestos químicos como hidrógeno o etanol, aditivos para combustibles, agentes anticongelantes, suplementos para alimentos balanceados, sustratos fermentables, en la generación de metanol o para el

tratamiento de aguas, entre otros. En la Tabla II.2 se presentan algunas alternativas potenciales que están actualmente en uso o están bajo consideración (Anitha et al., 2016).

Tabla II.2: Productos químicos de valor agregado del glicerol.
(Anitha et al., 2016) (He et al., 2017) (García et al., 2014) (Vivek et al., 2017).

Producto	Aplicación
1,3-dihidroxiacetona (DHA)	Ingrediente en cosméticos, intermediario de síntesis de otros productos químicos.
1,2-propanodiol	Plastificante y agente estabilizante
Ácido fórmico	Portador de energía en celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC), aditivo antibacteriano en alimentos para ganado.
Ácido succínico	Intermediario de reacción para la producción de productos químicos en la industria farmacéutica y alimentaria.
Acroleína	Intermediario para la generación de ácido acrílico y sus ésteres.
1,3-propanodiol	Precursor para la producción de lubricantes, polímeros y alimentos, también utilizado en disolventes y adhesivos.
Propanol	Solvente
Ácido propiónico	Conservante en la industria de piensos y alimentos. Precursor para la producción de productos farmacéuticos y herbicida.
Carbonato de glicerol (GC)	Utilizado en membranas de separación de gases y como electrolito en pilas, materia prima en la síntesis de polímeros.
Acetales y cetales	Solketal (solventes derivados del glicerol).
Propilenglicol	Anticongelante, aditivo, solvente.
Poliéster	En la industria textil, principal componente en la fabricación de plásticos.
Hidrógeno	Síntesis de otros productos químicos valiosos como el metanol o amoníaco, portador de energía en celdas de combustible y como combustible para motores de combustión interna.
Bio-oil y biogás	Energía renovable

II.1.3 Rutas de valorización

El bajo costo del glicerol y el aumento de su disponibilidad lo convierten en un interesante bloque de construcción de otros productos de valor agregado. Por lo tanto, se plantea el concepto de “valorizar” este subproducto a través de dos estrategias: ampliar su ámbito de aplicación mediante su transformación en nuevos productos de mayor valor agregado, y adaptarlo a aplicaciones sin demasiados procesos de purificación. Las principales rutas de valorización del glicerol a través de procesos químicos o catalíticos se presentan en la Figura II.4 y aprovechan las características químicas y físicas de la molécula para transformarlo.

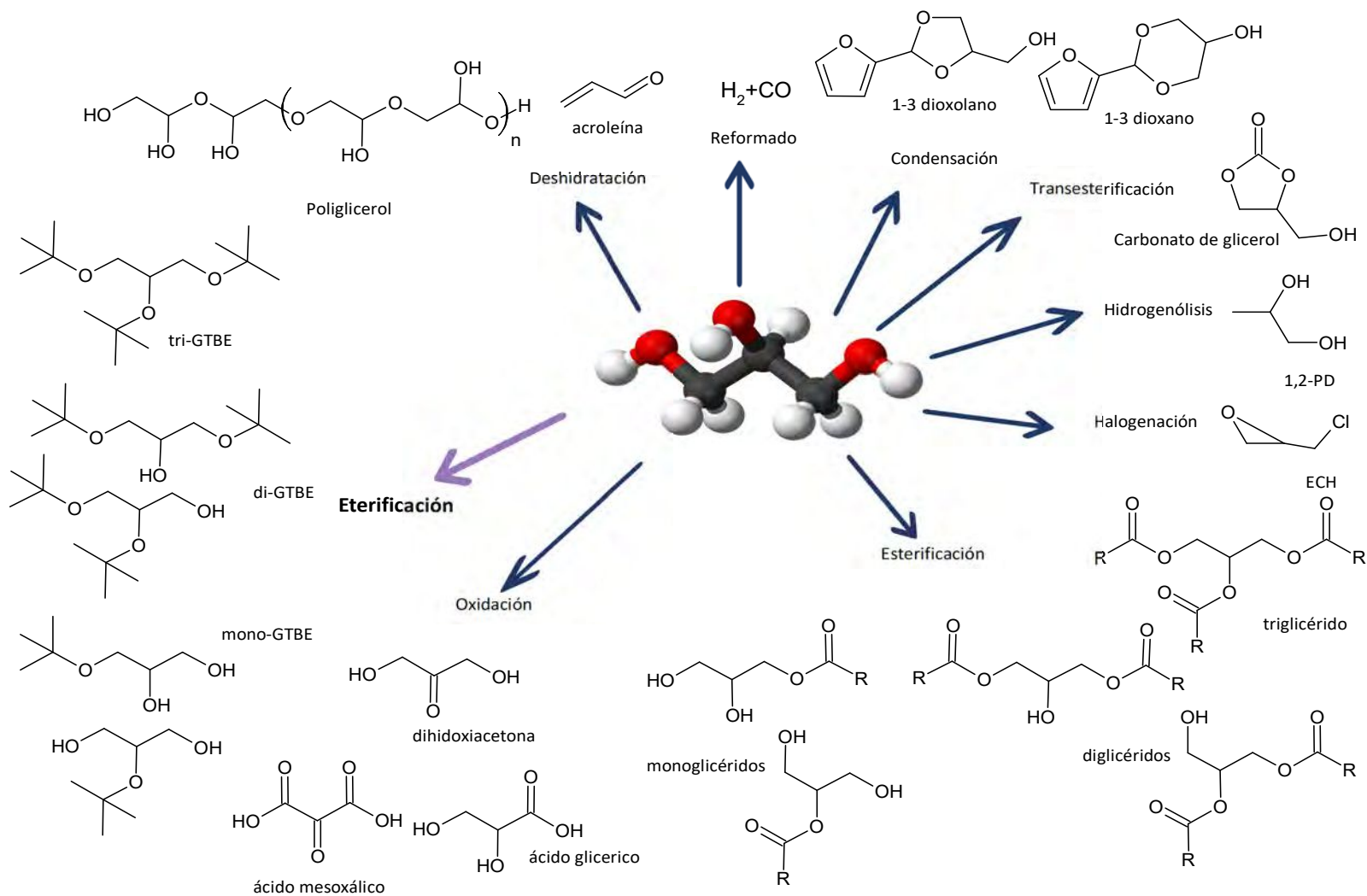


Figura II.4: Principales rutas de valorización del glicerol (Kong et al., 2016).

Las rutas biosintéticas de productos a partir de glicerol también están siendo consideradas, ya que se trata de una fuente de carbono capaz de ser metabolizada por varios microorganismos como *Escherichia Coli*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Glucanobacter*, *Clostridium*, *Candida*, *Aspergillus* y resulta más económico que otros monosacáridos como la glucosa que tiene aplicación en alimentos (Garlapati, Shankar, & Budhiraja, 2016) (Pradima & Kulkarni, 2017).

II.2 Reacción de eterificación de glicerol

El glicerol es una “plataforma” eficiente para la síntesis de compuestos oxigenados mediante eterificación (Pico, Rodriguez, Santos, & Romero, 2013). De esta forma, dicha reacción química representa una importante ruta de valorización del mismo y sus productos pueden utilizarse en diferentes aplicaciones, dependiendo del reactivo con el cual se lleve a cabo la reacción de eterificación (Ruppert et al., 2009), tal como se lista a continuación:

- ∞ Aditivo de combustibles
- ∞ Solvente
- ∞ Agente criogénico
- ∞ Surfactante
- ∞ Saborizante
- ∞ Intermediario en la industria farmacéutica: agente antiinflamatorio, en simulación inmunológica y con propiedades antitumorales,
- ∞ Agentes antibacterianos, antifúngico,
- ∞ Productos agroquímicos
- ∞ Tensioactivos no iónicos, entre otros.

La eterificación directa de glicerol con alcoholes o alquenos depende de la presencia de un catalizador para que ocurra, lo cual ha sido motivo de investigación en los últimos años (Gu, Azzouzi, Pouilloux, Jérôme, & Barrault, 2008) (Bart et al., 2010).

II.2.1 Eterificación con isobutileno

Cuando el glicerol es eterificado con isobutileno (2 metilpropeno), se pueden esperar como productos cinco isómeros: dos monoéteres (MTBG) (3-ter-butoxi-1,2-propanodiol y 2-ter-butoxi-1,3-propanodiol), dos diéteres (DTBG) (2,3-di-terbutoxi-1-propanol y 1,3-di-ter-butoxi-2-propanol) y uno triéter (TTBG) (1,2,3-tri-ter-butoxi-propano), Figura II.5. Los DTBG y TTBG funcionan como excelentes aditivos de combustibles. También pueden producirse algunas reacciones secundarias que deben minimizarse: la formación de alcohol terbutílico en presencia de trazas de agua y la oligomerización del reactivo en olefinas de C8, C12 y C16. Un inconveniente que presenta la reacción es la formación de dos fases debido a que los reactivos son insolubles entre sí. Los productos de reacción se acumulan en una u otra fase según su solubilidad. De este modo, los monoéteres, más polares, se pueden encontrar principalmente en la fase de glicerol, mientras que los diéteres, triéter y las posibles olefinas estarán más concentrados en la fase no polar, sin embargo, todos los componentes estarán presentes en algún grado en ambas fases (Izquierdo et al., 2012). Cuando la conversión de glicerol es aproximadamente de 60 a 70%, las dos fases se disuelven una en la otra y el sistema presenta una fase. A pesar de estos altos rendimientos, el isobutileno es un reactivo costoso en estado puro, por lo tanto, al momento de pensar en su aplicación a nivel industrial se podría pensar

como alternativa la utilización de la fracción C4 de la industria petroquímica (Klepáčová, Mravec, & Bajus, 2006) (Turan, Hrivnák, Klepáčová, Kaszonyi, & Mravec, 2013) (Liu, Daoutidis, & Yang, 2016).

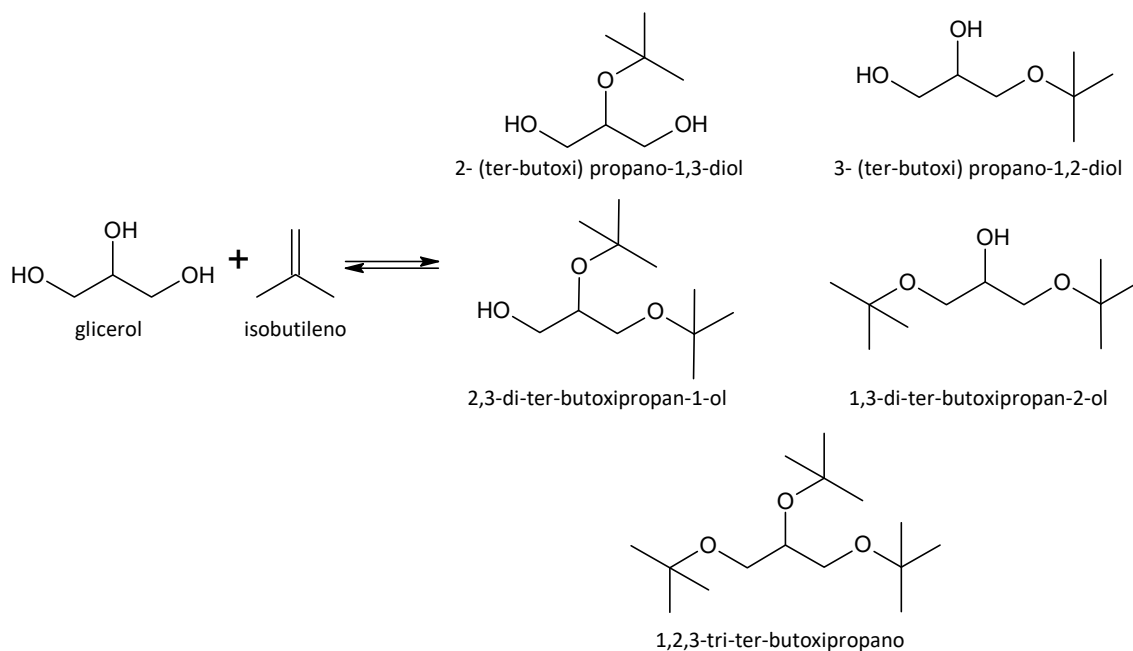


Figura II.5: Reacción de glicerol con isobutileno (Izquierdo et al., 2012)

La reacción catalítica del glicerol con isobutileno para producir estos éteres fue ampliamente estudiada durante años (Klepáčová, Mravec, & Bajus, 2005) (Bozkurt, Bağlar, Çelebi, & Uzun, 2019). Estos autores analizaron la influencia del catalizador (homogéneo y heterogéneo), el disolvente y la temperatura de reacción. Los mayores resultados de conversión y selectividad hacia el diéter y triéter del glicerol los consiguieron con resinas de intercambio iónico de tipo gel y macroreticuladas comerciales, a 60 °C. El solvente juega un papel esencial porque puede afectar la reacción de eterificación investigada con su polaridad y homogeneización de la mezcla de reacción (Klepáčová, Mravec, Kaszonyi, & Bajus, 2007). Melero et al. reportaron la eterificación de glicerol con isobutileno en presencia de diferentes sílicas mesoestructuradas modificadas con ácido sulfónico y analizaron varias condiciones de reacción como relación molar entre los reactivos y temperatura (Melero et al., 2008). Otros materiales catalíticos estudiados como el ácido tungstosilícico, la sal de cesio de este ácido y el líquido iónico que contiene grupos de ácido sulfónico, presentaron resultados de formación del monoéter (Lee, Seung, Jung, Kim, & Filimonov, 2010).

Del mismo modo, se han desarrollado patentes como la US. N° 5.476.971 que describe la eterificación de glicerol puro con este reactivo en presencia de un catalizador ácido en una reacción de dos fases para producir mono, di y triéteres de glicerol (Bart et al., 2010).

Recientemente, se ha reportado la eterificación de glicerol con olefinas livianas (isoamileno) catalizada con resinas de intercambio iónico. Izquierdo et al. reportaron la optimización de la reacción entre glicerol con alcohol terc-amílico. Utilizaron como catalizador diferentes resinas ácidas comerciales (CT de Purolite, D006-2 y KC116 de Kairui Chemicals, y dos de Dow Chemical (A)). Consiguieron una conversión máxima de glicerol (X Gly) del 51%. Sin embargo, lograron mayores valores de conversión, cercano al 70% cuando utilizaron una mezcla de

glicerol/ isoamilenos/ alcohol terc-amílico como se puede ver en la Tabla II.3 (Izquierdo, Iniesta, Outón, & Izquierdo, 2017). La presencia simultánea de isoamilenos como reactivos y alcohol terc-amílico como disolvente en la composición inicial tiene una fuerte influencia en la conversión de glicerol (Turan et al., 2013) (Ikizer, Oktar, & Dogu, 2015).

Tabla II.3: Resultados de conversión de glicerol y selectividades a éteres (Izquierdo et al., 2017)

Catalizador	X Gly (%)	S _{MTAG} (%)	S _{DTAG} (%)	S _{TTAG} (%)
CT151	69,2	98,3	1,6	0,1
CT275	44,2	98,1	1,8	0,1
CT122	55,5	96,8	3,1	0,1
CT169	39,4	97,6	2,2	0,2
CT175	56,9	98,8	1,1	0,1
CT251	47,0	97,9	2,0	0,1
CT269	38,6	98,0	1,9	0,1
CT276	43,4	98,9	1,0	0,1
KC116	41,2	97,8	2,1	0,1
D006-2	41,1	98,2	1,7	0,1
A15	42,9	98,0	1,9	0,1
A35	43,7	98,5	1,4	0,1

Estos resultados se alcanzaron utilizando 12 resinas comerciales como catalizadores, los ensayos catalíticos se realizaron a una temperatura de 65 °C, relación molar inicial entre los reactivos de 1:9:9 entre glicerol: isoamilenos: alcohol terc-amílico, tiempo de reacción de 8 h, velocidad de agitación 1800 rpm y presión autógena. S_{MTAG}, S_{DTAG} y S_{TTAG} representan la selectividad hacia los diferentes éteres de glicerol en porcentaje (Izquierdo et al., 2017).

II.2.2 Eterificación con alcoholes

II.2.2.1 Eterificación con alcohol terbutílico

El alcohol terbutílico como agente de eterificación del glicerol resulta de gran interés industrial, ya que los productos (al igual que los obtenidos mediante la reacción con isobuteno) tienen un gran potencial para actuar como mejoradores de los combustibles al aportar oxígeno (Aimaretti et al., 2008). Se reportaron estudios de la reacción catalizada con las resinas ácidas comerciales antes mencionadas, con las que se consiguieron conversiones del 96% de glicerol a 90 °C, con cuatro partes de alcohol por cada parte de glicerol, después de 180 minutos (Klepáčová, Mravec, Hajekova, & Bajus, 2003). La reacción fue tema de estudio y mejoras durante años, ensayando diferentes catalizadores heterogéneos y obteniendo variados resultados (Bozkurt et al., 2015). Se han reportado experimentos para optimizar el control de las variables como temperatura, catalizador y presencia de solventes (García et al., 2014). El principal inconveniente de la utilización de alcohol terbutílico como reactivo, es la mayor cantidad de monoéteres y diéteres formados, en comparación de cuando se utiliza isobuteno como reactivo, mientras que la cantidad del triéter es menor. Esto se debe a que el uso de alcoholes favorece la formación de agua en la reacción que tiende a desplazar el equilibrio hacia los reactivos (Izquierdo et al., 2012). Muchos han propuesto mejoras en los sistemas de reacción, ya sea con trampas y condensadores o mediante la remoción del agua formada a través de membranas selectivas (Cannilla, Bonura, Frusteri, & Frusteri, 2014). También se ha

estudiado ampliamente el desempeño de diferentes materiales catalíticos (González, Cesteros, & Salagre, 2013) (Gonçalves et al., 2014).

Lyondell Chemical Technology cuenta con la patente de este proceso tecnológico. Como catalizadores se emplean resinas ácidas de intercambio iónico de tres tipos: Amberlyst 15, Amberlyst 35 húmeda y Amberlyst 35 seca. La reacción que tiene lugar a 80 °C, se lleva a cabo empleando una proporción molar de alcohol terbutílico: glicerol de 4:1 y una carga de catalizador de 7,5% en masa respecto del glicerol. Empleando la resina Amberlyst 35 alcanzan una conversión del 90% a las 6 horas de reacción (Kong et al., 2016) (Lafuente Aranda, 2017).

II.2.2.2 Eterificación con alcohol etílico

En la literatura también es posible encontrar trabajos donde realizaron la eterificación del glicerol con etanol, Figura II.6, utilizando catalizadores heterogéneos ácidos como los que se emplearon en el caso de la reacción con isobutileno.

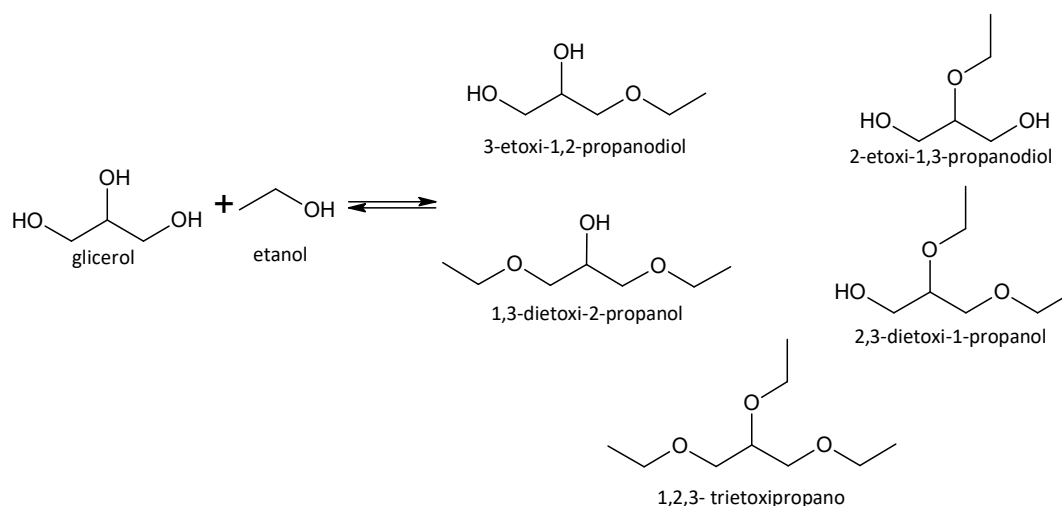


Figura II.6: Productos de eterificación de glicerol con etanol (Mravec et al., 2017).

Estos estudios están orientados a producir selectivamente el monoéter de glicerol para su aplicación como intermediario de otras reacciones (Pariente, Tanchoux, & Fajula, 2009), o como aditivo oxigenado en combustible (Pinto, De Lyra, Nascimento, & Mota, 2016) (Veiga, Gomes, Veloso, & Henriques, 2017). Esta eterificación depende tanto de la acidez como la polaridad de la superficie de los materiales catalíticos empleados. Veiga et al. informaron la conversión de glicerol alcanzada con diferentes materiales catalíticos como muestra la Figura II.7. Emplearon como catalizadores zeolitas H-Beta, HZSM-5 y USY sometidas a diferentes tratamientos térmicos (550 y 650 °C) o de lixiviado de ácidos (L y L-2). Las condiciones experimentales que este grupo de trabajo utilizó fueron: temperatura de reacción de 200 °C, tiempo de reacción de 6 h, velocidad de agitación de 600 rpm, relación molar entre los reactivos de alcohol etílico: glicerol de 1: 9, cantidad de catalizador de 3,5% p/p (Veiga et al., 2017). Esta reacción tolera la presencia de cantidades significativas de agua, lo que es importante al momento de considerar aplicaciones futuras utilizando bioetanol y glicerol crudo como reactivos (Pinto et al., 2016).

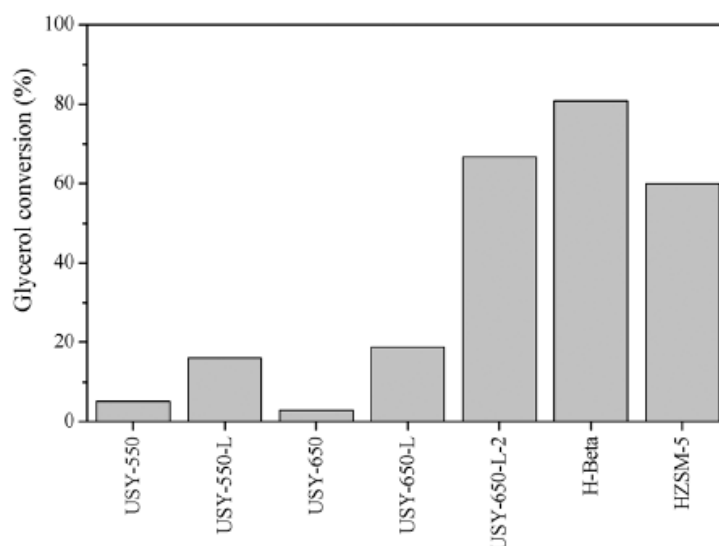


Figura II.7: Resultados catalíticos para la eterificación de glicerol con alcohol etílico utilizando diferentes catalizadores ácidos (Veiga et al., 2017).

II.2.2.3 Eterificación con alcohol 1-feniletílico

En otro esfuerzo por convertir el glicerol en productos de valor agregado a través de la eterificación, se estudió la reacción con 1-feniletanol para conseguir compuestos biológicamente activos como el 3-(1-feniletoksi) propano-1,2-diol, Figura II.8. Yadav et al. llevaron a cabo la eterificación de glicerol utilizando como catalizadores ácidos heterogéneos diferentes tipos de heteropoliácidos (HPA) soportados sobre sílice mesoporosa hexagonal (HMS) y arcilla K-10. Encontraron los mejores resultados con el material sólido HMS con 20% p/p de HPA, selectividad del 75% hacia el producto de interés (Yadav, Chandan, & Gopalswami, 2012). La condición sin solvente para esta reacción también ha agregado la perspectiva de química verde a la reacción (Gu et al., 2008).

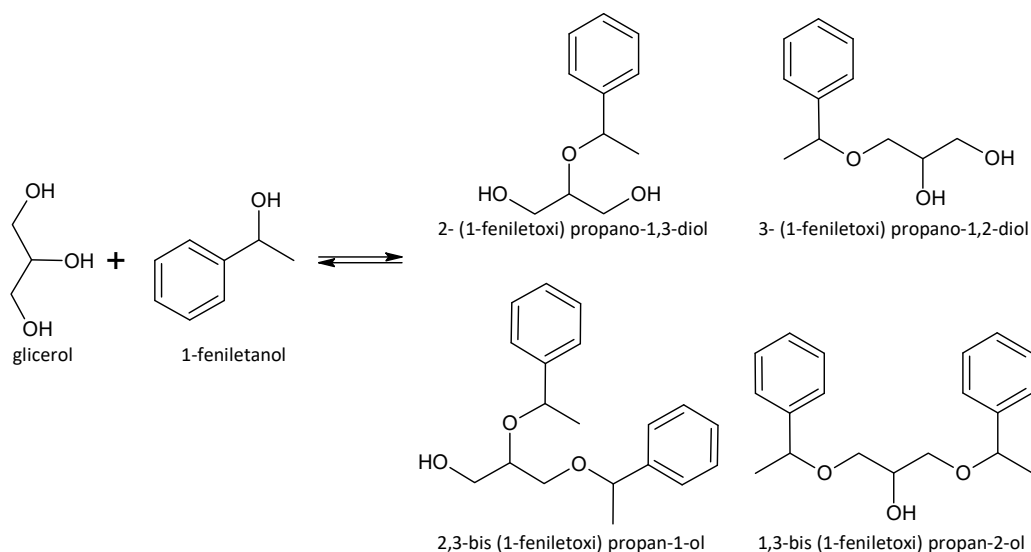


Figura II.8: Productos de eterificación de glicerol con 1-feniletanol (Yadav et al., 2012).

II.2.2.4 Eterificación con alcohol bencílico

En la bibliografía también se encuentran resultados informados sobre la eterificación de glicerol con alcohol bencílico, en presencia de diferentes materiales catalíticos ácidos, desde sistemas comerciales como las resinas de intercambio iónico hasta materiales sintetizados, siempre seleccionando en función de los valores de actividad y selectividad alcanzados (Silva, Gonçalves, Lachter, & Mota, 2009) (Jaworski et al., 2015) (Gonzalez-Arellano et al., 2015) (Pico et al., 2013). Los posibles productos por obtener son: los monoéteres (3-benciloxi-1,2-propanodiol y 2-benciloxi-1,3-propanodiol), los diéteres (1,3-dibenciloxi-2-propanol y 1,2-dibenciloxi-3-propanol), y el triéter 1,2,3-tribencil-propano, Figura II.9. Por otra parte, se produce una reacción no deseada de autocondensación del alcohol bencílico, formando dibenciléter como producto, Figura II.10. Debe tenerse en cuenta que se genera agua, como en otras experiencias de eterificación con alcoholes, y esta interfiere en la reacción desplazando el equilibrio hacia el lado de los reactivos. Por lo tanto, debe ser removida del medio si se quiere alcanzar un mayor rendimiento de los productos deseados (Pico et al., 2013).

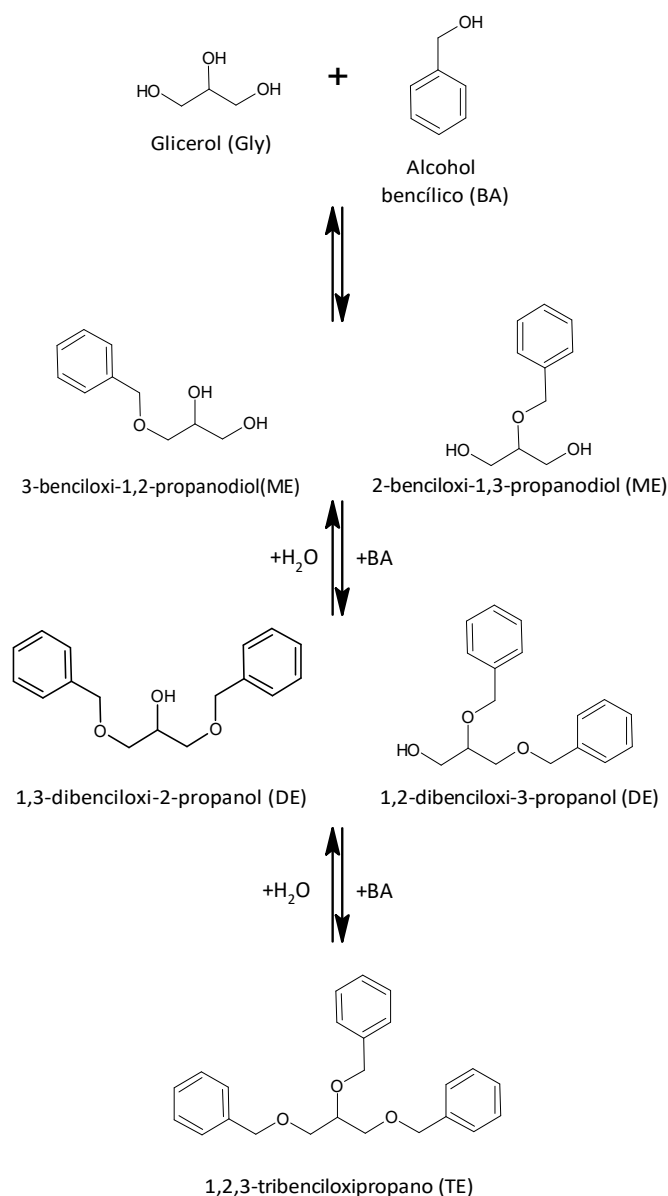


Figura II.9: Productos de eterificación de glicerol con alcohol bencílico.

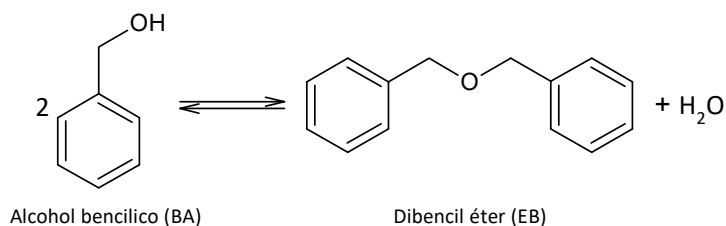


Figura II.10: Autocondensación de alcohol bencílico.

Silva et al. estudiaron esta reacción empleando diferentes catalizadores heterogéneos con características ácidas: una resina de intercambio iónico (Amberlyts 35), zeolita (zeolita β), arcilla (K-10 montmorillonita) y ácido níobico. Para comparar la reacción con un catalizador homogéneo tomaron como referencia el ácido p-toluensulfónico (PTSA). Los ensayos los realizaron a 110 °C, durante 120 min en un reactor de tipo batch con exceso de alcohol bencílico (3: 1 de glicerol). Como se ve en la Figura II.11, tanto el ácido homogéneo (PTSA) como la arcilla (K-10) favorecieron la formación de dibencil éter. Por otra parte, las resinas ácidas de intercambio iónico como la zeolita mostraron mejor performance catalítica, con mayores porcentajes de formación de los éteres de glicerol, por sobre la autocondensación del alcohol bencílico. El ácido niobico resultó inactivo para la eterificación y los autores relacionan este hecho con la baja acidez del material (0,3 mmol n-butilamina/ comparado con los demás catalizadores ensayados). De esta manera, concluyen que no sólo es necesario una concentración alta de sitios ácidos, sino que además debe tratarse de sitios fuertes para que pueda llevarse a cabo la eterificación (Silva et al., 2009).

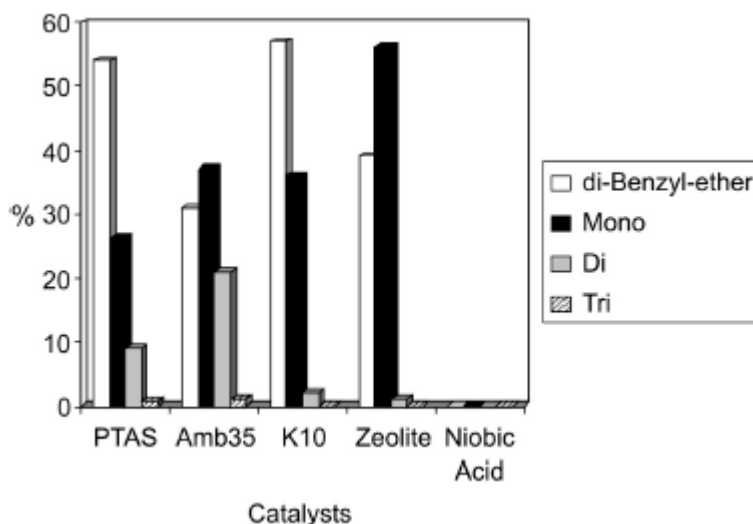


Figura II.11: Rendimiento obtenidos en la eterificación de glicerol con alcohol bencílico (Silva et al., 2009).

Pico et al. reportaron los resultados obtenidos tras el estudio de la influencia de diferentes catalizadores en la reacción de eterificación de glicerol con alcohol bencílico: dos resinas comerciales de intercambio iónico (Amberlyst 15 y Amberlyst 200) frente a dos materiales sintetizados por su grupo de trabajo (zeolita impregnada con grupos ácidos y SBA15 co-sintetizada con grupos polisulfónicos). En la Figura II.12 se puede observar que la resina

Amberlyst 15 (A15) fue la que mejores resultados presentó: conversión de glicerol de 55% (70% respecto al alcohol por la formación de dibencil éter) a 90 °C con una relación molar de los reactivos de 1: 1 y 4,6% en peso de catalizador. Los autores asocian la diferencia entre los materiales a sus propiedades texturales como la porosidad, que determina la accesibilidad de los reactivos a los sitios ácidos, y a la acidez de estos. A partir de la selección del material con mejores resultados de actividad y selectividad se evaluaron diferentes relaciones molares entre los reactivos (alcohol bencílico: glicerol 3:1 hasta 1:3), temperaturas (entre 80 y 100 °C) y concentraciones de catalizador (3,45 hasta 14,4 % p/peso de glicerol) en un reactor tipo batch con remoción continua del agua formada, con agitación entre 600 y 1.200 rpm, sin solvente y durante 480 min. Los autores obtuvieron que la relación entre reactivos más adecuada para trabajar era 1:1 ya que el exceso de alcohol bencílico favorece la reacción de autocondensación. También observaron que el aumento de la temperatura influye sobre la constante de la velocidad de reacción favoreciendo la formación del monéter y diéter de glicerol. El aumento de la concentración de catalizador en el medio de reacción incrementa la conversión de reactivos del mismo modo que la selectividad hacia los productos deseados. Por último, estos autores estudiaron la posibilidad de utilizar glicerol crudo en la eterificación, con el cual obtuvieron valores bajos de conversión, lo cual asociaron a la presencia de impurezas que interfieren y desactivan el catalizador. Para mejorar los resultados propusieron una etapa previa de neutralización (Pico et al., 2013).

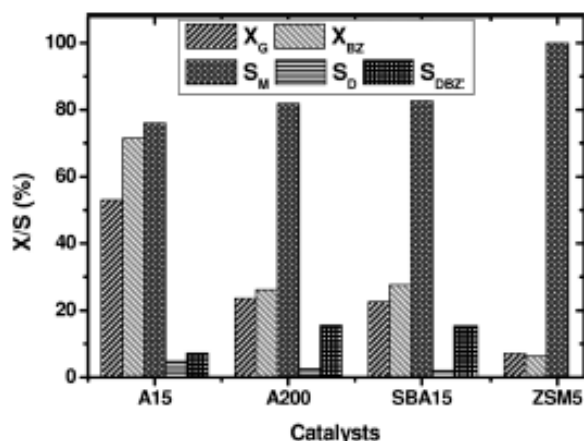


Figura II.12: Resultados de conversión y selectividad en la eterificación de glicerol con alcohol bencílico con diferentes catalizadores (Pico et al., 2013).

Jaworski et al. evaluaron la utilización de zirconia acidificada con H₂SO₄ como catalizador heterogéneo para la reacción de eterificación con alcohol bencílico. Los autores analizaron diferentes temperaturas (entre 120 y 140 °C), una relación entre los reactivos alcohol bencílico: glicerol de 1: 1 y 1:2, y una concentración de catalizador de 25 g/ kg, referido a la masa inicial de reactivos. Los materiales ensayados resultaron activos para la reacción en las condiciones estudiadas. Obtuvieron un incremento de la conversión de alcohol bencílico con la temperatura, pero también de la formación del producto no deseado, dibencil éter. Del modelo cinético que plantearon, obtuvieron que las constantes de velocidad eran directamente proporcionales a la densidad del sitio ácido de los materiales. Con el incremento de la cantidad de glicerol se logra disminuir la formación de dibencil éter (Jaworski et al., 2015).

Gonzalez-Arellano et al. estudiaron la influencia de tres sólidos ácidos diferentes para catalizar esta reacción. Trabajaron con zeolitas comerciales con diferentes relaciones Si/Al (19,5; 48,2 y 50) en un rango de temperatura entre 120 y 140 °C, durante 8 a 15 h de reacción y manteniendo agitación constante. Los principales productos que identificaron fueron el monoéter y diéter de glicerol, así como el dibencil éter. El material con relación Si/ Al = 48,2 presentó una mayor selectividad hacia la formación del monoéter de glicerol, asociado este fenómeno a las características superficiales del mismo (Gonzalez-Arellano et al., 2015).

II.2.3 Otras reacciones de eterificación

La eterificación directa del glicerol sin solvente se ha investigado ampliamente para sintetizar poligliceroles. Estos compuestos se pueden desempeñar como tensioactivos no iónicos que estabilizan suspensiones y emulsiones, con diversos destinos, aplicaciones médicas, como ingredientes en cosméticos, aditivos de polímeros, aditivos nutricionales y lubricantes (Kong et al., 2016)(Bart et al., 2010). Behr et al. realizaron la comparación entre un catalizador homogéneo (Na_2CO_3) y otros heterogéneos, Tabla II.4. Los ensayos los llevaron a cabo a 260 °C, bajo presión atmosférica y una carga de catalizador de 2% en peso para el catalizador homogéneo y el Cs-MCM-41. De los resultados alcanzados se puede observar que con las resinas comerciales Amberlyst obtuvieron menos conversión, pero una alta selectividad hacia los di y triglicéoles. Para estos casos, los investigadores trabajaron a 140 °C y con 5% en peso de catalizador (Behr, Eilting, Irawadi, Leschinski, & Lindner, 2008).

Tabla II.4: Resultados de la performance catalítica de diferentes catalizadores en la oligomerización de glicerol (Behr et al., 2008).

Catalizador	Na_2CO_3	Cs-MCM-41	Amberlyst 16	Amberlyst 31
Conversión (%)	80 (8 h)	95 (24 h)	35 - 40	35 - 40
Selectividad (%)				
Diglicerol	31	59	85	75
Triglicerol	28	30	15	25
Tetraglicerol	17	11	<1	<1
Oligómeros pesados	24	<1	<1	<1

Ayoub et al. han reportado la eterificación de glicerol a 240 °C, con 2% en peso de carga de catalizador homogéneo básico y 6 h de ensayo. A partir de los resultados obtenidos informaron que la conversión de glicerol y la selectividad hacia el poliglicerol están influenciada por la alcalinidad del catalizador metálico y las condiciones de reacción utilizadas (Ayoub, Khayoon, & Abdullah, 2012).

Otros autores han estudiado la eterificación de glicerol en condiciones libres de solvente con alquenos lineales, como el 1-octeno, para obtener éteres de cadena alquílica larga. Los monoéteres C8 de glicerol presentan propiedades antimicrobianas y antisépticas, también se ha encontrado una amplia aplicación como tensioactivos no iónicos o disolventes. Para alcanzar estos productos, Ruppert et al. utilizaron catalizadores heterogéneos como resinas ácidas Amberlyst y zeolitas con diferentes relaciones de Si/Al, en comparación con un catalizador homogéneo ácidos como el ácido p-toluénsulfónico (p-TSA). Encontraron que las zeolitas H-Beta son los catalizadores más selectivos hacia el monoéter, la conversión de glicerol puro observada fue de alrededor de 15-20%, como se aprecia en la Tabla II.5, llevando

a cabo los ensayos catalíticos en condiciones estándar, empleando 1 g de catalizador, durante 10 h, con una presión de Ar de 10 bar, y la relación molar entre los reactivos 1-octeno: glicerol de 2: 1 (Ruppert et al., 2009).

Tabla II.5: Resultados de conversión y selectividad de diferentes catalizadores en la eterificación de glicerol con 1-octeno (Ruppert et al., 2009).

Catalizador	T (°C)	Conversión ^a (%)	Selectividad (%)		
			C8Gly	C16Gly	Otros
Blanco	140	0	--	--	--
Amberlyst-70	120	12	12	--	88
	140	38	11	1	88
	140 ^b	17	9	1	90
pTSA	120	22	20	3	77
	140	57	19	2	79
	140 ^c	45	19	1	80
H-Beta (37,5)	120	10	72	16	12
	140	14	79	12	9
	160	14	54	8	38
	140 ^b	13	81	12	7
	140 ^d	17	78	15	7
H-Beta (12,5)	140	15	80	14	6
	140 ^b	12	84	13	3
	140 ^d	19	81	14	5
H-Y (40)	140	12	47	12	41
USY (27,5)	140	10	75	12	13
H-ZSM-5 (15)	140	1	83	5	12

a) Conversión de Gly, b) 5 h, c) 0,5 g de pTSA, d) Relación molar 3: 1.

Así mismo, estos autores emplearon otros alquenos lineales como 1-dodeceno y 1-hexadeceno con éxito en la eterificación directa de glicoles. Con estos resultados, arribaron a la conclusión que la hidrofiliidad y la estructura de los poros del catalizador resulta un parámetro crítico en la reacción. También el ajuste de variables como el tiempo, temperatura y adición de un gas inerte mejoraron los resultados alcanzados (Ruppert et al., 2009) (Pagliaro, 2017).

II.3 Materiales catalíticos

En la industria química, la mayoría de los procesos utilizan algún tipo de sustancia que incremente la velocidad de reacción sin modificar la variación de energía libre de la misma, logrando sintetizar grandes cantidades de producto en tiempos razonables y económicos. Esas sustancias se denominan catalizadores y permiten reacciones que de otro modo estarían bloqueadas o no podrían superar la barrera cinética. Esto se traduce en mayor velocidad, mejor selectividad o incluso que se produzca la reacción química a menor temperatura (Blanco Fernández, 2015).

Existe una gran variedad de materiales y de diferente tipo, que se pueden agrupar en:

- ∞ Catálisis homogénea: el catalizador y el sistema reactivo forman parte de una sola fase. Son reacciones en fase gaseosa o en solución.
- ∞ Catálisis heterogénea: la reacción se produce en una región interfacial y los catalizadores de este tipo actúan en una fase diferente que los reactivos. Para una reacción donde los reactivos están en fase gaseosa o líquida, el catalizador suele presentarse en fase sólida.
- ∞ Catálisis enzimática: reacciones bioquímicas cuya velocidad se incrementa por la actividad de enzimas.

Cuando se trabaja en catálisis heterogénea, no todo el sólido del sistema reactivo que se utiliza es catalizador. En muchos casos se utiliza una fase activa, conformada por los centros activos dispersos en una matriz relativamente inerte. Estos materiales se denominan catalizadores soportados y para que se produzca la reacción se tienen que dar procesos de difusión desde el seno del medio de reacción hasta el catalizador, adsorción/absorción de los reactivos, reacción química en el centro activo, desorción de los productos y difusión de nuevo al seno de reacción (Blanco Fernández, 2015).

Esta característica de los catalizadores se puede abordar de dos maneras:

- 1) Puede ser sintetizado por completo de manera homogénea, pero dejando un punto de anclaje para que en una última etapa sea inmovilizarlo sobre el soporte.
- 2) Puede ser construido desde el inicio sobre el soporte, modificándolo en etapas sucesivas. Esto implica una primera etapa de activación del soporte seguido de las correspondientes modificaciones orgánicas o inorgánicas hasta conseguir sintetizar el catalizador final. Esta estrategia permite controlar el proceso de modificación del soporte de manera sencilla y precisa, además de ser un proceso que evita posibles etapas de descomposición o pérdida de los sitios activos.

Los materiales para catálisis heterogénea se adaptan a los diferentes procesos, (control del tamaño de partícula, distribución espacial, composición superficial, estabilidad térmica y química, forma y estructura electrónica) para alcanzar la máxima actividad y/ o selectividad en el proceso de interés. El desarrollo de grandes superficies porosas que van desde sólidos microporosos a macroporosos está destinado a reducir los costos en las aplicaciones a gran escala (Bagheri et al., 2015).

La utilización de catalizadores heterogéneos (el catalizador se presenta en una fase diferente a la de los reactivos) en reemplazo de los catalizadores homogéneos (misma fase para el catalizador y el sistema reactivo) ofrece muchos beneficios, eliminando problemas de carácter económico, ambiental y operativos (Cornejo, Barrio, Campoy, Lázaro, & Navarrete, 2017):

- ∞ pueden ser fácilmente recuperados del medio de reacción,
- ∞ permiten ser regenerados para su reutilización
- ∞ tienen una naturaleza menos corrosiva, lo que lleva a operaciones más seguras, más económicas y amigables con el medio ambiente.

En lo que se refiere a la transformación del glicerol en productos químicos de mayor valor agregado, también se han desarrollado nuevas rutas catalíticas que resultan más sencillas y respetuosas con el medioambiente (Pico et al., 2013).

II.3.1 Catalizadores para la eterificación de glicerol

La reacción de eterificación de glicerol ha sido motivo de estudio tanto en reacciones de catálisis homogénea como heterogéneas. Los catalizadores empleados en ambas presentaron propiedades ácidas.

II.3.1.1 Catalizadores homogéneos

Ayoub et al. utilizaron diferentes catalizadores alcalinos homogéneos (LiOH, NaOH, KOH y Na_2CO_3) en la reacción de eterificación del glicerol libre de solvente. De todos ellos, el LiOH presentó conversión completa de glicerol con una selectividad correspondiente del 33% hacia la formación de diglicerol (diéter). Para conseguir estos resultados trabajaron a una temperatura de reacción de 240 °C, una relación entre la masa de catalizador y glicerol de 2% durante 6 h, a presión atmosférica en un reactor de tipo batch y con agitación constante. Se determinó además que la conversión de glicerol y la selectividad hacia el diéter estaba influenciada por la alcalinidad del catalizador metálico y las condiciones de reacción (Ayoub et al., 2012).

Liu et al. investigaron la posibilidad de llevar a cabo la eterificación de glicerol con alcoholes alquílicos de cadena corta, ensayando con butanol (BuOH), mediante catálisis homogénea ácida. En estos estudios determinaron que los triflatos (OTf) metálicos resultan activos y selectivos en la reacción estudiada, funcionando como ácidos de Lewis. Particularmente con $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ obtuvieron rendimientos del 70% de los monoéteres (B1G1), Tabla II.6. Los autores arribaron a estos resultados en ensayos catalítico con una temperatura de trabajo de 150 °C, durante 24 h, con una relación molar entre los reactivos de Gly: BuOH de 4:1 y 6,5 moles de catalizador. Dicho grupo de trabajo evaluó en estas mismas condiciones catalizadores ácidos del tipo Brønsted (ácido dodecilbencensulfónico, ácido metanosulfónico, Bet $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)(\text{COO}^-))$ y ácido bis (trifluorometano) sulfonimida), los cuales resultaron menos activos y menos selectivos (Liu et al., 2013).

Tabla II.6: Resultados de eterificación de Gly con BuOH (Liu et al., 2013).

Catalizador	Conversión (%)		Rendimiento (%)				Balance de masa de carbono (%)	
	Gly	BuOH	B1G1	B2G1	B2	G2	BuOH	Gly
FeCl_3^a	10	13	9	--	2	2	69	43
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^b$	6	30	16	--	1	2	53	100
BiCl_3	1	6	4	--	1	--	--	100
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^c$	--	--	--	--	--	--	100	100
ZnCl_2^d	--	--	--	--	--	--	--	--
$\text{Nd}(\text{OTf})_3$	4	20	12	--	3	1	75	100
$\text{Fe}(\text{OTf})_3$	5	30	19	--	5	1	80	100
$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	12	31	28	--	1	5	83	100
$\text{In}(\text{OTf})_3$	17	70	45	--	10	6	79	100
$\text{Ga}(\text{OTf})_3$	23	80	62	2	9	6	91	93
$\text{Al}(\text{OTf})_3$	18	65	48	--	8	4	87	89
$\text{Bi}(\text{OTf})_3$	30	91	70	7	10	8	95	85
$\text{Al}(\text{TFSI})_3$	10	55	32	--	3	2	64	99
$\text{Fe}(\text{TFSI})_3$	6	52	17	--	4	1	40	71
$\text{Bi}(\text{TFSI})_3^e$	20	40	28	--	2	7	75	70

a) 22% en moles, b) 16% en moles, c) 13% en moles, d) 24% en moles, e) a 190 °C

A modo de comparación, algunos autores como Ruppert et al. llevaron a cabo la eterificación de glicerol con ácido p-toluenosulfónico. Realizaron los ensayos catalíticos utilizando glicerol y 1-octeno a 120 y 140 °C alcanzando un porcentaje de conversión del 57% y una selectividad hacia los productos de interés de solo el 21% (Ruppert et al., 2009).

II.3.1.2 Catalizadores heterogéneos

Los materiales sólidos ácidos más utilizados para producir ésteres, éteres, acetales y cetales de glicerol han sido tradicionalmente las resinas orgánicas de intercambio iónico Amberlyst, comercializadas por la compañía Rohm and Haas. En la eterificación con isobutileno las más utilizadas fueron las Amberlyst 15 y 35 como catalizador macroreticular de acidez fuerte. Los grupos sulfónicos unidos a la matriz del copolímero de estireno divinilbenceno reticulado son los que le otorgan la propiedad catalítica al material, Figura II.13. Amberlyst 15 y 35 mostraron una conversión completa de glicerol y una alta selectividad a los productos deseados (Bozkurt et al., 2015).

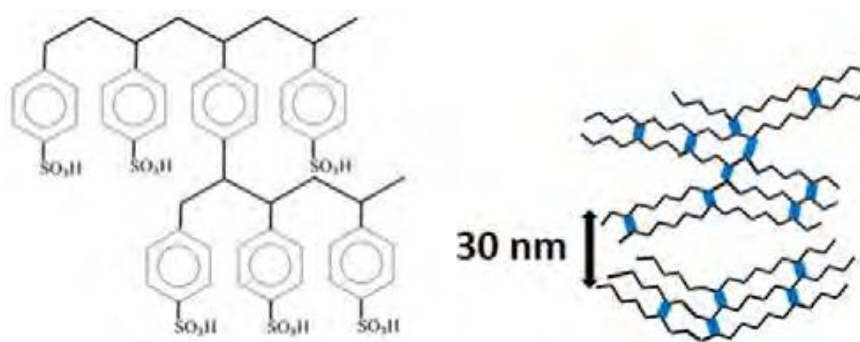


Figura II.13: Grupo funcional y estructura de la resina Amberlyst 15.

Klepacova et al. obtuvieron mejores resultados trabajando con Amberlyst 15, incluso los estudios demostraron que conserva su actividad catalítica durante 5 ciclos de reacción consecutivos, durante un tiempo de 4 h cada uno. (Klepáčová et al., 2007). Sin embargo, se ha demostrado también que la presencia de impurezas como hidróxido de sodio interfiere negativamente en la actividad de estas resinas (Pico et al., 2013). Las resinas de tipo gel mostraron un rendimiento inferior en comparación con las resinas macroreticuladas, debido a su estructura de fase de gel con microporos. Lo mismo ocurrió en resinas hidratadas, ya que el agua interfiere obstruyendo los poros del material impidiendo que el glicerol difunda. A pesar de que estas resinas predominan en términos de eficiencia, conversión, resistencia físico-química y vida útil como catalizador en la reacción de eterificación, tienen la desventaja que son inestables a altas temperaturas, lo que condiciona alguna de sus aplicaciones (Gonçalves et al., 2014).

Las zeolitas también se han estudiado ampliamente como catalizadores en la eterificación de glicerol con diferentes reactivos. La actividad catalítica de estos materiales se origina en los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. El puente O-H entre los átomos de Al y Si crea los sitios ácidos Brønsted donantes de protones; mientras que existen diferentes ideas sobre el origen de los sitios ácidos de Lewis aceptores de electrones, se considera que la especie Al es responsable de la acidez de Lewis. Además, se ha observado que estas especies se coordinan con los átomos de oxígeno más cercanos al Al y crean un efecto de polarización en los grupos

puente-OH en la zeolita, aumentando así la fuerza ácida a través de sinergismo (Huang et al., 2008).

Las zeolitas generalmente pertenecen a materiales microporosos y mesoporosos, Figura II.14. También pueden clasificarse según el número de átomos de Si o Al conectados a los átomos de O en la estructura del anillo; zeolitas de poro pequeño con estructura de 8 anillos, zeolitas de poro medio con estructura de 10 anillos (ZSM-5) y zeolitas de poro grande con estructura de 12 anillos (zeolita Y, zeolita Beta y Mordenita). Desde finales de la década de 1980, las zeolitas se han investigado como catalizadores en síntesis petroquímica y orgánica, debido a sus características favorables de acidez, estabilidad térmica y selectividad de forma (Bozkurt et al., 2015). La zeolita H-Beta con una relación óptima Si/Al tiene una alta actividad catalítica para la eterificación de glicerol, en comparación con otras zeolitas, tales como H-Y y H-ZSM-5 (Gonzalez-Arellano et al., 2015). A pesar de los altos valores de actividad, estos materiales presentaron menor selectividad hacia los productos de interés que las resinas comerciales y han demostrado ciertas limitaciones debidas a la resistencia de transferencia de masa para la difusión dentro de la red microporosa (Melero, Vicente, Morales, Paniagua, & Bustamante, 2010).



Figura II.14: Estructura de zeolita Y y Beta.

Buscando superar los inconvenientes de la transferencia de masa de reactivos y productos, hacia o desde los sitios activos, se han desarrollado sílices mesoporosas con tamaños de poros más grandes (desde los 2 a los 50 nm) como mejores alternativas a los materiales cristalinos microporosos. Estos materiales se pueden sintetizar utilizando precursores inorgánicos como sílice, y “templates” orgánicos, principalmente surfactantes. Una vez que los templates orgánicos forman micelas en solución, se agregan precursores inorgánicos, en los cuales las interacciones electrostáticas del tipo Van der Waals y puente de hidrógeno definen las propiedades texturales del material. El tamaño de los poros de la estructura final está determinado por el tamaño de las micelas de surfactante. La MCM-41 es un ejemplo de estos materiales, Figura II.15 (a). Este se puede sintetizar condensando gel de sílice u ortosilicato de tetraetilo (TEOS) alrededor de las micelas de surfactante de cetiltrimetilamonio (CTMA). La SBA-15 es otra versión de sílice mesoporosa, Figura II.15 (b), con tamaños de poros más grandes que MCM-41, alrededor de 6 a 15 nm y con una pared más gruesa. Se sintetiza utilizando copolímeros de bloque como el Pluronic P-123 en lugar de surfactantes, junto con una fuente de sílice. El HMS también es un tipo común de sílice mesoporosa, con un tamaño de poro de 3 a 4 nm, que se prepara empleando aminas neutras, como la dodecilamina (DDA), como template y luego se eliminan las aminas para conseguir la estructura mesoporosa (Bozkurt et al., 2015).

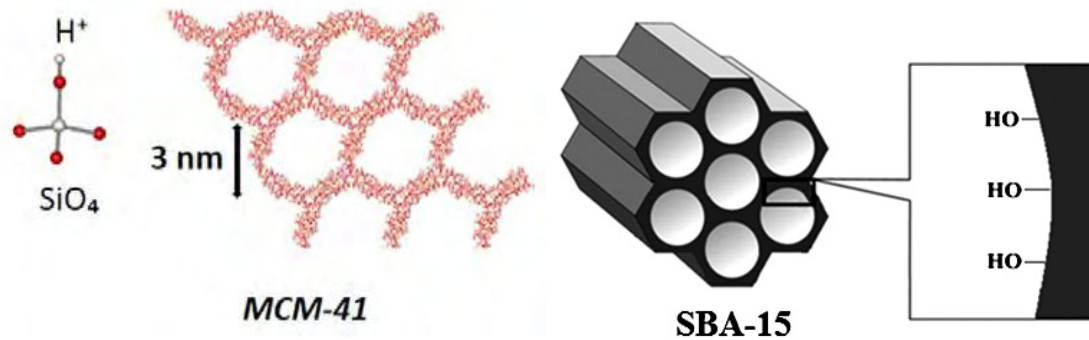


Figura II.15: Grupo funcional y estructura de MCM-14 (a) y SBA-15 (b).

El uso de estos materiales mesoestructurados como catalizadores para la reacción de eterificación es más reciente que las resinas de intercambio iónico y las zeolitas. Estos sistemas no presentan el tipo ni la densidad de sitios ácidos que requiere la reacción de eterificación, sin embargo, es posible utilizarlos como soportes. Se han reportado como una alternativa exitosa cuando son funcionalizados con grupos organosulfónicos. La funcionalización se puede realizar durante el procedimiento de síntesis del material o posterior a él (Mohammadi Ziarani, Lashgari, & Badiei, 2015). González et al. reportaron la funcionalización de SBA15 con ácido sulfónico, asistido por microondas, y evaluaron su actividad en la eterificación de glicerol, consiguiendo altos valores de conversión y selectividad hacia los productos de interés (González, Salagre, Taboada, Llorca, & Cesteros, 2013). Por otra parte, Jeenpadiphat et al. analizaron los efectos de la porosidad de estos soportes modificados mediante diferentes métodos (oxidación *in situ*, infiltración de carbono, etc.). Los investigadores evaluaron el rendimiento catalítico en una esterificación de Fischer con ácido acético y etanol, y en una transesterificación de aceite de girasol y etanol para producir biodiésel. Dentro de las conclusiones a las que arribaron, reportaron una actividad adecuada en el proceso con el material funcionalizado *in situ* (Jeenpadiphat, Björk, Odén, & Tungasmita, 2015).

Las propiedades de la sílice mesoporosa funcionalizada con ácido sulfónico, como son la elevada área superficial, los poros más grandes, la distribución de tamaños de poros más estrecha, el fácil acceso a los sitios ácidos de Brønsted y la fuerte acidez, favorecen la aplicabilidad de estos materiales en muchas reacciones químicas, entre ellas en la eterificación de glicerol (Bedogni, Acevedo, Aguzín, Okulik, & Padró, 2017).

También se investigó la aplicación del ionómero superácido fluorado (Hyflon) soportado sobre sílice esférica, Figura II.16. Frusteri et al. encontraron que estos materiales son sistemas efectivos para la eterificación de glicerol con isobutileno, estables en las condiciones de reacción y fáciles de reutilizar, sin observar lixiviado de la fase activa. El grupo de trabajo obtuvo adecuados resultados de conversión de glicerol, baja formación de producto de dimerización y alta selectividad hacia los éteres de glicerol buscados (Frusteri, Frusteri, Cannilla, & Bonura, 2012). Además lograron soportar este ácido sobre microsferas de carbón monodispersas sintetizadas en su laboratorio y de esta forma tener otro material catalítico con alta actividad y selectividad hacia el triéter con muy baja formación de productos secundarios (Frusteri et al., 2016).

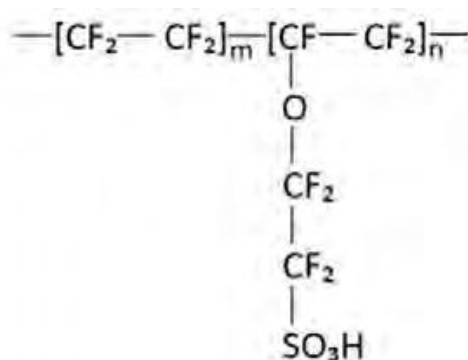


Figura II.16: Estructura del ionómero Hyflon.

Algunas arcillas comerciales como Montmorillonita K-10 también se evaluaron como catalizadores heterogéneos (Silva et al., 2009). Estos materiales son producidos a través de la calcinación de silicato de montmorillonita natural, funcionalizados con 20% en peso de ácido tugstosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), perteneciente a la familia de compuestos heteropoliácido: HPA, resultando activos y selectivos hacia la formación del diéter de glicerol. La deposición de HPA sobre la Montmorillonita K-10 da como resultado un aumento en la densidad de los sitios ácidos y una mayor resistencia de los sitios ácidos de Brønsted.

Los estudios más recientes para el desarrollo de catalizadores ácidos que resulten activos y selectivos en la eterificación de glicerol toman como punto de partida la utilización de biomasa residual. Se ha reportado en la bibliografía la obtención de materiales ácidos a base de carbón generados con diferentes precursores (carbohidratos simples, residuos industriales, etc.) (Carvalho et al., 2013). Estos sistemas pueden presentar características superficiales variadas, dependiendo de los métodos de síntesis, temperaturas e influencia de otra sustancia (ej. la utilización de un “template” para mejorar las características superficiales), aunque los grupos funcionales que se forman en la superficie generalmente no cuentan con la fuerza ácida suficiente para catalizar reacciones de eterificación. Se han estudiado diferentes estrategias para modificar esa acidez (ácidos fumantes, ácido sulfúrico concentrado, grupos sulfónicos orgánicos obtenidos por reducción de sal de diazonio, etc.) y transformarlos en materiales que resulten apropiados para la reacción mencionada.

II.3.2 Carbón como soporte del catalizador

El carbón es uno de los materiales más abundantes y de gran importancia en la naturaleza. Constituye la mayoría de las moléculas orgánicas biológicas de los seres vivos y como elemento inorgánico presenta varias morfologías. También forma parte de productos de uso diario como grafito, diamante, hidrocarburos, fibras, hollín, aceites, moléculas complejas, como carbón activado en filtros, etc. (Stassi, 2014).

La aplicación de los carbones activados como materiales adsorbentes en diferentes ámbitos se conoce desde la antigüedad. Este tipo de carbón es un material sólido preparado artificialmente a partir de diferentes precursores como residuos agrícolas o forestales, material lignocelulósico como la madera, cáscara de nuez, de coco, de almendra, carozo de aceituna, etc. También se emplea antracita, carbones grasos, coque de petróleo, turba, huesos, lodos, plásticos, breas, neumáticos, etc. La elección del precursor es en función de su disponibilidad,

precio y pureza, el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final (Martínez Fierro, 2012).

Estos sólidos se caracterizan por una estructura porosa bien desarrollada, lo que le confiere una elevada superficie específica que puede ir desde 300 m²/ g hasta 3000 m²/ g, y capacidad de adsorción. Los altos valores de superficie se deben a la presencia de diferentes tipos de poros:

- ∞ Microporos: tamaño menos a 2 nm
- ∞ Mesoporos: tamaño entre 2 y 50 nm
- ∞ Macroporos: tamaño mayor a 50 nm

Los mesoporos y los macroporos constituyen la superficie externa del material (responsables de menos del 10% de la superficie específica), su función en los procesos de adsorción consiste en actuar como caminos de transporte hacia la porosidad más estrecha. Por su parte, la superficie interna abarca todos los poros, cavidades y grietas en las paredes que sean más profundas que anchas y que sean accesibles a la adsorción. Los microporos constituyen la parte principal de la superficie interna de un carbón activado (responsables del 90% restante de la superficie específica), y contribuyen de forma fundamental a su capacidad de adsorción. El transporte de las moléculas es diferente según cada tipo de poro, mientras que, en los macroporos, la difusión es masiva, en los mesoporos es una difusión de Knudsen y en los microporos es una difusión activada basada en la interacción molecular con la superficie de la pared del poro (Harp, 2017). Durante el proceso de preparación se pueden modificar y controlar el tamaño y distribución de estas cavidades en la estructura carbonosa, al igual que la naturaleza química de su superficie (González-García, 2018). En la Figura II.17 B se representa esquemáticamente la estructura porosa que presentan comúnmente los carbones activados.

Estos materiales químicamente están compuestos entre un 87- 97% de átomos de carbón. Completan su composición otros heteroátomos como hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno procedentes de la materia prima, o incorporados durante el proceso de síntesis. Generan una estructura de microcristales de grafito, constituidos por una serie de anillos aromáticos entrelazados, y formando entre 5 y 15 láminas de planos gráfiticos con una separación de 3 – 4 Å entre las mismas, Figura II.17 C (Martínez Fierro, 2012). Las láminas aromáticas de carbono aparecen unidas entre sí de forma irregular y aleatoria, de manera tal que no sólo no son perfectamente paralelas, sino que incluso llegan a solaparse unas con otras, Figura II.17 A. Los espacios intersticiales que se generan entre las láminas dan lugar a la formación de poros, defectos estructurales, electrones desapareados y vacantes en el sistema, Figura II.17 D, (González Gaitán, Ruiz Rosas, Morallon, & Cazorla Amorós, 2017). Este ordenamiento aleatorio de las capas como el entrecruzamiento que se produce impiden el reordenamiento de la estructura, aun a altas temperaturas como 3000 °C (Rodríguez-Reinoso, 2009).

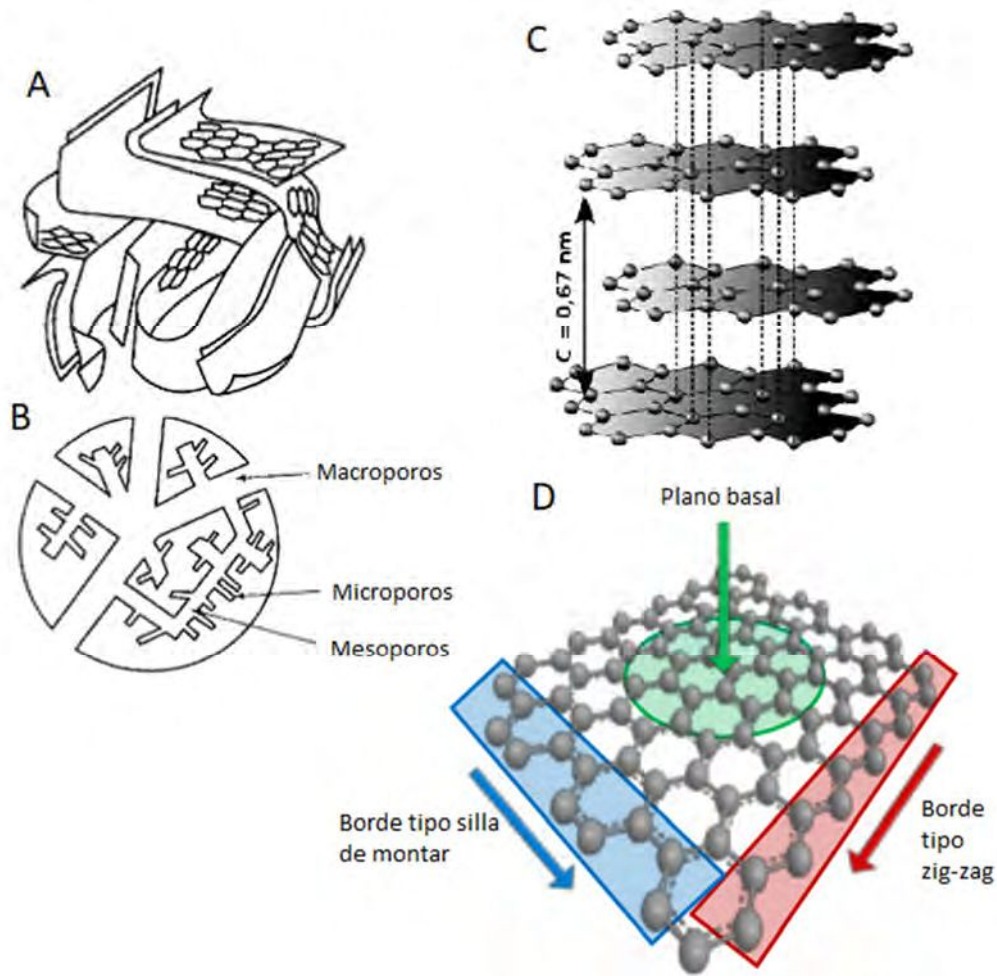


Figura II.17: A: Disposición de láminas de grafeno. B: Estructura de poros de un carbón activado. C: Estructura de anillos de las láminas (c es la distancia entre capas de grafeno). D: Plano basal y sitios borde en una lámina.

La química superficial de los materiales carbonosos determina sus propiedades fisicoquímicas, características hidrofóbicas y propiedades ácido-base. Esto está definido por la presencia de átomos diferentes al carbono y la formación de grupos funcionales como se ilustra en la Figura II.18. Los que tienen mayor importancia en las aplicaciones del material y que se encuentran en grandes cantidades son los grupos oxigenados. Estos se generan como consecuencia de la reacción química entre los centros activos del carbón con el oxígeno procedente del material precursor o de cualquier otro agente oxidante presente en el medio de reacción (Martínez Fierro, 2012). Sin embargo, no todos los átomos de la lámina tienen la misma reactividad. Se considera que existen diferencias marcadas entre la reactividad de átomos de carbono con enlaces covalentes carbono-carbono ubicados dentro de la lámina de grafeno, los sitios del plano basal, y los que se encuentran en los bordes de la lámina gráfénica, del tipo zig-zag o tipo silla de montar, todos ellos esquematizados en la Figura II.17 D. Los átomos del plano basal poseen una alta densidad electrónica π , con gran número de electrones deslocalizados, lo que incrementa el potencial de adsorción, permite la funcionalización no-covalente como la formación de grupos epóxidos por el spillover del dióxígeno adsorbido y también dan cierta basicidad a la superficie del material carbonoso (González Gaitán et al., 2017).

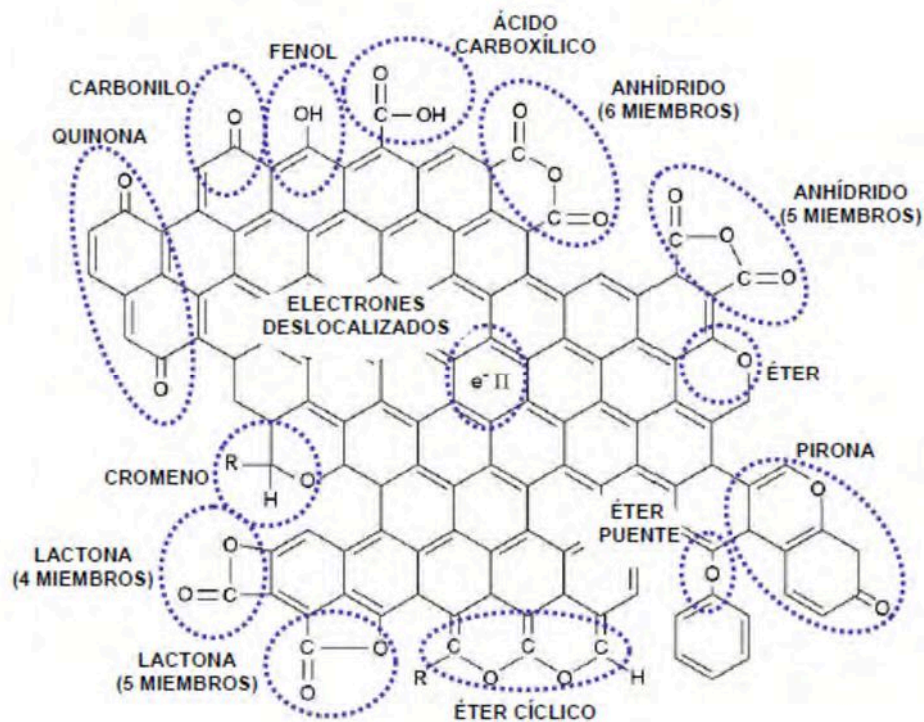


Figura II.18: Grupos oxigenados en la superficie de un carbón activo (Martínez Fierro, 2012).

De los grupos funcionales que se pueden encontrar en la superficie de un carbón activado, los ácidos carboxílicos, lactonas, anhídridos o fenoles son los que confieren carácter ácido. Mientras que la presencia de grupos como quinonas, pironas y cromenos, le confieren un carácter básico. Por lo general, la superficie del carbón activo es de carácter hidrófobo, sin embargo, la presencia de grupos superficiales oxigenados ácidos le otorgan cierto carácter hidrofílico a la superficie (Boehm, 1994).

La mayoría de las aplicaciones del carbón activado se relacionan con cuestiones ambientales o industriales, para adsorber iones de metales pesados, como mercurio Hg(II), cromo Cr(III) y Cr(IV), cadmio Cd(II), arsénico As(V) y plomo Pb(II); también para compuestos orgánicos (benceno, fenol, tolueno, formaldehído y metiltercbutil éter) y gases como CO₂ (González-García, 2018). No obstante, también se utiliza en catálisis heterogénea, como catalizador en sí mismo o como soporte catalítico dispersando una fase activa a lo largo de su superficie, de manera que se obtiene una elevada superficie reactiva por unidad de peso de catalizador empleado (Rodríguez-Reinoso, 1998). Al igual que otros soportes utilizados tradicionalmente a escala industrial, debe facilitar la difusión de los reactivos al interior de los poros donde se encuentra la fase activa, la disipación del calor de reacción, el retardo del sinterizado de la fase activa, incrementar la resistencia al envenenamiento de la superficie, y contribuir a la actividad catalítica, pudiendo producirse reacciones durante el proceso catalítico (Martínez Fierro, 2012).

Los carbones ofrecen propiedades flexibles para adaptarse a las necesidades específicas de un material catalítico, y esta capacidad es una consecuencia de varias características como la estructura porosa que determina la carga de fase activa, una estructura química que influye

en la interacción con las moléculas de diferente naturaleza, y una amplia gama de sitios activos (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

En resumen:

- ∞ La estructura del carbón es resistente a medios ácidos o básicos.
- ∞ La estructura es estable a altas temperaturas (incluso por encima de 1000 °C), en ausencia de aire.
- ∞ La estructura de los poros puede adaptarse para obtener las dimensiones necesarias para una reacción determina.
- ∞ Los carbones porosos se pueden preparar con diferentes formas físicas (gránulos, pellets, extrusados, telas, fibras, etc.).
- ∞ Aunque el carbón suele ser hidrófobo, la naturaleza química de la superficie puede modificarse para aumentar la hidrofiliidad, e incluso se pueden preparar carbones con propiedades de intercambio iónico.
- ∞ La fase activa se puede recuperar fácilmente de los catalizadores agotados quemando el soporte de carbón (muy importante cuando la fase activa es un metal precioso).
- ∞ El costo de los soportes de carbón suele ser más bajo que los soportes convencionales, como la alúmina y la sílice.

Dentro de los soportes y catalizadores utilizados en la eterificación del glicerol también se encuentra el carbón. La forma más directa de conseguir un material carbonoso es mediante pirólisis de carbohidratos, como glucosa o sacarosa a una temperatura relativamente suave (300-400 °C) en una atmósfera inerte. También se pueden utilizar recursos biomásicos como precursores de carbón como glicerol, restos de caña de azúcar, cáscara de arroz, residuos de café, etc. (Goncalves et al., 2013) (Gonçalves et al., 2014) (Gonçalves et al., 2016). Esta técnica genera un material amorfo con la formación de anillos aromáticos policíclicos y grupos funcionales oxigenados en la superficie. Estos grupos son los que permiten luego un tratamiento de activación o funcionalización mediante ácido sulfúrico concentrado o fumante para aumentar la densidad de sitios ácido como se esquematiza en la Figura II.19 (Toda et al., 2005). La diferencia en la funcionalización con estas dos formas del ácido radican en la accesibilidad que tiene cada uno al interior del material, siendo más eficiente la aplicación del gas (Sánchez, Hernández, Moreno, Mondragón, & Fernández, 2011).

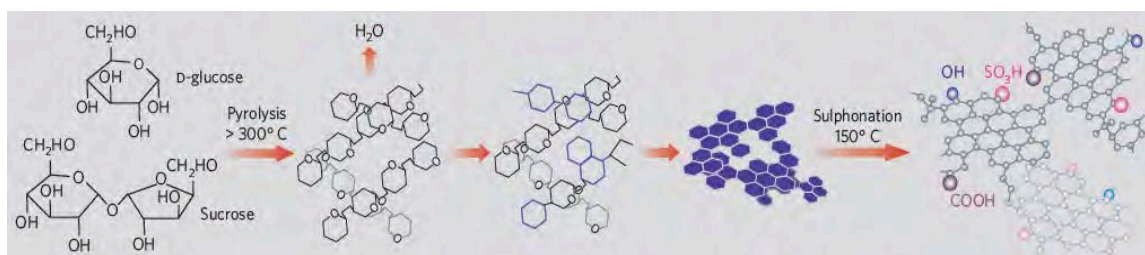


Figura II.19: Preparación de carbón a partir de pirólisis de glucosa o sacarosa y posterior funcionalización (Toda et al., 2005).

Liu et al. propusieron la obtención y posterior reducción de una sal de diazonio (Figura II.20) para aumentar la densidad de sitios ácidos en el material carbonoso (Liu et al., 2010). La funcionalización se realiza mediante la unión covalente del radical arilo que contiene el grupo

sulfónico en presencia de un agente reductor como el ácido hipofosforoso (Liu, Wang, Zhao, & Feng, 2008) (Janaun & Ellis, 2010).

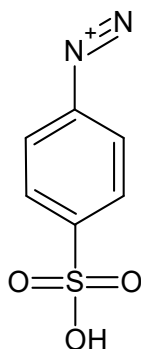


Figura II.20: Estructura de la sal de diazonio.

Los materiales obtenidos a partir de pirólisis se caracterizan por tener un área superficial muy baja (S_{BET} menor a $1 \text{ m}^2/\text{g}$) comparada con otros catalizadores o soportes utilizados para reacciones similares (Mo et al., 2008). Por lo tanto, en la bibliografía se propone como alternativa para mejorar esta característica la utilización de un “template”. Los materiales conseguidos de esta forma presentan un área superficial mayor, entre 500 y $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (Han, Kim, & Hyeon, 2003). En esta técnica se realiza la polimerización *in situ* de un template de silicato de sodio junto con la carbonización del precursor de carbón. De esta forma se logra la pirólisis del carbón sobre el template que luego se remueve con una solución básica concentrada (NaOH 3 M), Figura II.21.

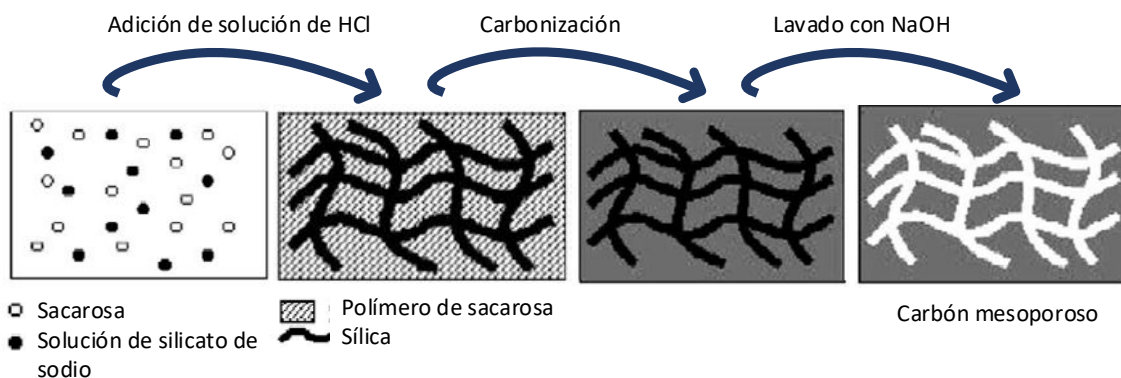


Figura II.21: Síntesis de carbón mesoporoso a través de la polimerización *in situ* de silicato (Han et al., 2003).

Cuando se utiliza como template SBA-15 para obtener un carbón con una estructura determinada, esta también puede removerse del sólido carbonoso con HF, Figura II.22 (Babić et al., 2013) (Peng et al., 2010) (Geng, Yu, Wang, & Zhu, 2012).

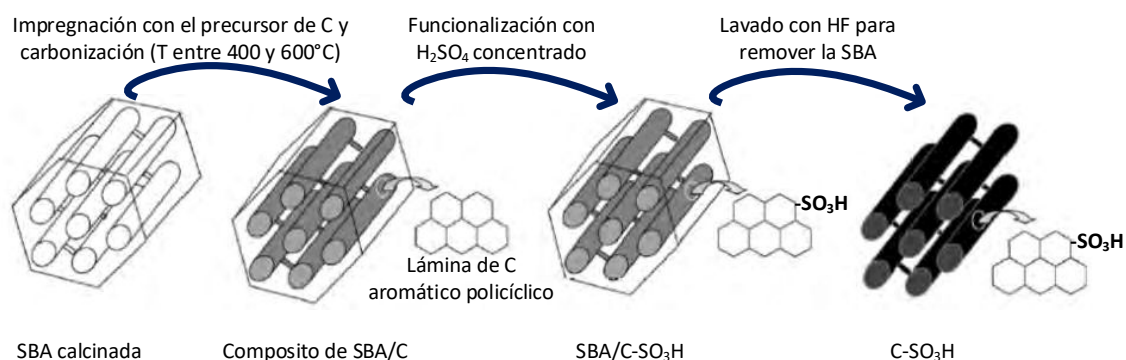


Figura II.22: Preparación de materiales ácidos sólidos mesoporosos (Peng et al., 2010).

II.4 Aplicación de los productos de la reacción de eterificación de glicerol

Como se mencionó previamente, el glicerol en sí mismo no es adecuado como combustible debido a su bajo calor de combustión, su alta viscosidad y la formación de sustancias tóxicas como las acroleínas. Sin embargo, dentro de las potenciales aplicaciones se encuentra su utilización como bioaditivo en la “retroalimentación” de combustibles, convencionales y biocombustibles. La molécula de glicerol tiene aproximadamente el 50% de su masa en átomos de oxígeno, un grupo -OH por cada átomo de carbono, lo que lo convierte en una buena plataforma para la producción de aditivos oxigenados. Pero, para este fin, se necesita de su modificación química en acetales, cetales y éteres que permitan conseguir una adecuada mezcla con los hidrocarburos (Bart et al., 2010) (Pinto & Mota, 2014).

A mediados del siglo pasado, el gran aumento del consumo de energía y el progresivo deterioro ambiental llevaron a reconocer que la producción de energía y el transporte eran los principales responsables de este proceso. La principal medida adoptada fue en la década del 70 mediante la eliminación progresiva de los aditivos de plomo en los combustibles y el establecimiento de límites de emisiones. La disminución de la concentración de plomo tuvo su consecuencia técnica en el funcionamiento de los motores, la caída en el número de octanos de la nafta afecto a los automóviles diseñados para combustibles de alto octanaje. La solución inmediata fue aumentar el octanaje con concentraciones crecientes de butanos y compuestos aromáticos. Luego, una respuesta más innovadora fue el desarrollo de compuestos oxigenados (Ancillotti & Fattore, 1998).

Un aditivo es una sustancia que se agrega en pequeñas cantidades para lograr determinado efecto. En los combustibles, son sustancias químicas que mejoran el rendimiento del motor, las propiedades del combustible, la limpieza de las partes mecánicas del mismo, o reducen las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) (Aimaretti et al., 2008) (Cornejo et al., 2017).

Los aditivos oxigenados para combustibles se definen como compuestos orgánicos sin cenizas que contiene oxígeno, como un alcohol o éter, y puede ser usado como combustible o como complemento de combustible diésel, biodiésel o nafta (Ancillotti & Fattore, 1998). Para su adecuada mezcla con el carburante, deben tener una miscibilidad total con ellos. Estos aditivos pueden actuar reduciendo la densidad y viscosidad del combustible, mejorando las propiedades de cetanos/ octanos dependiendo del carburante y el proceso de la combustión al

introducir su contenido de oxígeno, de esta forma disminuir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (compuestos aromáticos, azufre y principalmente olefinas ligeras) y la producción de monóxido de carbono o formación de humo y hollín (Izquierdo et al., 2012).

El uso de derivados de glicerol como bioaditivos oxigenados incorporándose en distintas cantidades, hasta en un 20%, es una forma prometedora de valorizar este subproducto. A continuación se resumen las mejoras que estos compuestos brindan (Melero et al., 2010), (Lovestead & Bruno, 2011), (Bozkurt et al., 2015), (Cornejo et al., 2017):

- ∞ Demostraron ser mejoradores del punto de obturación del filtro en frío, del punto de fluidez y del punto de nube, especialmente en mezclas de biodiésel. Mejoraron las propiedades a baja temperatura del biocarburante, sin modificar otros parámetros de calidad.
- ∞ El efecto sobre la estabilidad de oxidación depende de los compuestos agregados y las características del biodiésel. Sin embargo, se puede mitigar este problema con la utilización de antioxidantes en las mezclas finales o la protección de los grupos hidroxilos libres con un paso de reacción adicional.
- ∞ Pueden modificar en diferentes grados la viscosidad, densidad y lubricidad del combustible, propiedades que tienen un importante efecto en el rendimiento del motor.
- ∞ La principal mejora que ofrecen los aditivos oxigenados derivados del glicerol es la del punto de inflamación de las mezclas diésel-biodiésel, y la de la presión de vapor en nafta.
- ∞ En naftas pueden aumentar el índice de octanos y disminuir la formación de goma sin afectar otros requisitos de calidad.
- ∞ Disminuyen las emisiones contaminantes.
- ∞ Modifican el rendimiento del motor en términos de consumo de combustible.

II.5 Biorrefinerías

En los últimos años, con la disminución de los recursos no renovables se comenzó a centrar la atención en la producción de combustibles y productos químicos a partir de recursos renovables (Varkolu, Moodley, Potwana, Jonnalagadda, & van Zyl, 2016). A través de la combinación de bajo impacto ambiental y tecnologías seguras, el uso de la biomasa puede proporcionar una alternativa renovable a los recursos fósiles para brindar energía y materiales, Figura II.23. Representa una alternativa prometedora para la industria química para enfrentar los nuevos desafíos de síntesis química, evitando el agotamiento de los recursos petroquímicos y disminuyendo el impacto ambiental (Pfaltzgraff & Clark, 2014). En condiciones de mercado favorables, la producción de compuestos químicos a partir de recursos renovables podrá alcanzar los 113 millones de toneladas para el 2050, lo que representaría el 38% de la producción química orgánica total.

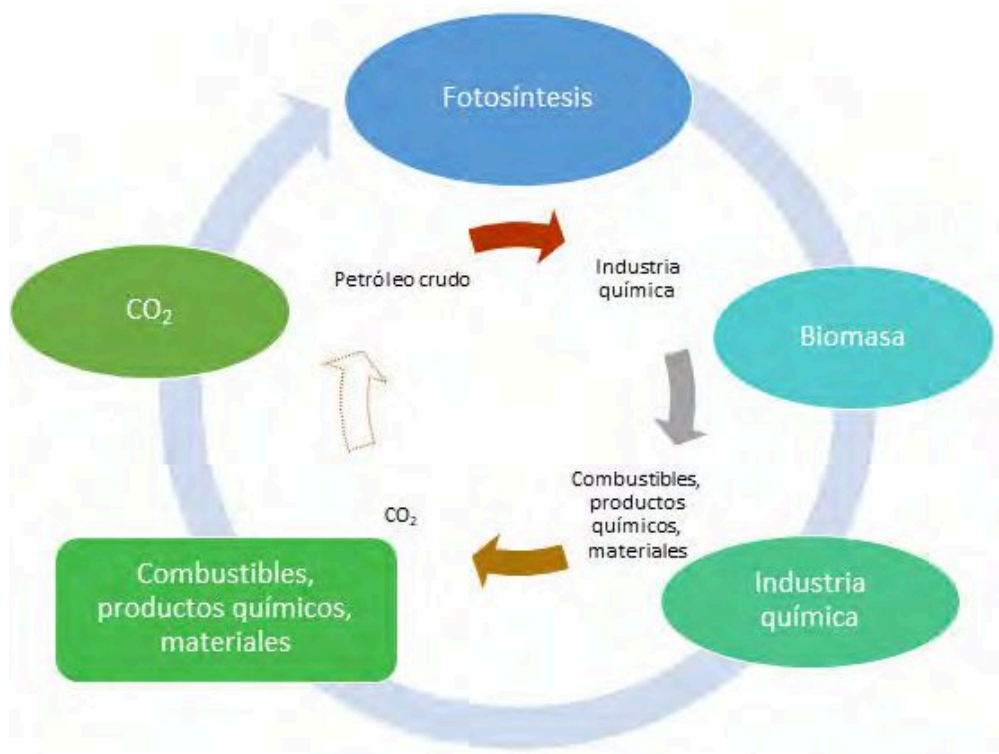


Figura II.23: Comparación entre los ciclos de producción de compuestos y materiales químicos derivados de la biomasa y el petróleo (Pfaltzgraff & Clark, 2014).

Una biorrefinería es un análogo a las refinerías actuales de petróleo, en el sentido de que producen energía y productos químicos. La biorrefinería comprende el procesamiento integrado de la biomasa en sentido ascendente, intermedio y descendente en una gama de productos biomásicos. Una biorrefinería no es un concepto completamente nuevo, algunas de las tecnologías tradicionales de conversión de biomasa, como las que se utilizan en la industria del azúcar, el almidón y la pulpa y el papel, pueden considerarse (en parte) como biorrefinerías (Hingsamer & Jungmeier, 2019). Las diferentes motivaciones en las áreas de política e investigación para acelerar el desarrollo de la biorrefinería tiene dos objetivos estratégicos (Bozell & Petersen, 2010):

- ∞ el desplazamiento del petróleo importado a favor de las materias primas nacionales renovables (un objetivo energético) para generar seguridad energética de una determinada sociedad.
- ∞ el establecimiento de una industria robusta de base biológica (un objetivo económico), basado en el concepto de economía circular, reindustrialización, así como la estimulación de la innovación y el desarrollo tecnológico a nivel local.

Las plantas de conversión de biomasa requerirán conceptos de plantas similares a las plantas químicas o al refinado de petróleo crudo de la actualidad. Se busca un diseño de proceso integrado capaz de generar una fuente rentable de materias primas energéticas y químicas utilizando biomasa como materia prima. El desafío está en encontrar fuentes alternativas de carbono, disponibles en grandes cantidades y procesarlas utilizando tecnologías químicas ecológicas, asegurando que los productos obtenidos sean verdaderamente ecológicos y sostenibles. La eficiencia del proceso debe ser máxima, idealmente, cada salida de proceso

debe tener un uso y un valor de mercado, Figura II.24. Deben desarrollarse prácticas integradas a nivel industrial que busquen reutilizar los desechos producidos por un proceso para alimentar a otro, o convertir los desechos en un subproducto útil con un valor comercial. El objetivo sería lograr una biorrefinación de cero residuos capaz de competir económicamente con los sistemas existentes utilizados para producir energía y productos químicos (Pfaltzgraff & Clark, 2014).

Las principales características de una biorrefinería son:

- ∞ La generación acoplada de energía (por ejemplo, biocombustibles gaseosos o líquidos) y materiales (por ejemplo, productos químicos, alimentos y piensos).
- ∞ Una combinación de varios pasos del proceso (por ejemplo, procesos mecánicos como el prensado y procesos termoquímicos como la gasificación).
- ∞ El uso de diferentes materias primas.

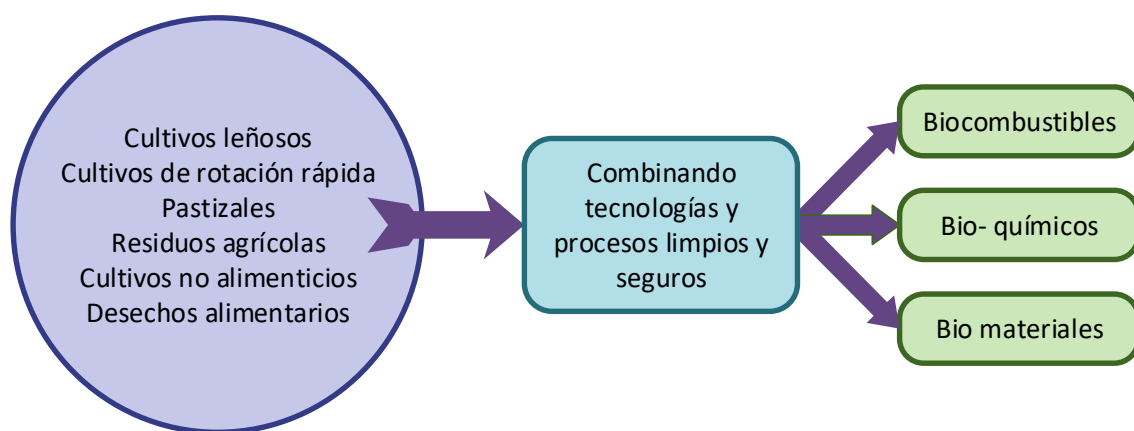


Figura II. 24: Integración de una biorrefinería (Pfaltzgraff & Clark, 2014).

En la actualidad el objetivo energético de estas plantas se cumple con la creciente producción de bioetanol, biodiesel y biocombustibles avanzados (butanol, biodiésel de algas, etc.). Sin embargo, estos productos son de bajo valor, y como resultado el retorno de la inversión en operaciones de biocombustible representa una barrera importante para alcanzar la meta económica de la biorrefinería. Los argumentos ambientales no son suficientes para la utilización industrial del carbono de fuentes renovables. Este necesita de un incentivo financiero, como si lo tuvo y aún mantiene el sector de los biocombustibles. Se debe justificar la aplicación de compuestos plataforma desconocidos, desarrollar procesos para convertir estos compuestos en productos finales de valor y la inversión de capital necesaria para aplicar esas tecnologías a escala comercial (Bozell & Petersen, 2010).

El proceso genérico de una biorrefinería consiste en las siguientes cuatro etapas, Figura II.25:

1. Plataformas
2. Productos
3. Materias primas
4. Procesos

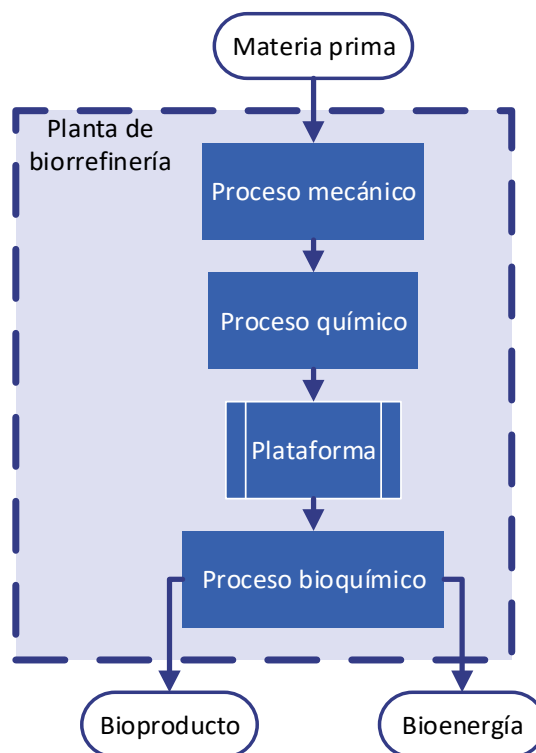


Figura II.25: Diagrama de procesos genéricos de una biorrefinería.

Entre los productos químicos de base biológica que se pueden utilizar como plataforma o bloque de construcción para otros productos, el glicerol representa un ejemplo excepcional con potencial (Varma & Len, 2019).

Es un material de interés debido a su fácil disponibilidad. Un mercado en expansión de biodiésel y la demanda de biocombustibles verdes sugiere que la disponibilidad de glicerol a bajo costo continuará. De hecho, los productos de valor agregado de este compuesto y las biorrefinerías de glicerol crudo podrían mejorar la economía del biodiésel de la siguiente manera (Ahmad, Zhang, Doherty, & Hara, 2019):

- ∞ Proporcionando un flujo de ingresos y minimizando la dependencia de subsidios para la industria del biodiésel (Bozell & Petersen, 2010).
- ∞ Reduciendo los costos de eliminación de los residuos de glicerol (Anitha et al., 2016).

II.6 Objetivos

El objetivo general planteado para este trabajo de tesis es la valorización del glicerol (subproducto de la industria del biodiésel de primera generación) convirtiéndolo en productos de alto valor agregado. Para ello se seleccionó la reacción de eterificación utilizando catalizadores heterogéneos ácidos.

Los objetivos específicos propuestos en esta tesis doctoral fueron:

- ∞ Obtener materiales catalíticos ácidos con características superficiales adecuadas para un buen desempeño de actividad y/ o selectividad en la eterificación de glicerol.

- ∞ Estudiar las condiciones de reacción óptimas tales como: temperatura, relación molar de reactivos, carga de catalizador, etc.; que promuevan la obtención de los productos deseados en la eterificación de glicerol con alcohol bencílico.
- ∞ Desarrollar una metodología analítica adecuada para identificar y cuantificar los productos de reacción (mono, di y tribencil éter del glicerol, dibencil éter, etc.)
- ∞ Estudiar la reutilización y reactivación de los materiales catalíticos.
- ∞ Ensayar los sistemas que resulten más activos y selectivos en la eterificación de glicerol crudo.
- ∞ Estudiar el desempeño catalítico de los materiales en la eterificación de glicerol con otros alcoholes: ciclohexanol, 1-feniletanol, etc.

11.7 Referencias

- Ahmad, F. B., Zhang, Z., Doherty, W. O. S., & Hara, I. M. O. (2019). The outlook of the production of advanced fuels and chemicals from integrated oil palm biomass biorefinery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109(March), 386–411. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.009>
- Aimaretti, N., Intilángelo, L., Clementz, A., Ansaldi, J., Yori, J. C. (2008). Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. *Invenio*, 11(20), 137–144.
- Ancillotti, F., & Fattore, V. (1998). Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis. *Fuel Processing Technology*, 57(3), 163–194. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(98\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(98)00081-2)
- Anitha, M., Kamarudin, S. K., & Kofli, N. T. (2016). The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal*, 295, 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.012>
- Ayoub, M., & Abdullah, A. Z. (2012). Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2671–2686. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>
- Ayoub, M., Khayoon, M. S., & Abdullah, A. Z. (2012). Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol. *Bioresource Technology*, 112, 308–312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.103>
- Babić, B., Kokunešoski, M., Miljković, M., Matović, B., Gulicovski, J., Stojmenović, M., & Bučevac, D. (2013). New mesoporous carbon materials synthesized by a templating procedure. *Ceramics International*, 39(4), 4035–4043. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.254>
- Bagheri, S., Julkapli, N. M., & Yehye, W. A. (2015). Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.031>
- Bart, J. C. J., Palmeri, N., & Cavallaro, S. (2010). Valorisation of the glycerol by-product from biodiesel production. In J. C. J. Bart, N. Palmeri, & S. Cavallaro (Eds.), *Biodiesel Science and Technology* (pp. 571–624). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845697761.571>.
- Bedogni, G. A., Acevedo, M. D., Aguzín, F., Okulik, N. B., & Padró, C. L. (2017). Synthesis of bioadditives of fuels from biodiesel-derived glycerol by esterification with acetic acid on solid catalysts. *Environmental Technology*, 3330(July). <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1345986>
- Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., & Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, 10(1), 13–30. <https://doi.org/10.1039/b710561d>
- Blanco Fernández, M. (2015). *Funcionalización covalente de nanotubos de carbono y grafeno para su aplicación en catálisis*. Universidad de Oviedo.

- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Bozell, J. J., & Petersen, G. R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "top 10" revisited. *Green Chemistry*, 12(4), 539–554. <https://doi.org/10.1039/b922014c>
- Bozkurt, Ö. D., Tunç, F. M., Bağlar, N., Çelebi, S., Günbaş, I. D., & Uzun, A. (2015). Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure-performance relationships in solid catalysts. *Fuel Processing Technology*, 138, 780–804. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.047>
- Bozkurt, Ö. D., Bağlar, N., Çelebi, S., & Uzun, A. (2019). Assessment of acid strength in sodium-exchanged resin catalysts: Consequences on glycerol etherification with isobutene in batch and flow reactors. *Molecular Catalysis*, 466, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.027>
- Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, L., & Frusteri, F. (2014). Glycerol etherification with TBA: High yield to poly-ethers using a membrane assisted batch reactor. *Environmental Science and Technology*, 48(10), 6019–6026. <https://doi.org/10.1021/es4053413>
- Carvalho, W. A., Galhardo, T. S., Simone, N., Gonçalves, M., Figueiredo, F. C. A., & Mandelli, D. (2013). Preparation of sulfonated carbons from rice husk and their application in catalytic conversion of glycerol. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1(11), 1381–1389. <https://doi.org/10.1021/sc400117t>
- Ciriminna, R., Pina, C. Della, Rossi, M., & Pagliaro, M. (2014). Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 1432–1439. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400229>
- Cornejo, A., Barrio, I., Campoy, M., Lázaro, J., & Navarrete, B. (2017). Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79(June), 1400–1413. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.005>
- Ferretti, C. A. (2010). *Valorización catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos*. Universidad Nacional del Litoral.
- Frusteri, F., Frusteri, L., Cannilla, C., & Bonura, G. (2012). Catalytic etherification of glycerol to produce biofuels over novel spherical silica supported Hyflon® catalysts. *Bioresource Technology*, 118, 350–358. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.103>
- Frusteri, L., Cannilla, C., Bonura, G., Chuvilin, A. L., Perathoner, S., Centi, G., & Frusteri, F. (2016). Carbon microspheres preparation, graphitization and surface functionalization for glycerol etherification. *Catalysis Today*, 277, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.044>
- Ganduglia, F., León, J. G., Gasparini, R., Rodríguez, M. E., Huarte, G. J., Estada, J., & Filgueiras, E. (2009). *Manual de biocombustibles*.
- García, J. I., García-Marín, H., & Pires, E. (2014). Glycerol based solvents: Synthesis, properties and applications. *Green Chemistry*, 16(3), 1007–1033. <https://doi.org/10.1039/c3gc41857j>
- Garlapati, V. K., Shankar, U., & Budhiraja, A. (2016). Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. *Biotechnology Reports*, 9, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2015.11.002>
- Geng, L., Yu, G., Wang, Y., & Zhu, Y. (2012). Ph-SO₃H-modified mesoporous carbon as an efficient catalyst for the esterification of oleic acid. *Applied Catalysis A: General*, 427–428, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.044>
- Gonçalves, M., Mantovani, M., Carvalho, W. A., Rodrigues, R., Mandelli, D., & Silvestre Albero, J. (2014). Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction. *Chemical Engineering Journal*, 256, 468–474.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.013>

- Gonçalves, M., Soler, F. C., Isoda, N., Carvalho, W. A., Mandelli, D., & Sepúlveda, J. (2016). Glycerol conversion into value-added products in presence of a green recyclable catalyst: Acid black carbon obtained from coffee ground wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *60*, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.016>
- Goncalves, M., Souza, V. C., Galhardo, T. S., Mantoviani, M., Figueiredo, F. C. A., Mandelli, D., & Carvalho, W. A. (2013). Glycerol Conversion Catalyzed by Carbons Prepared from Agroindustrial Wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *52*(3), 2832–2839. <https://doi.org/10.1021>
- Gonzalez-Arellano, C., Grau-Atienza, A., Serrano, E., Romero, A. A., Garcia-Martinez, J., & Luque, R. (2015). The role of mesoporosity and Si/Al ratio in the catalytic etherification of glycerol with benzyl alcohol using ZSM-5 zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *406*, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.011>
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *82*, 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- González Gaitán, C., Ruiz Rosas, R., Morallon, E., & Cazorla Amorós, D. (2017). Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos. Un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones, *45*, 22–30.
- González, M. D., Cesteros, Y., & Salagre, P. (2013). Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites. *Applied Catalysis A: General*, *450*, 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.028>
- González, M. D., Salagre, P., Taboada, E., Llorca, J., & Cesteros, Y. (2013). Microwave-assisted synthesis of sulfonic acid-functionalized microporous materials for the catalytic etherification of glycerol with isobutene. *Green Chemistry*, *15*(8), 2230–2239. <https://doi.org/10.1039/c3gc40683k>
- Gu, Y., Azzouzi, A., Pouilloux, Y., Jérôme, F., & Barrault, J. (2008). Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: New pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. *Green Chemistry*, *10*(2), 164–167. <https://doi.org/10.1039/b715802e>
- Han, S., Kim, M., & Hyeon, T. (2003). Direct fabrication of mesoporous carbons using in-situ polymerized silica gel networks as a template. *Carbon*, *41*(8), 1525–1532. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00072-1)
- Harp, G. (2017). Production of activated carbon and other products from low rank coals. In Z. Luo & M. Agraniotis (Eds.), *Low-Rank Coals for Power Generation, Fuel and Chemical Production* (pp. 301–317). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100895-9.00013-9>
- He, Q. (Sophia), McNutt, J., & Yang, J. (2017). Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *71*(January 2016), 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.110>
- Hingsamer, M., & Jungmeier, G. (2019). Biorefineries. In C. Lago, N. Caldes, & Y. Lechón (Eds.), *The Role of Bioenergy in the Emerging Bioeconomy* (pp. 179–222). Academic Press. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7_21
- Huang, J., Jiang, Y., Marthala, V. R. R., Thomas, B., Romanova, E., & Hunger, M. (2008). Characterization and acidic properties of aluminum-exchanged zeolites X and Y. *Journal of Physical Chemistry C*, *112*(10), 3811–3818. <https://doi.org/10.1021/jp7103616>
- Ikizer, B., Oktar, N., & Dogu, T. (2015). Etherification of glycerol with C4 and C5 reactive olefins. *Fuel Processing Technology*, *138*, 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.039>
- Izquierdo, J. F., Montiel, M., Palés, I., Outón, P. R., Galán, M., Jutglar, L., ... Ariza, X. (2012). Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(9), 6717–6724. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.005>

- Izquierdo, J. F., Iniesta, E., Outón, P. R., & Izquierdo, M. (2017). Experimental study of glycerol etherification with C5 olefins to produce biodiesel additives. *Fuel Processing Technology*, *160*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.011>
- Janaun, J., & Ellis, N. (2010). Glycerol Etherification by tert-Butanol Catalyzed by Sulfonated Carbon Catalyst. *Journal of Applied Sciences*, *10*, 2633–2637.
- Jaworski, M. A., Rodríguez Vega, S., Siri, G. J., Casella, M. L., Romero Salvador, A., & Santos López, A. (2015). Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *505*, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.027>
- Jeenpadiphat, S., Björk, E. M., Odén, M., & Tungasmita, D. N. (2015). Propylsulfonic acid functionalized mesoporous silica catalysts for esterification of fatty acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *410*, 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.002>
- Klepáčová, K., Mravec, D., & Bajus, M. (2006). Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins. *Chemical Papers*, *60*(3), 224–230. <https://doi.org/10.2478/s11696-006-0040-x>
- Klepáčová, K., Mravec, D., Hajekova, E., & Bajus, M. (2003). Etherification of glycerol. *Petroleum and Coal*, *45*(1–2), 54–57. Retrieved from http://vurup.sk.tapir.brain.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/www.vurup.sk/pc/vol45_2003/issue1-2/pdf/pc_1_2_03_klepacova_54_57.pdf
- Klepáčová, K., Mravec, D., & Bajus, M. (2005). Tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, *294*(2), 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.027>
- Klepáčová, K., Mravec, D., Kaszonyi, A., & Bajus, M. (2007). Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A: General*, *328*(1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.031>
- Kong, P. S., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2016). Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *63*, 533–555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>
- Lafuente Aranda, G. (2017). *Glicerol: síntesis y aplicaciones*. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Lee, H. J., Seung, D., Jung, K. S., Kim, H., & Filimonov, I. N. (2010). Etherification of glycerol by isobutylene: Tuning the product composition. *Applied Catalysis A: General*, *390*(1–2), 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.014>
- Liu, F., de Oliveira Vigier, K., Pera-Titus, M., Pouilloux, Y., Clacens, J. M., Decampo, F., & Jerome, F. (2013). Catalytic etherification of glycerol with short chain alkyl alcohols in the presence of Lewis acids. *Green Chemistry*, *15*(4), 901–909. <https://doi.org/10.1039/c3gc36944g>
- Liu, J., Daoutidis, P., & Yang, B. (2016). Process design and optimization for etherification of glycerol with isobutene. *Chemical Engineering Science*, *144*, 326–335. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.01.055>
- Liu, R., Wang, X., Zhao, X., & Feng, P. (2008). Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*, *46*(13), 1664–1669. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.016>
- Liu, X. Y., Huang, M., Ma, H. L., Zhang, Z. Q., Gao, J. M., Zhu, Y. L., ... Guo, X. Y. (2010). Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules*, *15*(10), 7188–7196. <https://doi.org/10.3390/molecules15107188>
- Lovestead, T. M., & Bruno, T. J. (2011). Comparison of Diesel Fuel Oxygenate Additives to the Composition-Explicit Distillation Curve Method. Part 3: t -Butyl Glycerols. *Energy & Fuels*, *25*(6), 2518–2525. <https://doi.org/10.1021/ef200343a>

- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Applicability of Activated Carbon. In H. Marsh & F. Rodríguez-Reinoso (Eds.), *Activated Carbon* (pp. 383–453). <https://doi.org/10.1016/b978-008044463-5/50022-4>
- Martínez Fierro, M. C. (2012). *Preparación y caracterización de carbón activo a partir de lignina para su aplicación en procesos de descontaminación de aguas*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Melero, J. A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, M., Moreno, J. M., Roldán, R., ... Pérez, C. (2008). Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Applied Catalysis A: General*, *346*(1–2), 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.041>
- Melero, J. A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, M., & Bustamante, J. (2010). Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on en 14214 quality parameters. *Fuel*, *89*(8), 2011–2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>
- Mo, X., López, D. E., Suwannakarn, K., Liu, Y., Lotero, E., Goodwin, J. G., & Lu, C. (2008). Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. *Journal of Catalysis*, *254*(2), 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.011>
- Mohammadi Ziarani, G., Lashgari, N., & Badiei, A. (2015). Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO₃H) as solid acid catalyst in organic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *397*, 166–191. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.10.009>
- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva Cesar, A. (2018). Glycerol from biodiesel production : Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *88*(February), 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>
- Mota, C. J. A. (2012). Valorization of the glycerol by-product of biodiesel production. In R. Luque & J. A. Melero (Eds.), *Advances in Biodiesel Production* (pp. 232–253). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857095862.2.232>.
- Mravec, D., Turan, A., Filková, A., Mikesková, N., Volkovicsová, E., Onyestyák, G., ... Kaszonyi, A. (2017). Catalytic etherification of bioglycerol with bioethanol over H-Beta , H-Y and H-MOR zeolites. *Fuel Processing Technology*, *159*, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.012>
- Ortiz Ortiz, A. (2013). *Evaluación ambiental de las diferentes alternativas en la utilización de la glicerina como subproducto de la producción de la planta de biodiesel Bio D S.A. del municipio de Facatativá*. Universidad Libre.
- Pagliaro, M. (2017). *Esters, Ethers, Polyglycerols, and Polyesters*. (M. Pagliaro, Ed.), *Glycerol*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812205-1.00003-5>
- Pariante, S., Tanchoux, N., & Fajula, F. (2009). Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chemistry*, *11*(8), 1256–1261. <https://doi.org/10.1039/b905405g>
- Peng, L., Philippaerts, A., Ke, X., Van Noyen, J., De Clippel, F., Van Tendeloo, G., ... Sels, B. F. (2010). Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids. *Catalysis Today*, *150*(1–2), 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.066>
- Pérez Angueira, L., & Redondo, R. (2014). *Producción de Glicerina USP*. Universidad Tecnológica Nacional.
- Pfaltzgraff, L. A., & Clark, J. H. (2014). Green chemistry, biorefineries and second generation strategies for re-use of waste: an overview. In K. Waldron (Ed.), *Advances in Biorefineries* (pp. 3–33). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857097385.1.3>
- Pico, M. P., Rodríguez, S., Santos, A., & Romero, A. (2013). Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol. *Ind. Eng. Chem. Res*, *52*, 14545–14555. <https://doi.org/10.1021>
- Pinto, B. P., De Lyra, J. T., Nascimento, J. A. C., & Mota, C. J. A. (2016). Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel*, *168*, 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.052>
- Pinto, B. P., & Mota, C. J. A. (2014). Developments in glycerol byproduct-based biorefineries. In K.

- Waldron (Ed.), *Advances in Biorefineries* (pp. 364–385). Rio de Janeiro: Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857097385.1.364>
- Pradima, J., & Kulkarni, M. R. (2017). Resource-Efficient Technologies Review on enzymatic synthesis of value added products of glycerol , a by-product derived from biodiesel production. *Resource-Efficient Technologies*, 3(4), 394–405. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.02.009>
- Rodriguez-Reinoso, F. (1998). The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis. *Carbon*, 36(3), 159–175. <https://doi.org/10.1016/j.na.2009.11.013>
- Rodríguez-Reinoso, F. (2009). Nuevos retos en la síntesis y aplicación de carbón activado. Alicante: Plenaria 3, 1° Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones, SAASA.
- Ruppert, A. M., Parvulescu, A. N., Arias, M., Hausoul, P. J. C., Bruijnincx, P. C. A., Gebbink, R. J. M. K., & Weckhuysen, B. M. (2009). Synthesis of long alkyl chain ethers through direct etherification of biomass-based alcohols with 1-octene over heterogeneous acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 268(2), 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.023>
- Sánchez, J. A., Hernández, D. L., Moreno, J. A., Mondragón, F., & Fernández, J. J. (2011). Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylgllycerols. *Applied Catalysis A: General*, 405(1–2), 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.027>
- Silva, C. R. B., Gonçalves, V. L. C., Lachter, E., & Mota, C. J. A. (2009). Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20(2), 201–204. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000200002>
- Stassi, J. (2014). *Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina*. Universidad Nacional del Litoral.
- Tan, H. W., Abdul Aziz, A. R., & Aroua, M. K. (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.035>
- Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Domen, K., & Hara, M. (2005). Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*, 438(7065), 178–179. <https://doi.org/10.1038/438177a>
- Turan, A., Hrivnák, M., Klepáčová, K., Kaszonyi, A., & Mravec, D. (2013). Catalytic etherification of bioglycerol with C4 fraction. *Applied Catalysis A: General*, 468, 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.007>
- Varkolu, M., Moodley, V., Potwana, F. S. W., Jonnalagadda, S. B., & van Zyl, W. E. (2016). Esterification of levulinic acid with ethanol over bio-glycerol derived carbon–sulfonic-acid. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120(1), 69–80. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1105-7>
- Varma, R. S., & Len, C. (2019). Glycerol valorization under continuous flow conditions-recent advances. *Green and Sustainable Chemistry*, 15, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.11.003>
- Veiga, P. M., Gomes, A. C. L., Veloso, C. O., & Henriques, C. A. (2017). Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol : Catalytic activity and catalyst properties. *Applied Catalysis A, General*, 548(July), 2–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.042>
- Vivek, N., Sindhu, R., Madhavan, A., Anju, A. J., Castro, E., Faraco, V., ... Binod, P. (2017). Recent advances in the production of value added chemicals and lipids utilizing biodiesel industry generated crude glycerol as a substrate – Metabolic aspects, challenges and possibilities: An overview. *Bioresource Technology*, 239, 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.056>
- Yadav, G. D., Chandan, P. A., & Gopaldaswami, N. (2012). Green etherification of bioglycerol with 1-phenyl ethanol over supported heteropolyacid. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14(1), 85–95. <https://doi.org/10.1007/s10098-011-0380-2>



CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

*“I don't know. Just...doesn't it seem like...something's missing?
-What about the soul?
-The soul? There's nothing but chemistry here.”*

Breaking Bad

En el presente capítulo se describen los procedimientos experimentales involucrados en el diseño y preparación de los sistemas catalíticos estudiados en este trabajo de tesis.

Se nombrarán también las técnicas de caracterización aplicadas a los materiales, el propósito de su empleo, así como un comentario breve del fundamento de estas.

Finalmente, se describirá el protocolo experimental empleado para realizar los ensayos catalíticos.

III.1 Catálisis química y catalizador

Los procesos catalíticos son fenómenos abundantes en la naturaleza, donde enzimas y superficies minerales se encargan de modificar en varios órdenes de magnitud la velocidad de determinadas reacciones químicas (Romero Salvador & Guitiérrez Jorda, 2004).

Existen varios tipos de reacciones catalíticas. Cuando el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema de una sola fase se habla de catálisis homogénea, suele ser poco específica y de orden de velocidad 1 respecto del catalizador. Mientras que en catálisis heterogénea la reacción se produce en una región interfacial entre el medio y el catalizador. Es más específica y la velocidad de las reacciones es función de la superficie y no de la masa del catalizador. También se pueden diferenciar las reacciones bioquímicas catalizadas por enzimas como un tipo diferente a los dos anteriores.

Aunque la catálisis homogénea es más activa y selectiva, y puede presentar mecanismos de reacción más sencillos, la catálisis heterogénea posibilita trabajar en condiciones de reacción más severas, recuperar el catalizador del medio de reacción con cierta facilidad y reutilizarlo durante más tiempo, lo que implica un menor impacto ambiental y económico del proceso (Rodríguez Gregorich & Ramos, 2011).

La catálisis heterogénea es un fenómeno de gran importancia tecnológica y consecuencias sociales, ya que interviene en la forma de obtener y utilizar la energía, en la fabricación de productos y/o el cuidado ambiental. Debido a su importancia comercial y la diversidad de problemas que se pueden abordar desde esta área, resulta un estímulo poderoso para interiorizarse en su estudio científico (Romero Salvador & Guitiérrez Jorda, 2004).

III.2 Catalizadores heterogéneos

En catálisis heterogénea, generalmente el catalizador es un sólido mientras que los reactivos se encuentran en estado fluido (líquido o gaseoso). Debido a que este tipo de reacción es un fenómeno superficial, las características del sólido afectan directamente en la velocidad de la reacción. La reacción química de interés ocurre en la interfase entre el medio de reacción y el material catalítico. La superficie del material ofrece un camino para la transformación química formada por una serie de transformaciones parciales cuyas energías de activación son todas significativamente más pequeñas que la energía de activación del proceso global.

En principio, la efectividad de un catalizador sólido es proporcional a su área superficial, por lo tanto, se busca que disponga de un área interfacial elevada para conseguir altas velocidades de conversión. Una estrategia para aumentar el área superficial de los catalizadores sólidos es desarrollando una estructura interna porosa (Ross, 2019). Así se controla el proceso catalítico mediante las dimensiones de los poros, la capacidad de adsorción, la posibilidad de modular la polaridad de la superficie y las propiedades de los centros activos (Romero Salvador & Guitiérrez Jorda, 2004) (Ross, 2019).

En general, el proceso global de la reacción química que se lleva a cabo en el material catalítico poroso involucra la siguiente serie de etapas (Gonzo, 2010):

- 1) Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa de la pastilla catalítica.

- 2) Difusión de los reactivos en los poros del catalizador.
- 3) Adsorción de los reactivos.
- 4) Reacción superficial.
- 5) Desorción de los productos.
- 6) Difusión de los productos en los poros hacia el exterior de la pastilla.
- 7) Difusión de los productos desde la superficie externa de la pastilla hacia el seno del fluido que la rodea.

Esta serie de pasos se esquematizan en la Figura III.1

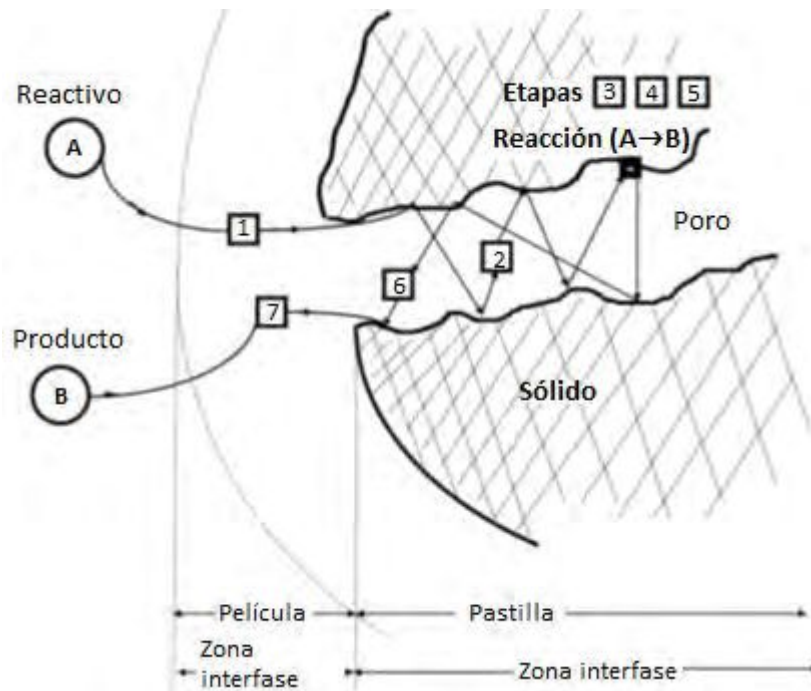


Figura III.1: Proceso de difusión – reacción en un catalizador poroso (Gonzo, 2010).

III.2.1 Componentes de un catalizador

Estos sólidos catalíticos pueden tener una composición altamente compleja, sin embargo, se pueden describir mediante tres componentes elementales (Lazcano Olmedo, 2013):

- ∞ Un soporte que es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas proporcionándole dispersión y estabilidad. Cuando es un material poroso, presenta una elevada área superficial por gramo. Deben ser inerte, pero en algunos casos también actúan como fase activa. Los soportes pueden ser amorfos o cristalinos.
- ∞ La fase activa, que es el componente responsable de la actividad catalítica del material.
- ∞ En algunos casos un promotor, que es una sustancia química que se incorpora al soporte o a la fase activa en pequeñas proporciones con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas en cualquiera de sus funciones. Pueden ser promotores texturales que sirven para mantener la integridad física del soporte y/o el agente catalítico depositado, o químicos que mejoran la actividad y selectividad de la fase activa.

III.2.2 Propiedades de un catalizador

La selección de los componentes de los catalizadores y de los procedimientos de preparación dependerán de su adaptación al proceso en el que se pretende emplearlo. Su desempeño será el resultado de la combinación de diferentes propiedades físicas, químicas y catalíticas, Figura III.2 (Lazcano Olmedo, 2013).

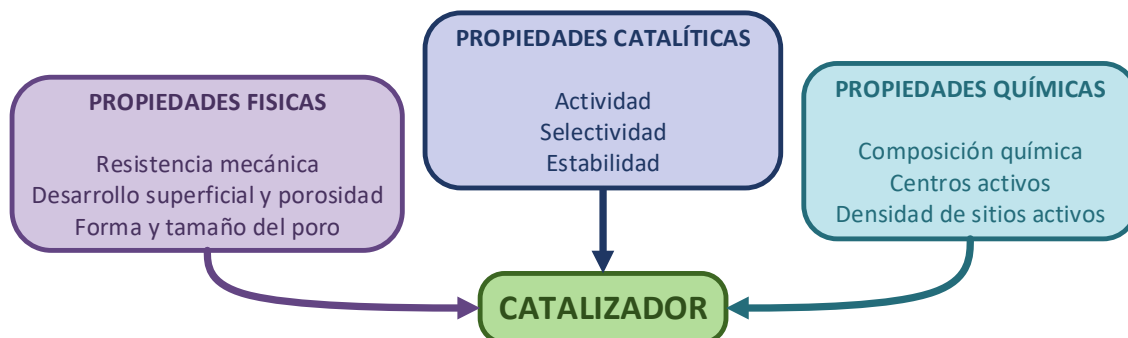


Figura III.2: Propiedades físicas, catalíticas y químicas de un catalizador.

III.2.3 Desarrollo de un catalizador sólido

Para cada reacción debe elegirse un tipo de catalizador específico, con funcionalidades que promuevan preferencialmente las reacciones deseadas. El desarrollo de un catalizador implica las etapas de:

- ∞ Diseño y preparación
- ∞ Caracterización fisicoquímica
- ∞ Evaluación de la actividad.

III.2.3.1 Métodos de preparación de un catalizador

La síntesis de catalizadores sólidos constituye el know-how del proceso catalítico, debido a que gran parte de sus propiedades e influencia en la reacción química donde interviene dependen de las condiciones experimentales de su preparación. Según las características que se pretendan obtener, se deberá considerar la facilidad del procedimiento a seguir, la homogeneidad del producto obtenido, sus costos, estabilidad y reproducibilidad (Rodríguez Gregorich & Ramos, 2011).

Se puede introducir tres categorías amplias para clasificar los materiales catalíticos con respecto al procedimiento de preparación (Perego & Villa, 1997):

- ∞ Catalizadores máscicos: donde el catalizador está constituido por la misma fase activa.
- ∞ Catalizadores soportados: la fase activa se impregna sobre un soporte preformado.
- ∞ Catalizadores con aglomerados mixtos: se obtienen a partir de la mezcla mecánica de las sustancias activas y el soporte, luego esta mezcla se aglomera.

A pesar de la variedad de posibilidades de preparación, generalmente están involucran algunas de las siguientes operaciones que se mencionan en la Tabla III.1 (Perego & Villa, 1997):

Tabla III.1: Operaciones unitarias involucradas en la preparación de catalizadores.

Precipitación	Calcinación
Gelación	Formación
Transformación hidrotérmica	Impregnado
Decantación, filtración, centrifugación	Trituración y molienda
Lavado	Mezclado
Secado	Activación

A menudo los catalizadores soportados son los más utilizados porque combinan una dispersión relativamente alta de sitios de reacción (cantidad de fase activa) con un alto grado de termoestabilidad. Las operaciones que involucran la preparación de estos materiales están dirigidas a lograr una elevada dispersión del agente activo sobre el soporte (Perego & Villa, 1997). Para que un determinado material sólido pueda ser utilizado como soporte de una fase activa debe presentar ciertas características:

- ⊗ Ser inerte, aunque ciertas particularidades pueden influir en la actividad catalítica del material.
- ⊗ Poder estabilizar las especies catalíticas con un buen grado de dispersión (elevada área superficial).
- ⊗ Poseer propiedades texturales adecuadas para el proceso (alta área superficial, tamaño y volumen de poros convenientes)
- ⊗ Ofrecer resistencia y dureza (propiedades mecánicas)
- ⊗ Permitir buena accesibilidad al centro catalítico por los reactantes deseados
- ⊗ Ser recuperable cuantitativamente del medio de reacción
- ⊗ Mantenerse estable en las condiciones de reacción y reactivación
- ⊗ Tener bajo costo
- ⊗ Ser amigable con el medioambiente

Dependiendo del material sólido seleccionado como soporte y la fase activa a estudiar será el método que se empleará para funcionalizarlo. En la Figura III.3 se representan las etapas más relevantes del proceso para conseguir un catalizador funcionalizado.

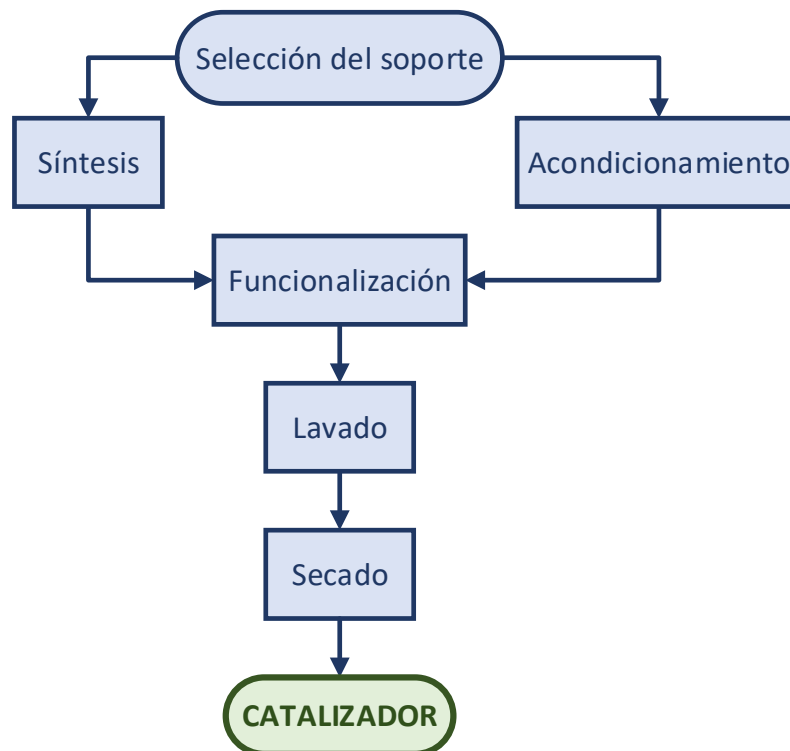


Figura III.3: Proceso de obtención de un catalizador funcionalizado.

III.2.4 Síntesis de materiales carbonosos

En este trabajo se estudió el desarrollo de materiales carbonosos con el objetivo de utilizarlos como soportes de grupos ácidos en la eterificación de glicerol (Gly).

En esta sección se expondrán los fundamentos teóricos de los diferentes métodos aplicados y los procedimientos experimentales utilizados (cantidades de reactivos y condiciones de trabajo) para obtener los siguientes materiales:

- ∞ Carbón a partir de la carbonización directa de un precursor.
- ∞ Carbón depositado sobre un template de SBA-15.
- ∞ Carbón asistido en la carbonización por un template de NaSiO_2 .

III.2.4.1 Reactivos químicos

En este apartado se enumerarán los reactivos químicos que se emplearon para sintetizar los diferentes soportes.

Tabla III.2: Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales carbonosos.

Reactivo	Fórmula	Marca comercial	Calidad
Dextrosa anhidra	$C_6H_{12}O_6$	Anedra	Pro-análisis
Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}$	Cicarelli	Pro-análisis
Sílice mesoporosa estructurada	SBA-15	Sintetizado en laboratorio	
Solución de silicato de sodio	$Na_2O.SiO_2.H_2O$	J T Baker	27% SiO_2
Ácido clorhídrico	HCl	Anedra	37% p/p
Hidróxido de sodio	NaOH	Merck	Pro-análisis
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	J T Baker	98%
Ácido 4-hidroxibencensulfónico (p-HBSA)	$C_6H_6O_4S$	Aldrich	65%

III.2.4.2 Carbonización directa

Según estudios reportados, se puede obtener un material carbonoso a partir de la carbonización directa de algún tipo de biomasa. En este caso se utilizó dextrosa anhidra como fuente de carbón.

Se le realizó un tratamiento térmico en dos etapas de calentamiento comenzando desde temperatura ambiente. El primer proceso se llevó a cabo a 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, seguido de un calentamiento a 450 °C a razón de 5 °C/min. Ambos tratamientos térmicos se mantuvieron durante 5 h, bajo corriente de nitrógeno y utilizando una cápsula de cerámica para contener al sólido dentro del reactor tubular de vidrio. El sistema montado y abierto se muestra en la Figura III.4, donde a la derecha se encuentra la entrada de gas al reactor junto a una termocupla y un indicador de temperatura.

Este material se denominará: Csc (carbón sintetizado mediante carbonización).



Figura III.4: Horno y reactor de vidrio utilizado para carbonización de los distintos materiales.

III.2.4.3 Síntesis con template de SBA-15

Actualmente se busca optimizar el rendimiento de los materiales mesoporosos silíceos en aplicaciones como catálisis, separación, adsorción e intercambio iónico, entre otros (Babić et al., 2013). Uno de ellos ampliamente estudiado es la sílice mesoporosa SBA-15 ya que puede sintetizarse con una amplia variedad en sus características, como el tamaño del mesoporo, la morfología y el tamaño de las partículas, el grosor de la pared, la conectividad de la red porosa, etc. (Björk et al., 2017). En catálisis heterogénea, particularmente son estables hidrotérmicamente debido a la regularidad de su estructura y al espesor de las paredes. Su elevada área superficial (690–1040 m²/g) y actividad química superficial permiten la fácil modificación de sus propiedades catalíticas y de adsorción.

Las partículas de sílice (SBA-15) están compuestas por matrices hexagonales y bidimensionales de canales mesoporosos ordenados que típicamente varían de 5 a 30 nm de diámetro y mesoporos o microporos desordenados más pequeños que proporcionan conectividad entre los canales adyacentes de poros grandes. La composición de la mezcla de síntesis y las condiciones de cristalización pueden modificar las propiedades de textura del material (Kwon, Chae, & Park, 2018). También permite la introducción de grupos funcionales durante su síntesis o posterior a esta.

Se puede sintetizar en grandes cantidades empleando un co-polímero en bloque no iónico: poli(óxido de etileno)- poli(óxido polipropileno)- poli(óxido de etileno) (Pluronic OEy-OPx-OEy), y en un medio ácido, Figura III.5. La preparación incluye cuatro pasos principales:

- 1) Síntesis del nanocompuesto de polímero órgano-sílice empleando una fuente de sílice y co-polímero tribloque como agente estructurante directo (template).
- 2) Añejamiento del compuesto a temperatura elevada en reposo.
- 3) Filtración del sólido obtenido
- 4) Remoción del agente template por extracción o calcinación.

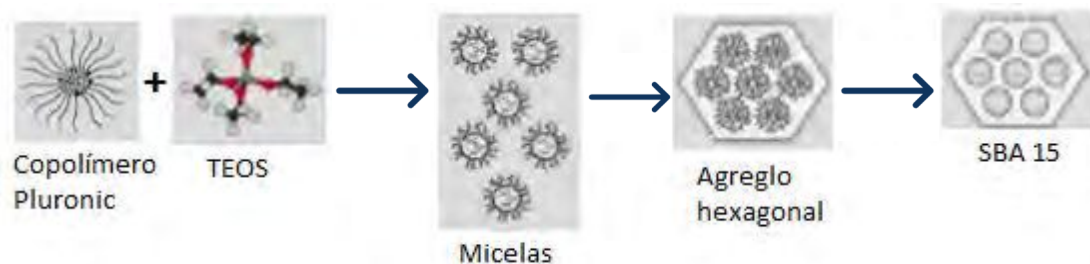


Figura III.5: Síntesis de SBA-15.

En este trabajo se ensayó el siguiente método con las intenciones de combinar en un material las propiedades estructurales conocidas de la sílice mesoporosa SBA-15 (área superficial alta y porosidad uniforme) y la facilidad de funcionalización que ofrecen los materiales carbonosos. Teniendo en cuenta lo reportado en bibliografía, (Jun et al., 2000) (Babić et al., 2013) (Song, An, Lu, Guo, & Leng, 2015) (Björk et al., 2017) (Testa, La Parola, & Venezia, 2014) esto es posible impregnando un soporte preformado de sílice con una solución precursora de carbohidrato, luego induciendo su polimerización y posteriormente carbonizándolo para conseguir una capa de C dentro de los poros de la SBA-15.

La preparación del material carbonoso se llevó a cabo siguiendo el método de síntesis publicado por Fang et al. (Fang, Zhang, Li, Wu, & Wu, 2012). Se utilizó sacarosa como ejemplo de precursor de carbón preparando una solución que ajustara su concentración para conseguir un depósito de carbón del 25% sobre el soporte poroso. Una vez que la solución del disacárido se adicionó al template de SBA-15 seco, se le agregó 2% de H_2SO_4 para iniciar el proceso de hidrólisis del precursor de carbón. La mezcla formada se mantuvo a 60 °C durante 24 h para evaporar parte del agua residual y favorecer la polimerización del azúcar como se aprecia en la Figura III.6a. Luego se llevó a estufa a 105 °C durante 24 h (Figura III.6b). Finalmente se carbonizó en el horno tubular de vidrio sobre una cápsula de cerámica, comenzando el calentamiento a temperatura ambiente y a una velocidad de 5 °C/min hasta alcanzar 450 °C. Se mantuvo a esta temperatura durante 5 h con una corriente de nitrógeno. El material final se aprecia en la Figura III.6c.

Las cantidades de reactivos utilizadas se ajustaron a la cantidad de template manteniendo las relaciones establecidas.

- ✓ SBA-15: 1 g (Volumen de poro: 1,012 cm³/g)
- ✓ Sacarosa: 0,6 g
- ✓ $H_2SO_4(c)$: 1 gota

Este soporte se mencionará como C_{SBA} (carbón sintetizado con SBA-15).

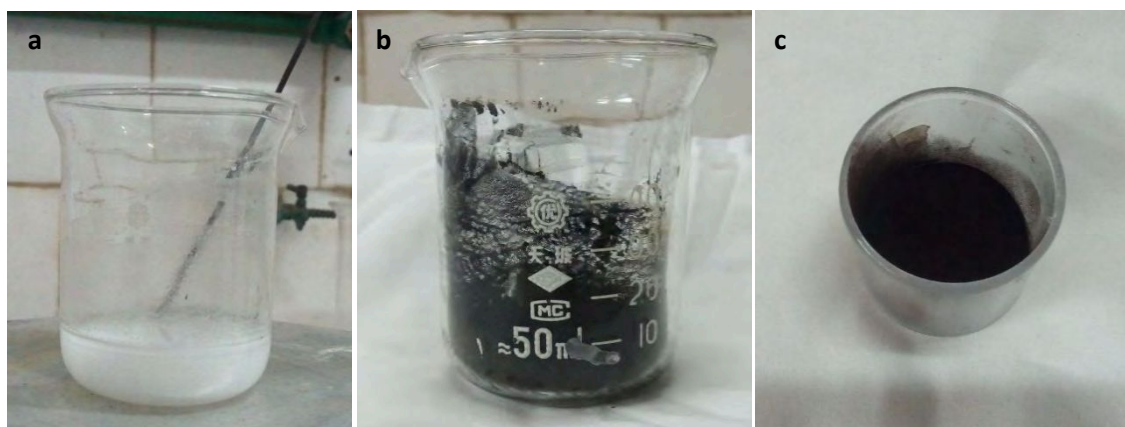


Figura III.6: Material resultante del proceso de síntesis de C_{SBA} . (a y b: producto intermedio, c: producto final)

III.2.4.4 Síntesis con template de $NaSiO_2$

Otro tipo de material carbonoso empleado se consiguió siguiendo el procedimiento publicado por Han et. al. (Han, Kim, & Hyeon, 2003). De acuerdo con lo publicado en bibliografía se seleccionaron las condiciones que permitieran obtener un soporte con adecuadas características superficiales para su aplicación posterior como catalizador. En este material la síntesis del soporte carbonoso ocurre a través de la copolimerización simultánea del template y la fuente de carbón.

Se utilizó dextrosa anhidra como precursor de carbón y una solución de silicato de sodio comercial como fuente de SiO_2 para desarrollar el template. A la mezcla de estos dos compuestos se le adicionó agua destilada para facilitar la disolución entre ellos. Luego se agregó HCl para iniciar la hidrólisis del carbohidrato al mismo tiempo que promovió la

formación del template. Este procedimiento experimental se realizó sobre un manto calefactor a 70 °C.

Tabla III.3: Propiedades de los reactivos

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Concentración (p/p)
Solución de NaSiO ₂	60,08	1,39	27
HCl	36,46	1,19	37
Dextrosa	180,16	--	--

Las cantidades de reactivo utilizadas y las relaciones molares entre ellos fueron:

- ✓ Dextrosa (15 g) /SiO₂ (20 mL): 0,65
- ✓ Dextrosa (15 g) /H₂O (6 mL): 0,4
- ✓ Dextrosa (15 g) /HCl (23 mL): 0,3

La mezcla obtenida se mantuvo durante 24 h a la misma temperatura (70 °C) para evaporar parte del agua residual y favorecer la polimerización del template. En esta etapa del procedimiento se consiguió un sólido pardo que se carbonizó siguiendo el mismo método utilizado en la sección III.2.4.2. En la Figura III.7 se puede apreciar el material antes de ser sometido al proceso de carbonización (a) y luego, el material resultante de esta etapa (b).



Figura III.7: Material carbonoso con template de SiO₂ antes (a) y después (b) del tratamiento de carbonización.

El material resultante de la carbonización se lavó con una solución de NaOH 3 M durante 5 h, con agitación constante, para remover el “template” de sílice. Luego el sólido se filtró a través de una membrana de celulosa y el material carbonoso recuperado se secó en estufa a 105 °C durante 24 h.

Durante todo este trabajo a este soporte se lo llamará Cst (carbón sintetizado con template).

Para estudiar el posible efecto de la fuente de carbono, se utilizó el mismo procedimiento de síntesis empleando sacarosa (PM: 342,30 g/mol) como precursor de carbón. Se respetaron las relaciones molares entre los reactivos mencionadas anteriormente, (Han et al., 2003), por lo tanto las cantidades de reactivos necesarias fueron:

- ✓ Sacarosa: 15 g
- ✓ Solución de NaSiO_2 : 11 mL
- ✓ HCl: 12 mL
- ✓ H_2O : 6 mL.

Este material se identificará a partir de aquí como Csst (carbón de sacarosa sintetizado con template).

La Figura III.8 resume el procedimiento seguido para obtener ambos materiales.

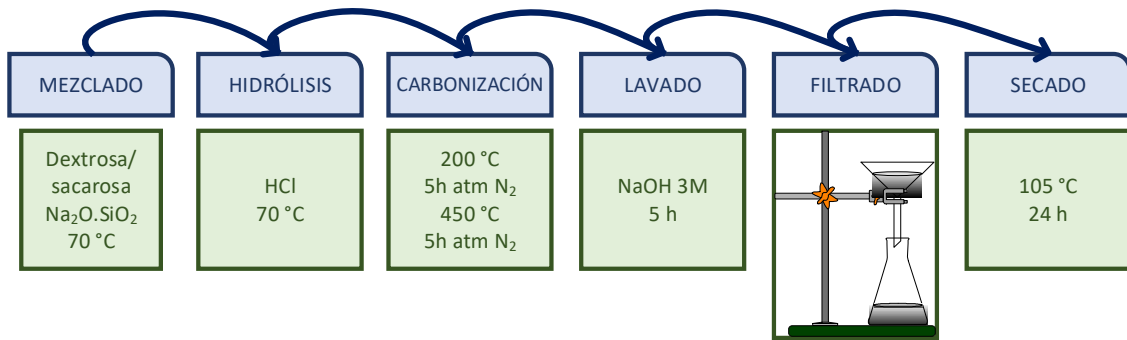


Figura III.8: Procedimiento de obtención de carbón sintetizado con template (Cst y Csst).

III.2.5 Tratamiento de los soportes

Además de los materiales sintetizados en el laboratorio, se estudió la posibilidad de acondicionar sólidos de origen comercial con determinadas características superficiales, para utilizarlos como soportes de sitios ácidos y posteriormente evaluar su desempeño en la reacción de eterificación de Gly.

III.2.5.1 Carbón comercial

Los carbones activados que se pueden conseguir comercialmente abarcan una serie de sólidos obtenidos artificialmente con una porosidad y área superficial elevada (Rodríguez-Reinoso, 2009), que los convierten en excelentes materiales absorbentes para diferentes aplicaciones tecnológicas, y muy buenos soportes para los catalizadores.

En comparación con otros soportes, estos aportan (CABOT NORIT, 2018):

- ∞ Mayor superficie interna y menor costo por metro cúbico.
- ∞ Inercia en condiciones de procesos difíciles como soluciones ácidas y alcalinas
- ∞ No interfieren en la selectividad o actividad
- ∞ Disponibilidad en polvo, granulado y extruido.
- ∞ Fácil recuperación del medio de reacción.

Su estructura está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono y los espacios entre ellas generan la porosidad. Este orden aleatorio de las capas y su entrecruzamiento impide el reordenamiento de la estructura, incluso a altas temperaturas (3000 °C) asegurando que estas características se mantengan estables en condiciones de trabajo severas. La naturaleza química de los carbones activados también define su propiedad absorbente. En su estructura presentan átomos de carbono con valencia insaturada y grupos funcionales,

principalmente de oxígeno (carboxilo, ceto, hidroxilo, etc.), haciendo la superficie reactiva y más hidrófila. Las concentraciones de cada uno de estos grupos funcionales dependen de las condiciones de preparación y el tratamiento previo.

Estos productos comerciales se obtienen a partir de materiales orgánicos ricos en carbón (madera, turba, etc.). El proceso de fabricación (pirólisis) puede ser por: activación física (también llamada térmica) o activación química. La porosidad de los carbones preparados mediante activación física es el resultado de la gasificación del material carbonizado a temperaturas elevadas, mientras que la porosidad que se obtiene por activación química es generada (caso de activación con $ZnCl_2$ o H_3PO_4) por reacciones de deshidratación que tienen lugar a temperaturas mucho más bajas. Los tamaños de los poros pueden ir desde 2 nm (microporos) hasta 50 nm (mesoporos) e incluso mayores (macroporos). Aunque la adsorción ocurre mayoritariamente en los microporos, los demás también son importantes para facilitar el acceso de las especies al interior de la partícula (Rodríguez-Reinoso, 2009).

El carbón activado granulado (GAC 1240W) de la línea comercial NORIT que se empleó, está desarrollado entre otras cosas, para soportes de catalizadores debido a su gran área superficial interna. El material es proveniente de materias primas naturales, contiene menos de 10% de sílice cristalina (cuarzo) y posee una densidad aparente de 500 kg/m^3 .

Para utilizarlo como soporte de grupos ácidos, se realizó una molienda en mortero hasta obtener un tamaño de partícula entre 100 y 60 mesh (0,147 y 0,246 mm).

A este soporte se lo denominará Cc (carbón comercial).

III.2.5.2 SiO_2

La sílice pirógena está compuesta por esferas de tamaño submicrométrico, fusionadas entre un 40-60% en cadenas cortas que forman arreglos ramificados de 0,1 a 0,2 micrones de largo. Las esferas tienen una distribución de tamaño homogénea, sin embargo, la longitud de las cadenas puede ser muy variable, entre 10 a 30 unidades de longitud. Este material presenta una elevada área superficial.

Se sintetiza por hidrólisis de tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) en una llama de oxígeno e hidrógeno a $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente para producir esferas fundidas de dióxido de silicio (y cloruro de hidrógeno). Las microgotas de sílice amorfa fundidas chocan y se aglomeran entre sí para formar agregados de cadenas tridimensionales ramificados. El proceso de síntesis se puede observar esquematizado en la Figura III.9. A medida que los agregados se enfrían por debajo de la temperatura de fusión de la sílice, las colisiones adicionales dan como resultado algún enredo o aglomeración mecánica reversible. Durante la formación del producto, los grupos hidroxilo se unen a algunos de los átomos de silicio en la superficie de las partículas de sílice, haciendo que la superficie sea hidrófila y capaz de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas adecuadas (Sigma-Aldrich Co., 2012).

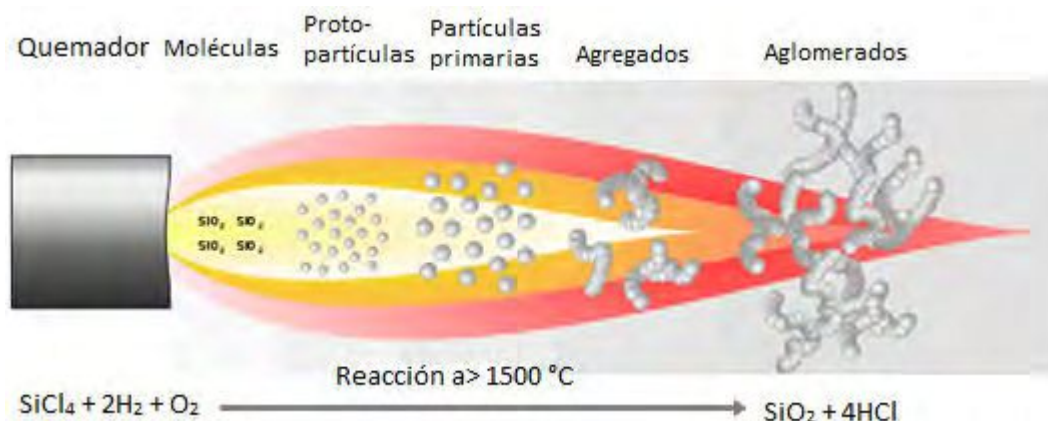


Figura III.9: Preparación de sílice pirógena.

Otro soporte para los sitios ácidos estudiado se obtuvo a partir de SiO_2 pirógena (Sigma-Aldrich, en polvo, tamaño de partícula promedio 0,2-0,3 μm , agregado). Se acondicionó humedeciéndola con agua destilada hasta formar un gel, luego se llevó a estufa a 105 $^\circ\text{C}$ durante 24 h y una vez seca se molió en mortero. Se repitió el procedimiento tres veces hasta obtener un tamaño de partícula deseable.

Este soporte se lo llamará SiO_2 .

III.2.6 Funcionalización

Es posible adaptar los materiales sólidos a través de la modificación de su química superficial con el objetivo de utilizarlos como catalizadores ácidos heterogéneos en la eterificación de Gly. Para que esto sea posible, hay diferentes técnicas desarrolladas en los últimos años que permiten modificar selectivamente la superficie de un sólido de manera covalente y no-covalente. Estos métodos pueden ser químicos o electroquímicos e incrementan el número de determinados grupos funcionales superficiales. Este cambio en la química superficial del material mejora sus propiedades catalíticas aumentando la proporción de sitios activos del sólido.

En los materiales carbonosos, la presencia de heteroátomos, principalmente oxígeno y nitrógeno, son los que determinan su química superficial. Estos elementos pueden encontrarse naturalmente en el sólido, pero también dependen del proceso de síntesis y tratamientos posteriores al que haya sido sometido (González Gaitán, Ruiz Rosas, Morallon, & Cazorla Amorós, 2017).

A continuación, se describirán los fundamentos de las diferentes técnicas ensayadas para aumentar la cantidad de sitios ácidos en los materiales, al mismo tiempo que se detallarán los procedimientos mediante los cuales se realizaron.

- ∞ Acidificación directa con H_2SO_4 concentrado
- ∞ Acidificación utilizando una reacción de diazotación
- ∞ Impregnación con heteropoliácidos (HPA)

III.2.6.1 Reactivos químicos

En esta sección se enumerarán los reactivos químicos que se emplearon para funcionalizar los diferentes soportes.

Tabla III.4: Reactivos utilizados en los métodos de funcionalización.

Reactivo	Fórmula	Marca comercial	Calidad
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	J T Baker	98%
Ácido 4-aminobencensulfónico	C ₆ H ₇ NO ₃ S	Biopack	Pro-análisis
Ácido hipofosforoso	H ₃ PO ₂	Biopack	50% Pro-análisis
Ácido clorhídrico	HCl	Anedra	37% p/p
Nitrito de potasio	KNO ₂	Anedra	Reactivo analítico
Alcohol etílico (EtOH)	C ₂ H ₆ O	Bioetanol	96°
Ácido tungstofosfórico hidratado	H ₃ O ₄₀ PW ₁₂ · xH ₂ O	Sigma Aldrich	Grado reactivo

III.2.6.2 Acidificación con H₂SO₄

Para determinar las condiciones de trabajo se realizó un minucioso estudio bibliográfico donde se encontraron diferentes métodos para aumentar la densidad de sitios ácidos de un material carbonoso, por medio de la incorporación de grupos sulfónicos. En la mayoría de los trabajos publicados, el material a base de carbón se pone en contacto con ácido sulfúrico concentrado o ácido sulfúrico fumante a más de 100 °C y un tiempo considerablemente largo, entre 10 y 15 horas, para asegurar una elevada adsorción de los grupos sulfónicos en la superficie del soporte (Toda et al., 2005).

Para funcionalizar los distintos sistemas, se puso en contacto el sólido con H₂SO₄ concentrado utilizando una relación de 15 mL de ácido por gramo de sólido. Se trabajó a una temperatura de 150 °C, en atmósfera de nitrógeno y manteniendo la agitación constante durante 15 h. Esto se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 100 mL con tres bocas y con un indicador de temperatura (termocupla) dentro del reactor. El esquema del equipo se muestra en la Figura III.10.

Una vez transcurridas las 15 h, se filtró para recuperar el sólido y se lavó con agua destilada fría las veces que fueron necesarias hasta observar prueba de sulfatos negativas ensayando con una solución de BaNO₃ (6% p/v). Finalmente se secó en estufa a 105 °C durante 24 h.

A los materiales tratados en estas condiciones se los denominará Soporte-SO₃H.

Las cantidades de reactivos empleadas fueron las siguientes:

- ✓ Masa de soporte: 2 g
- ✓ H₂SO₄: 15 mL
- ✓ H₂O: 500-600 mL (para el lavado)

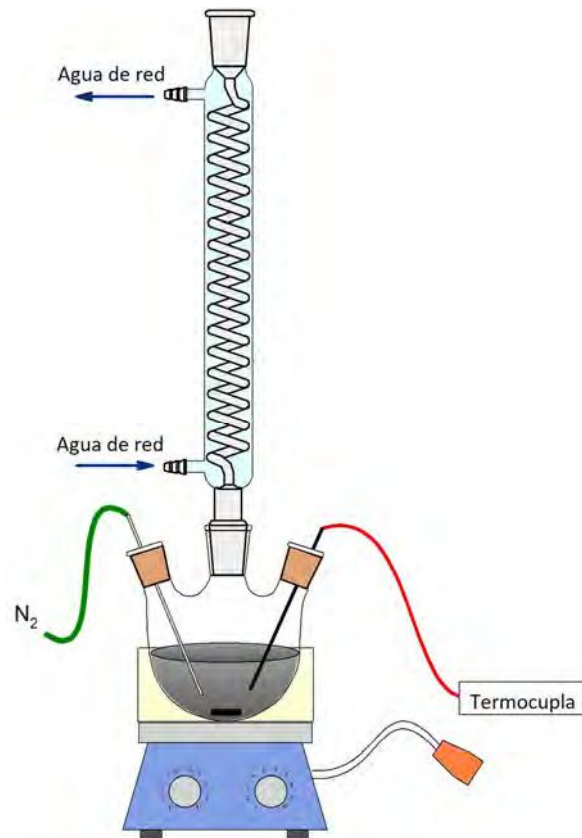
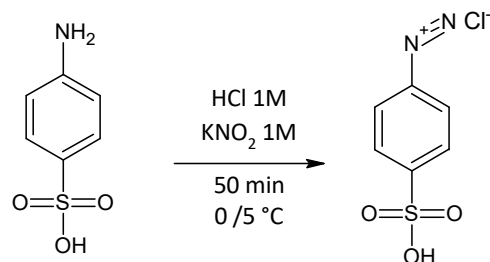


Figura III.10: Reactor utilizado para la funcionalización con H₂SO₄

III.2.6.3 Acidificación con sal de diazonio

El método de reducción química es una alternativa para funcionalizar un soporte con grupos sulfónicos (Pandurangappa, Lawrence, & Compton, 2002). El procedimiento aplicado en este trabajo para aumentar la densidad de sitios ácidos de los materiales, consistió en la reacción entre 4-bencendiazonio y el sólido, utilizando ácido hipofosforoso (H₃PO₂) como agente reductor (Liu et al., 2010).

El primer paso consistió en la síntesis de la sal de 4-sulfobencendiazonio, Figura III.11, por diazotación del ácido 4-aminobencenosulfónico en HCl 1 M. Luego se agregó al medio de reacción KNO₂ 1 M gota a gota. La mezcla de reacción se agitó de manera continua durante 50 min y se trabajó con baño de hielo para controlar la temperatura entre 0 y 5 °C. Se utilizó un reactor de vidrio de 500 ml de tres bocas como se esquematiza en la Figura III.12.



Ac. 4-aminobencenosulfónico

4-sulfobencendiazonio

Figura III.11: Síntesis de la sal 4-sulfobencendiazonio.

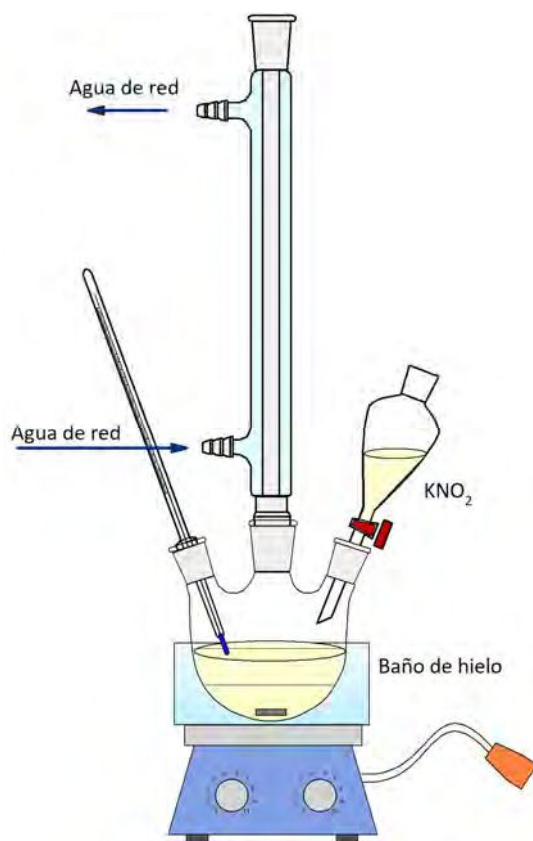


Figura III.12: Sistema de reacción utilizado para la acidificación por reducción química.

Concluida esta etapa, se filtró el precipitado blanco y se procedió a funcionalizar el material carbonoso, Figura III.13, en el mismo reactor representado en la Figura III.12. Se agregó agua destilada fría, alcohol etílico y H_3PO_2 en igual proporción, se mantuvo el sistema con agitación continua durante 30 min y la temperatura entre 0° y 5°C . Transcurrido este tiempo se agregó otra parte igual de H_3PO_2 y se mantuvo otros 30 min en las mismas condiciones. Finalmente se filtró el carbón funcionalizado, se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 105°C durante 24 h.

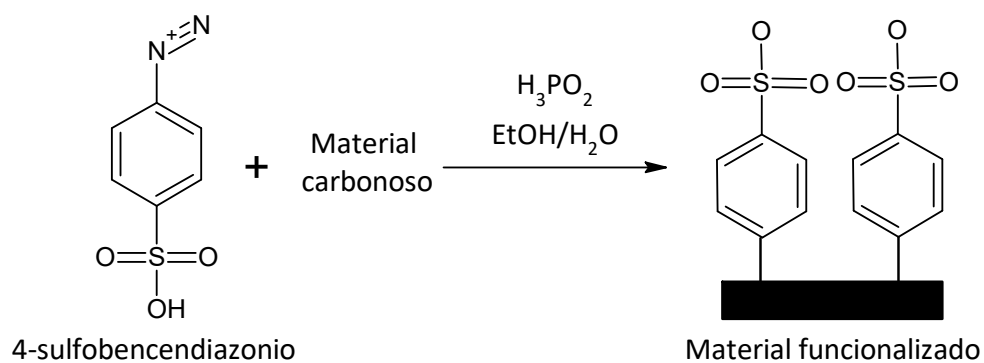


Figura III.13: Funcionalización con la sal de 4-sulfonecendiazonio.

Las cantidades de reactivos que se emplearon para este método fueron las siguientes:

- ✓ Masa de carbón: 2 g
- ✓ Ácido 4-aminobenzenosulfónico: 13 g
- ✓ HCl 1M: 75 mL
- ✓ KNO₂ 1M: 83 mL
- ✓ H₂O: 100 mL
- ✓ EtOH: 100 mL
- ✓ H₃PO₂: 200 mL

Los materiales funcionalizados con este método se llamarán Soporte-PhSO₃H, donde Ph corresponde al grupo fenilo.

III.2.6.4 Impregnación con HPA

La funcionalización del soporte mediante el método de impregnación implica tres pasos (Perego & Villa, 1997):

- 1) Poner en contacto el sólido con la solución de impregnación durante un cierto período de tiempo,
- 2) Filtrar y secar el soporte para eliminar el líquido embebido
- 3) Activar el catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento apropiado.

En el medio de la solución, generalmente acuosa, se produce la interacción de los iones del compuesto a impregnar con los centros activos del soporte en suspensión. La interacción entre la fase activa y el material sólido puede ser por intercambio iónico o atracción electrostática entre cargas opuestas producida al polarizarse la superficie del sólido en una disolución de distinta carga (Carballo Suárez, 2002).

Se pueden distinguir dos métodos de contacto, dependiendo de la cantidad total de solución (Perego & Villa, 1997):

- ⊗ Con exceso de solución. El soporte se sumerge en un exceso de solución durante el tiempo necesario para la impregnación total. Luego se drena el sobrenadante y se seca. La preparación de catalizadores por este método tiene el inconveniente de que no se pueden conseguir cargas de sitios activos muy altas, pero presentan una buena dispersión sobre la superficie del soporte.
- ⊗ Impregnación a humedad incipiente. El soporte se pone en contacto con una solución de concentración apropiada, que corresponde aproximadamente en cantidad al volumen de poro total conocido del sólido. Este método permite conseguir catalizadores con una carga de fase activa elevada, aunque la dispersión es más baja.

Para ambas técnicas, la principal variable operativa es la temperatura que afecta tanto a la solubilidad del precursor como a la viscosidad de la solución y, como consecuencia, al tiempo de humectación (Perego & Villa, 1997) (Carballo Suárez, 2002).

Para el procedimiento aplicado en este trabajo se determinó el volumen de impregnación o mojado tomando una cantidad de SiO₂, previamente tratada como se detalló en el apartado III.2.5.2, y se agregó agua desionizada gota a gota desde bureta. Las cantidades de reactivos utilizadas fueron las siguientes:

- ✓ SiO₂ pirógena: 1,5 g
- ✓ H₂O miliQ: 3,5 mL

Con estos datos se obtuvo el valor de impregnación para el soporte: 2,33 mL de solución por gramo de soporte.

Se preparó la solución para funcionalizar el material disolviendo el heteropoliácido (HPA) elegido, en este caso ácido tungstofosfórico hidratado, en el volumen previamente calculado para conseguir una impregnación a humedad incipiente. Dado que sólo se utilizó H₃O₄₀PW₁₂ · xH₂O para este tipo de tratamiento, se lo mencionará como HPA. La cantidad de ácido necesaria se ajustó a la concentración de grupos buscados sobre el soporte como se muestra en la Tabla III.5. La solución de HPA se agregó sobre el soporte mediante goteo desde bureta hasta lograr la condición de “punto gel”.

Tabla III.5: Porcentajes y cantidades de reactivos utilizados.

Porcentaje de HPA	SiO ₂ (g)	H ₂ O miliQ (mL)	HPA (g)
28	3	7	0,84
35	3	7	1,05
40	3	7	1,20

Luego se aplicó un tratamiento térmico para evaporar el solvente remanente. El primero consistió en el secado en estufa a 105 °C durante 3 h. El segundo tratamiento se realizó en el horno con el reactor de vidrio tubular con corriente de nitrógeno. Se calentó el sistema desde temperatura ambiente hasta 200 °C en la primera etapa y se mantuvo en estas condiciones durante 1 h. En la segunda etapa se calentó hasta 250 °C y se mantuvo durante 1 h también. En ambas, la velocidad de calentamiento de la muestra fue a razón de 5 °C/min.

Estos materiales se nombrarán SiO₂-HPA_{xx}, donde xx representa el porcentaje de heteropoliácido en la solución de impregnación.

III.2.7 Síntesis de material carbonoso ácido

Se estudió la posibilidad de sintetizar en un solo paso un material carbonoso que tuviera las características buscadas para poder ser utilizado como catalizador: alta densidad de sitios ácidos y tamaño de poro adecuado.

De esta forma, se desarrolló un sólido con un método similar al publicado por Zhao et al. (Zhao, Wang, Zhao, & Shen, 2010). Se disolvió dextrosa anhidra en una solución de ácido 4-hidroxibencensulfónico (p-HBSA) y agua desionizada. En la Tabla III.6 se describen las propiedades de p-HBSA. Se trabajó a una temperatura de 85 °C con agitación constante durante 2 h para favorecer la formación de una solución espesa oscura por evaporación del agua del medio. Luego se mantuvo una hora más a 30 °C antes de secar en estufa a 105 °C durante 24 h. Este proceso se muestra en forma esquemática en la Figura III.14. El sólido formado, al que se llamará Ccs (carbón funcionalizado co-síntesis), fue molido en mortero para acondicionar el tamaño de partícula al adecuado para los análisis de caracterización y ensayos catalíticos.

Tabla III.6: Propiedades de p-HBSA

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL) a 25 °C	Concentración (p/p)
Ácido 4-hidroxibencensulfónico	174,14	1,337	65% en H ₂ O

Las cantidades de reactivos utilizados fueron:

- ✓ Dextrosa anhidra: 10 g
- ✓ p-HBSA: 20 g
- ✓ H₂O miliQ: 30 mL

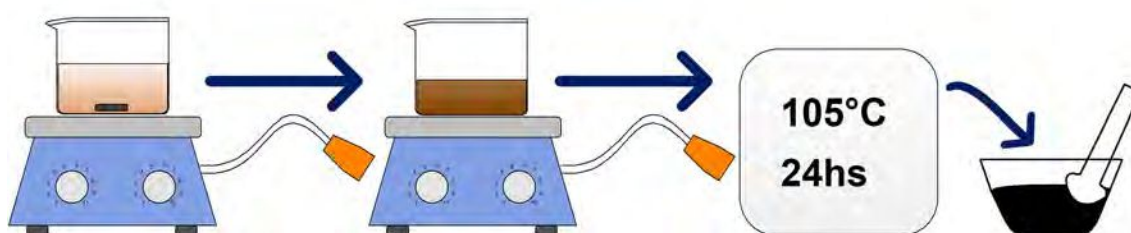


Figura III.14: Proceso de síntesis de Ccs.

III.3 Caracterizaciones fisicoquímicas

La caracterización de los materiales sólidos se realizó mediante el empleo de distintas técnicas fisicoquímicas, las cuales permiten conocer más acerca de la estructura, composición y propiedades de estos. El objetivo de esto fue obtener información que permitiera establecer una relación entre la estructura de los catalizadores y la actividad de estos.

A continuación, se describen brevemente las técnicas de caracterización empleadas, los insumos y equipos, las cantidades de sólido que fueron necesarias y los parámetros operativos ajustados en cada análisis. En el Anexo I se detalla con más profundidad el fundamento teórico de cada una de las técnicas utilizadas.

III.3.1 Determinación de densidad de sitios ácidos

III.3.1.1 Fundamento teórico

Un método conveniente para determinar la concentración de grupos ácidos es una titulación por retorno, donde se añade un exceso conocido de solución básica y después de un cierto tiempo en contacto con el sólido, este último se retira y se valora la solución resultante con una solución de ácido fuerte.

El aporte a la densidad de sitios ácidos del material no proviene únicamente de los grupos sulfónicos incorporados con los tratamientos de funcionalización. El oxígeno es un elemento muy importante que se encuentra en la superficie de los materiales carbonosos y tiene un marcado efecto en sus propiedades superficiales. Este elemento se puede incorporar al sólido durante su síntesis y formar diversos grupos ácidos (-COOH, -OH entre otros), que pueden ser

cuantificados por una reacción titulométrica, utilizando diferentes soluciones básicas (NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃). Esta técnica se conoce como titulación Boehm (Boehm, 1994).

III.3.1.2 Aplicación

La determinación de la densidad y tipo de sitios ácidos de los materiales carbonosos se realizó mediante una titulación por retorno. Para esto se tomó una masa determinada del sólido, seca, y se le adicionó la solución básica, NaOH 0,01 M para determinar todos los sitios ácidos posibles en el material, mientras que NaHCO₃ 0,05 M para la determinación de los grupos -COOH y -SO₃H. Se mantuvo en un sistema cerrado con agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Luego se valoró el exceso de base con una solución de HCl 0,01 M, hasta identificación del punto final. Las cantidades de muestra y reactivos utilizadas fueron las siguientes:

- ✓ Masa de material carbonoso: 0,1 g
- ✓ Solución básica: 20 mL

Este análisis se realizó en los materiales carbonosos antes y después de su funcionalización, con el objetivo de determinar si la densidad de sitios ácidos se modificaba luego del tratamiento realizado. Asimismo, el ensayo se repitió en los catalizadores recuperados de la reacción catalítica, con el fin de evaluar la estabilidad de los sitios generados.

La densidad de sitios ácidos de cada material se calculó utilizando la Ecuación III.1:

$$\delta_{\text{sitios ácidos}} = \frac{V_{(\text{base})} \cdot [(\text{base})] - V_{\text{HCl}} \cdot [\text{HCl}]}{\text{masa del cat (g)}} = \text{mmolH}^+ / \text{g} \quad \text{Ecuación III.1}$$

Donde:

$V_{(\text{base})}$: volumen de NaOH o NaHCO₃

$[(\text{base})]$: Concentración molar de la solución de NaOH o NaHCO₃

III.3.2 Titulación potenciométrica

III.3.2.1 Fundamento teórico

La titulación potenciométrica consiste en medir el cambio de potencial (voltaje), frente al potencial de referencia del electrodo selectivo, en una solución de cierto analito como función del volumen de un agente titulante. Se considera uno de los métodos más exactos, porque el potencial sigue el cambio real de la actividad y, el punto final coincide directamente con el punto de equivalencia. De esta manera, la técnica resulta de gran importancia en la determinación del punto final ya que es mucho más precisa que el determinado con indicadores visuales. El potencial medido se puede transformar a unidades de concentración de una especie en solución ya que es representativo de esta. Esta alta selectividad depende de las propiedades físicas del electrodo con que se mide el voltaje. Existen electrodos selectivos a diferentes iones (hidronio, cloruro, ferroso, etc.).

Se aplica en muchos casos donde no es posible la detección del punto final de una valoración empleando un indicador visual.

El método de titulación potenciométrica ácido/base se fundamenta en que los iones hidrógeno presentes en la muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos, son neutralizados mediante titulación con un álcali estándar. El proceso consiste en la medición y registro automático del potencial de la celda (en milivoltios) después de la adición del reactivo (álcali estándar) utilizando un potenciómetro. Para hallar la concentración del analito se construye una curva de titulación graficando los valores registrados respecto al volumen acumulativo (mL) de la solución titulante empleada. La curva obtenida debe mostrar un punto de inflexión por cada protón neutralizado, siempre que el ácido tenga la fuerza suficiente.

III.3.2.2 Aplicación

La determinación consistió en poner en contacto una determinada cantidad de muestra seca en un volumen de acetonitrilo, dejándolos estabilizar durante un determinado tiempo con agitación. Esta etapa es automática y programada por el equipo donde se realiza la determinación. Transcurrido este tiempo, se titulan con n-butilamina 0,025 N agregando 1 gota cada 2 min.

La determinación se realizó en un equipo 794 Basic Titrino de la línea comercial Metrohm con unidad intercambiable 806 y electrodo de la misma marca para medir el potencial en mV.

- ✓ Masa de muestra: 50 mg
- ✓ Acetonitrilo: 45 mL
- ✓ Tiempo de estabilización: 1 h y 30 min

III.3.3 Análisis superficial

III.3.3.1 Fundamento teórico

La técnica más extendida para determinar las características superficiales (área, volumen y distribución de tamaño de poros) de un material sólido poroso es la adsorción/desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. El estudio se basa en el análisis de los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto de interés (adsorbente) y el fluido que se adsorbe (adsorbato). El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa, cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido (Carballo Suárez, 2002).

El análisis de área BET proporciona el valor del área superficial calculado por el método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller (BET).

III.3.3.2 Aplicación

Las propiedades superficiales y porosidad de los materiales desarrollados en este trabajo fueron analizadas mediante las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, en un equipo automático Micromeritics ASAP-2020 V4.00 (V4.00 H). Las muestras previamente se sometieron a desgasificación a una temperatura estándar de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 700 min.

III.3.4 Microscopía electrónica de barrido

III.3.4.1 Fundamento

Las características superficiales de un material sólido se pueden examinar mediante microscopia electrónica de barrido (de su nombre en inglés: Scanning Electron Microscopy, SEM). Debido a que la resolución de este tipo de microscopio es de aproximadamente 5 nm, el método no proporciona información en una escala atómica, pero es un instrumento versátil que brinda datos útiles sobre las características morfológicas del material. Las mediciones asociadas realizadas mediante espectrometría de dispersión de energía (por sus siglas en inglés: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) pueden usarse para analizar la composición de las áreas seleccionadas de la imagen (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

El SEM opera básicamente acelerando a altas energías (del orden de los keV) un haz de electrones focalizado de manera de irradiar la muestra en un punto de unos 10 nm de diámetro. Durante la interacción de este haz con la muestra se producen numerosos procesos: generación de electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X, etc. Dichos electrones provienen de un filamento incandescente y son acelerados por una rejilla polarizada positivamente. A lo largo de su trayectoria a través del vacío, el haz de electrones tiende a separarse a raíz de las fuerzas de repulsión electrostáticas. Un campo eléctrico, generado por placas, se encargan de focalizar el haz y condensarlo. Por último, previo a alcanzar la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, que a su vez permite hacer un barrido en la zona a analizar (Albella Martín, 2003).

La imagen se forma por los electrones dispersados al incidir sobre la superficie de la muestra. Una condición necesaria para la detección de electrones dentro del equipo es que no existan partículas de gas ni sólidos que produzcan colisiones con los electrones en el sistema, por lo que se opera en condiciones de ultra alto vacío (UHV). De este modo, un detector puede dar cuenta de la cantidad de electrones secundarios emitidos por una región específica de la muestra, y a partir de la señal obtenida puede realizarse un "mapa" de la superficie. La imagen formada tiene la apariencia tridimensional por la profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación). Esta gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas.

III.3.4.2 Aplicación

Las microscopías electrónicas de barrido de dichos sólidos se realizaron en un microscopio Philips SEM 505 y la presencia de azufre en los sistemas funcionalizados fue confirmada a través de la capacidad analítica del Sistema de Microanálisis Apex 2 EDS modelo Apollo X para análisis cualitativo/ cuantitativo. Las muestras se acondicionaron para el ensayo por el método de sputtering realizándole un depósito delgado de oro para que las muestras tengan una adecuada conductividad eléctrica y térmica con un metalizador Balzers modelo SCD 030. Las muestras se montaron sobre cinta bifaz-adhesiva de carbono.

III.3.5 Microscopía electrónica de transmisión

III.3.5.1 Fundamento teórico

La técnica de microscopía de transmisión de electrones (de su nombre en inglés: Transmission Electron Microscopy, TEM) es otra de las herramientas utilizadas para caracterizar sistemas catalíticos heterogéneos, la cual también permite obtener información directa sobre la morfología y estructura de los materiales.

En general, un microscopio electrónico de transmisión cuenta con una fuente de electrones generados a partir de un filamento caliente de tungsteno (en algunos casos por un cátodo de LaB₆), que son acelerados a través de un voltaje de 100-200 kV. Un sistema de lentes condensador da una imagen reducida de la fuente sobre la muestra, luego un lente objetivo agranda la imagen de la muestra (aproximadamente x100) y finalmente un sistema de lentes de proyección magnifica la imagen intermedia (10³-10⁶) sobre una pantalla fluorescente. La magnificación total varía entre 10⁴-10⁶. El espesor de la muestra debe ser muy fino de manera que sea posible transmitir el haz de electrones. La experiencia se lleva a cabo en vacío (10⁻⁶ torr) para no perturbar el haz de electrones. La formación de la imagen puede realizarse con el sistema de campo claro o de campo oscuro. En el primer caso los electrones transmitidos sin difracción forman la imagen, en el segundo la imagen se forma con un rayo difractado. El uso de una u otra técnica depende fundamentalmente de las características de la muestra y de la información que se desee obtener.

III.3.5.2 Aplicación

Las micrografías obtenidas de algunos materiales se obtuvieron en un microscopio JEOL 100CX II (Japan, 1983) con un voltaje de aceleración de 100 kV y diferentes niveles de magnificación. Las imágenes se registraron con una cámara Gatan, Model 785 ES1000W Erlangshen CCD Cámara.

Las muestras en polvo fueron molidas en un mortero y dispersadas en alcohol etílico durante 10 min en ultrasonido. Luego, una gota de esta dispersión se colocó sobre una rejilla de cobre de malla 200 provista de un film de Formvar y se secó en atmosfera de aire y temperatura ambiente durante 30 min. El estudio se realizó en campo claro, obteniéndose una imagen directa de los sólidos.

III.3.6 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier

III.3.6.1 Fundamento teórico

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) utiliza, como su nombre lo indica, la parte infrarroja del espectro electromagnético. Se fundamenta en la absorción por las moléculas en vibración de radiación IR. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. La molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Pueden distinguirse diferentes categorías de vibraciones.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico, debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo (Siesler, 2008) (Stuart, 2004).

III.3.6.2 Aplicación

El material carbonoso sintetizado, antes y después del tratamiento de funcionalización, fue analizado por espectroscopia de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un equipo FTIR BRUKER 66.

Para la realización de los espectros, las muestras fueron mezcladas con KBr en relación 1:100 en un mortero de ágata y se comprimieron mecánicamente hasta lograr una pastilla translúcida de concentración entre 1 y 2%. Los espectros fueron adquiridos entre los 400-4000 cm^{-1} a temperatura ambiente en el modo de transmisión.

III.3.7 Análisis termogravimétrico

III.3.7.1 Fundamento teórico

Las aplicaciones de los métodos térmicos de análisis en los materiales carbonosos se remontan a los inicios de la técnica en sí (Ottaway, 1982). La termogravimetría (de su nombre en inglés: Thermal Gravimetric Analysis, TGA) es una técnica analítica que mide la variación de peso de una muestra en una atmósfera de calentamiento específica, aplicándole un programa de temperatura a lo largo del tiempo. A partir de la pérdida de peso por la eliminación de compuestos volátiles, es posible con esta técnica obtener resultados cuantitativos de los compuestos que conforman la muestra sólida.

La muestra se coloca en un crisol de platino que se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático. El dato del peso de la muestra colocada se adquiere continuamente a medida que se incrementa la temperatura o la alimentación gaseosa.

III.3.7.2 Aplicación

El análisis termogravimétrico de los materiales carbonosos obtenidos se realizó usando una termobalanza Shimadzu TGA-50. Para el análisis se cargó 15 mg de muestra en el crisol. La masa de la muestra se registró durante el calentamiento a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde 25 $^{\circ}\text{C}$ hasta 700 $^{\circ}\text{C}$, bajo un flujo constante de nitrógeno de 100 mL/min.

Los datos se adquieren en un termograma, donde se suele graficar también la derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura (DrTGA) para analizar mejor los eventos donde inicia y finaliza un proceso de pérdida de masa.

III.4 Evaluación catalítica

En esta sección se detallará la metodología utilizada para la evaluación catalítica de los materiales obtenidos.

- ∞ Ensayo catalítico: eterificación de glicerol con diferentes alcoholes
- ∞ Estudio de estabilidad de los grupos ácidos mediante la reutilización de los catalizadores y ensayo de lixiviado.
- ∞ Ensayo de reactivación de los sistemas catalíticos.

III.4.1 Reactivos químicos

En la Tabla III.7 se enumeran los reactivos que se utilizaron en los diferentes ensayos de eterificación.

Tabla III.7: Reactivos utilizados en los ensayos catalíticos

Reactivo	Nomenclatura	Marca comercial	Calidad
Glicerol	Gly	Biopack	99.5%
Alcohol bencílico	BA	Anedra	Reactivo analítico
Ciclohexanol	CH	Sigma-Aldrich	
1-feniletanol	PE	Sigma-Aldrich	98%
3-fenilpropanol	PP	Fluka AG	purum
1-butanol	BuOH	Baker analyzed	
Alcohol etílico	EtOH	Cicarelli	99,5% absoluto

III.4.2 Reacción de eterificación

La reacción de eterificación de Gly con los diferentes alcoholes se llevó a cabo en modo batch, manteniendo una atmosfera de nitrógeno y a presión atmosférica, con agitación constante durante 360 min. Se utilizó un reactor de vidrio como se observa en la Figura III.15 de 100 mL. En las tres entradas del balón se acoplaron: un condensador de vidrio con una trampa (símil Dean-Stark) para recolectar el agua formada durante la reacción, un tubo de vidrio para la entrada del gas al sistema de reacción y una termocupla con indicador de temperatura para el seguimiento de esta variable durante el ensayo, por donde también se tomaron las muestras para el análisis. Este sistema se termostatóizó utilizando un baño de glicerol sobre un manto calefactor con agitador magnético.

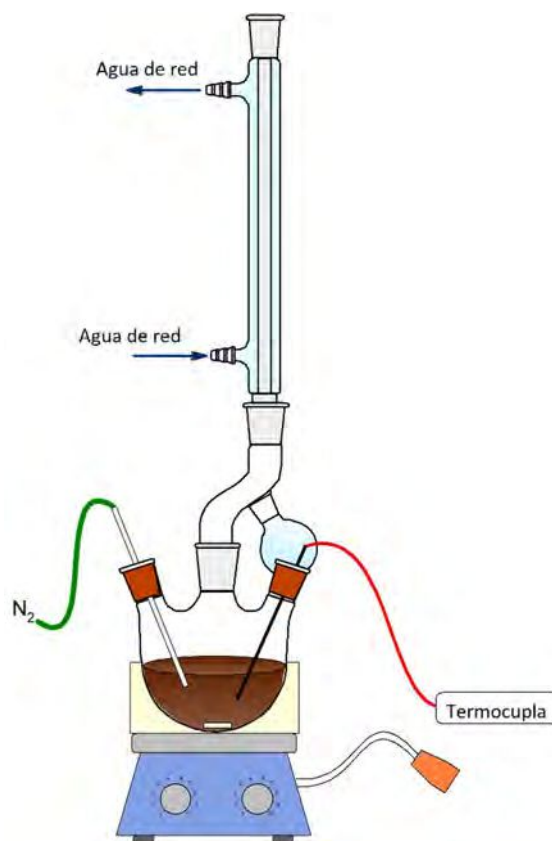


Figura III.15: Sistema utilizado para la reacción de eterificación.

La cantidad de reactivos utilizada se ajustó para obtener las siguientes relaciones molares (Gly: Alcohol): 1:5; 1:3; 1:1; 3:1 y 5:1. La masa total de reactivos fue un parámetro que se mantuvo prácticamente constante (15 g). Los reactivos utilizados y sus propiedades se detallan en la Tabla III.8.

Tabla III.8: Propiedades de los reactivos utilizados en los ensayos catalíticos.

Reactivo	Estructura	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
Glicerol		C ₃ H ₈ O ₃	92,09	1,26	290	
Alcohol bencílico		C ₇ H ₆ O	108,14	1,044	205	
Ciclohexanol		C ₆ H ₁₂ O	100,16	0,947*	66-68**	22
1-feniletanol		C ₈ H ₁₀ O	122,16	1,012	205***	19-20
3-fenilpropanol		C ₉ H ₁₂ O	136,19	1,001		

*d₄²⁰, **11 mmHg, ***745 mmHg/L

También se realizaron ensayos de eterificación con muestras de glicerol facilitadas por la empresa Biobin S.A. (Junín). Estas muestras de glicerol tomadas del proceso de producción de biodiésel no contaron con tratamientos posteriores de purificación. Por lo tanto, podemos considerarlo glicerol crudo, que se identificará como GlyC para diferenciarlo del reactivo comercial (Gly) mencionado en la Tabla III.8. En el laboratorio de la empresa se las acondicionó para obtener diferentes porcentajes de agua en cada fracción y se les realizaron las determinaciones habituales para este producto.

Por otra parte, se estudió el efecto de la temperatura en la reacción, para lo cual se trabajó a 80; 100; 120 y 140 °C. En el momento en que el sistema alcanzó la temperatura de trabajo, se adicionó el catalizador, tomándose este como tiempo cero de reacción.

Para determinar el porcentaje óptimo de catalizador se estudiaron tres relaciones diferentes: 5, 10 y 15%, calculando dicho porcentaje en relación con la masa de glicerol utilizada.

Durante el ensayo catalítico se tomaron muestras, entre 0,1 y 0,5 mL, las cuales se filtraron a través de una membrana de nylon de 0,45 µm de tamaño de poro, previo a ser analizadas por cromatografía gaseosa.

III.4.3 Estudio de los fenómenos de desactivación

La pérdida de actividad de un catalizador en determinadas condiciones de reacción se debe a la disminución del número de centros activos disponibles y representa un cambio en el comportamiento de dicho material (Lazcano Olmedo, 2013).

La elección de un catalizador para una reacción no solo depende de los resultados de conversión que genere, sino también de que se mantenga activo durante un determinado tiempo en las condiciones de operación utilizadas. En algunas ocasiones, se opta por un catalizador menos activo o selectivo a otro disponible, por el hecho de que necesita una menor frecuencia de reactivación, regeneración o reemplazo en el proceso (Gonzo, 2010).

De esta forma, hay un gran interés en desarrollar materiales catalíticos eficientes y resistentes a los fenómenos de desactivación. Las causas fundamentales de la desactivación están bien establecidas e involucran el envenenamiento de la superficie del sólido, bloqueo de los sitios de reacción catalítica por deposición de compuestos del medio y el lixiviado de los sitios activos, Figura III.16.

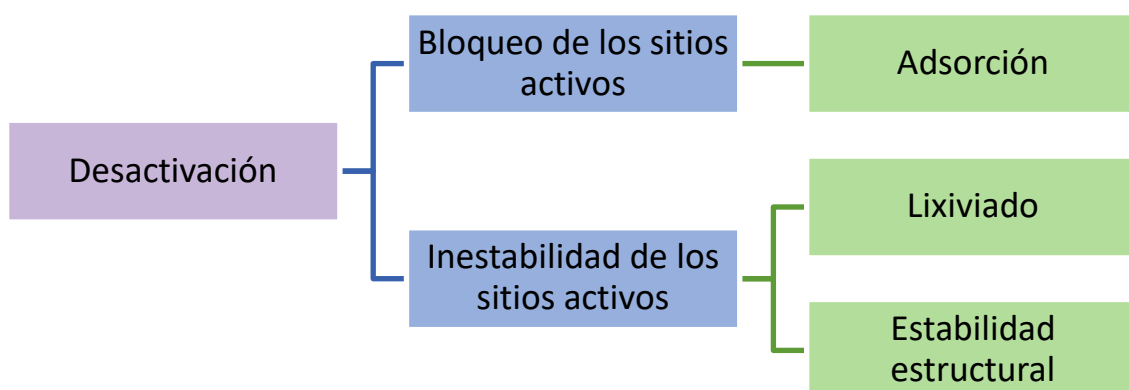


Figura III.16: Pérdida de la actividad catalítica.

III.4.3.1 Reutilización

Una de las ventajas que ofrecen los catalizadores heterogéneos es la posibilidad de recuperarlos del medio de reacción para aplicarlos en un siguiente ciclo catalítico. Su importancia radica en ventajas económicas del proceso, al poder utilizar el material en sucesivos ciclos de reacción con desempeño catalítico aceptable en cada uno de ellos.

Para que esto sea posible, el material debe conservar sus propiedades catalíticas, de manera que el proceso sea lo más económico posible. Las operaciones que se aplicaron entre cada ciclo de reacción no fueron más que lavado y secado, sin embargo, esto puede no ser suficiente para remover los compuestos que se depositaron sobre el material originando un envenenamiento progresivo del sistema.

De manera similar a lo que otros autores han reportado, en los ensayos realizados en este trabajo de tesis, el material sólido se recuperó al final de cada ciclo de reacción. Se lavó en H_2O_d a $60^\circ C$ con agitación constante durante 3 h. Se encontró que de esta manera se podía remover buena parte de los compuestos de reacción del material y economizar en el uso de agua. Posteriormente se filtró a través de una membrana de celulosa con H_2O_d (aproximadamente 150 mL) y se secó en estufa a $105^\circ C$ durante 24 h antes de ser utilizado en un siguiente ensayo catalítico bajo las mismas condiciones. La Figura III.17 esquematiza este proceso.

Este procedimiento de lavado se realizó para recuperar todos los catalizadores utilizados.

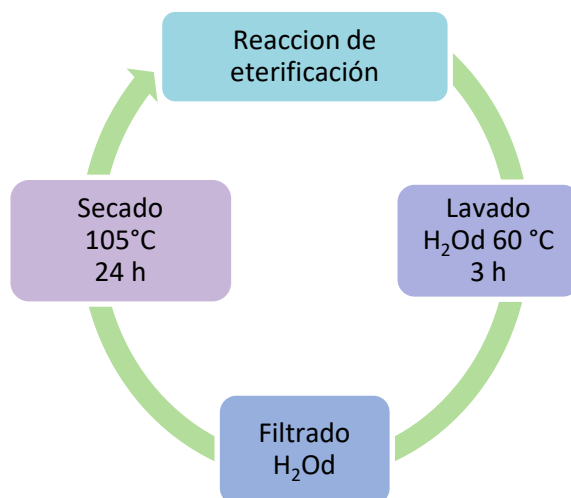


Figura III.17: Ciclo de recuperación de los catalizadores.

III.4.3.2 Estudio de lixiviado

Para determinar si la pérdida de actividad catalítica correspondía al fenómeno de lixiviado de los sitios ácidos de los sistemas, se realizó el siguiente procedimiento: se pesó la masa de catalizador correspondiente a la utilizada en las condiciones óptimas de eterificación de Gly, se puso en contacto con un exceso de alcohol (BA) y se mantuvo a temperatura ambiente con agitación constante en un recipiente cerrado durante 24h. Se trabajó a esta temperatura para no favorecer la formación del producto de condensación del alcohol. Pasado este tiempo, se filtró y el alcohol recuperado se utilizó para el ensayo de eterificación de glicerol. Se conservó

la relación molar utilizada entre los reactivos (Gly: BA= 3:1) y el alcohol filtrado se adicionó al balón una vez alcanzada la temperatura de trabajo (120 °C). De esta forma se buscó evaluar la posible pérdida de sitios activos en el medio que actuarían como una reacción catalítica homogénea. Este procedimiento experimental se resume en la Figura III.18.

Por otra parte, el sólido recuperado de la filtración se secó en estufa a 105 °C durante 24 h y se le realizaron los diferentes análisis de caracterización.

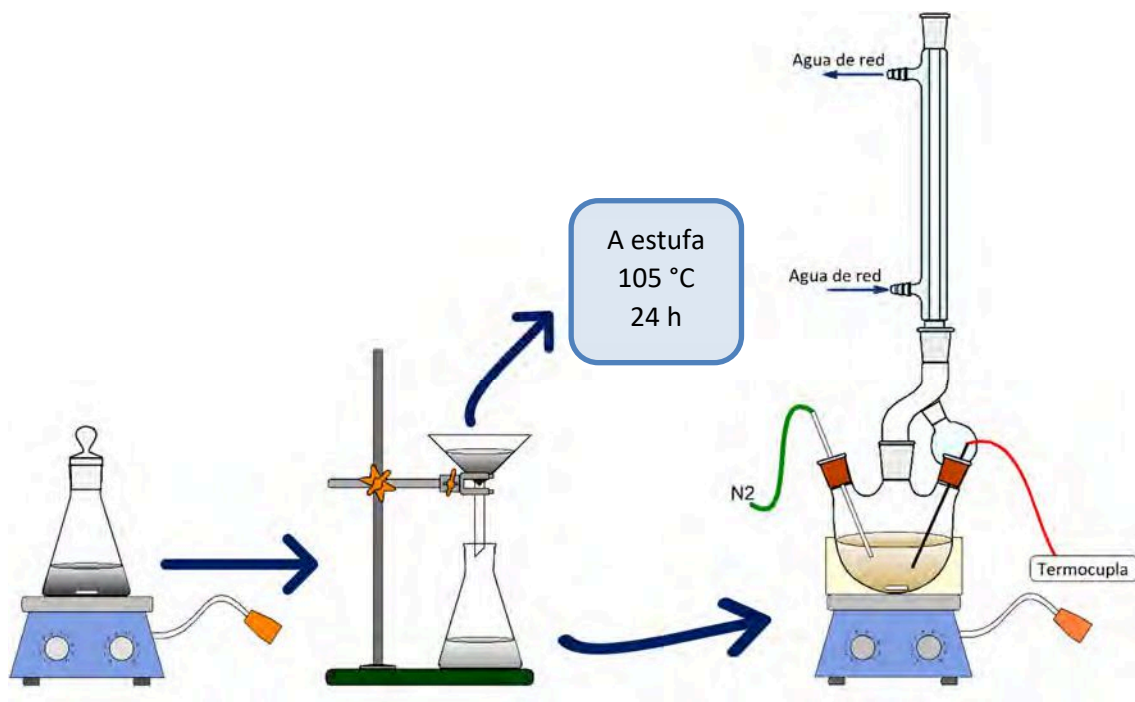


Figura III.18: Ensayo de estabilidad de los sitios activos para determinar su posible lixiviado.

III.4.4 Ensayo de reactivación de los sitios ácidos.

Frente a los fenómenos de pérdida de actividad de los catalizadores, se estudió la posibilidad de regenerar la densidad de sitios ácido y evaluar su desempeño catalítico posterior a este tratamiento.

El procedimiento consistió en generar una nueva carga de sitios ácidos sobre el catalizador agotado. Para esto, se seleccionó un catalizador diseñado a partir de un soporte sintetizado y cuyo método de funcionalización fuera posterior a la síntesis de este. Teniendo en cuenta los resultados de los catalizadores ensayados que cumplieran con estos requerimientos, se trabajó con Cst-SO₃H (carbón sintetizado con template y funcionalizado con H₂SO₄).

Después de la reacción de eterificación en las condiciones de reacción establecidas como las óptimas para estos sistemas, se recuperó el material catalítico de la forma habitual, descrita en el apartado III.4.3.1.

El material recuperado y seco se carbonizó con el objetivo de eliminar posibles compuestos de reacción depositados sobre este. Se realizó en dos etapas, como se detallan en la Tabla III.9. llevándolo a cabo en el horno tubular de vidrio y con corriente de nitrógeno.

Tabla III.9: Condiciones operativas de carbonización para reactivación del catalizador.

Etapa	T inicio (°C)	Rampa (°C/min)	T final (°C)	Tiempo de permanencia
1	T ambiente	3	200	2 h, 30 min
2	T ambiente	5	450	5 h

Finalmente, el material se funcionalizó siguiendo el procedimiento explicado en la acidificación con H_2SO_4 (apartado III.2.6.2). Fueron necesarias las siguientes cantidades de reactivos y materiales:

- ✓ Material carbonizado: 1,84 g
- ✓ H_2SO_4 : 27 mL

El sólido ácido resultante se mencionará en este trabajo como Cst-SO₃HR (R: reactivado). Su desempeño catalítico se evaluó en la reacción de eterificación de Gly con BA en las siguientes condiciones:

- ∞ Relación Gly: BA= 3:1
- ∞ Masa de catalizador: 10% p/p Gly
- ∞ T: 120 °C
- ∞ Tiempo de reacción: 360 min
- ∞ Atmosfera: N₂
- ∞ Agitación constante

III.4.5 Identificación de los compuestos

Con el objetivo de identificar los productos de reacción, se analizaron diferentes fracciones del medio de reacción en un cromatógrafo gaseoso acoplado a un espectrómetro de masa (CG-EM) de la marca Shimadzu QP2010 Ultra equipado con una columna SH-Rtx-5Sil MS (30 m; 0,25 mm d.i.; 0,25 μm d.f.). Las muestras para analizar se prepararon de la siguiente manera:

- Muestra: 60 μL (g)
- EtOH: 1 mL (g)

En el Anexo II se encuentran los fundamentos de esta técnica analítica, las condiciones de identificación junto a un cromatograma a modo de ejemplo y los espectros de masa de los diferentes compuestos.

III.4.6 Seguimiento del avance de reacción

El avance de los ensayos catalíticos se siguió a través del análisis cromatográfico utilizando un cromatógrafo gaseoso Varian CG-3800 equipado con detector de ionización de llama (FID) y columna capilar CP WAX 52 CB (30 m; 0,53 mm d.i.; 1,0 μm d.f.). Para poder cuantificar los reactivos y productos de reacción, se diluyeron las muestras con alcohol etílico (EtOH) y se agregó butanol (BuOH) como patrón.

Las muestras para analizar se prepararon de la siguiente manera:

- Muestra: 60 μL (g)
- BuOH: 10 μL (g)
- EtOH: 0,8 mL (g)

En el Anexo II se encuentran los fundamentos de esta técnica analítica, las condiciones de trabajo, los cálculos realizados para determinar los factores de respuesta y poder cuantificar los diferentes compuestos de la reacción de esterificación. Además, se presenta un cromatograma como ejemplo.

III.4.7 Cuantificación de los compuestos de reacción

En los siguientes capítulos se presentarán los resultados de los ensayos catalíticos llevados a cabo como el porcentaje de conversión de alcohol, midiendo de manera indirecta la conversión de glicerol a los 360 min de reacción. Se determinó la selectividad hacia los productos identificados en el medio para analizar el comportamiento de los materiales en cuanto a la formación de los éteres de interés.

Las siguientes expresiones, Ecuación III.2 y Ecuación III.3 permitieron realizar estos cálculos.

$$\text{Conv. alcohol } \% = \left(\frac{C_i - C_t}{C_t} \right) * 100 \quad \text{Ecuación III.2}$$

Donde:

C_i: concentración del alcohol en el ensayo a tiempo cero

C_t: concentración del compuesto en la muestra a tiempo t de reacción.

La selectividad informada en este trabajo también es a tiempo final del ensayo de esterificación, a 360 min de reacción, calculada para los productos de reacción obtenidos.

$$S\%_{xi} = \left(\frac{C_{xi}}{\sum \text{ todos los productos}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación III.3}$$

Donde:

C_{xi}: concentración del producto de interés a los 360 min de reacción.

III.5 Resumen de las actividades realizadas

En la Tabla III.10 se resumen los diferentes sistemas catalíticos que se obtuvieron para evaluar en la eterificación de glicerol.

Tabla III.10: Materiales catalíticos de este trabajo de tesis.

Soporte		Método de funcionalización	Material catalítico
Sintetizado	Csc	-SO ₃ H y -PhSO ₃ H	Csc-SO ₃ H
			Csc-PhSO ₃ H
	C _{SBA}		C _{SBA} -SO ₃ H
	Cst		Cst-SO ₃ H
			Cst-PhSO ₃ H
	Csst		Csst-SO ₃ H
		Csst-PhSO ₃ H	
Comerciales	Cc	-HPA	Cc-SO ₃ H
			Cc-PhSO ₃ H
	SiO ₂		SiO ₂ -HPA ₂₈
			SiO ₂ -HPA ₃₅
SiO ₂ -HPA ₄₀			
Obtenido por co-síntesis			Ccs

Se describieron las técnicas mediante las cuales fueron caracterizados los materiales:

- ⊗ Determinación de la densidad de sitios ácidos mediante titulación por retorno
- ⊗ Titulación potenciométrica
- ⊗ Análisis superficial
- ⊗ Microscopía electrónica de barrido
- ⊗ Microscopía electrónica de transmisión
- ⊗ Espectroscopía de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier
- ⊗ Análisis termogravimétrico.

Finalmente se detalló el sistema y las condiciones operativas utilizadas para evaluar el desempeño catalítico de estos materiales en la reacción de eterificación del glicerol (Gly) y glicerol crudo (GlyC) con diferentes alcoholes (BA, CH, PE y PP). También se explicó el análisis de la estabilidad de los sitios ácidos de los catalizadores mediante estudios de reutilización, lixiviado y reactivación de los sitios activos.

III.6 Referencias

- Albella Martín, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. (J. M. Albella Martín, Ed.). Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Babić, B., Kokunešoski, M., Miljković, M., Matović, B., Gulicovski, J., Stojmenović, M., & Bučevac, D. (2013). New mesoporous carbon materials synthesized by a templating procedure. *Ceramics International*, 39(4), 4035–4043. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.254>
- Björk, E. M., Militello, M. P., Tamborini, L. H., Coneo Rodriguez, R., Planes, G. A., Acevedo, D. F., ... Barbero, C. A. (2017). Mesoporous silica and carbon based catalysts for esterification and biodiesel

- fabrication—The effect of matrix surface composition and porosity. *Applied Catalysis A: General*, 533, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.007>
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- CABOT NORIT. (2018). *Activated carbon for catalyst support*.
- Carballo Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Fang, L., Zhang, K., Li, X., Wu, H., & Wu, P. (2012). Preparation of a Carbon-Silica Mesoporous Composite Functionalized with Sulfonic Acid Groups and Its Application to the Production of Biodiesel. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(1), 114–122. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60282-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60282-3)
- González Gaitán, C., Ruiz Rosas, R., Morallon, E., & Cazorla Amorós, D. (2017). Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos. Un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones, 45, 22–30.
- Gonzo, E. E. (2010). *Conceptos Basicos Sobre Los Fenomenos En Catalisis Heterogenea* (1ra ed.). Salta: Universidad Nacional de Salta. Retrieved from <http://www.ing.unsa.edu.ar/docs/librogonzo2011.pdf>
- Han, S., Kim, M., & Hyeon, T. (2003). Direct fabrication of mesoporous carbons using in-situ polymerized silica gel networks as a template. *Carbon*, 41(8), 1525–1532. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00072-1)
- Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., ... Terasaki, O. (2000). Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10712–10713. <https://doi.org/10.1021/JA002261E>
- Kwon, M. H., Chae, H. J., & Park, M. B. (2018). Oligomerization of 1-hexene over designed SBA-15 acid catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 65, 397–405. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.012>
- Lazcano Olmedo, I. (2013). *Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni-CeO₂ por el método hidrotermal*. Universidad Tecnológica del Valle de Toluca.
- Liu, X. Y., Huang, M., Ma, H. L., Zhang, Z. Q., Gao, J. M., Zhu, Y. L., ... Guo, X. Y. (2010). Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules*, 15(10), 7188–7196. <https://doi.org/10.3390/molecules15107188>
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Characterization of Activated Carbon. In H. Marsh & F. Rodríguez-Reinoso (Eds.), *Activated Carbon* (pp. 143–242). <https://doi.org/10.1016/b978-008044463-5/50018-2>
- Ottaway, M. (1982). Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel*, 61(8), 713–716. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90244-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90244-7)
- Pandurangappa, M., Lawrence, N. S., & Compton, R. G. (2002). Homogeneous chemical derivatisation of carbon particles: A novel method for functionalising carbon surfaces. *Analyst*, 127(12), 1568–1571. <https://doi.org/10.1039/b209711g>
- Perego, C., & Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34(3–4), 281–305. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7)
- Rodríguez-Reinoso, F. (2009). Nuevos retos en la síntesis y aplicación de carbón activado. Alicante: Plenaria 3, 1º Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones, SAASA.
- Rodríguez Gregorich, A., & Ramos, L. B. (2011). Catálisis Heterogénea: Preparación De Catalizadores Sólidos (Parte I). *Tecnología Química*, XXI(2), 70–74.
- Romero Salvador, A., & Guitiérrez Jorda, L. (2004). Catalizadores y procesos catalíticos (p. 115). Madrid:

Real Academia de Ciencias exactas, físicas y naturales.

- Ross, J. R. H. (2019). Catalyst Preparation. In J. R. H. Ross (Ed.), *Contemporary Catalysis* (pp. 91–120). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53363-0.10004-0>
- Siesler, H. W. (2008). *Near-Infrared Spectroscopy*. (H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, & H. M. Heise, Eds.), *Near-Infrared Spectroscopy*. Weinheim, Germany: Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527612666>
- Sigma-Aldrich Co. (2012). *Silica, fumed. Product information*.
- Song, D., An, S., Lu, B., Guo, Y., & Leng, J. (2015). Arylsulfonic acid functionalized hollow mesoporous carbon spheres for efficient conversion of levulinic acid or furfuryl alcohol to ethyl levulinate. *Applied Catalysis B: Environmental*, *179*, 445–457. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.047>
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Testa, M. L., La Parola, V., & Venezia, A. M. (2014). Transesterification of short chain esters using sulfonic acid-functionalized hybrid silicas: Effect of silica morphology. *Catalysis Today*, *223*, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.029>
- Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Domen, K., & Hara, M. (2005). Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*, *438*(7065), 178–179. <https://doi.org/10.1038/438177a>
- Zhao, Y., Wang, H., Zhao, Y., & Shen, J. (2010). Preparation of a novel sulfonated carbon catalyst for the etherification of isopentene with methanol to produce tert-amyl methyl ether. *Catalysis Communications*, *11*(9), 824–828. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.03.001>



CAPITULO IV

DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

“El “pero” es la palabra más puta que conozco. “Te quiero, pero...”; “podría ser, pero...”; “no es grave, pero...”. ¿Se da cuenta? Una palabra de mierda que sirve para dinamitar lo que era, o podría haber sido, pero no es.”

Eduardo Sacheri

En el presente capítulo se incluyen los resultados de actividad y selectividad catalítica del material carbonoso escogido para determinar las condiciones óptimas de trabajo (relación molar de los reactivos, temperatura, masa del catalizador y el método de funcionalización) para la reacción de eterificación de glicerol con alcohol bencílico.

Se muestran también los resultados de caracterización de los sistemas Cc-funcionalizados y los ensayos de estabilidad catalítica realizados.

IV.1 Elección del catalizador

En catálisis heterogénea, el catalizador tiene un estado de agregación diferente a la de los reactivos y productos. Generalmente, el catalizador es sólido, los reactivos y productos están en una o más fases fluidas (gas o líquida) y la reacción catalítica se lleva a cabo sobre la superficie del sólido (Gonzo, 2010). Sin embargo, aunque es importante que los materiales cuenten con elevada área superficial, también se necesita de una adecuada densidad de sitios activos sobre ella, ya que no toda la superficie del material puede tener actividad catalítica.

Teniendo en cuenta que la reacción de eterificación requiere de la presencia de sitios ácidos, se seleccionó un material sólido con una acidez definida y con elevada área superficial. Se eligió para trabajar un sistema que tuviera las siguientes características:

- ∞ Soporte económico con elevada área superficial y adecuada estructura de poros.
- ∞ Método de funcionalización sencillo y relativamente rápido para obtener grandes volúmenes de catalizador.
- ∞ Adecuada densidad de sitios ácidos.

El material seleccionado para llevar a cabo los diferentes ensayos de optimización de las condiciones operativas fue el obtenido a partir de carbón comercial (Cc) funcionalizado con ácido sulfúrico concentrado, como se describió en el Capítulo III, denominado: Cc-SO₃H.

IV.2 Resultados de caracterización

IV.2.1 Densidad de sitios ácidos y características superficiales

La reacción de eterificación del glicerol depende de la cantidad y naturaleza de los sitios ácidos. Para confirmar la presencia de los grupos funcionales ácidos, principalmente grupos sulfónicos incorporados con el tratamiento de funcionalización aplicado (-SO₃H y -PhSO₃H) al soporte Cc, se realizaron diferentes ensayos de caracterización.

En la Tabla IV.1 se muestran los resultados de la determinación de densidad de sitios ácidos (δ sitios ácidos (mmol H⁺/ g)) obtenidos mediante titulación por retorno con NaOH. También se incluyen los resultados de caracterización superficial determinados por adsorción/ desorción de N₂. Se informa la superficie específica (S_{BET} (m²/ g)) y el volumen de poro (V_p (cm³/ g)).

Tabla IV.1: Resultados de la determinación de sitios ácidos, área BET y volumen de poro.

Material	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ / g)	S _{BET} (m ² / g)	V _p (cm ³ / g)
Cc	0,05	1011	0,533
Cc-SO ₃ H	0,4	975	0,513
Cc-PhSO ₃ H	0,6	793	0,408

Como se puede ver en la Tabla IV.1 luego del tratamiento de funcionalización, la densidad de grupos ácidos aumenta con respecto al material de partida, de 0,05 a 0,4 mmol H⁺/ g de sólido para el material tratado con H₂SO₄ concentrado y 0,6 mmol H⁺/g en el soporte funcionalizado mediante la reducción de sal de diazonio. De la misma manera, se observa una disminución del área superficial y el volumen de poros del material. Esto indica que la funcionalización con los

grupos sulfónicos en la superficie del carbón resultó exitosa, lo cual concuerda con los datos reportados por otros autores (Sánchez, Hernández, Moreno, Mondragón, & Fernández, 2011).

IV.2.2 Análisis morfológico SEM/ EDS

Los sólidos estudiados fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (SEM/ EDS) con el objetivo de obtener información de su morfología. En la Figura IV.1, IV.2 y IV.3 se presentan los espectros EDS junto a una micrografía del material y un mapeo de S de los materiales funcionalizados.

El espectro EDS confirma la presencia de azufre, y por lo tanto la existencia de grupos funcionales $-SO_3H$ en el material Cc- SO_3H y $-PhSO_3H$ sobre el Cc- $PhSO_3H$, luego de los respectivos tratamientos de funcionalización. También se observa en el mapeo realizado para S una distribución homogénea sobre la superficie del sólido. Los picos correspondientes a Si y Al corresponden a trazas de estos elementos en el material comercial como lo detallaba el proveedor (CABOT NORIT, 2018).

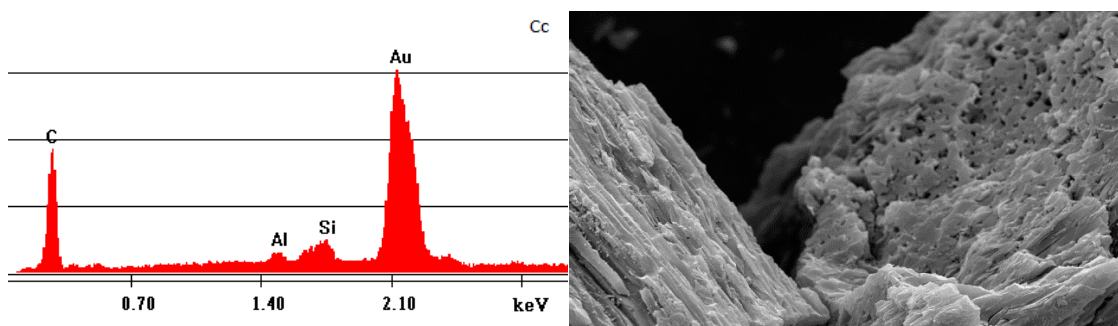


Figura IV.1: Espectro EDS y micrografías SEM del material Cc.

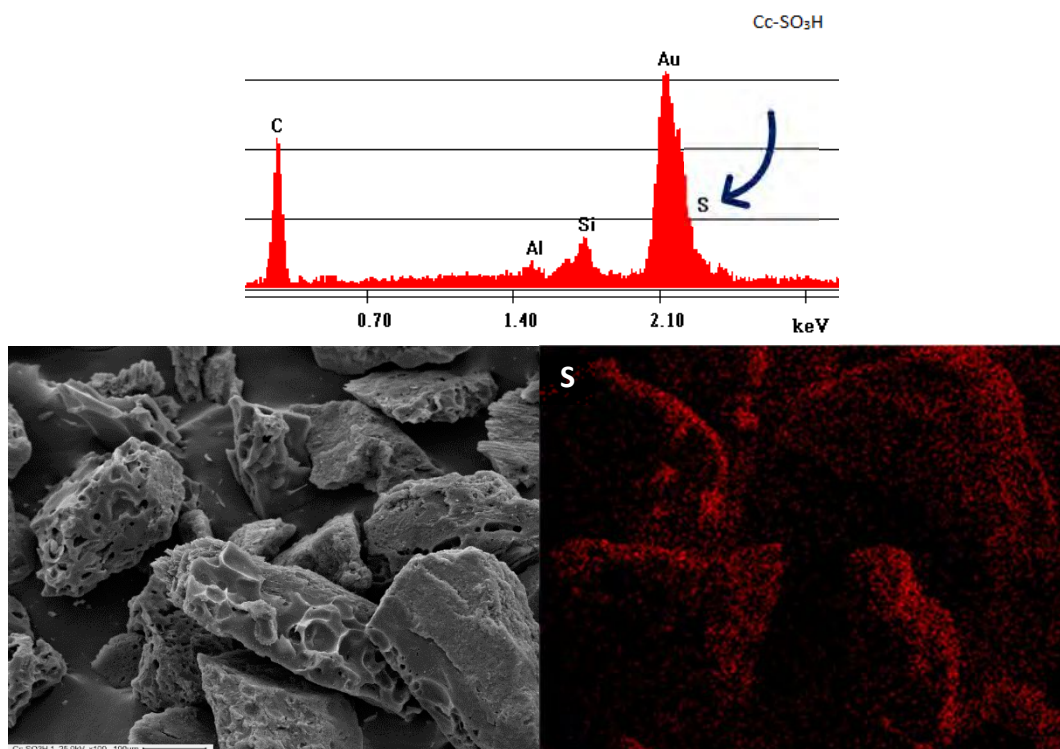


Figura IV.2: Espectro EDS y micrografías SEM del material Cc- SO_3H .

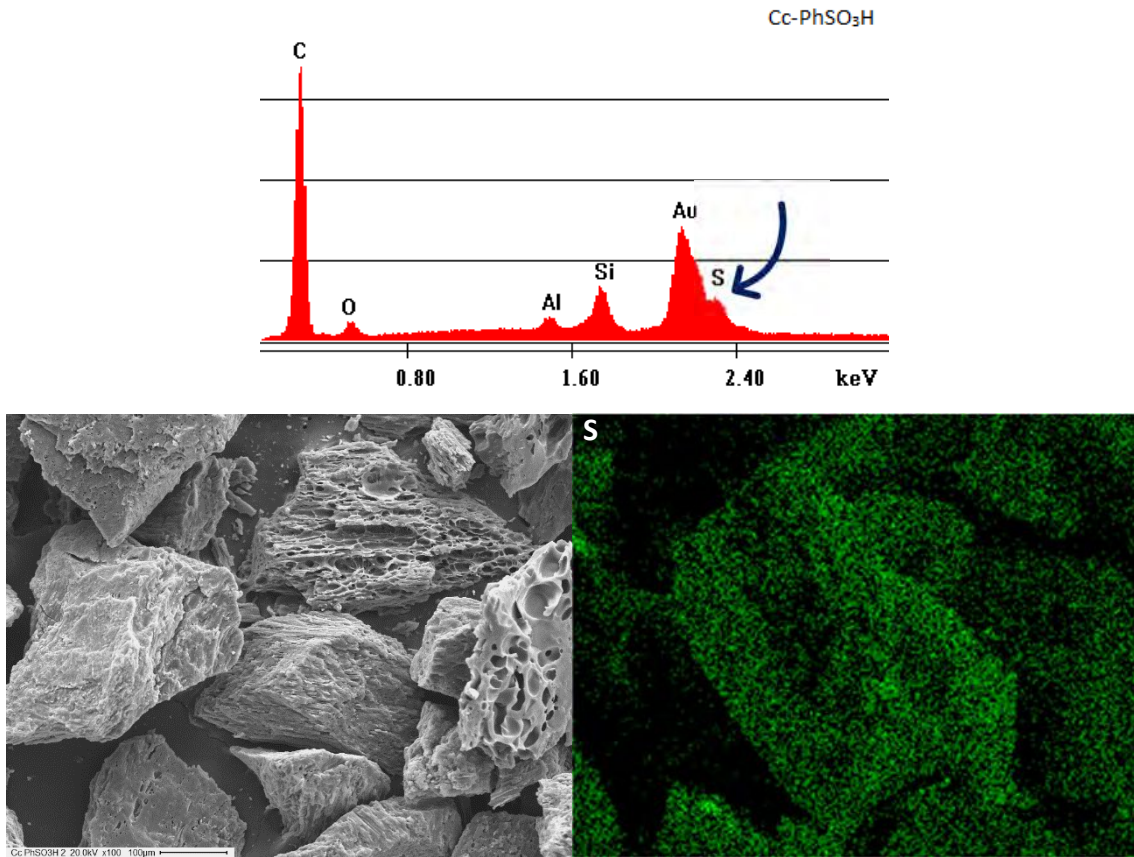


Figura IV.3: Espectro EDS y micrografías SEM del material Cc-PhSO₃H.

IV.2.3 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo

La Figura IV.4 muestra los espectros FTIR correspondiente a los sólidos funcionalizados: Cc-SO₃H y Cc-PhSO₃H. El objetivo de este ensayo de caracterización fue confirmar la presencia de grupos sulfónicos en los materiales estudiados.

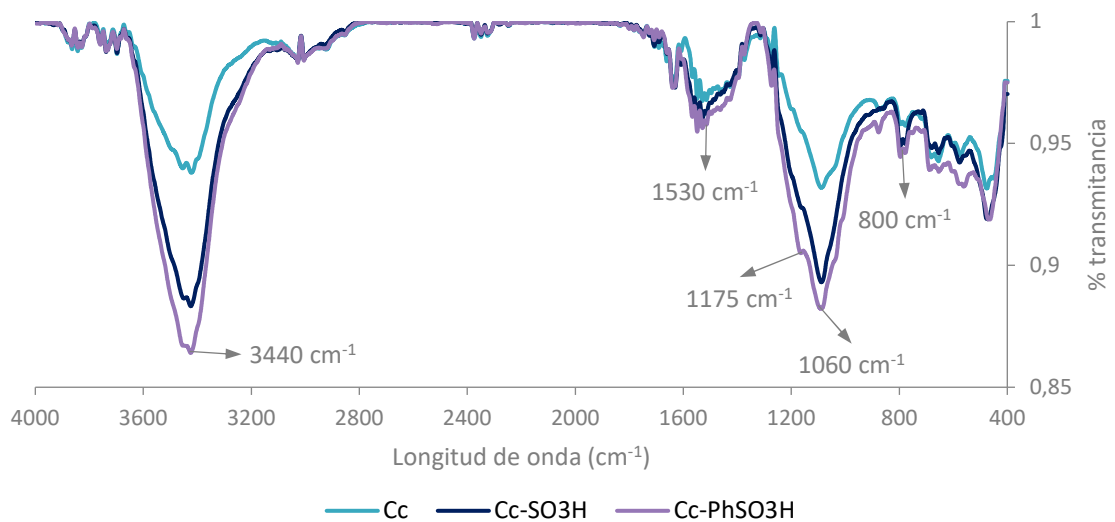


Figura IV.4: Espectros FTIR de los materiales Cc, Cc-SO₃H y Cc-PhSO₃H.

En los espectros se muestra una banda a 3440 cm^{-1} que se asocia con el modo de estiramiento del grupo -OH . A 1530 cm^{-1} se observa una banda en todos los materiales que puede atribuirse al estiramiento de los enlaces C=C , propios del soporte. En los materiales funcionalizados, se puede ver una banda a 1175 cm^{-1} , correspondiente al modo de estiramiento antisimétrico del enlace S=O del grupo funcional -SO_3 y otra banda a 1060 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico del mismo enlace. La banda a 800 cm^{-1} puede asignarse al modo estiramiento del grupo S-O (Gonçalves et al., 2016) (Shaterian, Ghashang, & Feyzi, 2008).

IV.2.4 Análisis termogravimétrico

Los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico de los materiales funcionalizados se presentan en la Figura IV.5. A través de este ensayo de caracterización se estudió la estabilidad térmica de los mismos.

Se puede observar que ambos materiales presentan un proceso de pérdida de masa que comienza a baja temperatura ($50\text{ }^\circ\text{C}$) y finaliza aproximadamente a los $100\text{ }^\circ\text{C}$. Este proceso puede atribuirse a la pérdida de agua adsorbida. En el sistema $\text{Cc-SO}_3\text{H}$ se presenta un segundo fenómeno de pérdida de masa alrededor de los $300\text{ }^\circ\text{C}$ que puede relacionarse con la descomposición de los grupos $\text{-SO}_3\text{H}$. Se ha informado que parte de los grupos sulfónicos se descompone en este rango de temperatura (Gonçalves et al., 2014) (Zhao, Wang, Zhao, & Shen, 2010).

El catalizador $\text{Cc-PhSO}_3\text{H}$ muestra dos procesos más de pérdida de masa, el primero alrededor de los $300\text{ }^\circ\text{C}$ y el otro a $425\text{ }^\circ\text{C}$. La pérdida de masa total asociada con estos procesos es mayor que la observada para el catalizador $\text{Cc-SO}_3\text{H}$ (Liu et al., 2010).

Por lo tanto, se puede afirmar que los dos materiales funcionalizados son térmicamente estables para el rango de temperatura (100 a $140\text{ }^\circ\text{C}$) en el que se realizarán los ensayos catalíticos de eterificación de glicerol.

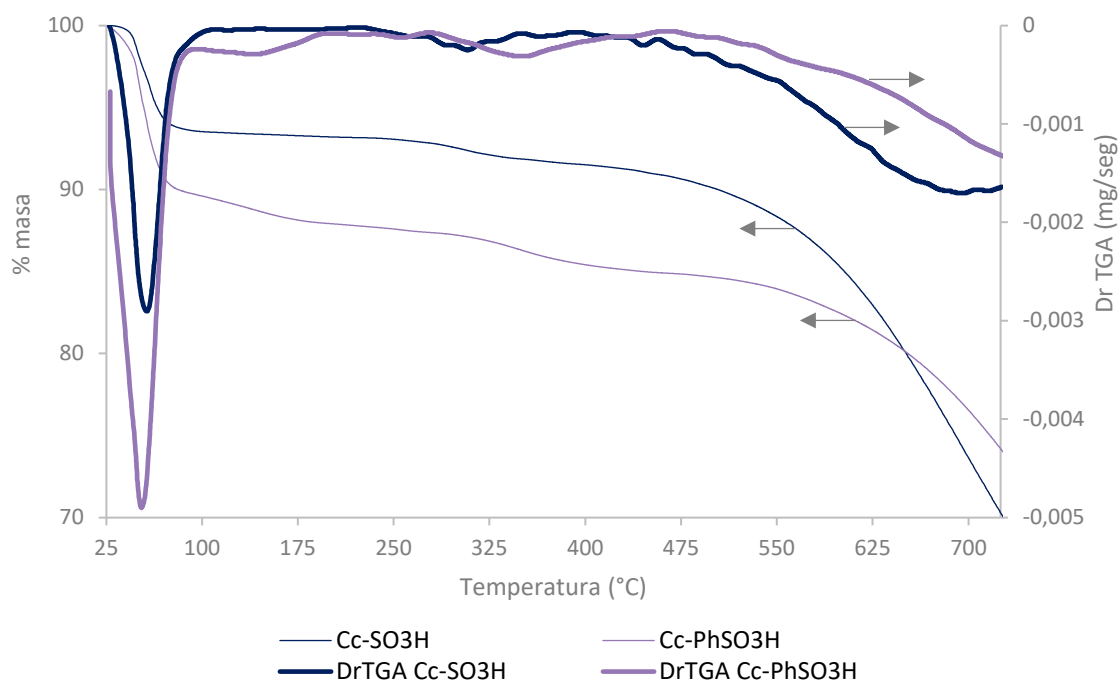


Figura IV.5: Análisis termogravimétrico de los sistemas $\text{Cc-SO}_3\text{H}$ y $\text{Cc-PhSO}_3\text{H}$.

IV.3 Condiciones catalíticas evaluadas

Se llevaron a cabo distintos ensayos catalíticos variando las condiciones experimentales tal como se detalla en la Tabla IV.2.

La Reacción N°1 corresponde al blanco de reactivos, para corroborar que no haya conversión sin la presencia de catalizador. El segundo ensayo (Reacción N°2) se llevó a cabo para evaluar si el soporte en sí mismo (Cc) presenta actividad catalítica. A partir de la Reacción N°3 y hasta la N°7 se estudiará la influencia de la relación molar entre glicerol y alcohol bencílico (Gly: BA). Las Reacciones N°8 y N°9 servirán para analizar el efecto de la temperatura. En los ensayos correspondiente a la Reacción N°10 y N°11 se estudiará el efecto de la carga de catalizador y finalmente, la Reacción N°12 permitirá evaluar qué resultados se obtienen al cambiar el método de funcionalización del soporte.

Los diferentes ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor batch, en atmósfera de nitrógeno, a presión atmosférica, con agitación constante y durante 360 min (de acuerdo con lo descrito en la sección III.4.2 del capítulo anterior).

Tabla IV.2: Condiciones experimentales estudiadas para la eterificación de Gly con BA.

Reacción N°	Catalizador	Masa de catalizador % p/p Gly	Temperatura (°C)	Relación entre reactivos Gly: BA
1	s/ cat.	0	120	3:1
2	Cc	10	120	3:1
3	Cc-SO ₃ H	10	120	1:5
4	Cc-SO ₃ H	10	120	1:3
5	Cc-SO ₃ H	10	120	1:1
6	Cc-SO ₃ H	10	120	3:1
7	Cc-SO ₃ H	10	120	5:1
8	Cc-SO ₃ H	10	100	3:1
9	Cc-SO ₃ H	10	140	3:1
10	Cc-SO ₃ H	5	120	3:1
11	Cc-SO ₃ H	15	120	3:1
12	Cc-PhSO ₃ H	10	120	3:1

IV.4 Criterio de selección

Una vez finalizado los ensayos catalíticos, las muestras tomadas se acondicionaron para su análisis y cuantificación mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se expresaron como porcentaje de conversión de BA y selectividad a los productos identificados luego de 360 min de reacción.

Para determinar cuál era la condición óptima para las variables operativas estudiadas, se comparó la conversión de BA obtenida y los porcentajes de selectividad hacia los productos de eterificación: ME₁ y ME₂, DE₁ y DE₂, TE y el producto de dimerización del BA, dibencil éter (EB) (Figura IV.6). Este último se origina a partir de una reacción no deseada que disminuye la cantidad de BA disponible para reaccionar con Gly (Jaworski et al., 2015).

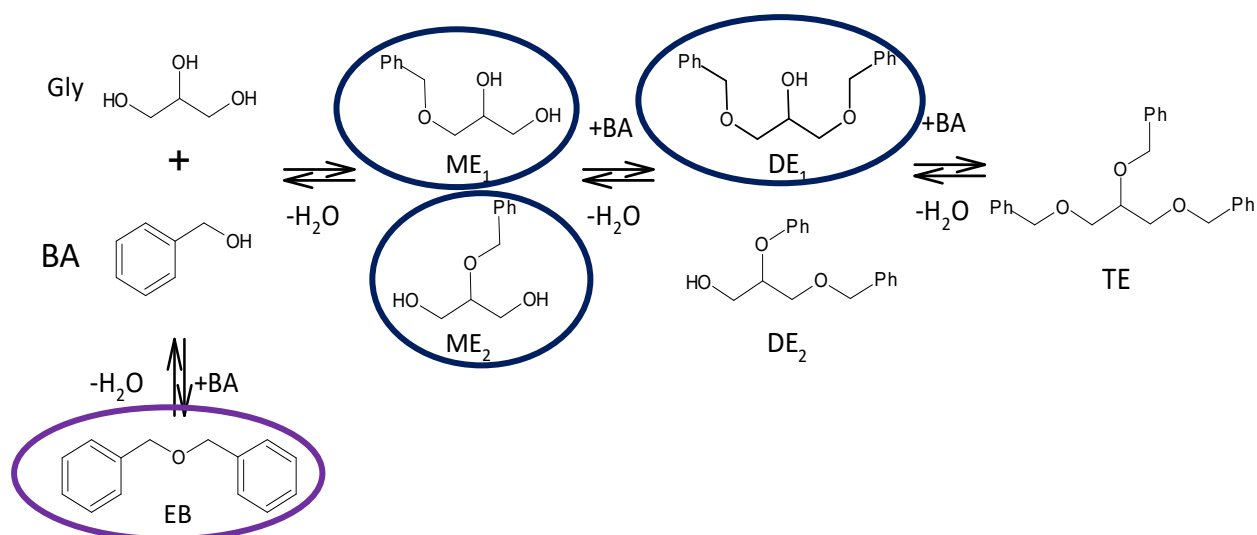


Figura IV.6: Reacción de eterificación de Gly con BA.

La eterificación de Gly con BA puede generar una mezcla de productos. De todos estos posibles compuestos, se identificaron mediante CG-EM y cuantificaron en CG-FID los indicados en la Figura IV.6: ME₁, ME₂, DE₁ y EB. Resultó interesante observar que, en todos los casos, se obtuvo ME₁ en un mayor porcentaje de selectividad que el isómero ME₂. Klepacova et al. reportaron la eterificación preferencial del alcohol primario, regioselectividad que está fuertemente marcada por la estructura voluminosa del reactivo BA (Klepáčová, Mravec, & Bajus, 2005) (Gu, Azzouzi, Pouilloux, Jérôme, & Barrault, 2008).

Por otra parte, el inconveniente de utilizar un alcohol como reactivo es la formación de agua (Izquierdo et al., 2012). Como la reacción de eterificación implica un conjunto de reacciones consecutivas en equilibrios entre sí, puede ser un proceso irreversible si se remueve continuamente el agua del medio (Pico, Rodríguez, Santos, & Romero, 2013), de lo contrario, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos. Esta podría ser otra razón por la cual no se identificó TE en los ensayos catalíticos luego de 360 min de reacción, además del impedimento estérico de los anillos aromáticos en la molécula.

IV.5 Resultados de los ensayos catalíticos

Los grupos funcionales ácidos catalizan la reacción de eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA), de otra forma la misma no ocurriría en las condiciones estudiadas. Este resultado fue corroborado con el blanco de reactivos donde no se observó conversión del BA luego de 360 min de reacción.

En segundo lugar, se llevó a cabo el ensayo catalítico utilizando el soporte Cc sin funcionalizar, Reacción N°2. El resultado obtenido fue similar al de la Reacción N°1, y de acuerdo con lo esperado, dada la escasa densidad de los sitios ácidos del material.

Como ya se mencionó, la incorporación de grupos sulfónicos a los sistemas carbonosos incrementa la densidad de sitios ácidos, resultando sistemas prometedores para la reacción de eterificación. A continuación, se presentan los resultados obtenidos utilizando el carbón comercial funcionalizado (Cc-SO₃H).

IV.5.1 Influencia de la relación molar entre los reactivos

Se utilizaron diferentes relaciones molares entre los reactivos, Gly y BA, Reacciones N°3, N°4, N°5, N°6 y N°7 (Tabla IV.2).

Como se puede ver en la Tabla IV.3, las reacciones en donde se trabajó con mayor exceso de uno de los reactivos (5: 1 y 1: 5) fue en las que menos conversión se obtuvo. En cuanto a la selectividad, el exceso de BA favoreció la formación del producto de autocondensación (EB), reacción no deseada ya que disminuye la cantidad de alcohol disponible para la eterificación con el glicerol (Pico, Rodriguez, Santos, & Romero, 2013). Por otra parte, el exceso de glicerol favorece la formación del monoéter ME₁ (Gu et al., 2008), pero el porcentaje de conversión que se obtuvo fue muy bajo. Este resultado podría indicar que si se trabaja con una gran cantidad de Gly la superficie del catalizador se envenena.

La conversión de BA cambió ligeramente entre las relaciones molares Gly: BA 3: 1, 1: 1 y 1: 3, no obstante, se observa un efecto desfavorable en la distribución de los productos. La selectividad a los productos deseados (ME₁ + ME₂ + DE₁) fue del 62% cuando se trabajó en condiciones de exceso de glicerol (3:1), mientras que para la relación molar con exceso de alcohol bencílico (1:3), si bien se obtuvo la mayor conversión del alcohol de esta serie de reacciones, la formación del producto de dimerización del alcohol bencílico (EB) alcanzó casi el 90% de selectividad (da Silva, Gonçalves, Lachter, & Mota, 2009).

Tabla IV.3: Eterificación de Gly con BA a 120 °C, utilizando 10% de Cc-SO₃H.

Relación molar Gly: BA	Conversión BA %	Selectividad %			
		ME ₁	DE ₁	EB	Otros
5:1	8	89	4	5	2
3:1	23	60	2	37	1
1:1	20	8	1	90	1
1:3	33	11	1	86	2
1:5	12	14	--	86	--

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos (Tabla IV.3), se decidió seleccionar la relación molar Gly: BA= 3: 1, para continuar con el trabajo propuesto en el presente capítulo.

IV.5.2 Influencia de la temperatura de reacción

El efecto de la temperatura de reacción se analizó en las Reacciones N°6, N°8 y N°9 (Tabla IV.2). Los resultados obtenidos en cada una de ellas se presentan en la Tabla IV.4.

Como era de esperarse, un incremento en la temperatura implica un aumento en la conversión catalítica. Trabajando a 100 °C no se obtuvo una conversión significativa de BA, esto puede atribuirse a la dificultad de remover el agua del sistema, lo cual genera un desplazamiento del equilibrio de reacción hacia los reactivos (da Silva et al., 2009).

Para las pruebas realizadas a 120 y 140 °C se puede apreciar que un incremento de 20 °C en la temperatura de reacción implicó un aumento en el porcentaje de conversión de BA (de 23 a 32%). En estos ensayos, al elevar la temperatura de trabajo por encima de los 100 °C se promueve la evaporación y posterior condensación del agua en la trampa (símil Dean-Stark),

eliminandola del medio, y disminuyendo parcialmente la influencia de esta sobre el equilibrio de la reacción (Goncalves et al., 2013).

Los resultados de selectividad muestran que a 140 °C se favorece la formación de los éteres de glicerol y disminuye la dimerización del BA. Pico et al. estudiaron la selectividad a lo largo del tiempo de reacción y observaron inicialmente un aumento de la dimerización del alcohol con el aumento de la temperatura, sin embargo, este disminuye con el tiempo, especialmente a temperaturas más altas, porque reacciona con Gly para producir monoéter (ME) (Pico et al., 2013).

Tabla IV.4: Eterificación de Gly con BA (3:1), utilizando 10% de Cc-SO₃H.

Temperatura (°C)	Conversión BA %	Selectividad %				
		ME ₁	ME ₂	DE ₁	EB	Otros
100	<5	--	--	--	--	--
120	23	60	--	2	37	1
140	32	74	2	8	14	2

A pesar de que a 140 °C se lograron mejoras en los resultados de actividad y de selectividad a los productos deseados, se asumió una situación de compromiso (% conversión de BA, % selectividad hacia los productos de interés y condiciones operativas) y se seleccionó como temperatura de trabajo para los ensayos posteriores 120 °C. Por otra parte, se ha reportado en la literatura que a temperaturas cercanas a los 150 °C el sistema se vuelve inestable y la concentración de productos disminuye rápidamente debido a la reversibilidad de la reacción (Goncalves et al., 2013).

IV.5.3 Influencia de la masa de catalizador

Para evaluar la influencia de la masa de catalizador empleada, se analizaron los resultados obtenidos en las reacciones N°6, N°10 y N°11 (Tabla IV.2) respecto a la conversión de BA y la distribución de productos. Estos datos se muestran en la Tabla IV.5.

El aumento en el porcentaje de catalizador, en relación con la masa inicial de Gly, refleja una mayor conversión de BA (5, 23 y 30% de conversión para 5, 10 y 15% en peso de catalizador, respectivamente). Sin embargo, la selectividad a los productos deseados disminuye para la concentración más alta de catalizador, observándose un incremento en la formación del producto de condensación del alcohol (EB) (Pico, Rosas, Rodriguez, Santos, & Romero, 2013).

Tabla IV.5: Eterificación de Gly con BA (3:1) a 120 °C, utilizando distintas masas de Cc-SO₃H.

Masa de catalizador (%)	Conversión BA %	Selectividad%			
		ME ₁	DE ₁	EB	Otros
5	5	54	1	44	1
10	23	60	2	37	1
15	30	42	2	54	2

De los resultados obtenidos, se puede concluir que la carga de catalizador más efectiva en cuanto a conversión y selectividad fue la de 10% en peso respecto a la masa inicial de Gly empleada.

IV.5.4 Influencia del método de funcionalización

Para finalizar los estudios llevados a cabo en la puesta a punto de las condiciones de reacción, se realizó la eterificación de Gly con BA utilizando como catalizador Cc funcionalizado mediante la reducción de la sal de diazonio, con grupos $-\text{PhSO}_3\text{H}$. La reacción se evaluó utilizando la relación molar entre los reactivos Gly: BA de 3: 1, 10% p/p Gly de catalizador Cc- PhSO_3H y temperatura de reacción de 120 °C (Reacción N°12-Tabla IV.2).

En la Figura IV.7 se pueden ver los valores de conversión y selectividad obtenidos para la eterificación de Gly con los dos sistemas catalíticos estudiados, Cc- SO_3H y Cc- PhSO_3H . En este caso se puede observar que al cambiar el método de funcionalización del soporte carbonoso (Cc- PhSO_3H), el sistema catalítico resulta más activo, aumentando la conversión de 23% a 66%. Este resultado concuerda con el pequeño incremento en la densidad de sitios ácidos que se alcanzó luego de la funcionalización (de 0,4 a 0,6 mmol H^+ / g de catalizador). La presencia de los grupos $-\text{PhSO}_3\text{H}$ favorecería la protonación de los grupos hidroxilos del alcohol bencílico (pK_a : 15,4), transformándolos en buenos grupos salientes para el ataque nucleofílico del Gly (pK_a : 14,5) (Jaworski et al., 2015). Si bien el incremento en la acidez parece poco significativo, evidentemente estos sitios ácidos resultaron más eficientes que los generados a partir del tratamiento con H_2SO_4 concentrado. No sólo es necesario una concentración alta de sitios ácidos, sino que además debe tratarse de sitios fuertes (Silva et al., 2009).

Por otra parte, en la distribución de productos también se evidenció una diferencia entre ambos sistemas. Si bien con ambos catalizadores se favoreció principalmente la formación de uno de los mono éteres de glicerol (ME_1) (60 y 75%), el ME_2 y DE_1 también se obtienen como producto de reacción cuando utilizamos el sistema Cc- PhSO_3H . Finalmente, hay que destacar que con este último catalizador el porcentaje del producto de autocondensación (EB) que se formó fue menor.

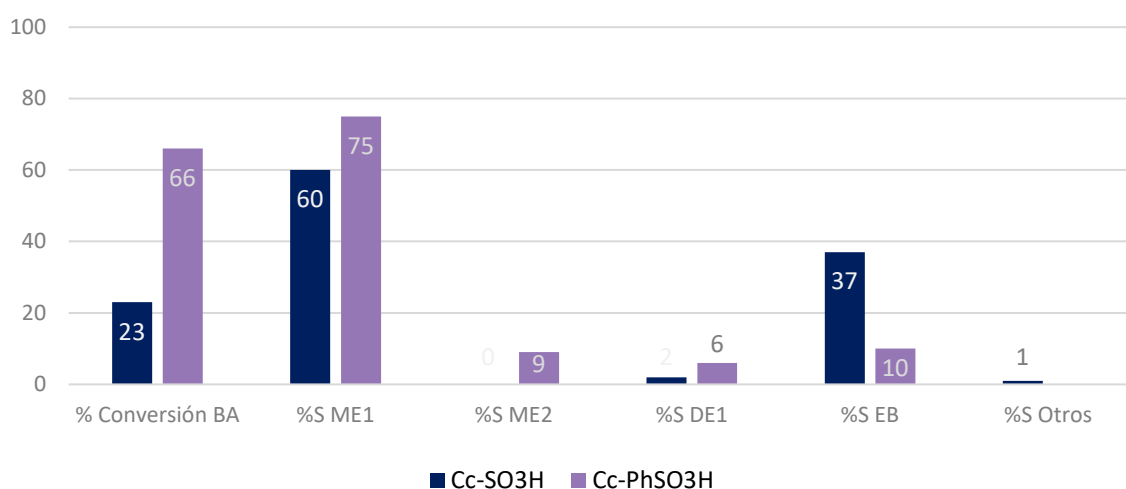


Figura IV.7: Resultados de eterificación de Gly: BA (3:1), a 120°C después de 360 min de reacción, utilizando 10% (p cat./pGly) de Cc- SO_3H y Cc- PhSO_3H .

IV.6 Conclusiones parciales

A partir de los resultados obtenidos de los ensayos realizados que se detallaron en el presente capítulo, se puede concluir que la reacción depende de la acidez del sistema catalítico utilizado (0,4 mmol H⁺/g en el Cc-SO₃H y 0,6 mmol H⁺/g en el Cc-PhSO₃H). Por otra parte, quedó demostrado que al poner en contacto el glicerol con el alcohol bencílico en las condiciones de trabajo utilizadas, no se generan productos de reacción. Lo mismo ocurre con el carbón comercial sin tratamiento (Cc), ya que no cuenta con la densidad ni el tipo de sitios ácidos necesarios para catalizar la reacción.

Las condiciones experimentales seleccionadas para continuar con los estudios catalíticos fueron:

- ∞ Relación molar entre los reactivos Gly: BA = 3: 1
- ∞ Temperatura de trabajo: 120 °C
- ∞ Carga de catalizador 10% p/p de Gly.

En función de las condiciones experimentales de trabajo definidas, se evaluó el desempeño catalítico de Cc-PhSO₃H. Debido a que presentó mejores resultados de actividad, se puede decir que estos sitios ácidos resultaron más activos que los conseguidos mediante la funcionalización del material con H₂SO₄.

IV.7 Referencias

- CABOT NORIT. (2018). *Activated carbon for catalyst support*.
- da Silva, C. R. B., Gonçalves, V. L. C., Lachter, E. R., & Mota, C. J. A. (2009). Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20(2), 201–204. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000200002>
- Gonçalves, M., Mantovani, M., Carvalho, W. A., Rodrigues, R., Mandelli, D., & Silvestre Alberio, J. (2014). Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction. *Chemical Engineering Journal*, 256, 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.013>
- Gonçalves, M., Soler, F. C., Isoda, N., Carvalho, W. A., Mandelli, D., & Sepúlveda, J. (2016). Glycerol conversion into value-added products in presence of a green recyclable catalyst: Acid black carbon obtained from coffee ground wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.016>
- Goncalves, M., Souza, V. C., Galhardo, T. S., Mantoviani, M., Figueiredo, F. C. A., Mandelli, D., & Carvalho, W. A. (2013). Glycerol Conversion Catalyzed by Carbons Prepared from Agroindustrial Wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(3), 2832–2839. <https://doi.org/10.1021>
- Gonzo, E. E. (2010). *Conceptos Basicos Sobre Los Fenomenos En Catalisis Heterogenea* (1ra ed.). Salta: Universidad Nacional de Salta. Retrieved from <http://www.ing.unsa.edu.ar/docs/librogonzo2011.pdf>
- Gu, Y., Azzouzi, A., Pouilloux, Y., Jérôme, F., & Barrault, J. (2008). Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: New pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. *Green Chemistry*, 10(2), 164–167. <https://doi.org/10.1039/b715802e>
- Izquierdo, J. F., Montiel, M., Palés, I., Outón, P. R., Galán, M., Jutglar, L., ... Ariza, X. (2012). Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(9), 6717–6724. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.005>

- Jaworski, M. A., Rodríguez Vega, S., Siri, G. J., Casella, M. L., Romero Salvador, A., & Santos López, A. (2015). Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 505, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.027>
- Klepáčová, K., Mravec, D., & Bajus, M. (2005). Tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, 294(2), 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.027>
- Liu, X. Y., Huang, M., Ma, H. L., Zhang, Z. Q., Gao, J. M., Zhu, Y. L., ... Guo, X. Y. (2010). Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules*, 15(10), 7188–7196. <https://doi.org/10.3390/molecules15107188>
- Pico, M. P., Rodriguez, S., Santos, A., & Romero, A. (2013). Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol. *Ind. Eng. Chem. Res*, 52, 14545–14555. <https://doi.org/10.1021>
- Pico, M. P., Rosas, J. M., Rodriguez, S., Santos, A., & Romero, A. (2013). Glycerol etherification over acid ion exchange resins: effect of catalyst concentration and reusability. *J Chem Technol Biotechnol*, 11, 2027–2038. <https://doi.org/10.1002/jctb.4063>
- Sánchez, J. A., Hernández, D. L., Moreno, J. A., Mondragón, F., & Fernández, J. J. (2011). Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylgllycerols. *Applied Catalysis A: General*, 405(1–2), 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.027>
- Shaterian, H. R., Ghashang, M., & Feyzi, M. (2008). Silica sulfuric acid as an efficient catalyst for the preparation of 2 H-indazolo [2 , 1- b] phthalazine-triones. *Applied Catalysis A: General*, 345, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.032>
- Silva, C. R. B., Gonçalves, V. L. C., Lachter, E., & Mota, C. J. A. (2009). Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20(2), 201–204. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000200002>
- Zhao, Y., Wang, H., Zhao, Y., & Shen, J. (2010). Preparation of a novel sulfonated carbon catalyst for the etherification of isopentene with methanol to produce tert-amyl methyl ether. *Catalysis Communications*, 11(9), 824–828. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.03.001>

CAPITULO V

CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE MATERIALES CARBONOSOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS ÁCIDOS



“Hay cosas que creo que salieron bien ahí y que querría volver hacer, pero ya están hechas. Entonces me disfrazo y sigo.”

Oswaldo Soriano

En el presente capítulo se informan los resultados de las caracterizaciones de los materiales carbonosos sintetizados y funcionalizados. Se discutirá la actividad y/o selectividad de estos sistemas catalíticos, comparándolos con el carbón comercial tratado en las mismas condiciones de funcionalización con grupos ácidos.

Se evaluará la posibilidad de reutilización de dichos catalizadores, se estudiará el fenómeno de lixiviado de los grupos ácidos y la técnica de reactivación.

V.1 Materiales estudiados

Se estudió el comportamiento catalítico de los diferentes soportes carbonosos funcionalizados obtenidos en la eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA).

Previamente estos materiales fueron caracterizados con el fin de relacionar y explicar su desempeño catalítico a partir de sus propiedades fisicoquímicas.

Se trabajó en las condiciones de reacción descritas en el capítulo anterior; utilizando una relación entre los reactivos Gly: BA de 3:1, con una carga de catalizador de 10% en peso de la masa de Gly, a 120 °C, en un reactor de vidrio discontinuo, manteniendo una atmosfera de nitrógeno y con agitación constante durante 360 min.

Con el objetivo de analizar el desempeño catalítico de los materiales carbonosos (actividad y/o selectividad), se tomó como sistema de referencia el carbón comercial funcionalizado en las mismas condiciones (Reacción N°1 y N°2). A continuación, se enumeran en la Tabla V.1 las reacciones llevadas a cabo. A partir de los resultados obtenidos, se estudió para algunos sistemas la reutilización, los fenómenos de lixiviado relacionados a la pérdida de sitios ácidos y la posibilidad de reactivación.

Tabla V.1: Materiales carbonosos ácidos estudiados en la eterificación de Gly con BA.

Reacción N°	Catalizador	Objetivo estudiado
1	Cc-SO ₃ H	Eterificación de Gly con BA
2	Cc-PhSO ₃ H	
3	Csc-SO ₃ H	
4	Csc-PhSO ₃ H	
5	C _{SBA} -SO ₃ H	
6	Cst	
7	Cst-SO ₃ H	
8	Cst-PhSO ₃ H	
9	Csst-SO ₃ H	
10	Csst-PhSO ₃ H	
11	Cc-SO ₃ H	Reutilización
12	Cc-PhSO ₃ H	
13	Cst-SO ₃ H	
14	Cst-PhSO ₃ H	
15	C _{SBA} -SO ₃ H	
16	Cc-SO ₃ H	Lixiviado
17	Cc-PhSO ₃ H	
18	Cst-SO ₃ H	
19	Cst-PhSO ₃ H	
20	C _{SBA} -SO ₃ H	
21	Cst-SO ₃ HR	Reactivación

V.2 Resultados de caracterización

V.2.1 Densidad de sitios ácidos y características superficiales

En la Tabla V.2 se presentan los resultados obtenidos en la determinación de la densidad de sitios ácidos y las propiedades texturales determinadas por adsorción/ desorción de nitrógeno de los catalizadores estudiados. La densidad de sitios ácidos se determinó mediante titulación por retorno con exceso de solución básica (Boehm, 2002), NaOH para los sitios totales y NaHCO₃ para los grupos -COOH y -SO₃H.

Tabla V.2: Resultados de la determinación de sitios ácidos, área BET y volumen de poro.

	Material	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ /g)		S _{BET} (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)
		Total	-COOH y -SO ₃ H		
1	Cc	0,05	nd	1011	0,533
2	Cc-SO ₃ H	0,4	nd	975	0,513
3	Cc-PhSO ₃ H	0,6	nd	793	0,408
4	Csc	0,2	0,2	<1	0,004
5	Csc-SO ₃ H	1,7	1,7	<1	0,001
6	Csc-PhSO ₃ H	0,35	0,1	<1	0,004
7	SBA-15	nd	nd	530	1,012
8	C _{SBA}	0,2	nd	333	0,508
9	C _{SBA} -SO ₃ H	0,9	0,57	294	0,464
10	Cst	0,4	0,25	523	0,315
11	Cst-SO ₃ H	4,3	2,4	34	0,028
12	Cst-PhSO ₃ H	2,0	1,3	10	0,011
13	Csst	0,3	0,2	487	0,331
14	Csst-SO ₃ H	3,5	2,9	144	0,08
15	Csst-PhSO ₃ H	1,47	1,2	39	0,03

nd: no determinado

La eterificación de Gly con BA depende de la cantidad y naturaleza de los sitios ácidos del catalizador. Se ha estudiado que los grupos sulfónicos son los principales responsables de la actividad catalítica de los materiales. Sin embargo, durante el proceso de síntesis de los materiales carbonosos se generan otros grupos funcionales en la superficie del sólido que también contribuyen con la acidez del material (Boehm, 1994).

En la Tabla V.2 se puede observar que todos los materiales, luego del tratamiento de funcionalización, presentaron un incremento en la densidad de sitios ácidos. Por lo tanto, se puede decir que estos dos métodos de funcionalización (mediante acidificación con H₂SO₄ concentrado y reducción química de una sal de diazonio) resultan adecuados para incrementar la acidez de un soporte carbonoso (Sánchez, Hernández, Moreno, Mondragón, & Fernández, 2011) (Liu et al., 2010).

Respecto a los valores de área superficial de cada material, se puede ver en primer lugar, las diferencias que se lograron con cada método de síntesis. Por otra parte, hubo una tendencia general a la disminución del área superficial y el volumen de poro en los materiales luego de ser funcionalizados, siendo esto un indicador de la eficiencia de los métodos utilizados.

La síntesis de carbón mediante la carbonización directa de dextrosa (Csc) en condiciones de temperaturas suaves (450 °C), entrada 4 de la Tabla V.2, generó un sólido con características muy similares a las reportadas por otros autores. El área superficial baja ($<1 \text{ m}^2/\text{g}$) y la alta densidad de $-\text{SO}_3\text{H}$ del catalizador Csc- SO_3H indican que la mayoría de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ se encuentran en el "bulk" del catalizador, de lo contrario el número de átomos de S por unidad de superficie no sería razonable. Por lo tanto, el "despliegue" o "hinchamiento" de estos materiales en las mezclas de reacción expondría los sitios ácidos, teniendo un fuerte efecto sobre la actividad del catalizador (Mo et al., 2008).

Por otra parte, se sintetizó un material carbonoso utilizando SBA-15 como template, entrada 8 de la Tabla V.2. En base al estudio bibliográfico, la síntesis de este sólido se realizó utilizando una carga moderada del precursor de carbón (sacarosa), 25%, ya que una carga mayor de carbón en los mesoporos de la SBA-15 produciría un bloqueo de estos. Luego de la funcionalización se observó que la densidad de sitios ácidos resultante fue menor que la conseguida con el carbón Cst, pero similar a la obtenida por otros autores (Fang, Zhang, Li, Wu, & Wu, 2012).

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida para SBA-15 y $\text{C}_{\text{SBA}}-\text{SO}_3\text{H}$ mostraron isothermas de tipo IV con bucles de histéresis en el rango p/p_0 de 0,45–0,9, Figura V.1 y Figura V.2 (Song, An, Lu, Guo, & Leng, 2015). Esto indica la presencia de un sólido mesoporo. Cuanto más definida, mayor porosidad en el material (Imbert et al., 2010).

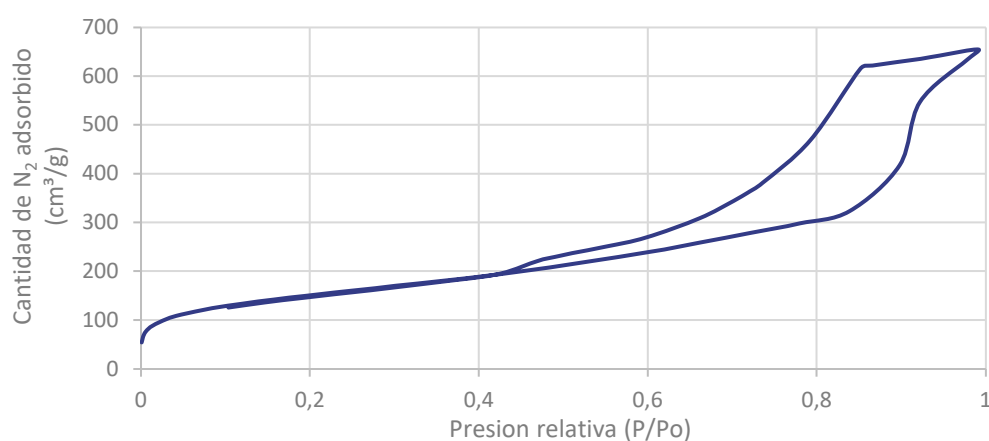


Figura V.1: Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ para SBA-15.

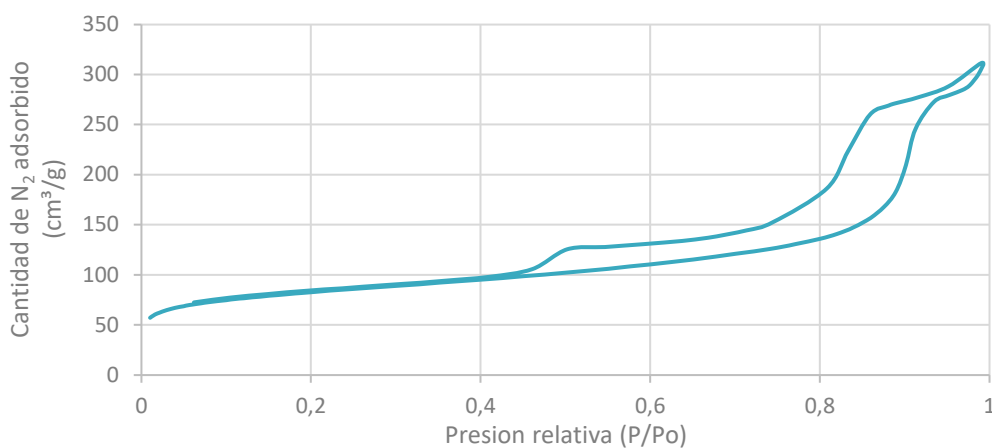


Figura V.2: Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{C}_{\text{SBA}}-\text{SO}_3\text{H}$.

Finalmente, el Na_2SiO_3 que se empleó en la síntesis de Cst tuvo una gran influencia tanto en las características superficiales como en la formación de poros (entrada 10 de la Tabla V.2) (Han, Kim, & Hyeon, 2003). En los materiales carbonosos funcionalizados se evidenció un considerable aumento en la acidez luego de cada tratamiento, al mismo tiempo que el área superficial y el volumen de poro disminuyeron. Estos resultados muestran que los grupos ácidos $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{PhSO}_3\text{H}$ se han adsorbido exitosamente. El tratamiento de carbonización relativamente suave utilizado para la síntesis del material ($450\text{ }^\circ\text{C}$) también contribuyó con la acidez del material, aportando grupos funcionales como $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$.

Resultados similares se alcanzaron cuando se trabajó con otro carbohidrato (sacarosa) como fuente de carbón en el proceso de síntesis (Csst), entrada 13 de la Tabla V.2. Los valores de acidez y características superficiales fueron similares a las obtenidas con dextrosa.

V.2.2 Análisis morfológico

V.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido SEM y análisis EDS

Los diferentes sólidos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental EDS, con el objetivo de obtener información de la morfología de los sistemas estudiados. A continuación, se presentan las micrografías para cada serie de sistemas carbonosos mencionados en la Tabla V.2 junto a los espectros EDS y los correspondientes mapeos de S. Los diagramas EDS brindaron información semicuantitativa de la presencia de los diferentes elementos químicos en la muestra, mientras que el mapeo permite corroborar la homogeneidad de la superficie en la distribución de las especies.

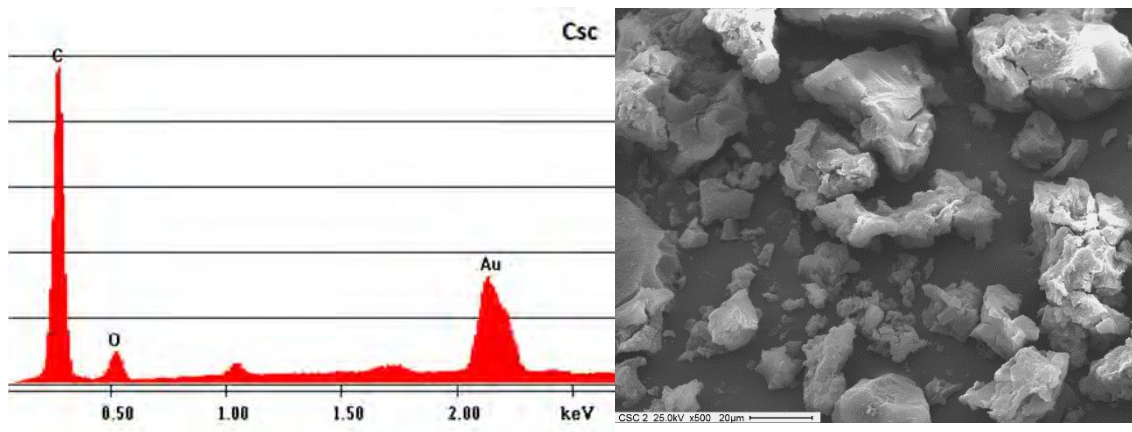


Figura V.3: Espectro EDS y micrografías SEM del material Csc.

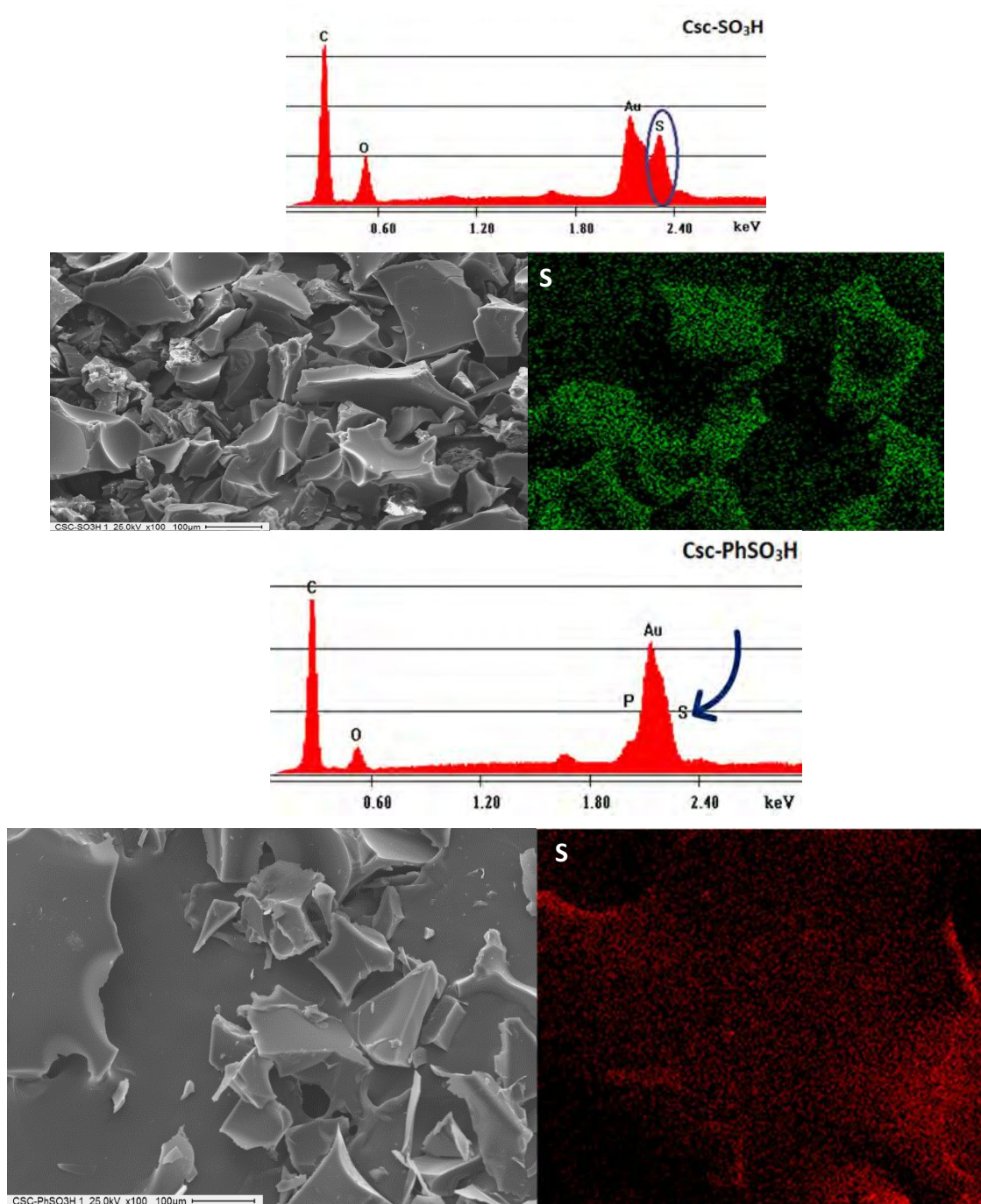


Figura V.4: Espectros EDS y micrografías SEM de los materiales Csc-SO₃H y Csc-PhSO₃H.

En la Figura V.3 y Figura V.4 se pueden ver las micrografías SEM y los espectros EDS correspondientes al material Ccs y luego de funcionalizar: Csc-SO₃H y Csc-PhSO₃H. Estos confirman la presencia de azufre, luego del tratamiento con ácido sulfúrico (en el Csc-SO₃H), sin embargo, el análisis realizado en el carbón funcionalizado mediante la reducción de la sal de diazonio (Csc-PhSO₃H) no se evidenció un pico significativo de S. Este resultado indicaría que debido al tamaño del grupo -PhSO₃H el método no resultó eficiente para un sistema carbonoso con baja área superficial y volumen de poro estrecho; dato que concuerda con el valor de acidez total (0,35 mmol H⁺/g), que fue cercano al del material sin tratar (0,2 mmol H⁺/g) (Tao, Guan, Wang, Liu, & Louh, 2015). En el proceso de funcionalización con la sal de 4-

sulfobencendiazonio se empleó ácido hipofosforoso como agente reductor, por lo tanto, la presencia residual de P se atribuye a restos de dicho ácido.

En la Figura V.5 se muestran los resultados del análisis SEM/ EDS del material carbonoso sintetizado con template de SBA-15 y luego funcionalizado.

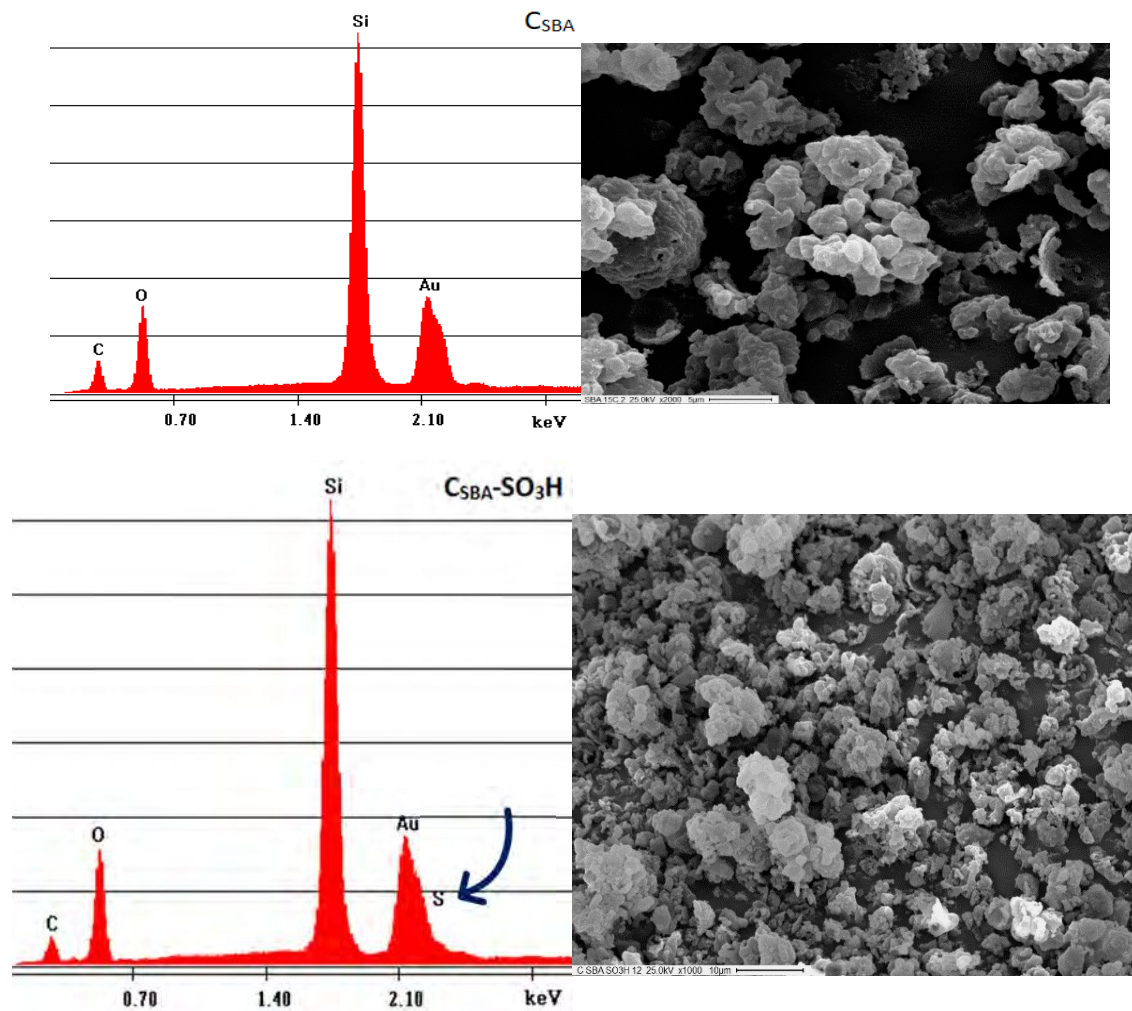


Figura V.5: Espectros EDS y micrográficas SEM de los materiales C_{SBA} y C_{SBA-SO₃H}.

De acuerdo con los resultados de densidad de sitios ácidos totales para este material funcionalizado con H₂SO₄ (0,9 mmol H⁺/g), se puede observar que el pico correspondiente al S en el sistema C_{SBA-SO₃H} (Figura V.5) es similar que el de los materiales de Cc funcionalizados, presentados en el capítulo IV. Por otra parte, la fuerte presencia del pico correspondiente al Si se atribuye al template (SBA-15) que predomina frente al de C.

En la Figura V.6 y Figura V.7 se muestran los resultados del análisis SEM/ EDS de los catalizadores a base de carbón sintetizado con template de NaSiO₂.

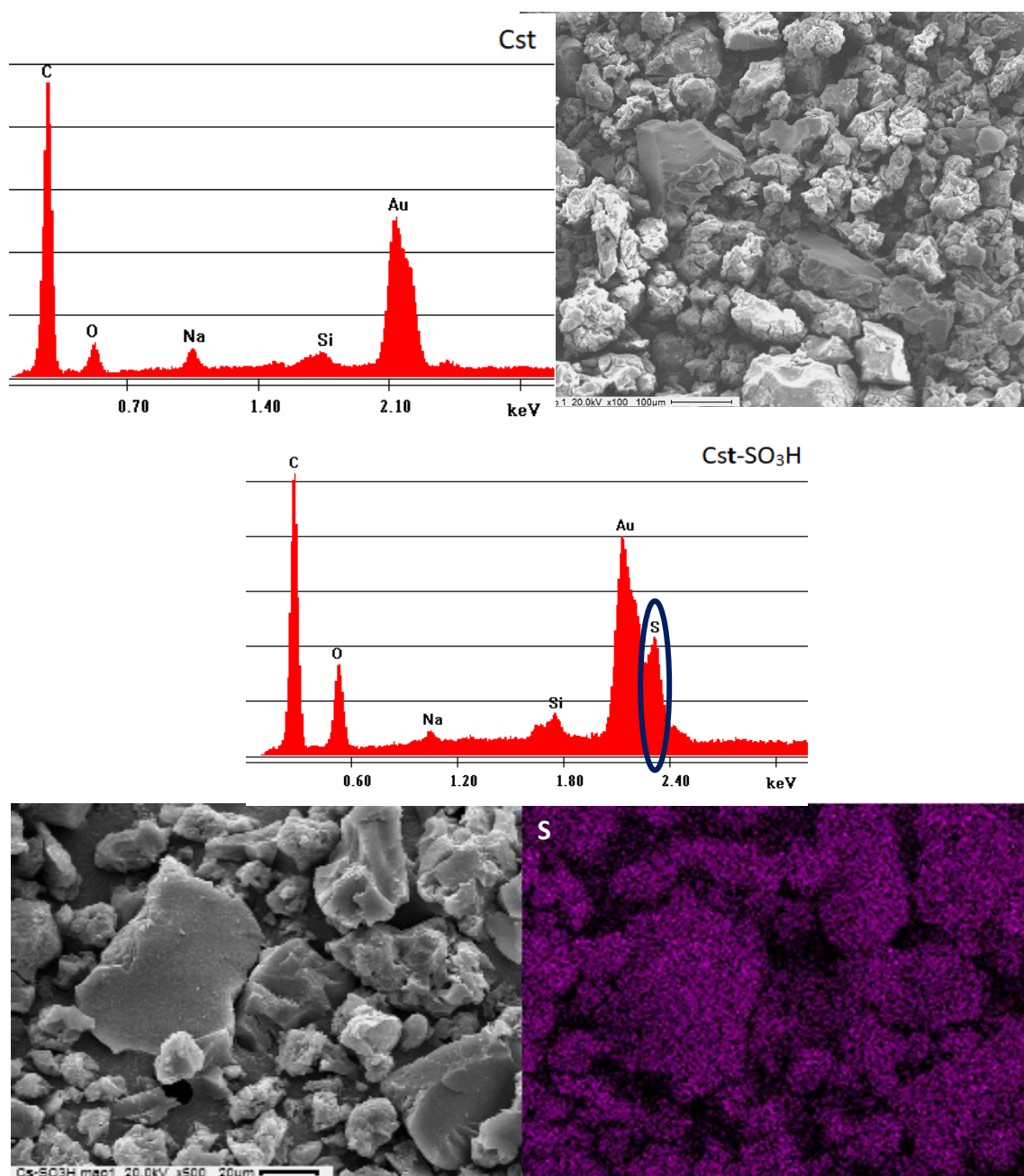


Figura V.6: Espectros EDS y micrografías SEM del material Cst y funcionalizado Cst-SO₃H.

En estos sistemas carbonosos se observa claramente la presencia de azufre, Figura V.6 y Figura V.7, correspondiéndose el pico de mayor importancia al material Cst-SO₃H, cuyo valor de densidad de sitios ácidos fue de 4,3 mmol H⁺/g. En estos materiales se observa un pico de Si, lo cual evidencia restos del NaSiO₂ utilizado como template que no se lograron remover del soporte catalítico. De igual manera que para el sistema Csc-PhSO₃H, Figura V.4, la presencia del pico de P se atribuye al proceso de funcionalización empleado en el cual se utiliza H₃PO₂ como agente reductor de la sal de diazonio.

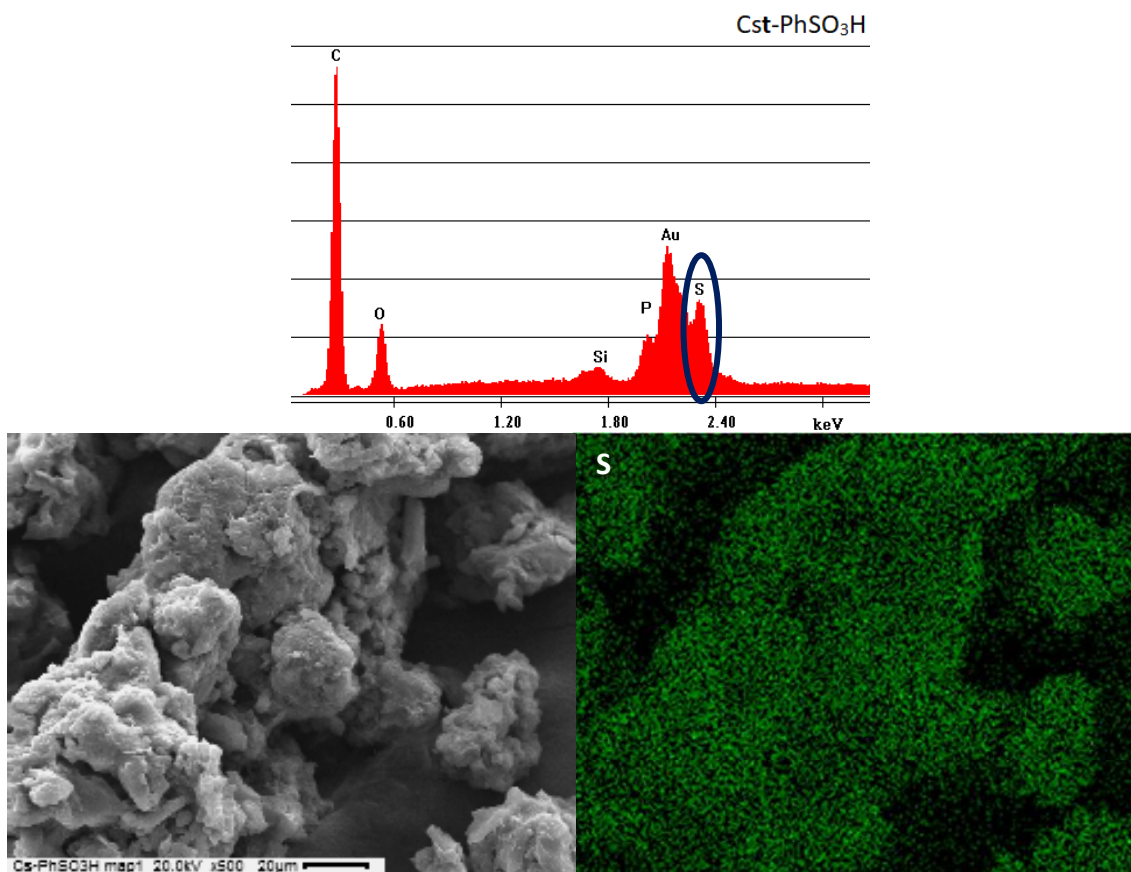


Figura V.7: Espectro EDS y micrografías SEM del material Cst-PhSO₃H.

V.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión TEM

Otra técnica de caracterización de gran utilidad para obtener información directa de la morfología y estructura de los sólidos es la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En las Figura V.8 y Figura V.9 se puede ver las imágenes TEM obtenidas con distintas ampliaciones para el material C_{SBA} y C_{SBA}-SO₃H, respectivamente. En ellas se puede observar que la estructura de poros del soporte (SBA-15) no fue afectada por los pasos de carbonización-sulfonación (Valle-Vigón, Sevilla, & Fuertes, 2012). También se puede identificar en las imágenes regiones de la matriz hexagonal, estos resultados concuerdan con los reportados por Xing et al. y Bjork et al. (Xing et al., 2007) (Björk et al., 2017).

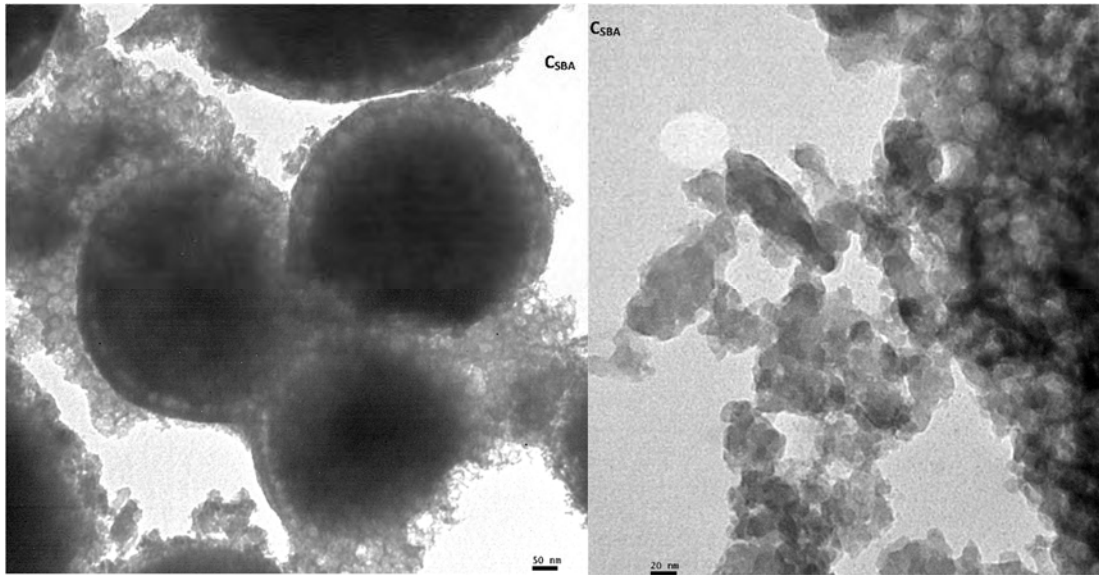


Figura V.8: Micrografías TEM del material C_{SBA}.

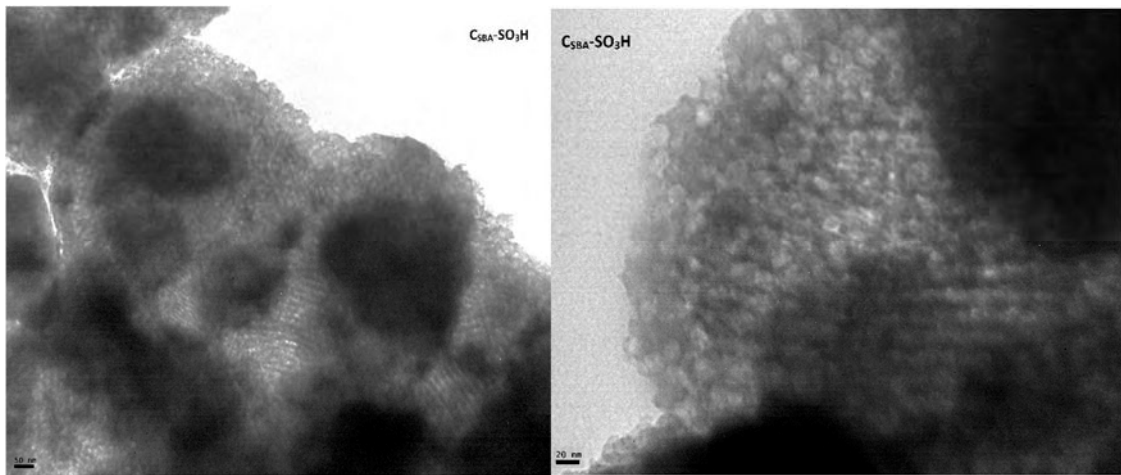


Figura V.9: Micrografías TEM del material C_{SBA}-SO₃H.

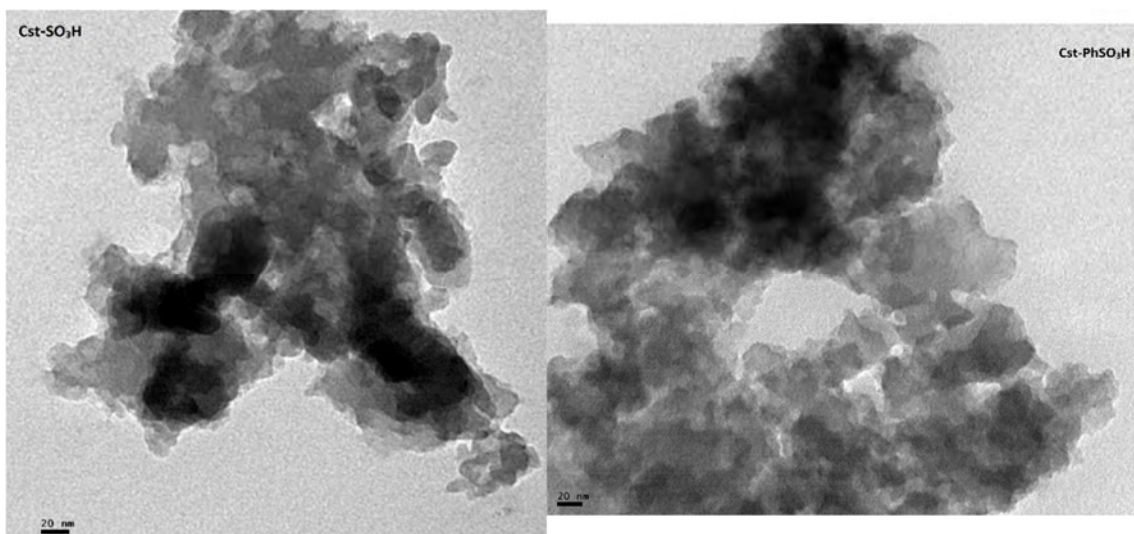


Figura V.10: Micrografías TEM de los materiales Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H.

En la Figura V.10 se muestra las micrográficas de TEM de los materiales carbonosos sintetizados con template y funcionalizados, Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H. De acuerdo con lo reportado en la bibliografía, mediante este proceso de síntesis fue posible alcanzar un material amorfo con un buen desarrollo de poros (Janaun & Ellis, 2011) (Han et al., 2003).

V.2.3 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo

Se realizaron medidas de espectroscopia en la región del infrarrojo a los diferentes materiales estudiados en este capítulo, con el objetivo de determinar la presencia de diversos grupos funcionales originados en los procesos de síntesis y funcionalización.

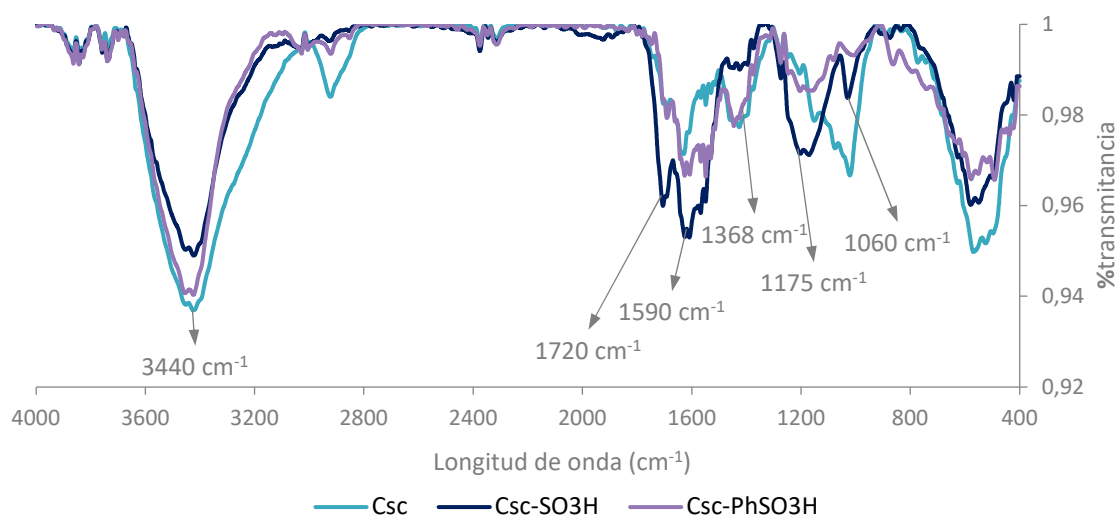


Figura V.11: Espectros FTIR de los materiales Csc, Csc-SO₃H y Csc-PhSO₃H.

En la Figura V.11 se presentan los espectros FTIR de los materiales carbonosos obtenidos mediante la carbonización directa de dextrosa (Csc) y luego funcionalizados (Ccs-SO₃H y Csc-PhSO₃H).

Como otros autores informaron para materiales similares a los aquí estudiados, se puede ver una banda a 1590 cm⁻¹ y otra a 1368 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento característico del enlace C=C (Goncalves, Castro, Oliveira, & Carvalho, 2015) (Sánchez et al., 2011). La banda de absorción cercana a 1720 cm⁻¹ se asocia al estiramiento vibracional del grupo O-H del grupo -COOH (Gonçalves et al., 2016a) (Zong, Duan, Lou, Smith, & Wu, 2007), todos ellos generados en el proceso de carbonización.

La amplia banda a 3440 cm⁻¹ se asocia al estiramiento del grupo -OH.

En el catalizador Csc-SO₃H, los picos alrededor de 1175 cm⁻¹ y 1060 cm⁻¹, corresponden al estiramiento de los enlaces antisimétricos y simétricos del grupo -SO₃H, respectivamente. Esto confirma que el tratamiento de funcionalización resultó exitoso como método para incorporar grupos ácidos en la superficie del Csc (Gonçalves et al., 2016). No siendo así en el material funcionalizado con grupos -PhSO₃H.

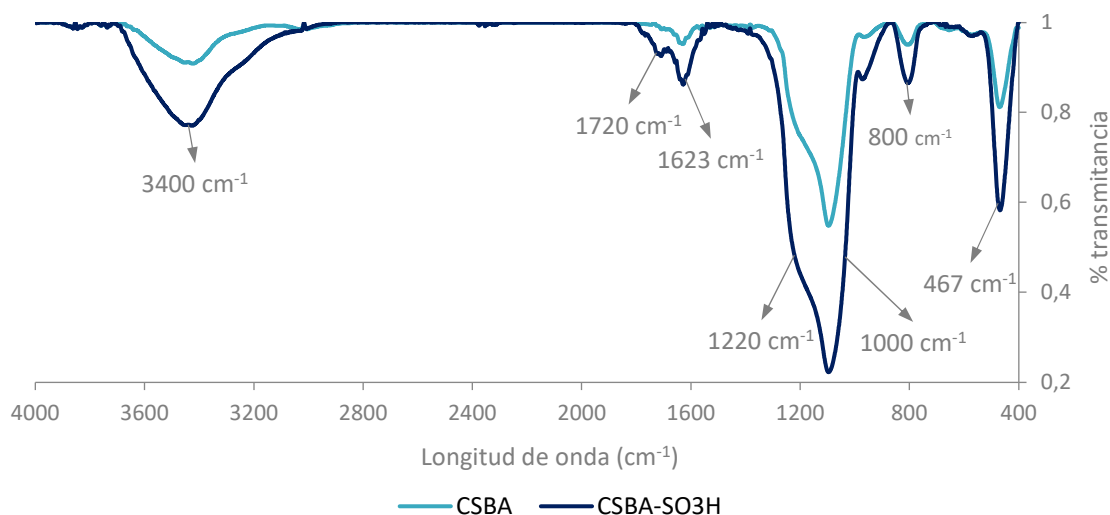


Figura V.12: Espectros FTIR de los materiales C_{SBA} y C_{SBA-SO_3H} .

En la Figura V.12 se pueden observar los espectros FTIR correspondientes al material C_{SBA} y el mismo luego de tratarlo con $H_2SO_4(c)$, C_{SBA-SO_3H} . Los picos principales del soporte SBA-15 (SiO_2) se encuentran en dos regiones, la más importante entre 1220 y 1000 cm^{-1} que corresponde al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si y a 800 cm^{-1} una banda correspondiente al estiramiento simétrico de este enlace. Estas banda de absorción amplia del soporte se superpone con las bandas de absorción características de los grupos sulfónicos ($-SO_3H$) (Shaterian, Ghashang, & Feyzi, 2008) (Fang et al., 2012). La banda a 467 cm^{-1} se puede asociar a la vibración de balanceo del enlace Si-O-Si y O-Si-O (Jeenpadiphat, Björk, Odén, & Tungasmita, 2015).

El pico vibracional a 1720 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del grupo C=O y a 1623 cm^{-1} del grupo C=C (Song et al., 2015) (Xing et al., 2007). En los espectros también se observa una amplia absorción de estiramiento de grupo -OH alrededor de 3400 cm^{-1} . Los resultados obtenidos con esta técnica de caracterización confirman el tratamiento de la carbonización de la sacarosa.

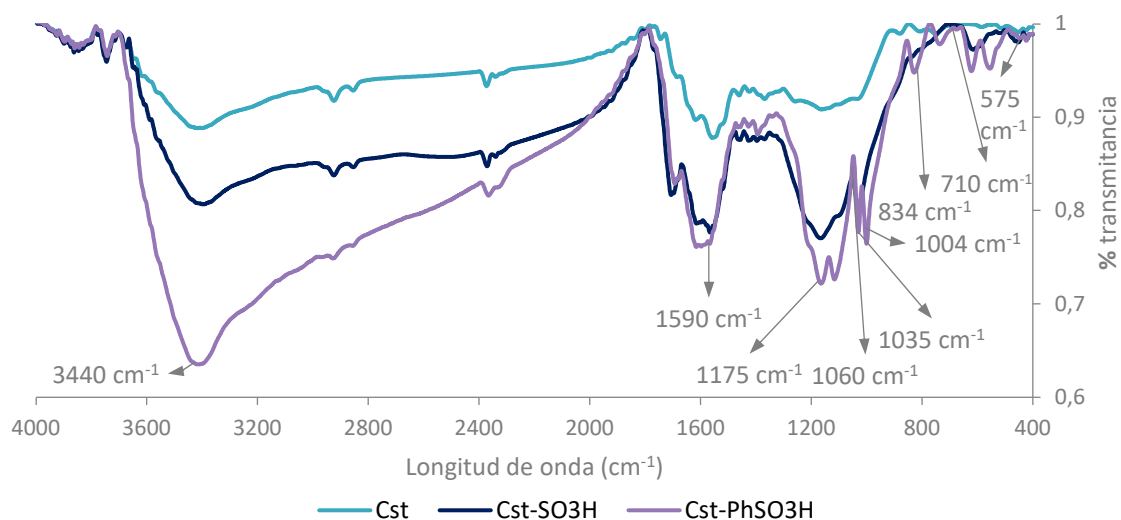


Figura V.13: Espectros FTIR de los materiales C_{st} , C_{st-SO_3H} y $C_{st-PhSO_3H}$.

La Figura V.13 muestra los espectros FTIR para los catalizadores Cst, Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H. Todos ellos presentan una banda alrededor de 1590 cm⁻¹ que puede atribuirse al estiramiento de los enlaces C=C formados como consecuencia del proceso de carbonización (Reza, Nover, Wirth, & Coronella, 2016). También se evidencia una banda ancha ubicada a 3440 cm⁻¹, que está asociada con el modo de estiramiento -OH. Esta banda, que es más intensa en los espectros de muestras que contienen grupos -SO₃H, podría originarse a partir de grupos carboxílicos y sulfónicos. Todas las muestras estudiadas también presentan una banda ubicada en 710 cm⁻¹, asociado con el modo de estiramiento del enlace C=O del grupo carboxílico.

La banda a aproximadamente 3350 cm⁻¹, asignada a la absorción de estiramiento N-H, no aparece en el espectro Cst-PhSO₃H. La ausencia de esta banda es indicativa de una etapa de diazotación exitosa durante la preparación del catalizador de carbón funcionalizado. Por otro lado, la banda fuerte en 1175 cm⁻¹, que se asigna al modo de estiramiento antisimétrico del grupo S=O del SO₂, se puede observar en los espectros Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H. Esta banda puede ir acompañada de una banda de estiramiento simétrica a 1060 cm⁻¹. Los espectros también muestran bandas de absorción ubicadas a 1035 cm⁻¹ y 1004 cm⁻¹, estas bandas están asociadas con los modos de estiramiento del grupo -SO₃. En el espectro de la muestra de Cst-PhSO₃H, se puede observar una banda a los 834 cm⁻¹, que se atribuye a los enlaces S-O. Además, aparece una banda a 575 cm⁻¹, asignada al modo de estiramiento C-S. Estas bandas también confirman que la funcionalización con grupos -PhSO₃H ha sido exitosa (Gonçalves et al., 2016a) (Figueiredo, Pereira, Freitas, & Órfao, 1999).

V.2.4 Análisis termogravimétrico

A continuación, se presentan los resultados de los análisis termogravimétricos que permitieron evaluar la estabilidad térmica de los catalizadores. En estas figuras, se muestra la pérdida de masa (% en peso) en función de la temperatura (curva TGA) y la primera derivada de la curva TGA (curva Dr TGA) para cada muestra. Las curvas Dr TGA permiten determinar la temperatura a la que se da un proceso de pérdida de masa.

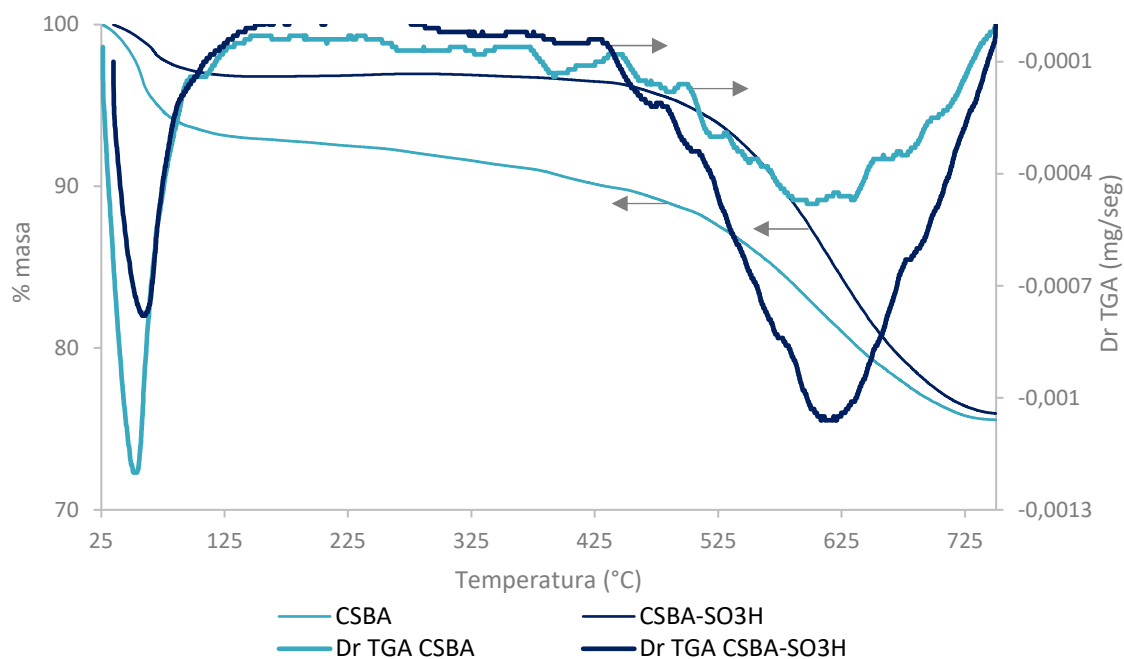


Figura V.14: Termogramas de los materiales C_{SBA} y C_{SBA}-SO₃H.

Los resultados del análisis termogravimétrico de los sistemas C_{SBA} y $C_{SBA}-SO_3H$ se presentan en la Figura V.14. Los dos materiales presentan un primer proceso de pérdida de masa a baja temperatura, de aproximadamente 5%, que puede atribuirse a la pérdida de agua adsorbida (Cubo et al., 2017).

El soporte, C_{SBA} , también sufre un proceso de pérdida de masa a partir de 425 °C aproximadamente. Este podría relacionarse con la pérdida de grupos carboxílicos (-COOH) formado en el proceso de carbonización (Fang et al., 2012). A diferencia de los materiales (Cst) (Figura V.15), que presentaban la descomposición de estos grupos a partir de 200 °C, aquí la presencia del template de SBA-15 puede retrasar este fenómeno.

En el material $C_{SBA}-SO_3H$, la pérdida de masa identificada a partir de 500 °C fue mayor, de aproximadamente 20%. Además del proceso de descomposición mencionado para el material de base, aquí se puede indicar la pérdida de los grupos sulfónicos en forma de SO_2 (Zhao, Wang, Zhao, & Shen, 2010), resultado que confirmaría la eficiencia del proceso de funcionalización (González, Cesteros, Llorca, & Salagre, 2012) (Mbaraka & Shanks, 2005).

Por lo tanto, se puede afirmar que el catalizador estudiado resultará estable en las condiciones de temperatura utilizadas en la reacción de eterificación.

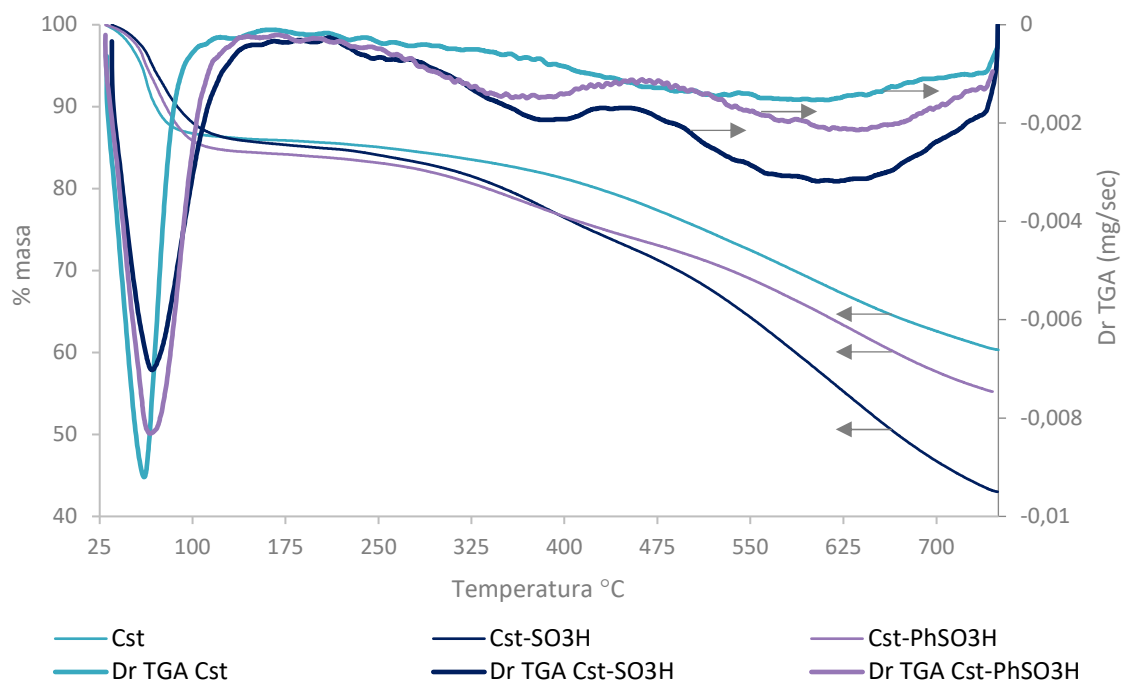


Figura V.15: Termogramas de los materiales Cst, Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H.

La Figura V.15 muestra el análisis termogravimétrico de los catalizadores Cst, Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H. Los tres materiales muestran un primer proceso de pérdida de masa, que representa menos del 15%, que comienza a baja temperatura (<50 °C) y finaliza a aproximadamente 130 °C. Este proceso puede atribuirse a la pérdida de agua.

El carbón base, Cst, también presenta una pérdida de masa continua entre 200 y 750 °C, atribuida a la pérdida de grupos funcionales en forma de moléculas gaseosas como CO y CO₂. Estos compuestos podrían generarse a partir de la descomposición de grupos carboxílicos, anhídridos, fenoles, carbonilo, quinonas, lactonas, compuestos policíclicos aromáticos, etc.

(Figueiredo et al., 1999) (Figueiredo & Pereira, 2010). La pérdida total de masa asociada con estos procesos fue de aproximadamente 40%.

El catalizador Cst-SO₃H muestra tres procesos de pérdida de masa además de la pérdida de agua: uno en el rango de 200 a 260 °C, otro de 260 a 427 °C y el último de 427 a 750 °C. En total la pérdida de masa para estos procesos representó el 56%. Cuando se compara el soporte Cst y el catalizador Cst-SO₃H, vale la pena observar que para este último la mayor pérdida de masa se da a temperaturas inferiores a 400 °C. Este resultado podría estar asociado a la pérdida de grupos funcionales que no están presentes en el sistema Cst. Se ha informado que parte de los grupos sulfónicos se descompone en este rango de temperatura (Zhao et al., 2010).

El catalizador Cst-PhSO₃H muestra dos procesos de pérdida de masa, además de la pérdida de agua: el primero de 273 a 443 °C y el otro de 443 a 750 °C. La pérdida de masa total asociada con estos procesos fue del 44%. Es notable la mayor estabilidad térmica de este catalizador con respecto al catalizador Cst-SO₃H, un hecho que podría estar asociado al procedimiento de preparación de este.

Teniendo en cuenta los perfiles de TGA obtenidos, se puede afirmar que todos los catalizadores son térmicamente estables en el rango de temperatura en el que se estudiará la reacción de eterificación.

V.3 Resultados de ensayos catalíticos

A continuación, se presentan los resultados de conversión en porcentaje de alcohol bencílico (BA) y la selectividad obtenida con los diferentes sistemas carbonosos funcionalizados presentados en la Tabla V.1, Reacción N°3 a N°10. Las condiciones experimentales utilizadas fueron:

- ∞ Relación Gly: BA 3:1,
- ∞ Temperatura: 120 °C
- ∞ Masa de catalizador: 10% p/p Gly.

Los resultados obtenidos para cada sistema carbonoso se compararon con los que se consiguieron con el material de referencia (Cc-SO₃H y Cc-PhSO₃H), evaluado en las mismas condiciones (Reacción N°1 y N°2).

V.3.1 Eterificación con Csc funcionalizados

En la Tabla V.3 se muestran los resultados de eterificación de Gly con BA utilizando los sistemas carbonosos Csc funcionalizados, Reacción N°3 y N°4 de la Tabla V.1.

Tabla V.3: Resultados de eterificación de Gly con BA a los 360 min de reacción utilizando los materiales Csc funcionalizados.

Catalizador	Conversión BA %	Selectividad %				
		ME ₁	ME ₂	DE	EB	Otros
Cc-SO ₃ H	23	60	--	2	37	1
Cc-PhSO ₃ H	66	75	9	6	10	--
Csc-SO ₃ H	14	37	--	4	54	5
Csc-PhSO ₃ H	<2	-	--	-	-	--

Con el material Csc-SO₃H se obtuvo un porcentaje de conversión de BA menor que el conseguido con el material de referencia. El Csc-SO₃H presentó una densidad de sitios ácidos de 1,7 mmol H⁺/g, superior a la del Cc funcionalizado (0,4 mmol H⁺/g), sin embargo, en el análisis superficial del mismo se obtuvo un valor de área BET (S_{BET}) menor a 1 m²/g. Este resultado estaría indicando que es necesario, no sólo una adecuada densidad de sitios ácidos sino también un valor de área superficial significativo, que permitiera una adecuada distribución de los sitios ácidos sobre la superficie, haciéndolos accesible a los reactivos.

Como ya lo confirmaran los ensayos de caracterización para el sistema Csc-PhSO₃H, la escasa presencia de grupos sulfónicos adsorbidos en el material se reflejó también en el ensayo catalítico, donde no hubo conversión apreciable de BA para el tiempo de reacción estudiado (360 min).

V.3.2 Eterificación con C_{SBA} funcionalizado

Los resultados de actividad y selectividad del ensayo de eterificación de Gly utilizando como catalizador ácido C_{SBA}-SO₃H, correspondiente a la Reacción N°5 de la Tabla V.1, se presentan en la Figura V.16.

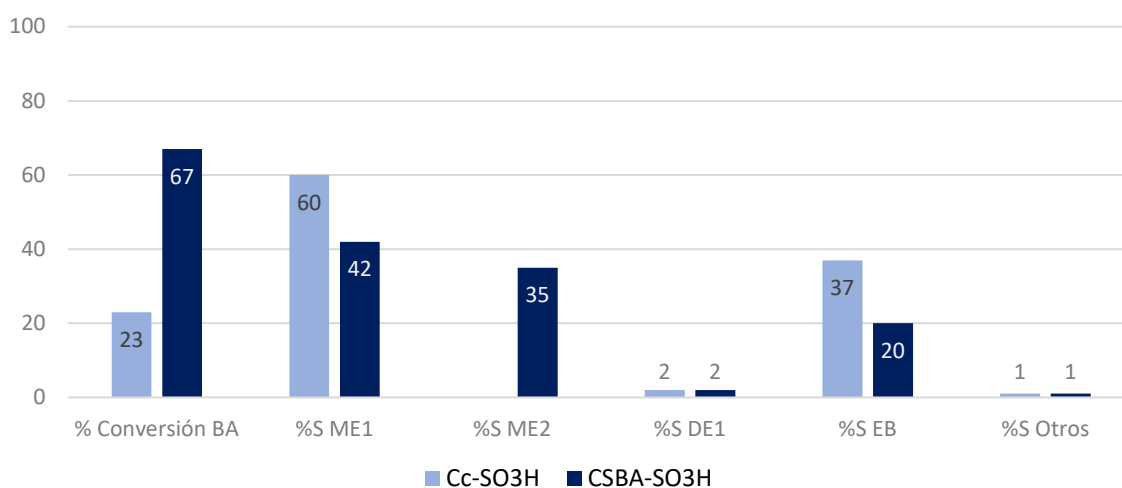


Figura V.16: Resultados de eterificación de Gly con BA luego de 360 min de reacción utilizando Cc-SO₃H y C_{SBA}-SO₃H.

En la Figura V.16 se observa que este sistema ácido presenta mejores resultados de conversión y selectividad hacia los productos deseados (ME₁ + ME₂= 77%), y menor cantidad de dibencil

éter (20%), que el Cc-SO₃H. Estos datos indican que al utilizar SBA-15 como soporte del carbón funcionalizado, se logran mejorar los resultados obtenidos, lo cual podría explicarse fundamentalmente por la presencia de una mayor densidad de sitios ácidos totales (0,9 mmol H⁺/g), con respecto a la alcanzada en el Cc-SO₃H luego del tratamiento de funcionalización con H₂SO₄ (c).

V.3.3 Eterificación con Cst funcionalizados

Los resultados obtenidos en la Reacción N°7 y N°8 de la Tabla V.1, después de 360 min de reacción con los sistemas carbonosos sintetizados con el template de NaSiO₂ y funcionalizados se muestran en la Figura V.17.

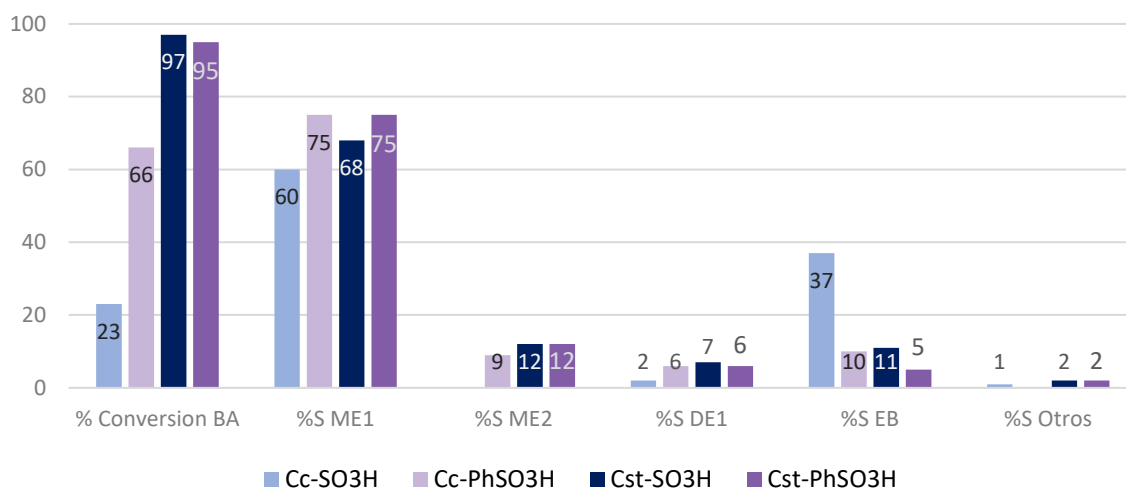


Figura V.17: Resultados de la eterificación de Gly con BA luego de 360 min de reacción utilizando los materiales Cc y Cst funcionalizado.

Puede verse la influencia de la densidad de los sitios ácidos de los materiales, tanto en la conversión como en la selectividad hacia los productos de eterificación del Gly (Zhao et al., 2010). Los sistemas Cst funcionalizados (Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H) con mayor acidez (4,3 y 2,0 mmol H⁺/g, respectivamente) que el Cc funcionalizado (0,4 mmol H⁺/g Cc-SO₃H y 0,6 mmol H⁺/g Cc-PhSO₃H) mostraron valores de conversión de BA por encima del 95%, y porcentajes de selectividad alrededor del 90% hacia los productos deseados (ME₁, ME₂ y DE₁). El dibencil éter (EB), producto de dimerización del BA, se formó en mucho menor porcentaje comparado con el sistema Cc-SO₃H.

En el Capítulo IV se informó acerca de las diferencias catalíticas obtenidas con los diferentes métodos de funcionalización para el Cc. Los resultados demostraron que el material Cc-PhSO₃H tiene mejor performance catalítica que el sistema Cc-SO₃H. Sin embargo, para el soporte Cst no se apreciaron diferencias significativas entre los dos catalizadores. Con ambos sistemas se obtuvieron elevada conversión y selectividad a los productos buscados.

Por otra parte, se realizó un blanco para evaluar la eficiencia de los sitios ácidos del carbón base (Cst) obteniéndose una conversión de BA menor al 5%, Reacción N°6 de la Tabla V.1. A partir de este resultado se puede afirmar que el material carbonoso sin funcionalizar no presenta actividad catalítica.

Los materiales Csst funcionalizados, Reacción N°9 y N°10 de la Tabla V.1, presentaron un comportamiento semejante a los carbones sintetizados a partir de dextrosa con template de NaSiO_2 y luego funcionalizados. Por lo tanto, la fuente de carbón no parece tener una influencia marcada en el comportamiento catalítico de los sistemas.

V.4 Resultados de reutilización

Se estudió la reutilización de los sistemas catalíticos en sucesivos ciclos de reacción de acuerdo con la presentado en la Tabla V.1, Reacción N°11 a N°15.

Después de cada ensayo, el catalizador fue recuperado de la solución, lavado con agua para eliminar los posibles reactivos y productos adsorbidos en la superficie y secado a 105°C durante 24 h. Las reacciones de eterificación de Gly se realizaron en las mismas condiciones operativas descriptas anteriormente.

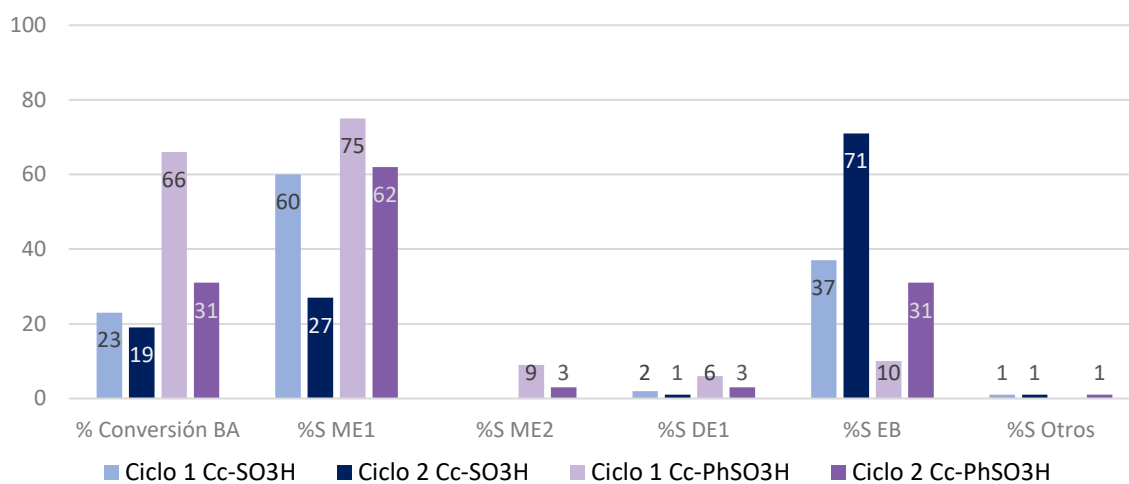


Figura V.18: Resultados de reutilización de los catalizadores Cc- funcionalizados

Los resultados de los ensayos de reutilización de los materiales Cc-SO₃H y Cc-PhSO₃H se muestran en la Figura V.18 y corresponden a la Reacción N°11 y N°12 de la Tabla V.1.

Se puede apreciar que para ambos sistemas decreció el porcentaje de conversión de BA. A pesar de esto, la distribución de los productos en el Ciclo 2 del Cc-PhSO₃H se conservó hacia los productos de eterificación buscado (ME₁+ ME₂ +DE₁) 68%, mientras que en el Ciclo 2 de reacción con el sistema Cc-SO₃H se obtuvo principalmente dibencil éter (EB), 71%. Por lo tanto, podría afirmarse que los sitios ácidos generados por reducción de la sal de diazonio sobre el soporte carbonoso resultan más eficientes en dos ciclos de reacción de eterificación de Gly.

La reutilización del material C_{SBA}-SO₃H, Reacción N°13 de la Tabla V.1, presentó una conversión de BA menor al 5%. Como se muestra en la Tabla V.4, es el catalizador que menor pérdida de sitios activos sufrió. Por lo tanto, se puede relacionar la pérdida de la actividad catalítica del material a la fuerte adsorción de compuestos de reacción en la superficie del sólido, que bloquean los sitios activos del sistema.

En las Figuras V.19 y V.20 se muestran los resultados de reutilización de los materiales Cst funcionalizado, Reacción N°14 y N°15 de la Tabla V.1. Con estos materiales fue posible realizar 4 ciclos de reacción.

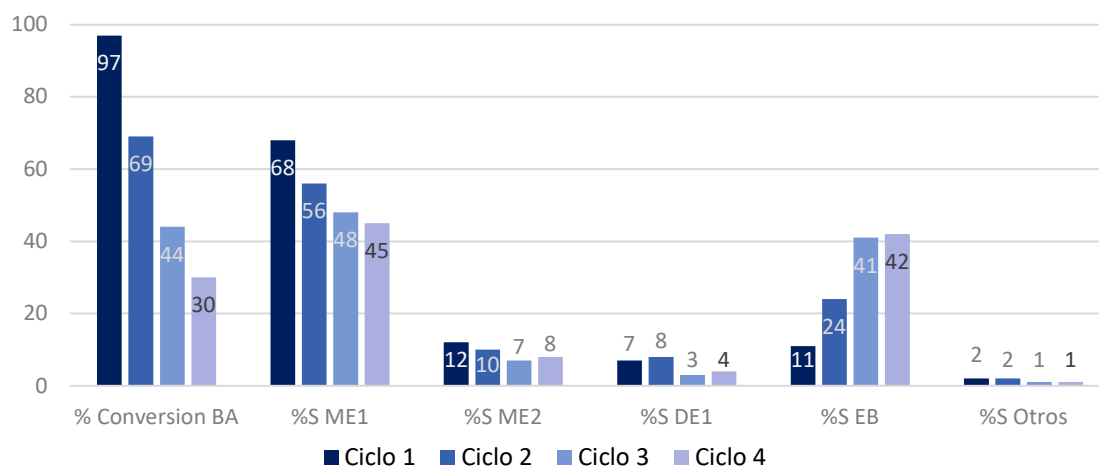


Figura V.19: Resultados de los ciclos de reutilización del catalizador Cst-SO₃H.

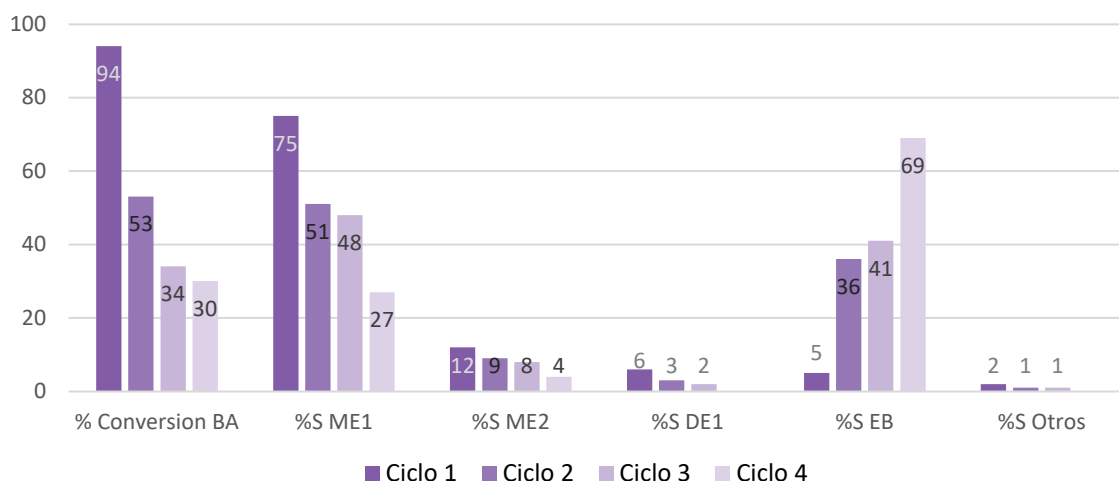


Figura V.20: Resultados de los ciclos de reutilización del catalizador Cst-PhSO₃H.

Para ambos sistemas (Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H) se observó una disminución de la conversión similar entre el Ciclo 2, Ciclo 3 y Ciclo 4 de reacción: 28 y 25% para el catalizador Cst-SO₃H y 36 y 25% para el Cst-PhSO₃H. Este resultado indicó una pérdida de la actividad catalítica del material que podría deberse al bloqueo de los sitios activos con productos de reacción que quedaron adsorbidos en la superficie y/o al lixiviado de los grupos ácidos en el medio de reacción. Esto concuerda con lo reportado en otras publicaciones (Gonçalves, Rodrigues, Galhardo, & Carvalho, 2016) (Fraile, García-Bordejé, & Roldán, 2012).

En cuanto a la selectividad, se presentan diferencias entre los sistemas. Por un lado, para el Cst-SO₃H disminuyó la selectividad hacia los productos deseados en forma gradual entre cada ciclo, al mismo tiempo que se incrementó la formación de EB (Figura V.19). Mientras que para

el sistema Cst-PhSO₃H se obtuvo una disminución más marcada entre el Ciclo 1 y Ciclo 2, pero estos valores se mantuvieron entre el Ciclo 3 y Ciclo 4 (Figura V.20).

Para finalizar los estudios sobre los sólidos utilizados en los sucesivos ciclos de reacción, se realizó la determinación de la densidad de sitios ácidos a los catalizadores recuperados del medio, lavados y secados en estufa a 105 °C durante 24 h. Los resultados de esta caracterización se muestran en la Tabla V.4 y confirmaron la pérdida de sitios activos, lo que concuerda con lo reportado por Suwannakarn et al. (Suwannakarn, Lotero, Goodwin, & Lu, 2008).

Tabla V.4: Variación de la densidad de sitios ácidos luego de la utilización de los materiales funcionalizados.

Catalizador	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ /g)	
	Inicial	Final
Cc-SO ₃ H	0,4	0,3
Cc-PhSO ₃ H	0,6	0,1
Csc-SO ₃ H	1,7	0,4
Cst-SO ₃ H	4,3	0,5 (luego de 4 ciclos)
Cst-PhSO ₃ H	2,0	0,5 (luego de 4 ciclos)
C _{SBA} -SO ₃ H	0,9	0,7

V.5 Estudio de lixiviado de los sitios ácidos

Para confirmar el lixiviado de los sitios ácidos de los materiales en el medio de reacción, se llevó a cabo el siguiente estudio: se puso en contacto el C-funcionalizado a estudiar con el alcohol bencílico (BA), a temperatura ambiente durante 24 h y con agitación constante. Luego se filtró el alcohol y se utilizó en la reacción con Gly en las condiciones de eterificación antes mencionadas, relación molar entre Gly y el alcohol de 3:1, a 120 °C, en atmosfera de N₂, durante 360 min. Se tomaron muestras y se analizaron por CG-FID. Mientras que, al sólido remanente de ese filtrado (tratado), se lo secó en estufa a 105 °C y se le determinó la densidad de sitios ácidos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla V.5.

Tabla V.5: Resultados del ensayo de lixiviado con C- funcionalizados.

Catalizador	Condición	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ /g)	% Conversión BA	% Selectividad				
				ME ₁	ME ₂	DE ₁	EB	Otros
Cc-SO ₃ H	Fresco	0,4	23	60	--	2	37	1
	Tratado*	0,3	<5	--	--	--	--	--
Cc-PhSO ₃ H	Fresco	0,6	66	75	--	6	10	--
	Tratado*	0,23	44	53	--	4	40	3
Cst-SO ₃ H	Fresco	4,3	97	68	12	7	11	2
	Tratado*	1,4	38	21	--	3	73	3
Cst-PhSO ₃ H	Fresco	2,0	95	75	12	6	5	2
	Tratado*	1	22	17	--	2	81	--
C _{SBA} -SO ₃ H	Fresco	0,9	67	42	35	2	20	1
	Tratado*	0,7	14	55	13	2	29	1

* 24 h en contacto con BA.

Los valores de conversión de BA obtenidos presentaron variaciones, dependiendo del porcentaje de pérdida de sitios ácidos. Con respecto a la distribución de productos, se vio favorecida la formación de EB, que se forma, en parte, por la activación del alcohol durante las 24 h de contacto con el catalizador.

En los sistemas Cc-funcionalizados, el material Cc-PhSO₃H presentó la mayor pérdida de sitios ácidos, lo que se relacionó con el 44% de conversión de BA obtenido, mientras el material funcionalizado con H₂SO₄ no mostró conversión de BA.

El efecto contrario se puede observar para los materiales Cst-funcionalizados. Se obtuvo un porcentaje de conversión de BA mayor con el material funcionalizado con H₂SO₄, 38% respecto a 22% con el Cst-PhSO₃H, lo cual indicaría que los sitios ácidos generados por los grupos -PhSO₃H resultaron ser más estables sobre el carbón sintetizado utilizando un template de NaSiO₂.

El sistema soportado sobre SBA-15, si bien resultó menos activo que el Cst-funcionalizado, pareció retener mejor los sitios ácidos, tal es así que casi no se observa variación en la determinación de acidez del material antes y después del tratamiento (Fresco y Tratado).

Con estos resultados se puede concluir, salvo para el C_{SBA}-SO₃H, que parte de la pérdida de la actividad catalítica de estos sistemas es producto del lixiviado de los sitios ácidos en el medio de reacción (Suwannakarn et al., 2008).

V.6 Estudio de reactivación

Los depósitos de productos sobre la superficie del catalizador pueden ser otra de las causas de desactivación de estos. Para llevar a cabo este análisis se seleccionó uno de los sólidos con mejor performance catalítica, Cst funcionalizado con ácido sulfúrico (Cst-SO₃H), Tabla V.1, Reacción N°21.

En consecuencia, en un intento por eliminar los productos que pudieran haberse formado durante la reacción y permanecieran sobre el catalizador luego del lavado, el sólido recuperado se carbonizó en dos etapas, una inicial a 200 °C durante 2h 30 min y otra a 450 °C durante 5 h. A continuación, se funcionalizó con H₂SO₄: Cst-SO₃HR (apartado III.2.6.2).

Se evaluó la actividad catalítica de este material en un ensayo de eterificación de Gly con BA, manteniendo las condiciones de atmósfera de N₂, con agitación constante, a 120 °C durante 360 min. Se empleó la relación de Gly: BA= 3:1 y 10% de catalizador en peso de la masa de Gly.

V.6.1 Resultados de caracterización

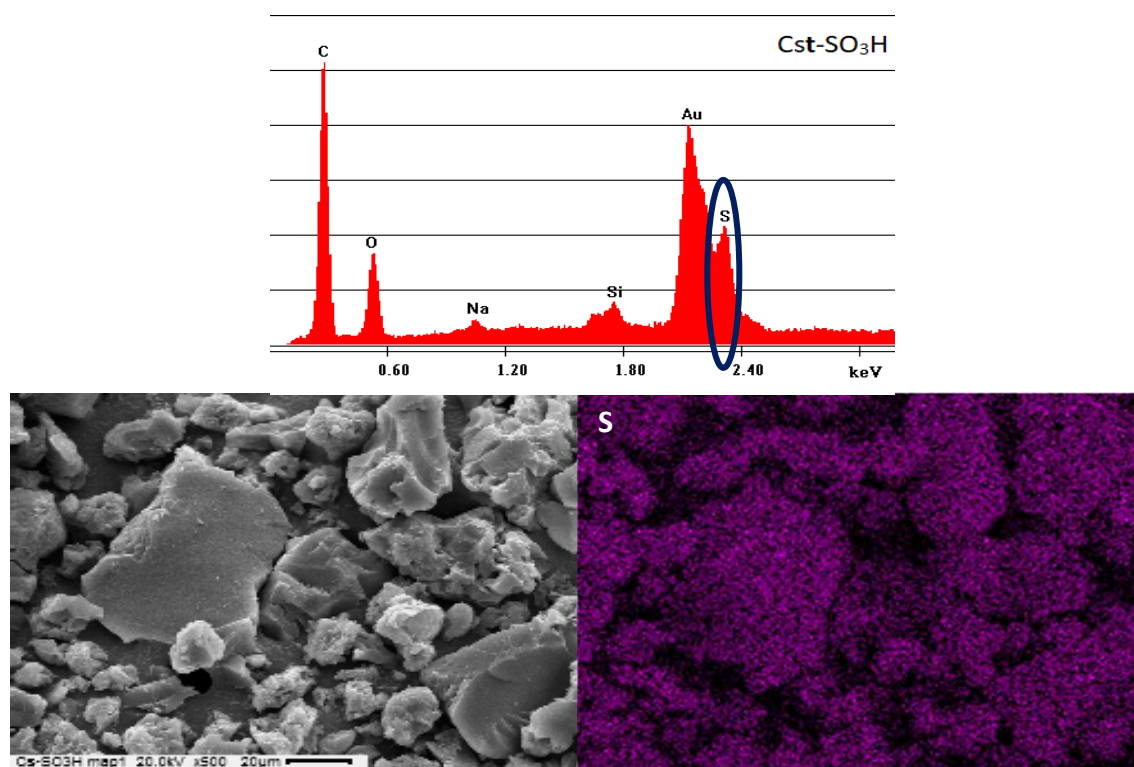
A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica para el material carbonoso sometido al proceso de reactivación (Cst-SO₃HR).

Tabla V.6: Resultados de la determinación de sitios ácidos, área BET y volumen de poro.

Material	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ /g)		S _{BET} (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)
	Total	-COOH y SO ₃ H		
Cst-SO ₃ H	4,3	2,4	34	0,028
Cst-SO ₃ HR	2,5	1,5	3	0,006

Como se puede observar en la Tabla V.6, el material carbonoso reactivado (Cst-SO₃HR) no logró alcanzar la misma densidad de grupos ácidos que el material inial (Cst-SO₃H). También exhibió menor área superficial. Este resultado se puede asociar a que la carbonización del material Cst-SO₃H se llevó a cabo asistida por el template de NaSiO₂. Sin embargo, en el Cst-SO₃HR, el tratamiento térmico de reactivación no contó con la asistencia de un template y esto originaría el colapso de la estructura interna porosa del sólido. De esta forma se observó una eficiencia menor del tratamiento de funcionalización.

En la Figuras V.21 y V.22 se pueden apreciar los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM/ EDS). Se observa una morfología similar entre los dos materiales, la presencia de S en los resultados de los espectros EDS y la homogeneidad de este en la superficie mediante los mapeos.

Figura V.21: Espectro EDS y micrografía SEM del material Cst-SO₃H.

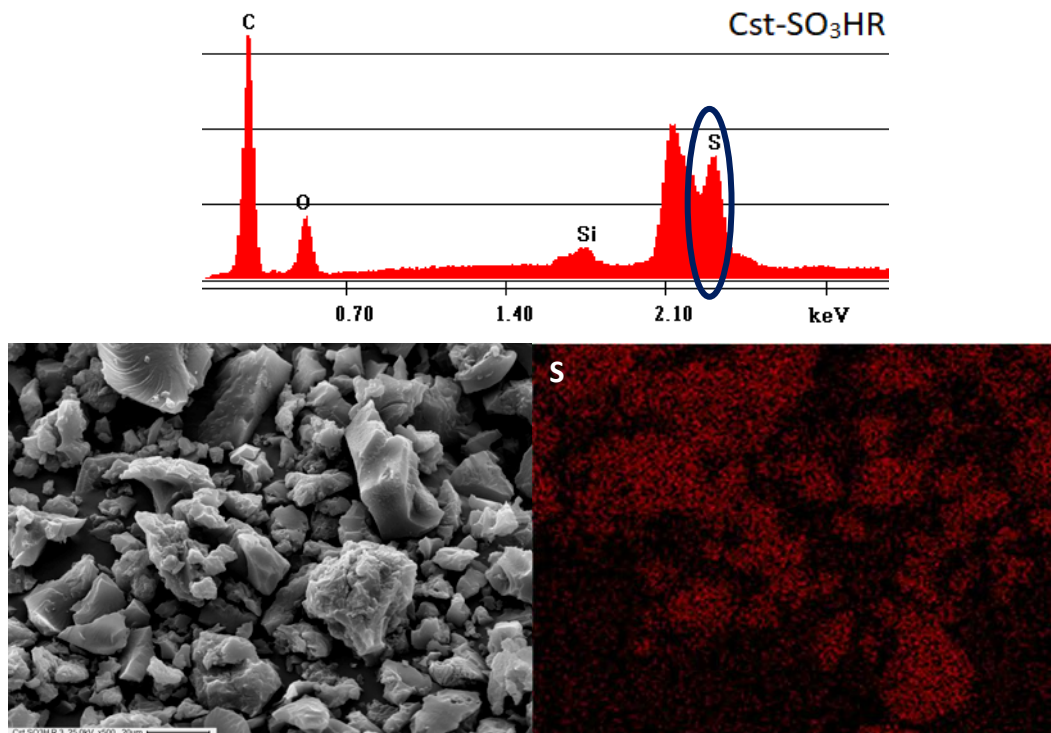


Figura V.22: Espectro EDS y micrografía SEM del material Cst-SO₃HR.

V.6.2 Resultados del ensayo catalítico

En la Figura V.23 se presenta la comparación de los resultados de actividad catalítica en la eterificación de Gly del material Cst-SO₃H y un ciclo de reutilización, frente al conseguido con el mismo material reactivado (Cst-SO₃HR).

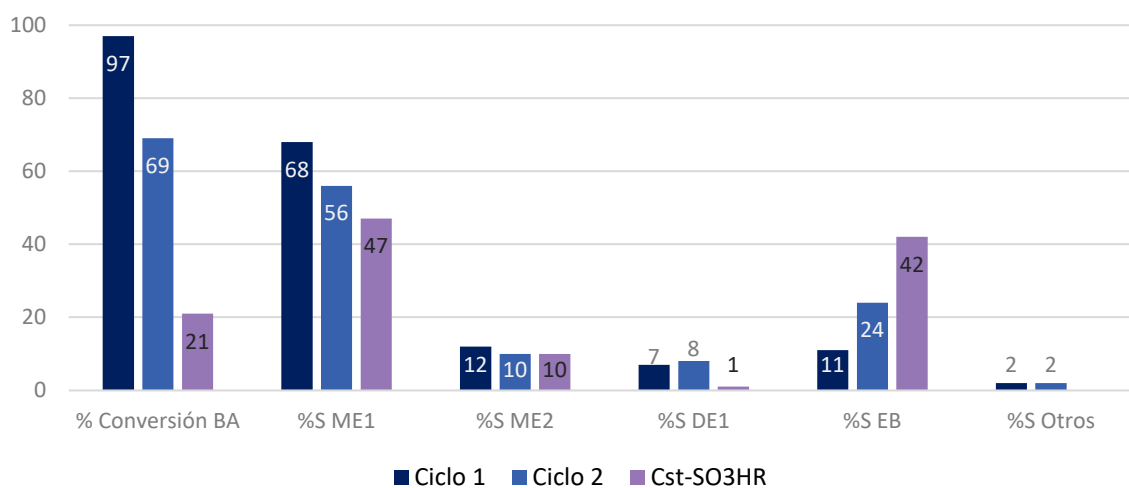


Figura V.23: Resultados de dos ciclos de reacción del catalizador Cst-SO₃H y uno de reactivación (Cst-SO₃HR)

El resultado del ensayo catalítico de eterificación de Gly con BA realizado con el catalizador Cst-SO₃HR demostró que no es posible mejorar la actividad del material en un segundo ciclo de

reacción luego de la reactivación. El colapso de la estructura del sólido en el tratamiento de carbonización podría ser la causa principal de que este tratamiento no resulte efectivo (Janaun & Ellis, 2011).

Comparando estos resultados con los obtenidos para el mismo material en la sección V.4, se podría decir que no se justifica realizar este tratamiento de reactivación, ya que el sistema presenta una actividad aún menor que la obtenida con el Cst-SO₃H luego de cuatro ciclos consecutivos (conversión de BA: 30%, selectividad de ME₁ + ME₂ del 60% y 35% de EB, Figura V.16).

V.7 Conclusiones parciales

- ∞ Mediante la carbonización directa de un monosacárido no se logró obtener un material carbonoso (Csc) que resulte eficiente en la reacción de eterificación de glicerol con alcohol bencílico.
- ∞ La síntesis de un material carbonoso sobre un template (SBA-15) permitió conservar características superficiales del mismo, mejorando la actividad y estabilidad de los sitios activos, pero no resultó activo en un segundo ciclo de reacción, posiblemente por el bloque de los sitios de reacción.
- ∞ Fue posible sintetizar un sólido con elevada área superficial y volumen de poro a partir del tratamiento térmico de dextrosa utilizando silicato de sodio como template (Cst). Dichas características superficiales permitieron lograr una eficiente funcionalización con diferentes grupos sulfónicos (-SO₃H y -PhSO₃H). Mediante diferentes técnicas fisicoquímicas de caracterización se pudo comprobar la presencia de estos grupos ácidos en el material.
- ∞ Los catalizadores Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H resultaron los más activos (cerca al 100% de conversión de BA) y selectivos (superior al 85% ME₁+ ME₂ + DE₁) en la reacción de eterificación del Gly con BA.
- ∞ Estos materiales (Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H) pudieron ser reutilizados en tres ciclos sucesivos de reacción, aunque se observó una caída significativa en la actividad catalítica y el aumento de la formación del producto de dimerización del alcohol bencílico (EB). La disminución en la actividad catalítica se pudo atribuir principalmente a la pérdida de grupos ácidos por lixiviado, y en menor medida al bloqueo de dichos sitios por los productos de reacción que quedan adsorbidos sobre la superficie del material carbonoso.
- ∞ El tratamiento de reactivación realizado no permitió recuperar la performance catalítica alcanzada con el catalizador fresco, por el contrario, afectó la estructura del sólido condicionando la densidad de sitios ácidos obtenidos.

V.8 Referencias

- Björk, E. M., Militello, M. P., Tamborini, L. H., Coneo Rodriguez, R., Planes, G. A., Acevedo, D. F., ... Barbero, C. A. (2017). Mesoporous silica and carbon based catalysts for esterification and biodiesel fabrication—The effect of matrix surface composition and porosity. *Applied Catalysis A: General*, 533, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.007>
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*,

32(5), 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)

- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)
- Cubo, A., Iglesias, J., Morales, G., Melero, J. A., Moreno, J., & Sánchez-Vázquez, R. (2017). Dehydration of sorbitol to isosorbide in melted phase with propyl-sulfonic functionalized SBA-15: Influence of catalyst hydrophobization. *Applied Catalysis A: General*, 531, 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.029>
- Fang, L., Zhang, K., Li, X., Wu, H., & Wu, P. (2012). Preparation of a Carbon-Silica Mesoporous Composite Functionalized with Sulfonic Acid Groups and Its Application to the Production of Biodiesel. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(1), 114–122. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60282-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60282-3)
- Figueiredo, J. L., & Pereira, M. F. R. (2010). The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, 150(1–2), 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.010>
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Órfao, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90025-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90025-4)
- Fraile, J. M., García-Bordejé, E., & Roldán, L. (2012). Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols: Evidences for sulfonic esters formation. *Journal of Catalysis*, 289, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.017>
- Goncalves, M., Castro, C. S., Oliveira, L. C. A., & Carvalho, W. A. (2015). Green acid catalyst obtained from industrial wastes for glycerol etherification. *Fuel Processing Technology*, 138, 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.010>
- Gonçalves, M., Rodrigues, R., Galhardo, T. S., & Carvalho, W. A. (2016). Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. *Fuel*, 181, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.083>
- Gonçalves, M., Soler, F. C., Isoda, N., Carvalho, W. A., Mandelli, D., & Sepúlveda, J. (2016a). Glycerol conversion into value-added products in presence of a green recyclable catalyst: Acid black carbon obtained from coffee ground wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.016>
- González, M. D., Cesteros, Y., Llorca, J., & Salagre, P. (2012). Boosted selectivity toward high glycerol tertiary butyl ethers by microwave-assisted sulfonic acid-functionalization of SBA-15 and beta zeolite. *Journal of Catalysis*, 290, 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.019>
- Han, S., Kim, M., & Hyeon, T. (2003). Direct fabrication of mesoporous carbons using in-situ polymerized silica gel networks as a template. *Carbon*, 41(8), 1525–1532. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00072-1)
- Imbert, F., Guerrero, Y., Garcia, E., Rodriguez, P., Uzcátegui, A., & Villarroel, M. (2010). Synthesis of SBA-15 and its Modification by Incorporation of 3-Mercaptopropyltrimetoxisilane (MPTMS). *FARAUTE Ciens. y Tec.*, 4(2), 28–36.
- Janaun, J., & Ellis, N. (2011). Role of silica template in the preparation of sulfonated mesoporous carbon catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 394(1–2), 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.016>
- Jeenpadiphat, S., Björk, E. M., Odén, M., & Tungasmita, D. N. (2015). Propylsulfonic acid functionalized mesoporous silica catalysts for esterification of fatty acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 410, 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.002>
- Liu, X. Y., Huang, M., Ma, H. L., Zhang, Z. Q., Gao, J. M., Zhu, Y. L., ... Guo, X. Y. (2010). Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules*, 15(10), 7188–7196. <https://doi.org/10.3390/molecules15107188>

- Mbaraka, I. K., & Shanks, B. H. (2005). Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid. *Journal of Catalysis*, 229(2), 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.008>
- Mo, X., López, D. E., Suwannakarn, K., Liu, Y., Lotero, E., Goodwin, J. G., & Lu, C. (2008). Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. *Journal of Catalysis*, 254(2), 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.011>
- Reza, M. T., Nover, J., Wirth, B., & Coronella, C. J. (2016). Hydrothermal carbonization of glucose in saline solution: sequestration of nutrients on carbonaceous materials. *AIMS Energy*, 4(1), 173–189. <https://doi.org/10.3934/energy.2016.1.173>
- Sánchez, J. A., Hernández, D. L., Moreno, J. A., Mondragón, F., & Fernández, J. J. (2011). Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylglycerols. *Applied Catalysis A: General*, 405(1–2), 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.027>
- Shaterian, H. R., Ghashang, M., & Feyzi, M. (2008). Silica sulfuric acid as an efficient catalyst for the preparation of 2 H -indazolo [2 , 1- b] phthalazine-triones. *Applied Catalysis A: General*, 345, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.032>
- Song, D., An, S., Lu, B., Guo, Y., & Leng, J. (2015). Arylsulfonic acid functionalized hollow mesoporous carbon spheres for efficient conversion of levulinic acid or furfuryl alcohol to ethyl levulinate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 445–457. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.047>
- Suwannakarn, K., Lotero, E., Goodwin, J. G., & Lu, C. (2008). Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. *Journal of Catalysis*, 255(2), 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.02.014>
- Tao, M., Guan, H., Wang, X., Liu, Y., & Louh, R. (2015). Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. *Fuel Processing Technology*, 138, 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.021>
- Valle-Vigón, P., Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2012). Sulfonated mesoporous silica-carbon composites and their use as solid acid catalysts. *Applied Surface Science*, 261, 574–583. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.059>
- Xing, R., Liu, Y., Wang, Y., Chen, L., Wu, H., Jiang, Y., ... Wu, P. (2007). Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.043>
- Zhao, Y., Wang, H., Zhao, Y., & Shen, J. (2010). Preparation of a novel sulfonated carbon catalyst for the etherification of isopentene with methanol to produce tert-amyl methyl ether. *Catalysis Communications*, 11(9), 824–828. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.03.001>
- Zong, M. H., Duan, Z. Q., Lou, W. Y., Smith, T. J., & Wu, H. (2007). Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry*, 9(5), 434–437. <https://doi.org/10.1039/b615447f>

The background of the page is a white surface with several dynamic splashes of blue ink. The ink is in various stages of dispersal, with some forming dense, dark blue clouds and others as thin, wispy trails. The splashes are located in the top right, bottom left, and bottom right corners, leaving a large white central area for the text.

CAPITULO VI

CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DEL CARBÓN ÁCIDO OBTENIDO MEDIANTE CO-SÍNTESIS

“Siempre he sabido que las grandes sorpresas nos esperan allí donde hayamos aprendido por fin a no sorprendernos de nada.”

Julio Cortázar

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de caracterización del material carbonoso ácido funcionalizado mediante una co-síntesis. Se estudiarán los resultados de actividad y/o selectividad obtenidos utilizando este material como catalizador en la reacción de eterificación de glicerol con alcohol bencílico, evaluando diferentes condiciones operativas. Se compararán los resultados con los Cst-funcionalizados.

Por otra parte, se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos en la reutilización del catalizador y el estudio del fenómeno de lixiviado.

Finalmente, se ensayará la reacción de eterificación utilizando glicerol crudo proveniente de una empresa elaboradora de biodiésel ubicada en la ciudad de Junín (Biobin S.A.).

VI.1 Materiales de estudio

VI.1.1 Catalizador heterogéneo

Se evaluó la posibilidad de obtener en un solo paso de síntesis un material carbonoso que tuviera las características superficiales (alta densidad de sitios ácidos y tamaño de poro adecuado) para poder ser utilizado como catalizador heterogéneo en la reacción de eterificación de glicerol (Gly). Este material fue denominado Ccs.

Se trabajó en las condiciones de reacción descritas en el capítulo IV; utilizando una relación entre los reactivos Gly: BA de 3:1, con una carga de catalizador de 10% en peso de la masa de Gly, a 120 °C, manteniendo una atmosfera de nitrógeno y con agitación constante durante 360 min.

Con el objetivo de analizar el desempeño catalítico de este material (Ccs), se evaluó también la estabilidad de los sitios ácidos a través de sucesivos ciclos de reacción, y mediante estudios de lixiviado. Los resultados de estos ensayos se compararon con los obtenidos con los materiales Cst-funcionalizados (Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H). En la Tabla VI.1 se enumeran las reacciones llevadas a cabo.

Tabla VI.1: Ensayos experimentales realizados utilizando el catalizador Ccs.

Reacción N°	Catalizador	Objetivo de estudio
1	Ccs	Eterificación de Gly con BA
2		Reutilización
3		
4		
5		Lixiviado

VI.2 Resultados de caracterización del catalizador

VI.2.1 Densidad de sitios ácidos y características superficiales

Para confirmar la presencia de los sitios ácidos necesarios para llevar a cabo la eterificación de Gly, principalmente grupos sulfónicos, se realizó la determinación de la densidad de sitios ácidos mediante titulación por retorno con exceso de solución básica (Boehm, 2002), NaOH para los sitios totales y NaHCO₃ para los grupos -COOH y -SO₃H. Las propiedades texturales del material fueron determinadas por adsorción/ desorción de nitrógeno. Estos resultados se muestran en la Tabla VI.2.

Se puede observar que el material funcionalizado en co-síntesis del carbón (Ccs) presenta una mayor densidad de sitios ácidos que la obtenida para los sistemas Cst sulfonados. El resultado obtenido es similar al informado por otros autores, los cuales explican que el valor de acidez total (6,4 mmol H⁺/g) indica la presencia de sitios ácidos distintos a los grupos -SO₃H. Estos sitios ácidos podrían ser grupos hidroxilo del p-HBSA polimerizado en el sólido (Zhao, Wang, Zhao, & Shen, 2010) (Han, Kim, & Hyeon, 2003). El tratamiento térmico suave utilizado para la síntesis del material también contribuyó con la acidez del mismo, aportando grupos funcionales como -COOH y -OH (Boehm, 1994).

Tabla VI.2: Resultados de la determinación de sitios ácidos, área BET y volumen de poro.

Material	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ /g)		S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
	Total	-COOH y SO ₃ H		
Ccs	6,4	4,2	265	0,001
Cst	0,4	0,25	523	0,315
Cst-SO ₃ H	4,3	2,4	34	0,028
Cst-PhSO ₃ H	2,0	1,3	10	0,011

V.2.2 Análisis morfológico SEM/ EDS

Para estudiar las propiedades morfológicas del material carbonoso ácido se realizaron las micrografías SEM y un espectro EDS que se presentan en la Figura VI.1.

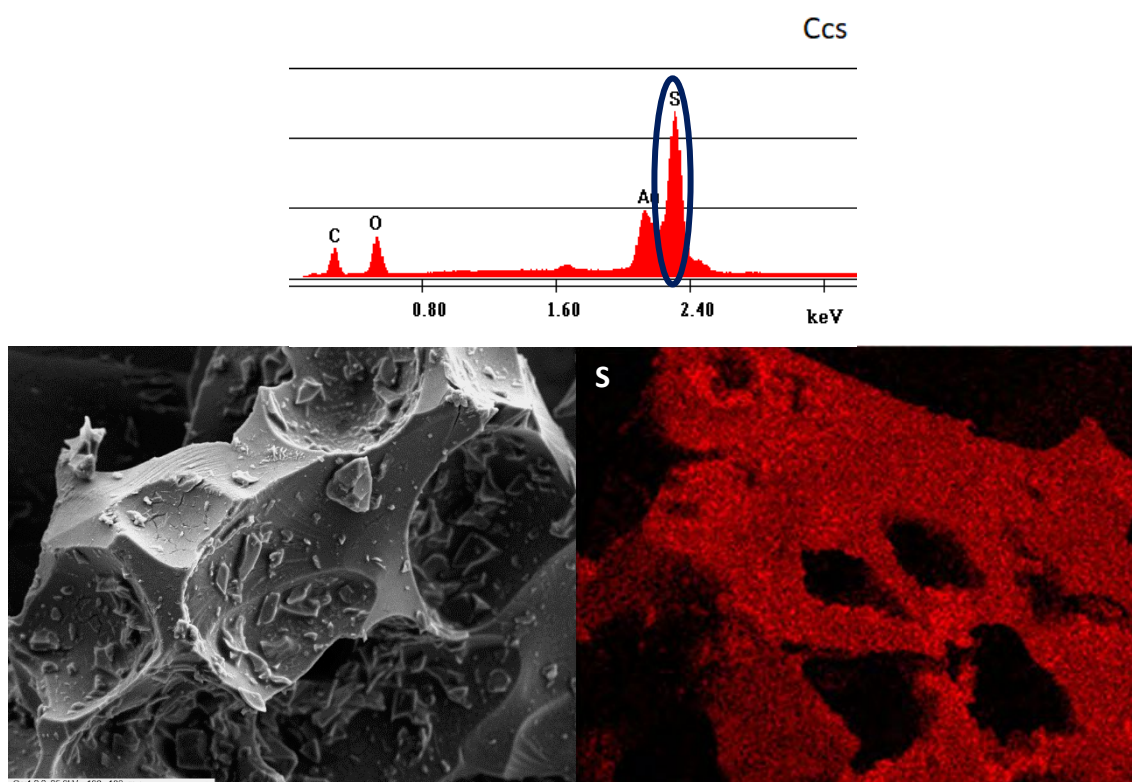


Figura VI.1: Espectro EDS y micrografías SEM del material Ccs.

Los resultados obtenidos con esta técnica de caracterización demuestran que los elementos presentes en el material son únicamente carbono, oxígeno y azufre proveniente del grupo fenilsulfónico utilizado en el proceso de síntesis. Asimismo, se observa mediante el mapeo del elemento S, que los grupos que lo contienen se encuentran dispersos uniformemente en la superficie del material. Este análisis concuerda con el reportado por otros autores (Gonçalves, Rodrigues, Galhardo, & Carvalho, 2016).

VI.2.3 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo

La Figura VI.2 muestra el espectro FTIR correspondiente al material Ccs. Este material es rico en grupos funcionales como hidroxilo, fenólico, carbonilo, grupos sulfónico y carboxílicos originados durante la síntesis y el suave tratamiento térmico al que fue sometido.

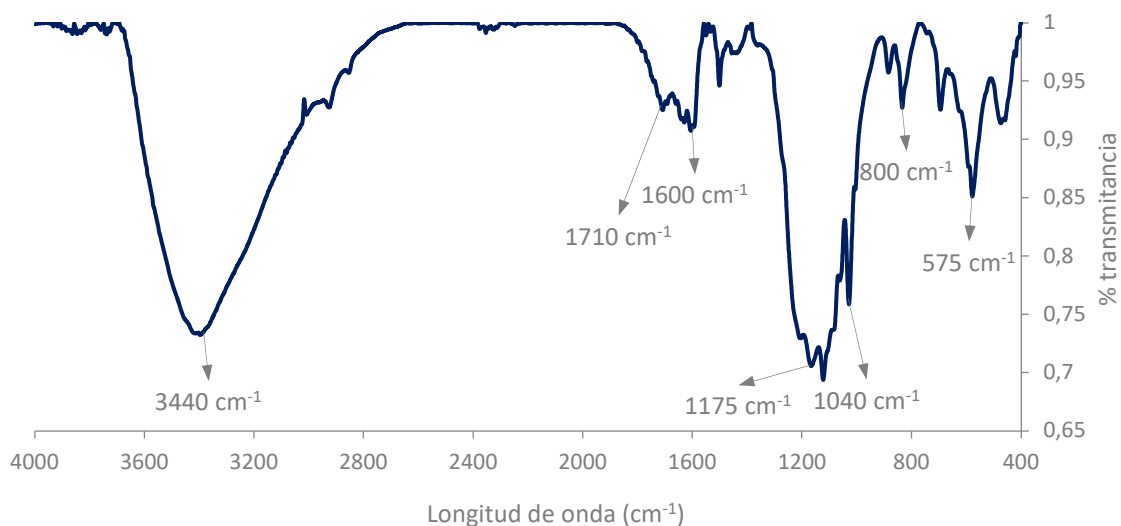


Figura VI.2: Espectros FTIR del material Ccs.

La importante banda de absorción a 3440 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones del estiramiento -OH. La banda a 1710 cm^{-1} se puede asignar a la vibración de estiramiento C=O del ácido carboxílico y la de 1600 cm^{-1} se puede relacionar a los modos de estiramiento aromático como C-C proveniente de compuestos aromáticos policíclicos (Zhao et al., 2010) (Aldana-Pérez, Lartundo-Rojas, Gómez, & Niño-Gómez, 2012) (Zhang et al., 2010). Se observa una banda alrededor de 1175 cm^{-1} , que puede atribuirse al estiramiento simétrico de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ incorporado durante la síntesis del material, acompañado de una banda a 1040 cm^{-1} correspondiente al estiramiento antisimétrico del enlace S=O. Esto confirma la presencia de los grupos sulfónicos en el sistema carbonoso sintetizado. También, se puede observar una banda a los 800 cm^{-1} , que se atribuye a los enlaces S-O y una banda a 575 cm^{-1} , asignada al modo de estiramiento C-S (Konwar et al., 2014).

VI.2.4 Análisis termogravimétrico

A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico que permitió evaluar la estabilidad térmica del material Ccs. En la Figura VI.3, se muestra la pérdida de masa (% en peso) en función de la temperatura (curva TGA) y la primera derivada de la misma (curva Dr TGA). La curva Dr TGA permitió conocer la temperatura a la que comienza y termina un proceso de pérdida de masa.

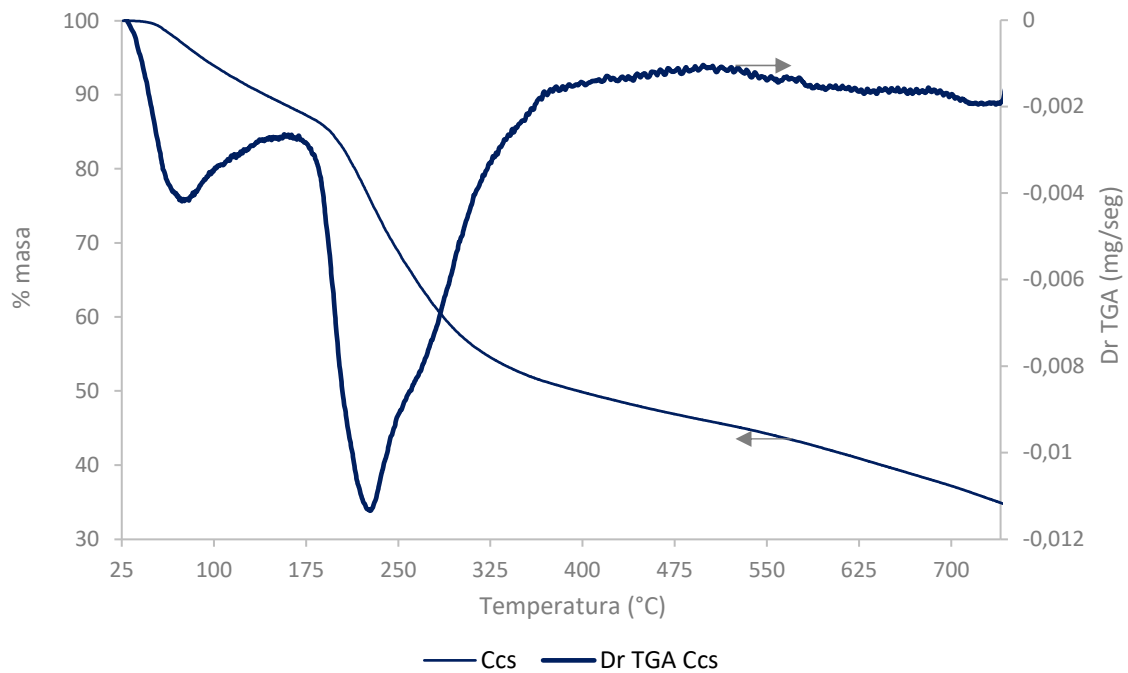


Figura VI.3: Termograma del material Ccs.

En el resultado de este ensayo se puede apreciar que el catalizador presentó un primer proceso de pérdida de masa, representa menos del 15%, que comienza a baja temperatura (<50 °C) y termina en aproximadamente 160 °C. Este proceso puede atribuirse a la pérdida de agua. El segundo proceso de pérdida de masa se encontró en el rango de 170 a 325 °C, se ha informado que parte de los grupos sulfónicos (desprendimiento SO_2 y SO_3) se descompone en este rango de temperatura (Zhao et al., 2010). El total de pérdida de masa para estos procesos fue de aproximadamente el 50%, pero dado que la temperatura de trabajo utilizada será 120 °C, se puede afirmar que el sistema no sufrirá descomposición térmica durante la reacción.

VI.3 Resultados de ensayos catalíticos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA) empleado como catalizador heterogéneo el Ccs. El porcentaje de conversión se expresó para el alcohol (BA) y la distribución de productos se analizó en función de los porcentajes de selectividad alcanzados para cada uno de ellos luego de 360 min de reacción. También se estudió la reutilización del material y los efectos del posible lixiviado de sitios activos, objetivos presentados en la Tabla VI.1.

Su desempeño como catalizador heterogéneo para la reacción estudiada se comparó con el obtenido con los materiales Cst-funcionalizados, discutidos en el Capítulo V.

VI.3.1 Reacción de eterificación de glicerol

Los resultados que se presentan en la Figura VI.4 corresponden a la Reacción N°1 de la Tabla VI.1. Se obtuvieron en las condiciones establecidas como óptimas hasta el momento: relación

molar entre los reactivos de Gly: BA de 3:1, con una carga de catalizador de 10% en peso de la masa de Gly, a 120 °C, en atmósfera de nitrógeno y con agitación constante durante 360 min.

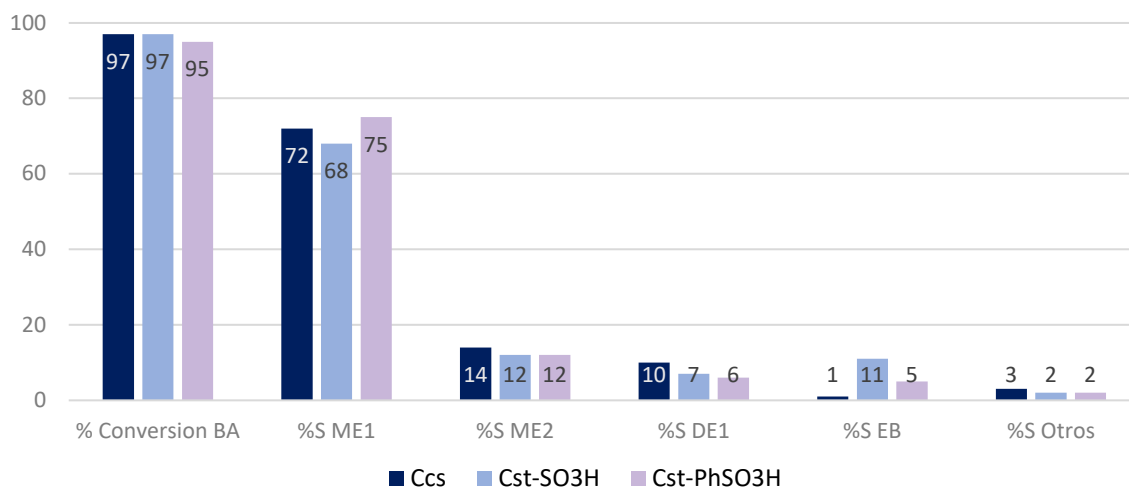


Figura VI.4: Resultados de eterificación de Gly con BA luego de 360 min de reacción utilizando Ccs y Cst- funcionalizado.

El rendimiento catalítico en la eterificación de Gly con BA del Ccs se comparó con los carbones Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H. Como se puede ver, con este nuevo material también se alcanza una conversión casi completa del alcohol a los 360 minutos de reacción. Zhao et al. sugieren que los grupos sulfónicos son responsables de la conversión de glicerol a sus éteres (Zhao et al., 2010). La accesibilidad de los reactivos y productos no parece estar limitada a los grupos de los sitios activos, dando lugar a un alto rendimiento catalítico.

Como ya se ha comentado, la eterificación de glicerol es una reacción compleja que implica un conjunto de reacciones consecutivas en equilibrios entre sí y reversibles (Gonzalez-Arellano et al., 2015). Este sistema en estudio también resultó selectivo, principalmente hacia el monoéter de glicerol (ME₁), y presentó menor formación del producto de autocondensación del alcohol bencílico (EB), solo 1%. De acuerdo con la bibliografía, se ve favorecida la eterificación de los grupos hidroxilos primarios del glicerol. Estos -OH primarios son estéricamente más accesibles para la reacción, dado que el BA es una molécula voluminosa (Klepáčová, Mravec, Hajekova, & Bajus, 2003) (Goncalves, Castro, Oliveira, & Carvalho, 2015).

VI.3.2 Resultados de reutilización

La estabilidad del material carbonoso Ccs se evaluó a través de su reutilización en sucesivos ciclos de reacción, entradas 2 a 4 de la Tabla VI.1. Una vez finalizado el ensayo catalítico, el sólido se recuperó por filtración, se lavó y secó para utilizarlo en un nuevo ensayo de eterificación en las mismas condiciones operativas. Esto se realizó durante tres ciclos catalíticos.

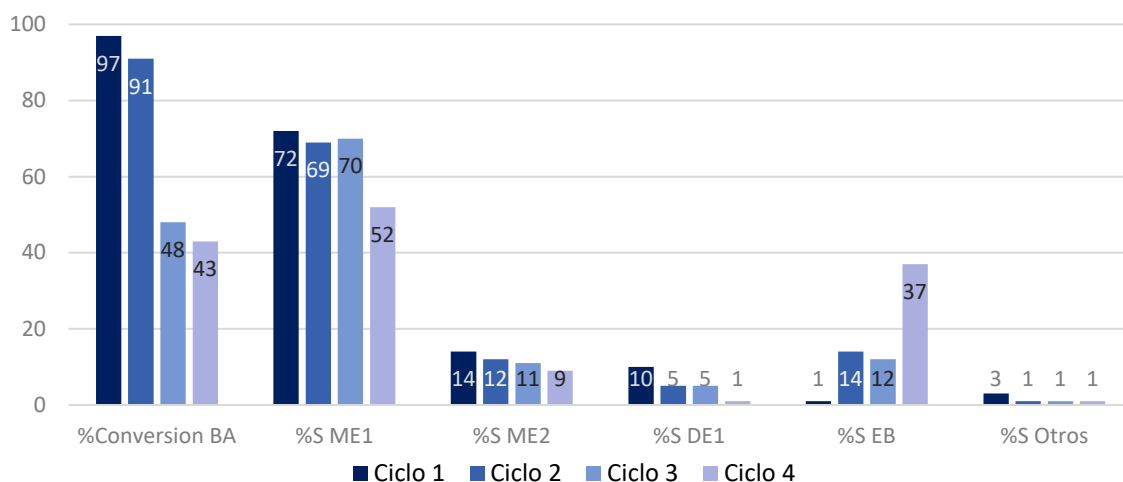


Figura VI.5: Resultados de reutilización del catalizador Ccs después de 360 min de reacción.

En la Figura VI.5 se puede ver que entre el Ciclo 1 y 2 no hay diferencias significativas en la conversión del BA. A partir del Ciclo 3 la conversión disminuyó en un 40% pero conservó la selectividad hacia los productos de interés, incluso para el Ciclo 4 de reacción, donde continúa predominando la formación del ME₁.

Por lo tanto, el Ccs, aunque también presenta una desactivación gradual como los sistemas anteriormente estudiados, mantiene su actividad al menos en dos ciclos sucesivos y resulta selectivo hacia uno de los productos de interés (ME₁) durante 4 ciclos consecutivos.

Para finalizar esta sección, se realizó la determinación de la densidad de sitios ácidos luego de recuperar el catalizador del medio de reacción, lavarlo y secarlo en estufa a 105 °C durante 24 h. Este resultado se muestra en la Tabla VI.3 y confirmó la pérdida de sitios activos, ya que la densidad de sitios ácidos disminuyó a un valor de 1 mmol H⁺/g de catalizador.

Tabla VI.3: Concentración de sitios ácidos antes y después de la reutilización.

Catalizador	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ /g)	
	Inicial	Final
Ccs	6,4	1 (luego de 4 ciclos)

VI.3.3 Estudio de lixiviado de los sitios ácidos

Las principales ventajas que ofrecen los catalizadores heterogéneos es la facilidad con la que pueden ser recuperados del medio de reacción y la posibilidad de reutilizarlos, idealmente sin pérdida de la actividad. Sin embargo, en determinadas condiciones de reacción se puede tener una disminución de los centros activos disponibles y eso se traduce en un cambio en el comportamiento del material (Lazcano Olmedo, 2013). Las causas fundamentales de la desactivación implican el envenenamiento de la superficie del sólido por deposición de compuestos del medio de reacción y la pérdida de grupos activos en el mismo medio. Este último fenómeno conduce a una catálisis de tipo homogénea ya que esos grupos activos no se encontrarán disponibles en el material una vez que este sea removido del medio. Este fenómeno es el conocido como lixiviado de los sitios activos (Gonçalves et al., 2016).

Para determinar la influencia del efecto del lixiviado de los sitios ácidos en la pérdida de actividad catalítica, se llevó a cabo el mismo ensayo que fue descrito en los capítulos anteriores (Tabla VI.1, entrada 5).

Para el estudio, se colocó el carbón ácido (Ccs) con el alcohol (BA) a temperatura ambiente durante 24 h con agitación constante. Luego se filtró y se hizo reaccionar el alcohol recuperado con el Gly en las condiciones antes mencionadas. Las muestras tomadas del medio de reacción se analizaron en CG-FID (Mo et al., 2008). Por otra parte, al sólido filtrado y seco (Tratado) se le realizó la determinación de sitios ácidos totales mediante titulación con NaOH, para compararlo con el valor inicial del material (Fresco). Estos resultados se presentan en la Tabla VI.4 y se comparan con los obtenidos con los materiales Cst-funcionalizado sometidos al mismo tratamiento.

Tabla VI.4: Resultados del estudio de lixiviado de los catalizadores Ccs y Cst-funcionalizados.

Catalizador	Condición	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ /g)	% Conversión BA	% Selectividad				
				ME ₁	ME ₂	DE ₁	EB	Otros
Ccs	Fresco	6,4	97	72	14	10	1	3
	Tratado*	1,86	31	66	5	1	28	--
Cst-SO ₃ H	Fresco	4,3	97	68	12	7	11	2
	Tratado*	1,4	38	21	--	3	73	3
Cst-PhSO ₃ H	Fresco	2,0	95	75	12	6	5	2
	Tratado*	1	22	17	--	2	81	--

* 24 h en contacto con BA.

Como puede verse en la Tabla VI.4, el material Ccs también presentó una disminución en el valor de acidez, lo cual confirma la pérdida de sitios activos.

Mo et al. sugieren que los alcoholes son los responsables de la desactivación por lixiviado de los grupos ácidos, un problema común para todos los catalizadores sulfonados (Mo et al., 2008) (Fraile, García-Bordejé, & Roldán, 2012). Sin embargo, analizando los resultados obtenidos para el material Ccs, a pesar de que se produce lixiviación de especies ácidas, entre el primer y el segundo ciclo, se conservan sitios activos suficientes como para mantener un porcentaje elevado de conversión del BA (91%).

VI.4 Evaluación de otras condiciones de reacción

Teniendo en cuenta los resultados de caracterización para el sistema Ccs, donde se observó una acidez mucho mayor que la de los otros materiales estudiados hasta el momento (C_c-, C_{SBA} Csc y Cst-funcionalizados), y la buena performance catalítica discutida en el apartado 3, se decidió llevar a cabo un nuevo análisis de condiciones de reacción. En la Tabla VI.5 se detallan los ensayos realizados.

Se planteó como objetivo determinar si sería posible trabajar a temperaturas más bajas, Reacción N°2 y N°3; con menor cantidad de catalizador, Reacción N°4 y N°5, y con otra relación molar entre los reactivos, Reacción N°6 y N°7. Los resultados de todos estos ensayos se compararon con las condiciones en las que se estaba trabajando, Reacción N°1.

Tabla VI.5: Evaluación de diferentes condiciones de reacción utilizando el catalizador Ccs.

Reacción N°	Relación entre reactivos Gly:BA	Temperatura (°C)	Masa de catalizador % p/pGly
1	3:1	120	10%
2	3:1	100	10%
3	3:1	80	10%
4	3:1	120	5%
5	3:1	120	2,5%
6	1:1	120	10%
7	1:3	120	10%

VI.4.1 Influencia de la temperatura de reacción

El efecto de la temperatura de reacción se evaluó en las reacciones N° 1, 2 y 3 de la Tabla VI.5.

Como se puede observar en los resultados presentados en la Figura VI.6, la disminución de la temperatura implica un descenso en la actividad catalítica cuando ésta es inferior a 100 °C. El contenido de agua en el medio de reacción depende fuertemente de la temperatura, lo que generó un valor de conversión del BA bajo, cuando se trabajó a 80 °C. Esto se puede atribuir a la dificultad de remover el agua del sistema, lo cual genera un desplazamiento del equilibrio de reacción hacia los reactivos (da Silva, Gonçalves, Lachter, & Mota, 2009) (Izquierdo, Iniesta, Outón, & Izquierdo, 2017) (Goncalves et al., 2013). Cuando se trabaja a 80 °C también se observó un incremento en la formación del producto de condensación del alcohol bencílico (EB) y por lo tanto una disminución en la selectividad hacia ME₁.

Para el ensayo realizado 100 °C se puede apreciar un porcentaje de conversión de BA cercano al obtenido a 120 °C (94%). Esto podría deberse a la cantidad y tipo de grupos ácidos del material, fenilsulfónicos incorporados en la estructura del material.

En conclusión, con el material Ccs se podría trabajar a menor temperatura (100 °C) que la establecida hasta el momento, lo cual significaría un ahorro energético para el proceso de eterificación de Gly.

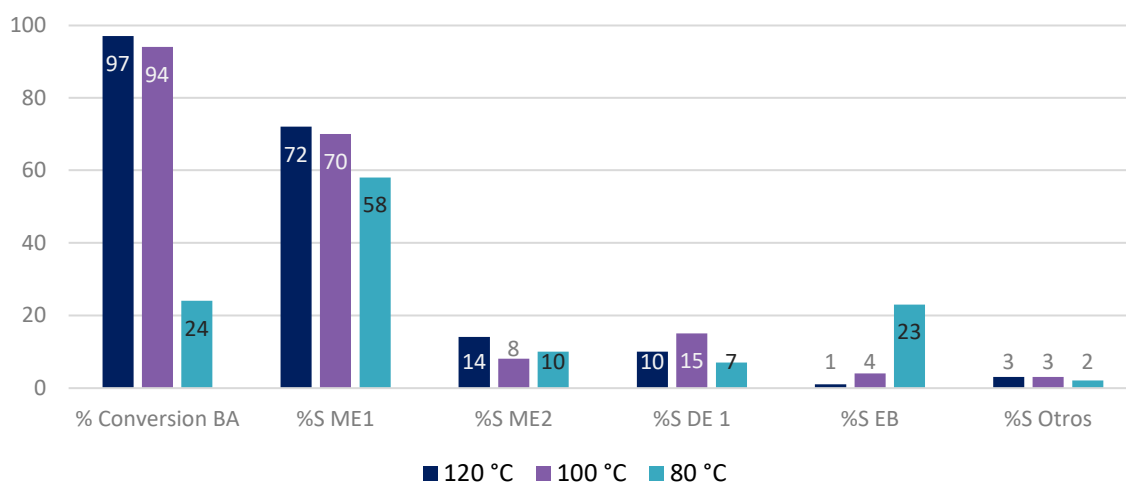


Figura VI.6: Eterificación de Gly con BA (3:1), utilizando 10% de Ccs.

VI.4.2 Influencia de la masa de catalizador

Para evaluar la influencia de la masa de catalizador empleada en la conversión y distribución de productos, se estudiaron tres condiciones, Reacción N°1, 4 y 5 de la Tabla VI.5. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura VI.7.

La disminución en la carga de catalizador no afectó el porcentaje de conversión de BA en los tres ensayos catalíticos de eterificación de Gly con BA. Tampoco se modificó la distribución hacia los productos de interés. La suma de los monoésteres de glicerol (ME₁ y ME₂) fue de 86% con 10% (p/p de Gly) de catalizador, mientras que con 5% de carga de sólido fue de 88% y con 2,5% se alcanzó un 89%.

Por lo tanto, dado que el material estudiado presenta una elevada acidez (6,4 mmol H⁺/g), se logra obtener una muy buena performance catalítica aun utilizando una carga cuatro veces menor (2,5 p/p de Gly). Esta misma tendencia fue encontrada por otros autores (Pico, Rosas, Rodriguez, Santos, & Romero, 2013).

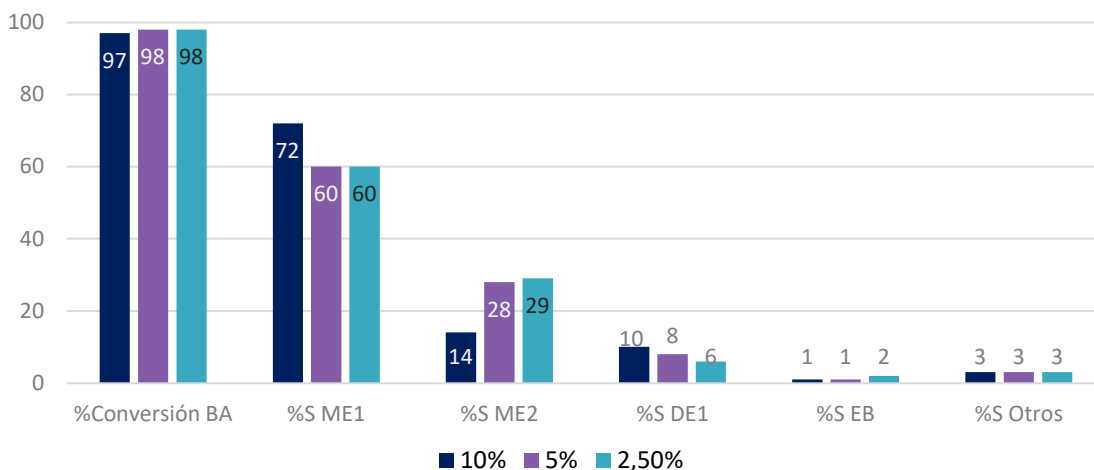


Figura VI.7: Eterificación de Gly con BA a 120°C, utilizando Ccs.

En la sección VI.3.2 se estudió la estabilidad del material carbonoso Ccs evaluando su reutilización en 4 ciclos sucesivos de reacción, y se observó que entre el primer y el segundo ciclo el catalizador no mostraba pérdida significativa de su actividad, trabajando con un 10 % del mismo. Teniendo en cuenta este resultado y la elevada densidad de sitios ácidos del material, se consideró interesante estudiar la estabilidad del sistema utilizando menor porcentajes de sólido (5% p/ p de Gly). En la Figura VI.8 se presentan los resultados alcanzados en estas condiciones. Como se puede apreciar, la actividad catalítica ya no se mantuvo entre el Ciclo 1 y 2, lo que indica que el sistema presenta pérdida y/o bloqueo de los sitios ácidos. Estos datos confirman que si se trabaja con un 10% de catalizador, la carga es óptima para conservar la actividad catalítica al menos en 2 ciclos sucesivos de reacción.

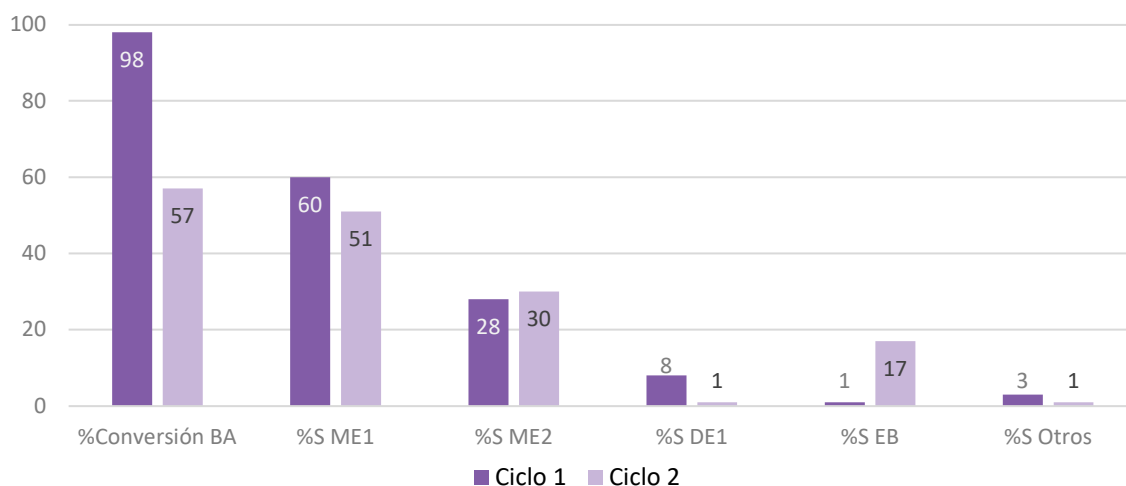


Figura VI.8: Reutilización del catalizador Ccs (5% p/p de Gly) en la eterificación Gly a 120 °C.

VI.4.3 Influencia de la relación molar entre los reactivos

Para evaluar la influencia de la relación molar entre los reactivos en la conversión de BA y la distribución de productos, se analizaron los resultados obtenidos en la Reacción N°1, N°6 y N°7 (Tabla VI.5).

En los resultados presentados en la Figura VI.9 se observa que en todos los ensayos se alcanzaron porcentajes de conversión de BA superior al 90%. No obstante, se distinguen diferencias en la distribución de los productos. Cuando se trabajó con exceso de Gly, los productos obtenidos mayoritariamente fueron los de interés para esta reacción (ME₁, ME₂ y DE₁). En cambio, cuando se trabajó con exceso de BA, se favoreció la formación tanto del dibencil éter (EB) como de otros productos de autocondensación del alcohol (%S Otros) que se presentan en la Figura VI.10. La dimerización del BA en EB es una reacción secundaria que influye en la eterificación del Gly a través del consumo del alcohol para la formación de un producto no deseado. En este caso, dada la elevada densidad de sitios ácidos del material, y ante la presencia de BA en exceso o en cantidad estequiométrica, la formación de dicho producto secundario resulta más probable.

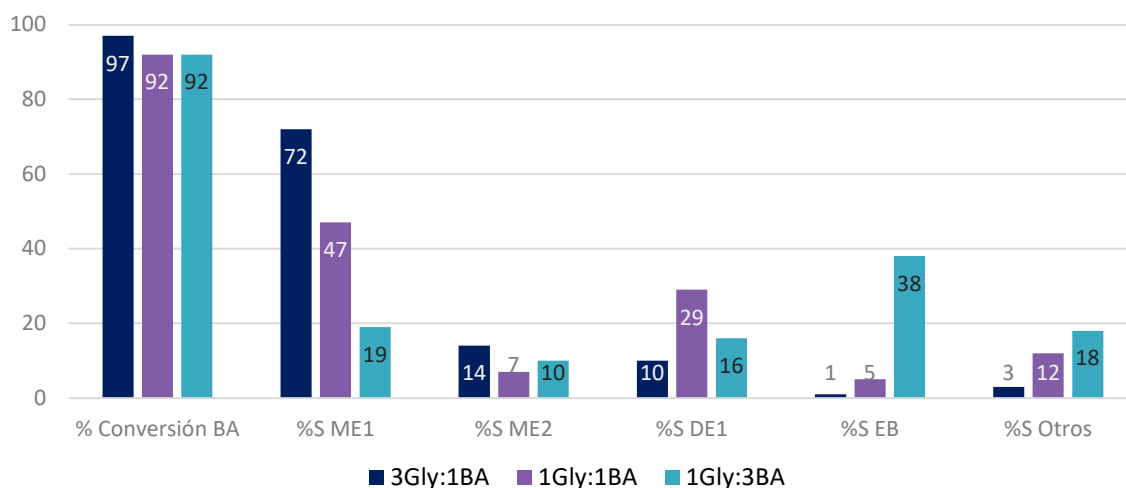


Figura VI.9: Eterificación de Gly con BA a 120 °C, utilizando 10% de Ccs.

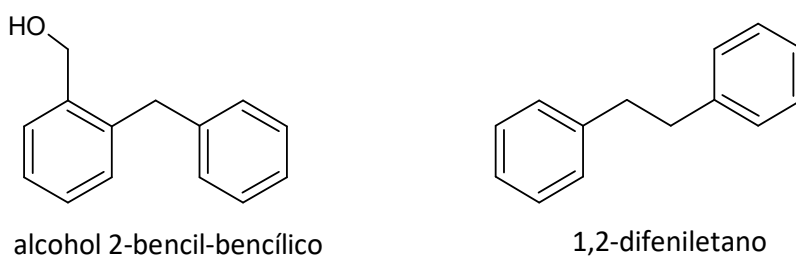


Figura VI.10: Otros productos de condensación del BA.

VI.5 Glicerol crudo: su utilización en reacciones de eterificación.

El interés por el desarrollo de aplicaciones para el glicerol crudo se debe a dos razones, una de ellas, el aumento de la oferta de este compuesto generado por la industrial del biodiésel, la otra se funda en los elevados costos del proceso de purificación que se trasladan a la materia prima (Monteiro, Kugelmeier, Pinheiro, Batalha, & da Silva Cesar, 2018) (Chol, Dhabhai, Dalai, & Reaney, 2018). El exceso de glicerol puede afectar negativamente el mercado del biodiésel por eso se buscan alternativas de uso directo de este subproducto o tratamientos de purificación parcial (Chen et al., 2018) (Hejna, Kosmela, Formela, Piszczyk, & Haponiuk, 2016).

Después de la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel, un gran número de sustancias conforman la fase glicérica denominada glicerol crudo (GlyC). El compuesto mayoritario de esta fase es el glicerol, pero también se encuentra agua, sales y materia orgánica no glicerina (MONG), restos de catalizador, jabones, ácidos grasos libres (FFAs), mono, di y triglicéridos sin reaccionar o sus sales, exceso del alcohol utilizado para la transesterificación y otras impurezas. De esta manera, es necesario algún tratamiento de purificación y estabilización para darle valor comercial a esta fase (Morales, Polich, Sequeira, Chamorro, & Herrero, 2010). Por otra parte, la presencia de estas impurezas representa una limitante para la aplicación directa de este subproducto debido al impacto negativo en su

proceso de transformación, además de implicar un riesgo para la salud humana y el medioambiente (Ferrero, Rosa, & Veneciano, 2007).

El procedimiento general de purificación del glicerol se puede resumir en tres etapas como se muestra en la Figura VI.11:

- ∞ neutralización para eliminar jabones y sales;
- ∞ evaporación al vacío para recuperar el exceso de metanol de la reacción de transesterificación, y evaporación del agua;
- ∞ refinación profunda para mejorar aún más la pureza del glicerol;

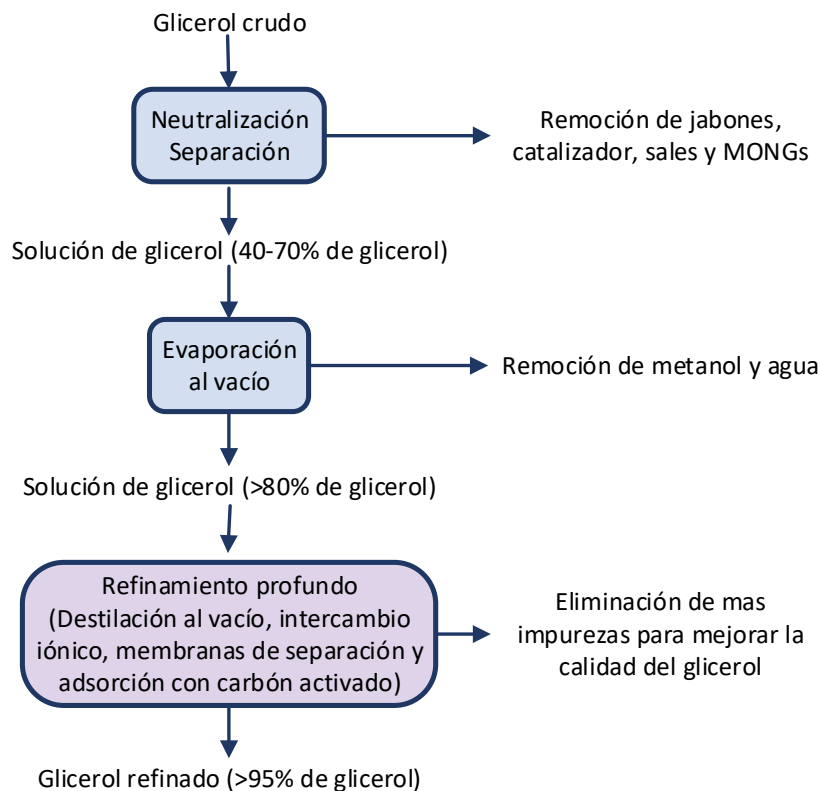


Figura VI.11: Proceso general de purificación del glicerol (Luo, Ge, Cui, & Li, 2016).

Se pueden considerar a las dos primeras etapas como una purificación preliminar y de recuperación de reactivos (metanol), mientras que la última consiste en una purificación selectiva demandada para la glicerina refinada (99,7% de glicerol). Esta última etapa de purificación es la que presenta un alto consumo de energía y elevado costo económico del cual no disponen los pequeños y medianos productores de biodiésel (Hejna et al., 2016).

La glicerina refinada grado USP o FCC/Kosher debe cumplir con las especificaciones que se detallan en la Tabla VI.6.

Tabla VI.6: Especificaciones para la Glicerina refinada grado USP o FCC/Kosher (Bunge Argentina S.A., 2013).

Parámetro	Unidad	Límite	Método
Contenido de Glicerol (anhidro)	% peso	99,7 mín	BS 5711-3 / USP 32
Identificación A - IR		Cumple	USP 32
Identificación B			
Dietilenglicol	% peso	0,1 máx	USP 32
Etilenglicol	% peso	0,1 máx	USP 32
Compuestos Relacionados	% peso	0,1 máx	USP 32
Impurezas totales	% peso	1,0 máx	USP 32
Identificación C - Cromatografía		Cumple	USP 32
Densidad Relativa a 25°C		1,249 mín	USP 32
Color APHA	Pt/Co	10 máx	AOCS Ea 9-65/ASTMvD-1209
Residuo por ignición	% peso	0,01 máx	USP 32
Agua	% peso	0,3% máx	USP 32
Sulfatos	% peso	0,002 máx	USP 32
Cloruros	% peso	0,001 máx	USP 32
Cromo	ppm	5 máx	USP 32
Metales pesados	ppm	5 máx	USP 32/ICP
Compuestos Clorados (como Cl)	% peso	0,003 máx	USP 32
Impurezas Orgánicas Volátiles	% peso	0,1 máx	USP 32
Cloroformo	ppm	60 máx	USP 32
1,4 Dioxano	ppm	380 máx	USP 32
Cloruro de Metileno	ppm	600 máx	USP 32
Tricloroetileno	ppm	80 máx	USP 32
Ácidos grasos y esteres	ml NaOH/50 g	1 máx	USP 32
Sustancias Carbonizables Rápidamente		Cumple	USP 32

También se analiza la presencia de los siguientes microorganismos según el método FDA-BAM en este tipo de glicerina refinada:

- ☞ *Enterobacters*
- ☞ *Escherichia coli*
- ☞ Coliformes fecales
- ☞ *Salmonella*
- ☞ *Staphylococcus aureus*
- ☞ Aerobios totales
- ☞ Coliformes totales
- ☞ Hongos y levaduras.

Es importante tener en cuenta que, si el producto no se ajusta a alguno de los valores de estos parámetros, se tiene un glicerol que debe ser reprocesado, o destinado a una glicerina comercial de menor calidad como la de grado técnico. Las dos situaciones implican una pérdida económica.

VI.5.1 Antecedentes de eterificación con glicerol crudo

Los trabajos de investigación en este punto plantean soluciones viables desde el punto de vista técnico, sustentable y económico, para aprovechar el glicerol crudo. Se reporta la posibilidad de utilizarlo en diferentes procesos como reactivo, al mismo tiempo que evalúan el impacto que tiene la presencia de las distintas impurezas en este.

En 2007 BEFESA Gestión de Residuos Industriales, inició el proyecto de desarrollo de aditivos oxigenados derivados de glicerina para su uso en combustibles líquidos. El objetivo planteado era el aprovechamiento de la glicerina cruda. Particularmente, la compañía buscó la síntesis de éteres terbutílicos para su empleo como aditivos oxigenados de combustibles diésel (BEFESA, 2008). La planta piloto consta de tres etapas (Wolaj, 2011):

- ∞ Pretratamiento para reducir la cantidad de impurezas del glicerol.
- ∞ Reacción de eterificación con terbutanol en presencia de un catalizador heterogéneo.
- ∞ Separación de productos y recuperación de los reactivos para optimizar el proceso.

Aimaretti et al. plantearon como parte de un proyecto la utilización de glicerol crudo como sustrato para la reacción con olefinas como el isobutileno para formar éteres alquílicos, pero podría reemplazarse por otra proveniente de FCC (de su nombre en inglés Fluid Catalytic Cracking). Para el estudio utilizaron un reactor tipo autoclave, trabajando en fase líquida, a presión, con agitación y temperatura del medio de reacción y empleando catalizadores ácidos (Aimaretti et al., 2008).

Nouredduni et al. estudiaron el efecto de las impurezas en la conversión de glicerol mediante eterificación utilizando resina Amberlyst 15 como catalizador (5% en peso), a 93 °C, relación 3 M de glicerol a isobutileno, durante 4 h. La conversión que obtuvieron trabajando con glicerol crudo fue pobre en comparación con la reacción en las mismas condiciones utilizando glicerol refinado como reactivo. Los autores atribuyeron la escasa actividad al efecto de desactivación que provocan las impurezas del glicerol en el material catalítico. Para minimizar estos efectos, propusieron la neutralización y la eliminación de metanol del glicerol crudo antes de la eterificación (Noureddini, Daily, & Hunt, 1998) (Kong, Aroua, & Daud, 2016).

Ruppert et al. informaron también sobre el efecto perjudicial de los contaminantes alcalinos del glicerol crudo sobre zeolitas ácidas (H-Beta) utilizadas como catalizador para la eterificación con octano. Este grupo de trabajo planteó la idea de que este tipo de impurezas tenía mayor efecto nocivo sobre los catalizadores que la presencia de agua (Ruppert et al., 2009). En la Tabla VI.7 se muestran los resultados de conversión y selectividad hacia el monoéter y diéter (C8Glyc y C16Glyc, respectivamente) que alcanzaron con glicerol crudo, ensayando con diferentes mezclas para evaluar el efecto de las impurezas.

Tabla VI.7: Eterificación de glicerol crudo con octeno sobre H-Beta (Ruppert et al., 2009)

Sustrato	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		C8Glyc	C16Glyc	Otros
Glicerol	12	84	13	3
Glicerol ^a	0	--	--	--
Glicerol ^b	3	90	3	7
Glicerol ^c	13	83	13	4
Glicerol ^d	0	--	--	--
Glicerol ^e	5	9	3	88

Las condiciones de reacción que se presentan en la Tabla VI.7 son: 1 g de catalizador, octeno: glicerol 2:1, 5 h, 10 bar de Ar, 140 °C. ^aGlicerol crudo, ^bGlicerol crudo parcialmente seco, ^cSolución acuosa de glicerol 15% en peso, ^d86% en peso de glicerol, 10% en peso de agua, 2% en peso oleato de sodio, 2% en peso NaCl; ^e86% en peso de glicerol, 10% en peso de agua, 2% en peso ácido hexanoico, 2% en peso NaCl.

Pico et al. reportaron la eterificación de glicerol crudo comparándolo con los resultados obtenidos con glicerol refinado. En los ensayos que llevaron a cabo con Amberlyst 15 como catalizador obtuvieron una disminución notable de la conversión (de 52% a aproximadamente 6%) como se puede ver en la Figura VI.12(a). Los autores también relacionaron la disminución de la actividad con la desactivación del catalizador por parte de los grupos -OH y metales alcalinos (K y Na) presentes en el glicerol crudo (Kong et al., 2016). Para reducir este fenómeno propusieron una neutralización previa del reactivo utilizando ácido sulfúrico. Los resultados que informaron se detallan en la Figura VI.12(b), y se observa que lograron mejorar la conversión (Pico, Rodriguez, Santos, & Romero, 2013).

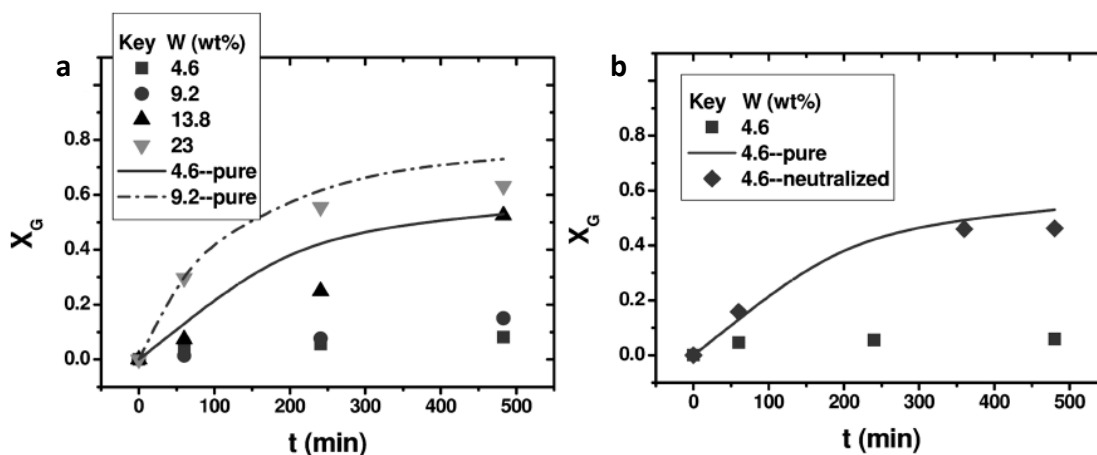


Figura VI.12: Comparación entre (a) glicerol puro y glicerol no purificado, (b) glicerol no purificado y glicerol neutralizado ($T = 90^\circ \text{C}$, relación molar inicial BA y Gly = 1: 1) (Pico et al., 2013).

VI.5.2 Origen del GlyC utilizado en este trabajo de tesis

Las muestras de glicerol crudo utilizadas para los ensayos catalíticos fueron provistas por la empresa elaboradora de biodiésel Biobin S.A. La planta de producción se encuentra ubicada en el parque industrial de la localidad de Junín, Bs.As. Cuenta con una capacidad de procesamiento de 150 t/día y una capacidad proyectada de producción de biodiesel de 50.000 toneladas anuales. Comenzó a participar en el mercado del biocombustible en el año 2013, destinando la totalidad de su producción para cubrir el corte obligatorio del diésel. Actualmente se encuentra catalogada como mediana empresa según la clasificación que establece la Secretaría de Energía de la Nación.

Utilizan aceite de diferentes oleaginosas como materia prima para la elaboración de biodiésel. Además del biocombustible obtienen otros subproductos en el área de refinería como borra de neutralización y glicerol crudo.

Aplican las diferentes normas de calidad y estándares para la determinación de los parámetros del biodiésel y del glicerol crudo. Para este último, una de las determinaciones que realizan es la del contenido de agua, mediante la norma ASTM D 6304-07 la que establece el método de prueba para la determinación de agua en productos derivados del petróleo, aceites lubricantes y aditivos mediante valoración coulombimétrica de Karl Fischer.

Dado que la presencia de agua en el medio de reacción desplaza el equilibrio hacia el lado de los reactivos disminuyendo la formación de los productos de interés, la empresa ofreció una serie de muestras de glicerol crudo con distintas concentraciones de agua (Figura VI.13). El tratamiento consistió en la evaporación a 110 °C del agua para conseguir muestras con diferentes porcentajes de esta.



Figura VI.13: Muestras de glicerol crudo con distinto porcentaje de agua.

Como se mencionó anteriormente, la fase de glicerina que se obtiene como subproducto del proceso de transesterificación para obtener biodiésel luego de recibir algunos tratamientos para recuperar reactivos (como metanol) o catalizadores, se denomina glicerol crudo (GlyC). Los análisis de la composición de esta fase que se realizan en la empresa para determinar si cumple con ciertas especificaciones se detallan en la Tabla VI.8.

Tabla VI.8: Parámetros y métodos de determinación en una muestra de GlyC.

Parámetro	Método	Unidades	Especificaciones	
			Mínima	Máxima
Cenizas	BS5711-6:1979	%	--	6
Agua	ASTM D 6304-07 e1	%	--	13,5
Metanol	EN 14110: 2003	%	--	0,5
MONG- Metanol	BS5711-9:1979	%	--	2,5
Glicerol	BS5711-3:1979	%	80	--
pH	--	--	4,5	--

VI.5.3 Resultados de eterificación

En este trabajo se propuso estudiar la eterificación de GlyC con BA utilizando el material carbonoso Ccs, que presentó elevada densidad de sitios ácidos y resultó prometedor para dicha reacción. Se planteó iniciar los ensayos con una muestra de glicerol crudo GlyC, tal como se comercializa, cumpliendo con los parámetros establecidos en la Tabla VI.8.

Dado que la reacción está conformada por una serie de equilibrios reversibles entre sí y cada etapa genera agua, la presencia de esta influye negativamente en la formación de los productos (Gonçalves et al., 2016). En este caso, la concentración de agua de la muestra está representada por el valor de % humedad. Con el objetivo de analizar el efecto del agua sobre los resultados catalíticos, se prepararon una serie de muestras de glicerol crudo con diferentes porcentajes de humedad. Estas muestras se consiguieron calentando el GlyC 0 a 110 °C bajo campana para favorecer la evaporación del agua y tomando diferentes porciones para conseguir distintos % humedad, Tabla VI.9. Se buscó que el tratamiento fuera sencillo para no alterar demasiado la composición del Gly y conservar parte de las características del material crudo. Los resultados de la composición de las muestras de GlyC y Gly comercial determinados según los métodos enumerados en la Tabla VI.8, se presentan en la tabla VI.9.

Tabla VI.9: Parámetros de diferentes muestras de GlyC.

Muestra	% humedad	% cenizas	% glicerol	%MeOH	%MONG*	pH
GlyC 0	12,36	4,78	81,95	0,06	0,9	4,2
GlyC 1	8,17	4,86	83,5	0,04	3,47	4,96
GlyC 2	5,78	5,14	88,3	0,02	0,78	5,02
GlyC 3	2,36	5,41	90,29	0,01	1,94	5,12
Gly	1,12	0,13	99,9	--	--	6

*MONG: materia orgánica no glicerina

Los ensayos catalíticos realizados con GlyC como reactivo se llevaron a cabo manteniendo la relación molar de reactivos Gly:BA de 3:1, para lo cual se tuvo en cuenta el porcentaje de agua en cada muestra. Se trabajó con una carga de catalizador de 10% en peso del glicerol de la muestra, a 120 °C, manteniendo una atmósfera de N₂ y con agitación constante durante 360 min. A continuación, se presentan los resultados obtenidos con cada muestra de la Tabla VI.9, Figura VI.14.

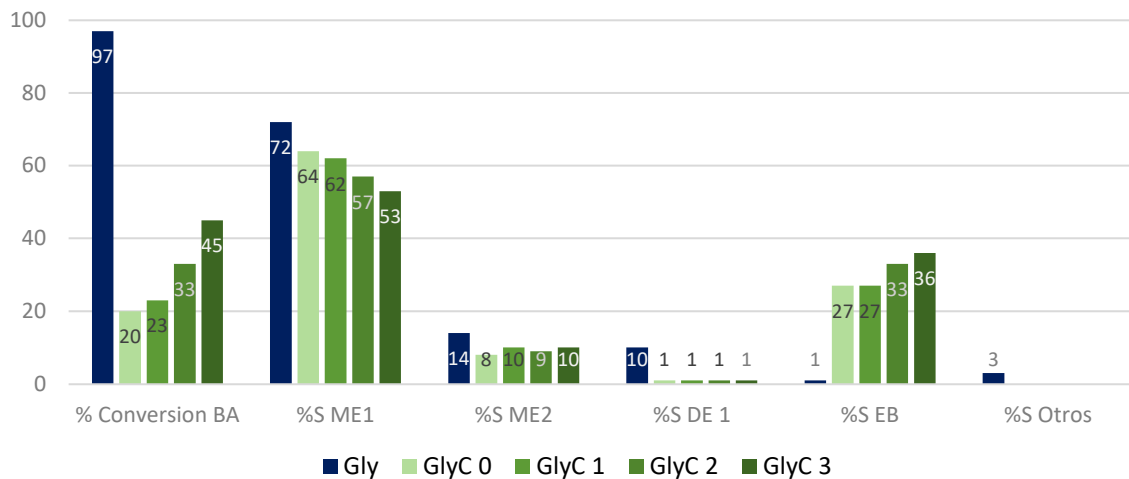


Figura VI.14: Resultados de eterificación de Gly y GlyC utilizando Ccs como catalizador, después de 360 min.

Se comenzó el estudio de eterificación evaluando la actividad del Ccs con la muestra de GlyC 0. Como puede verse en la Figura IV.14, se obtuvo una conversión de BA del 20%. A pesar de que en estas condiciones la actividad es baja, en la distribución de productos predomina la formación de los productos eterificación de interés, $ME_1 + ME_2 + DE_1$ del 73%.

En los siguientes ensayos se evaluó la performance del Ccs en las mismas condiciones que se detallaron anteriormente, pero trabajando con muestras de GlyC con contenido de agua menor. De los resultados mostrados en la Figura VI.14 se puede observar que, al disminuir el porcentaje de humedad del reactivo, aumenta la conversión de BA, siendo 45% para la muestra de GlyC 3 (2,36% humedad). En cuanto a la distribución de productos, sigue siendo el ME_1 el producto mayoritario.

Por lo tanto, se puede afirmar que los valores de actividad obtenidos resultan prometedores dado que:

- ∞ Es posible emplear glicerol crudo en la reacción de eterificación con alcohol bencílico cuando se utiliza Ccs como catalizador ácido. El mismo resultó activo y selectivo a los productos deseados, superando datos reportados en bibliografía.
- ∞ Se obtuvo una buena conversión de BA (45%) con solo disminuir el contenido de agua del GlyC y sin realizar ningún tratamiento extra de purificación y/o neutralización. Esto indica que el sistema catalítico Ccs puede ser utilizado aún en presencia de otros contaminantes, como por ejemplo $-OH$ o cationes metálicos, que para otros autores fueron una influencia negativa para el catalizador (Pico et al., 2013) (Ruppert et al., 2009).

VI.6 Conclusiones parciales

- ∞ Fue posible obtener en el laboratorio un material carbonoso ácido en un único paso de síntesis. Este material presentó una elevada densidad de sitios ácidos y adecuada área superficial a pesar de no contar con un template para su síntesis.

- ∞ Con este material se obtuvo una elevada actividad y selectividad en la reacción de eterificación de Gly con BA aun modificando las condiciones de reacción. También fue posible su reutilización en sucesivos ciclos. En ellos fue evidente la pérdida de actividad por bloqueo de los sitios ácidos y lixiviado de los mismos, sin embargo, se mantuvo una conversión entre el 40 y 50% y la selectividad a los productos de interés.
- ∞ Dada las características ácidas del material, fue posible disminuir la temperatura de reacción a 100 °C, y trabajar con una carga menor de catalizador (2,5 %), sin observar pérdida significativa en la conversión de BA.
- ∞ Finalmente, el Ccs resultó activo y selectivo en la eterificación de glicerol crudo proveniente de la obtención de biodiésel.

VI.7 Referencias

- Aimaretti, N., Intilángelo, L., Clementz, A., Ansaldi, J., Yori, J. C. (2008). Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. *Invenio*, 11(20), 137–144.
- Aldana-Pérez, A., Lartundo-Rojas, L., Gómez, R., & Niño-Gómez, M. E. (2012). Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. *Fuel*, 100, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.025>
- BEFESA. (2008). *Informe anual I+D+i Befesa*.
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)
- Bunge Argentina S.A. (2013). Glicerina | Bunge. Retrieved October 12, 2019, from <http://www.bungeargentina.com.ar/en/node/180>
- Chen, J., Yan, S., Zhang, X., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y., & Valéro, J. R. (2018). Chemical and biological conversion of crude glycerol derived from waste cooking oil to biodiesel. *Waste Management*, 71, 164–175. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.044>
- Chol, C. G., Dhabhai, R., Dalai, A. K., & Reaney, M. (2018). Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. *Fuel Processing Technology*, 178, 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.023>
- da Silva, C. R. B., Gonçalves, V. L. C., Lachter, E. R., & Mota, C. J. A. (2009). Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20(2), 201–204. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000200002>
- Ferrero, A. J., Rosa, I. M., & Veneciano, E. (2007). Proceso de purificación de la glicerina obtenida del biodiesel a pequeña escala. *UTN - CITEC (Centro de Investigación En Tecnología Lactocárnica)*, 1–7.
- Fraile, J. M., García-Bordejé, E., & Roldán, L. (2012). Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols: Evidences for sulfonic esters formation. *Journal of Catalysis*, 289, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.017>
- Goncalves, M., Castro, C. S., Oliveira, L. C. A., & Carvalho, W. A. (2015). Green acid catalyst obtained from industrial wastes for glycerol etherification. *Fuel Processing Technology*, 138, 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.010>
- Goncalves, M., Souza, V. C., Galhardo, T. S., Mantoviani, M., Figueiredo, F. C. A., Mandelli, D., & Carvalho, W. A. (2013). Glycerol Conversion Catalyzed by Carbons Prepared from Agroindustrial

- Wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(3), 2832–2839. <https://doi.org/10.1021>
- Gonçalves, M., Rodrigues, R., Galhardo, T. S., & Carvalho, W. A. (2016). Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. *Fuel*, 181, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.083>
- Gonçalves, M., Soler, F. C., Isoda, N., Carvalho, W. A., Mandelli, D., & Sepúlveda, J. (2016). Glycerol conversion into value-added products in presence of a green recyclable catalyst: Acid black carbon obtained from coffee ground wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.016>
- Gonzalez-Arellano, C., Grau-Atienza, A., Serrano, E., Romero, A. A., Garcia-Martinez, J., & Luque, R. (2015). The role of mesoporosity and Si/Al ratio in the catalytic etherification of glycerol with benzyl alcohol using ZSM-5 zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.011>
- Han, S., Kim, M., & Hyeon, T. (2003). Direct fabrication of mesoporous carbons using in-situ polymerized silica gel networks as a template. *Carbon*, 41(8), 1525–1532. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00072-1)
- Hejna, A., Kosmela, P., Formela, K., Piszczyk, Ł., & Haponiuk, J. T. (2016). Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 449–475. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.020>
- Izquierdo, J. F., Iniesta, E., Outón, P. R., & Izquierdo, M. (2017). Experimental study of glycerol etherification with C 5 olefins to produce biodiesel additives. *Fuel Processing Technology*, 160, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.011>
- Klepáčová, K., Mravec, D., Hajekova, E., & Bajus, M. (2003). Etherification of glycerol. *Petroleum and Coal*, 45(1–2), 54–57.
- Kong, P. S., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2016). Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 533–555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>
- Konwar, L. J., Das, R., Thakur, A. J., Salminen, E., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., ... Deka, D. (2014). Biodiesel production from acid oils using sulfonated carbon catalyst derived from oil-cake waste. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388–389, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.031>
- Lazcano Olmedo, I. (2013). *Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni-CeO₂ por el método hidrotermal*. Universidad Tecnológica del Valle de Toluca.
- Luo, X., Ge, X., Cui, S., & Li, Y. (2016). Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. *Bioresource Technology*, 215, 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.042>
- Mo, X., López, D. E., Suwannakarn, K., Liu, Y., Lotero, E., Goodwin, J. G., & Lu, C. (2008). Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. *Journal of Catalysis*, 254(2), 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.011>
- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva Cesar, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88(February), 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>
- Morales, W. G., Polich, N., Sequeira, A. F., Chamorro, E., & Herrero, E. (2010). Purificación de glicerol obtenido a partir de síntesis de biodiesel de aceite crudo de algodón. *Avances En Energías Renovables y Medio Ambiente Vol.*, 14(September 2010), 25–30.
- Noureddini, H., Daily, W. R., & Hunt, B. A. (1998). Production of ethers of glycerol from crude glycerol - The by-product of biodiesel production. *Papers in Biomaterials. University of Nebraska*, 18, 1–14.
- Pico, M. P., Rodriguez, S., Santos, A., & Romero, A. (2013). Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol.

Ind. Eng. Chem. Res, 52, 14545–14555. <https://doi.org/10.1021>

- Pico, M. P., Rosas, J. M., Rodríguez, S., Santos, A., & Romero, A. (2013). Glycerol etherification over acid ion exchange resins: effect of catalyst concentration and reusability. *J Chem Technol Biotechnol*, 11, 2027-2038. <https://doi.org/10.1002/jctb.4063>
- Ruppert, A. M., Parvulescu, A. N., Arias, M., Hausoul, P. J. C., Bruijnincx, P. C. A., Gebbink, R. J. M. K., & Weckhuysen, B. M. (2009). Synthesis of long alkyl chain ethers through direct etherification of biomass-based alcohols with 1-octene over heterogeneous acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 268(2), 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.023>
- Wolój, D. J. (2011). *Nuevas aplicaciones de la glicerina. Un análisis preliminar*. Universidad de Buenos Aires.
- Zhang, B., Ren, J., Liu, X., Guo, Y., Guo, Y., Lu, G., & Wang, Y. (2010). Novel sulfonated carbonaceous materials from p-toluenesulfonic acid/glucose as a high-performance solid-acid catalyst. *Catalysis Communications*, 11(7), 629–632. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.01.010>
- Zhao, Y., Wang, H., Zhao, Y., & Shen, J. (2010). Preparation of a novel sulfonated carbon catalyst for the etherification of isopentene with methanol to produce tert-amyl methyl ether. *Catalysis Communications*, 11(9), 824–828. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.03.001>



CAPITULO VII

CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN
CATALÍTICA DE OTROS SISTEMAS
ÁCIDOS Y OTROS ALCOHOLES

“¿Y hasta cuándo cree usted que podemos seguir en este ir y venir del carajo?”

Gabriel García Márquez

En el presente capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímicas de los materiales a base de SiO_2 modificada con heteropoliácido (HPA), así como su desempeño catalítico en la eterificación de glicerol con alcohol bencílico en las condiciones de reacción utilizadas para los otros sistemas ácidos estudiados.

Por otra parte, se exponen y analizan los resultados obtenidos en la eterificación de glicerol con ciclohexanol, 1-feniletanol y 3-fenilpropanol.

VII.1 Material estudiado

VII.1.1 Catalizador heterogéneo

Con el objetivo de analizar otros materiales ácidos con potencial actividad catalítica en la eterificación de glicerol, se desarrollaron sistemas heterogéneos de SiO₂ funcionalizados mediante impregnación con HPA (H₃O₄₀PW₁₂ · xH₂O).

En la Tabla VII.1 se enumeran los ensayos catalíticos de eterificación realizados. Estos se llevaron a cabo utilizando una relación entre los reactivos de Gly:BA de 3:1, con carga de catalizador de 10% en peso de la masa de Gly, a 120 °C, en un reactor batch, con atmosfera de nitrógeno y con agitación constante durante 360 min. Por otra parte, se evaluó la estabilidad de los sitios ácidos del sólido en varios ciclos de reutilización y mediante el estudio de lixiviado.

Tabla VII.1: Materiales SiO₂-HPA estudiados en la eterificación de Gly con BA.

Reacción N°	Catalizador	Objetivo estudiado
1	SiO ₂ -HPA ₂₈	Eterificación de Gly con BA
2	SiO ₂ -HPA ₃₅	
3	SiO ₂ -HPA ₄₀	
4	SiO ₂ -HPA ₃₅	Reutilización
5	SiO ₂ -HPA ₃₅	
6	SiO ₂ -HPA ₃₅	Lixiviado

VII.1.2 Resultados de caracterización

VII.1.2.1 Densidad de sitios ácidos y características superficiales

En la Tabla VII.2 que se presenta a continuación se detallan los resultados obtenidos en la determinación de la densidad de sitios ácidos de los materiales a ensayar. Esta determinación se realizó mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. También se presentan las propiedades texturales del soporte antes y después de su funcionalización, determinadas mediante adsorción/ desorción de nitrógeno.

Tabla VII.2: Resultados de la determinación de sitios ácidos, área BET y volumen de poro.

Material	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ / g)	Ei (mV)	S _{BET} (m ² / g)	Vp (cm ³ / g)
SiO ₂	nd	46,1	265	1,130
SiO ₂ -HPA ₂₈	nd	232,2	nd	nd
SiO ₂ -HPA ₃₅	0,07	520,8	211	0,846
SiO ₂ -HPA ₄₀	0,05	462,6	nd	nd

nd: no determinado

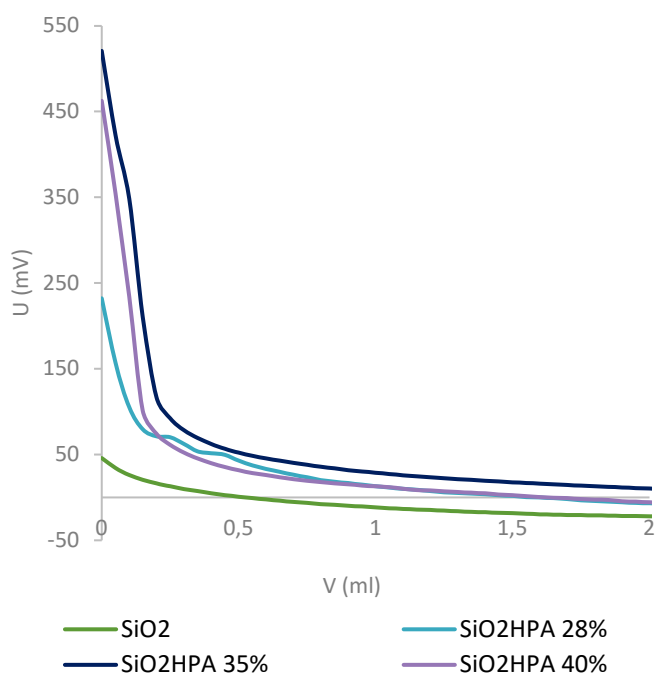


Figura VII.1: Titulación potenciométrica de SiO₂, SiO₂-HPA₂₈, SiO₂-HPA₃₅ y SiO₂-HPA₄₀.

Como se puede observar en los resultados obtenidos, estos materiales difieren tanto en las propiedades ácidas como estructurales de aquellos catalizadores estudiados hasta el momento. La titulación con n-butilamina permitió estimar comparativamente la fuerza de los sitios ácidos presentes en el sólido. Las curvas de titulación se presentan en la Figura VII.1. El potencial de electrodo (E_i) permite clasificar los sitios ácidos de la siguiente manera (Pizzio, Vázquez, Cáceres, & Blanco, 2003) (Osiglio, Romanelli, & Blanco, 2009):

- ∞ muy fuerte ($E_i > 100$ mV)
- ∞ fuerte ($0 < E_i < 100$ mV)
- ∞ débil ($E_i < 0$ mV)
- ∞ muy débil ($E_i < -100$ mV)

De esta forma, los materiales obtenidos presentaron sitios con características muy fuertes (E_i mayor a 100 mV), lo que concuerda con otros datos reportados en bibliografía (Ferreira, Fonseca, Ramos, Vital, & Castanheiro, 2010).

La incorporación del heteropoliácido causó una disminución del área superficial y del volumen de poro del soporte, estos resultados coinciden con lo publicado por otros autores (Ferreira et al., 2010).

VII.1.2.2 Análisis morfológico SEM/EDS

Para analizar las propiedades morfológicas se seleccionó uno de los materiales, SiO₂-HPA₃₅, y se le realizó la micrografía SEM y el espectro EDS (Figura VII.2).

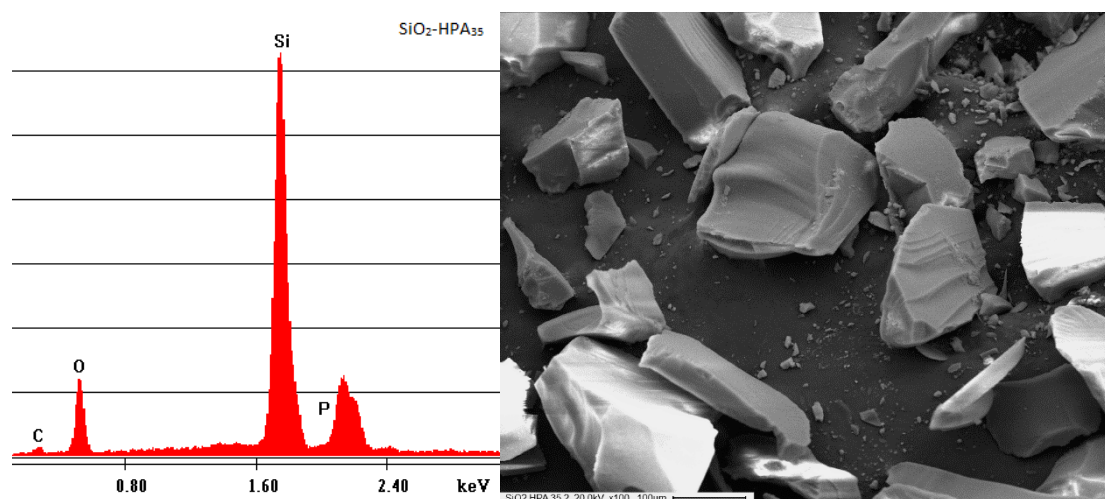


Figura VII.2: Espectro EDS y micrográficas SEM del material $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{35}$.

En el espectro EDS se observa el pico correspondiente al P, lo cual confirma que el soporte ha sido modificado exitosamente con el HPA ($\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

VII.1.2.3 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo

La Figura VII.3 muestra los espectros FTIR para los catalizadores $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{28}$, $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{35}$ y $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{40}$.

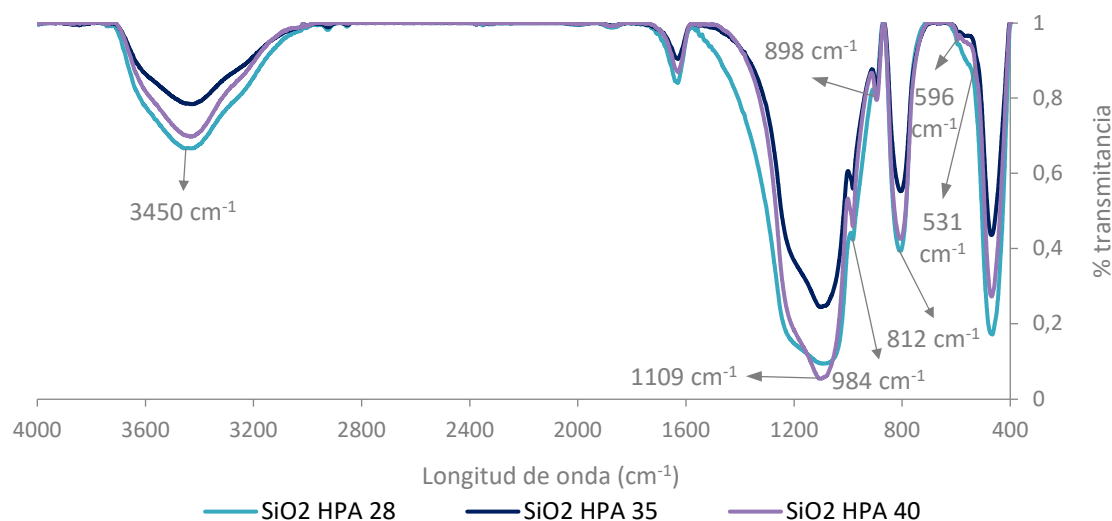


Figura VII.3: Espectros FTIR de los materiales $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{28}$, $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{35}$ y $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{40}$.

Las bandas características obtenidas coinciden con las reportadas por otros autores, para este tipo de material. En los tres sistemas se pueden observar las cuatro bandas de absorción típicas del anión Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ que coinciden con los modos de estiramiento de los enlaces: P-O a 1109 cm^{-1} , W=O a 984 cm^{-1} , W-O-W a 898 cm^{-1} y W-O-W a 812 cm^{-1} en el borde compartido octaédrico (Ferreira et al., 2010) (Obali & Doğu, 2008). Estas bandas se ubican en

la región de 400–1700 cm^{-1} , que se reconoce como la región de huellas dactilares de estos compuestos (da Silva, Julio, Ferreira, da Silva, & Chaves, 2019).

Las bandas en 596 y 531 cm^{-1} , que aparecen como hombros pequeños, pueden relacionarse con un aumento de transmitancia de las bandas del soporte SiO_2 (Pizzio, Cáceres, & Blanco, 1998).

La sílice además realiza su aporte, ya que los picos principales de la misma se extienden de 1220 a 1000 cm^{-1} , para el estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si y cerca de los 800 cm^{-1} para el estiramiento simétrico del mismo grupo. Los espectros también muestran una amplia absorción de estiramiento del grupo -OH alrededor de 3450 cm^{-1} (Shaterian, Ghashang, & Feyzi, 2008).

VII.1.3 Resultados de ensayos catalíticos

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA) empleando como catalizadores heterogéneos los diferentes sistemas ácidos modificados con HPA y en las condiciones experimentales que se detallaron. Los resultados de conversión se expresan en porcentaje del alcohol bencílico (BA) y las selectividades obtenidas, a los 360 min de reacción.

También se evaluó la reutilización de alguno de estos materiales catalíticos y los posibles efectos de lixiviado de los sitios ácidos, y se los comparó con los materiales antes estudiados.

VII.1.3.1 Reacción de eterificación de glicerol

En la Figura VII.4 se pueden ver los valores de conversión de BA y selectividad luego de 360 min de reacción.

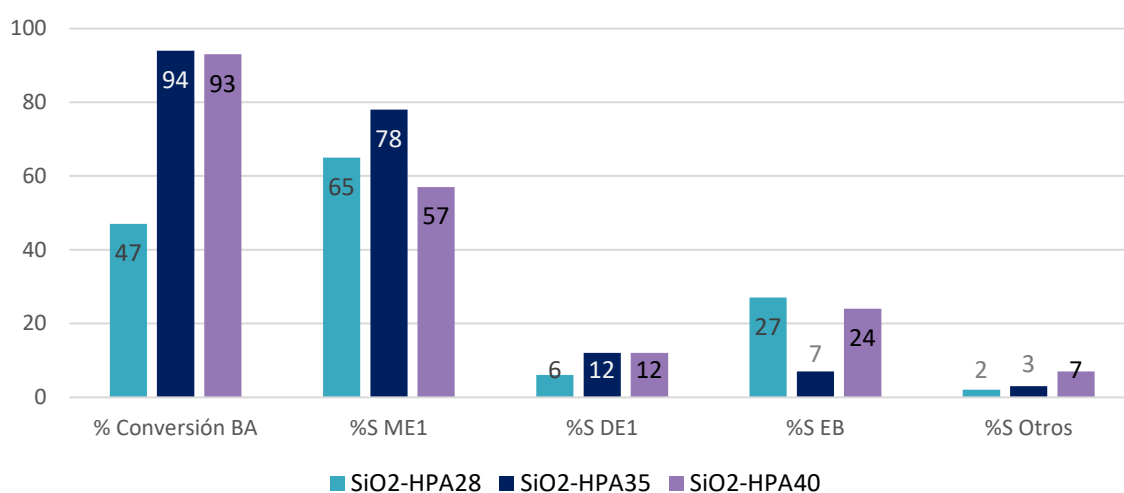


Figura VII.4: Resultados de la eterificación de Gly con BA luego de 360 min de reacción utilizando los materiales $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{28}$, $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{35}$ y $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{40}$.

Se puede observar aquí la influencia de la densidad de los sitios ácidos de los materiales, tanto en la conversión de BA como en la selectividad hacia los productos de eterificación del Gly. Un

aumento en la densidad de sitios ácidos, representado por el porcentaje de HPA en la solución a impregnar el soporte, implicó un aumento en la conversión del alcohol. Sin embargo, cuanto el porcentaje de modificador varió de 35 a 40% no se evidenciaron cambios significativos en la conversión del BA, ni mejoras en la distribución de productos. Por lo que se concluye, que el sistema modificado con un 35% de heteropoliácido resultó el más eficiente.

VII.1.3.2 Resultados de reutilización

Para el material con una carga de HPA óptima ($\text{SiO}_2\text{-HPA}_{35}$) se realizó un estudio de estabilidad de los sitios ácidos, a través de su reutilización en sucesivos ciclos de reacción, Tabla VII.1 Reacción N°1, 4 y 5. Se trabajó de la misma forma que en los Capítulos V y VI: una vez finalizado el tiempo de reacción, el sólido se recuperó por filtración, se lavó, se secó y se lo utilizó en un nuevo ensayo de eterificación. Esto se repitió en tres ciclos catalíticos.

Tabla VII.3: Resultados de reutilización del catalizador $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{35}$ después de 360 min.

Ciclo	Conversión BA %	Selectividad %			
		ME ₁	DE ₁	EB	Otros
1	94	78	12	7	2
2	23	27	9	60	4
3	<5	--	--	--	--

El catalizador ácido $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{35}$ presentó una caída en la conversión del alcohol de un 94 a un 23% en el Ciclo 2, a la vez que se apreció una importante pérdida de la selectividad hacia los éteres de glicerol (Tabla VII.3). También se observó un gran incremento en la formación del producto de condensación del alcohol bencílico, EB. Para el Ciclo 3 de reacción la pérdida de la actividad catalítica fue casi total.

La Figura VII.5 muestra la comparación de las curvas de titulación del catalizador fresco y el recuperado del medio de reacción al final del estudio de reutilización, lavado y secado en estufa a 105 °C durante 24 h. Se puede ver que el valor E_i (65 mV) medido de la titulación potenciométrica evidencia que hubo una disminución en la concentración de acidez, resultado que explicaría la pérdida de actividad catalítica (da Silva et al., 2019).

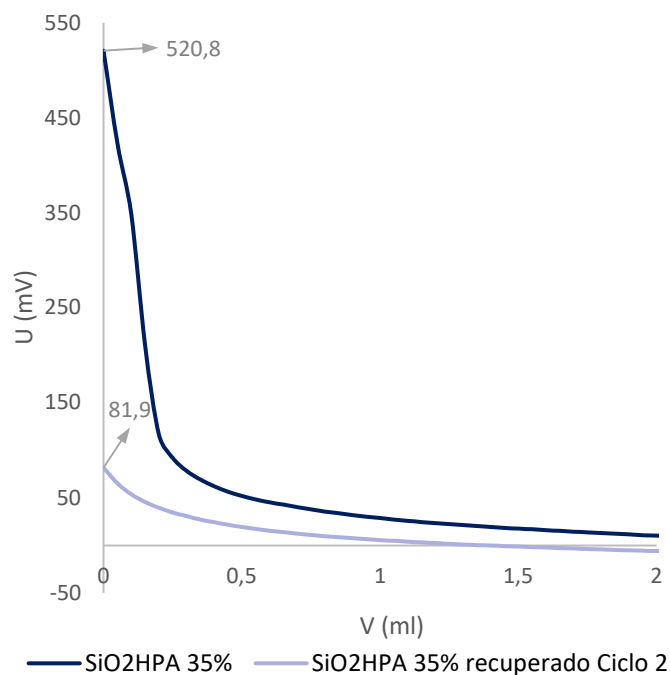


Figura VII.5: Titulación potenciométrica del material SiO₂-HPA₃₅ fresco y luego del Ciclo 2 de reacción.

VII.1.3.3 Estudio del lixiviado de los sitios ácidos

Como evaluación adicional de la estabilidad de la fase activa, se realizó el estudio de lixiviado de los sitios ácidos.

El catalizador se puso en contacto con un volumen de BA y se mantuvo bajo agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Luego se filtró el sólido y se llevó a cabo el ensayo catalítico con ese alcohol y glicerol en las condiciones antes mencionadas (Gly: alcohol de 3:1, 120 °C, en atmosfera de N₂ y agitación constante durante 360 min). La Figura VII.6 muestra los resultados obtenidos. Se confirma que hay pérdida de la actividad catalítica por lixiviado de sitios ácidos del material, que actúan como catalizador homogéneo en la eterificación de Gly.

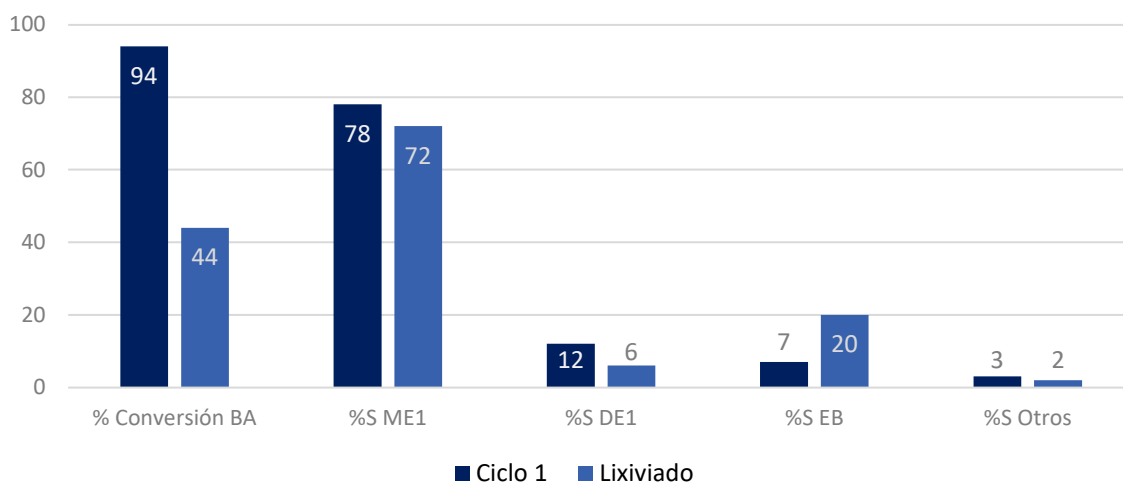


Figura VII.6: Eterificación de Gly con BA utilizando SiO₂-HPA₃₅ como catalizador, y sin catalizador.

VII.1.3.4 Comparación con los otros sistemas catalíticos estudiados

Además de los ensayos presentados hasta el momento en este capítulo, la actividad catalítica del sistema $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{35}$ se comparó con la estabilidad, en 2 ciclos sucesivos de reacción, con los otros catalizadores estudiados para la eterificación de glicerol con alcohol bencílico. Los resultados se resumen en la Figura VII.7.

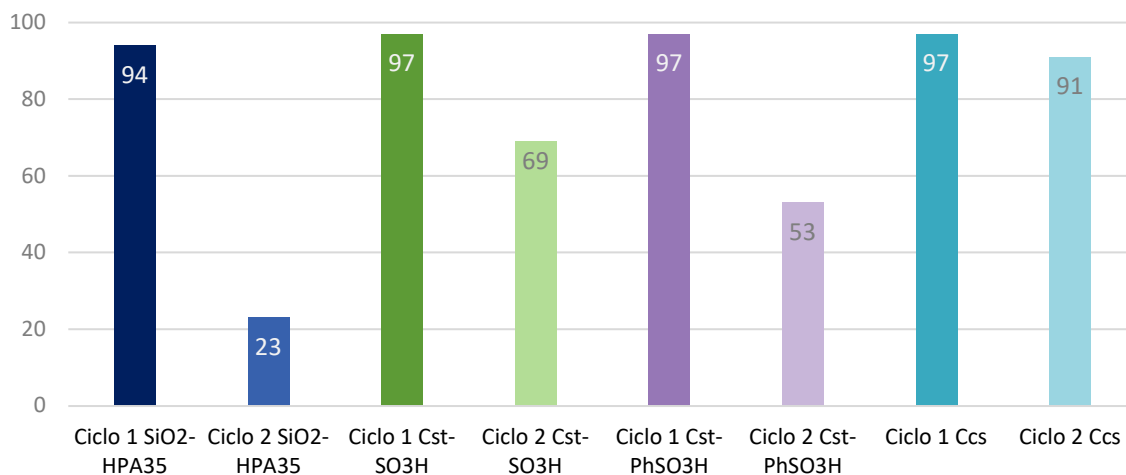


Figura VII.7: Comparación de la conversión de BA de los sistemas Cst- funcionalizados, Ccs y $\text{SiO}_2\text{-HPA}_{35}$.

Como puede verse, con todos los sistemas se obtiene una conversión de BA superior al 90%, sin embargo, el único catalizador que mantiene su actividad en un 2^{do} ciclo, y que por lo tanto resulta un material prometedor para realizar otro tipo de estudios, fue el Ccs obtenido mediante una co-síntesis.

VII.2 Otros alcoholes estudiados

La eterificación de glicerol (Gly) con alcoholes alquílicos, aromáticos u olefinas resulta una aplicación interesante, en donde se obtienen de forma directa productos químicos altamente valiosos, que tienen un amplio espectro de aplicación: aditivos oxigenados para combustibles líquidos, intermediarios en fármacos, agroquímicos, surfactantes no iónicos, entre otros (Gu, Azzouzi, Pouilloux, Jérôme, & Barrault, 2008). Se han reportado diferentes experiencias de eterificación de glicerol, libre de solvente, utilizando diferentes catalizadores ácidos (García, García-Marín, & Pires, 2014).

Con el objetivo de evaluar la actividad catalítica utilizando diferentes alcoholes, se ensayó la eterificación de Gly con ciclohexanol, 1-feniletanol y 3-fenilpropanol. Se usaron las condiciones de reacción establecidas como óptimas en el Capítulo IV: relación molar entre el glicerol y el alcohol 3:1, masa de catalizador del 10% en peso respecto a la masa de Gly empleado, agitación constante en atmósfera de N_2 durante 360 minutos. Las muestras de reacción se analizaron mediante CG-EM para la identificación de los productos y CG-FID para su cuantificación. En la Tabla VII.4 se presentan los ensayos realizados.

Tabla VII.4: Alcoholes estudiados en la eterificación de Gly.

Reacción N°	Alcohol	Catalizador	Temperatura (°C)	Conversión %
1	Ciclohexanol (CH)	Cc-SO ₃ H	120	39
2	1-feniletanol (PE)*	Cc-SO ₃ H	120	100
3			80	50
4	3-fenilpropanol (PP)*	Cc-SO ₃ H	120	nd
5		Ccs	120	14
6			140	28

* se estudiaron a 2 temperaturas diferentes.

Para el ciclohexanol (CH) se evaluó la eterificación de Gly utilizando el carbón comercial funcionalizado con H₂SO₄ (Cc-SO₃H, acidez= 0,4 mmol H⁺/ g de cat.), y se obtuvo 39% de conversión de dicho alcohol. Sin embargo, al analizar los productos de reacción, los resultados arrojaron una selectividad del 100 % al producto de autocondensación (Figura VII.8).

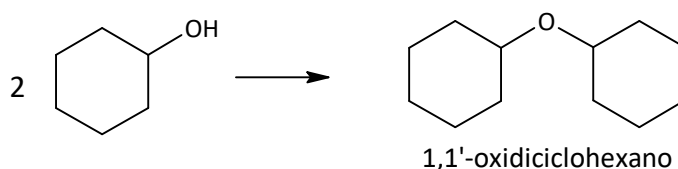


Figura VII.8. Producto de autocondensación de CH.

Gu et. al. reportaron la eterificación de glicerol con 1-feniletanol (PE), Figura VII.9, trabajando a 80 °C en presencia de un catalizador de sílice modificado con grupos sulfónicos (1,7 %mol), y obtuvieron un rendimiento del 85% a los 150 min de reacción y una selectividad del 93% hacia los monoéteres de glicerol (Gu et al., 2008).

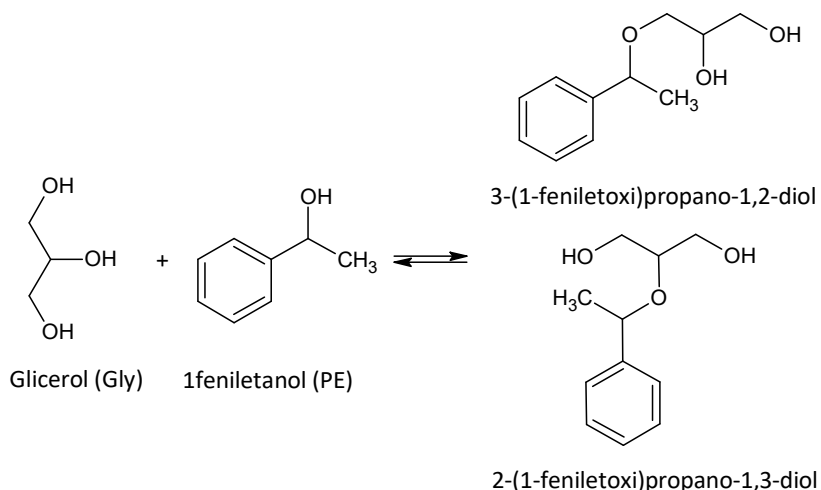


Figura VII.9: Principales productos de eterificación de Gly con PE.

En este trabajo, se realizó el ensayo catalítico empleando 1-feniletanol (PE) como reactivo y el sistema ácido Cc-SO₃H, como se muestra en la Tabla VII.4, Reacción N°2 y 3.

Como es bien sabido, en presencia de un catalizador ácido puede ocurrir la deshidratación de los alcoholes. La deshidratación de 1-feniletanol, un alcohol aromático secundario, conduce a la formación de estireno. Esta reacción química es de interés por el valor agregado que tiene, desempeñándose como materia prima en la producción de polímeros. La reacción típica de deshidratación de PE se lleva a cabo en presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos ácidos en fase gaseosa a 150 °C, aunque se han reportado resultados de esta reacción a menor temperatura (90 °C) y trabajando en fase líquida, con ciclohexano como disolvente (Bertero, Apesteguía, & Marchi, 2008).

En las condiciones de trabajo utilizadas, se obtuvo 100 y 50% de conversión (a 120 y 80 °C, respectivamente), sin embargo, la deshidratación del alcohol se vio favorecida por sobre la reacción de eterificación, Figura VII.10. En menor medida se detectó también el éter producto de la autocondensación del PE, di-(1-feniletil)-éter.

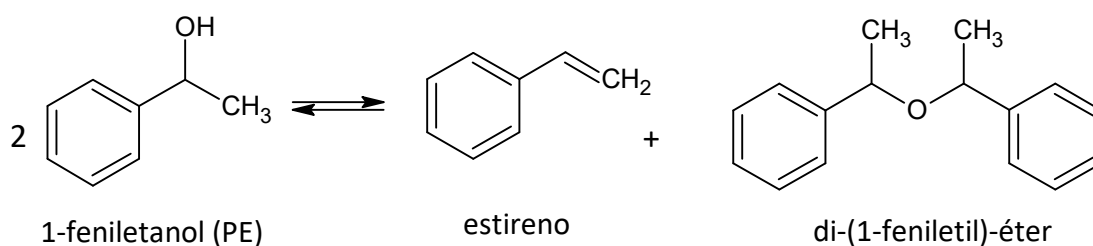


Figura VII.10: Productos de reacción obtenidos en la eterificación con PE.

En la Figura VII.11 y VII.12 se muestran los espectros de masa de los productos identificados en la reacción.

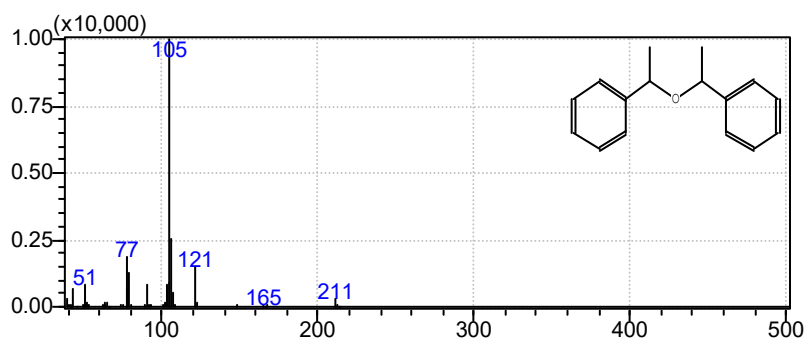


Figura VII.11: Espectro de masas del di-(1-feniletil)-éter.

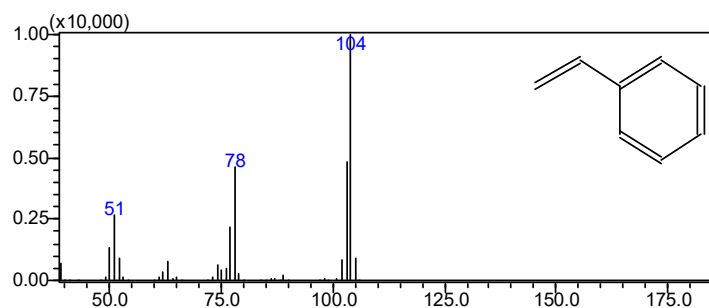


Figura VII.12: Espectro de masas del estireno.

En la Reacción N°4, 5 y 6 (Tabla VII.4) se trabajó con 3-fenilpropanol (PP) para estudiar la eterificación de Gly. En primer lugar, se ensayó con el carbón comercial funcionalizado, Cc-SO₃H, como catalizador, con el cual no se obtuvo conversión. En función de este resultado se decidió realizar el ensayo con el sistema Ccs, a dos temperaturas diferentes (120 y 140 °C). Como puede verse en la Tabla VII.4, la conversión es muy bajas, además que no se identificaron productos de eterificación del Gly. Por lo tanto, a pesar del buen desempeño que mostró el material catalítico (Ccs) cuando se trabajó con alcohol bencílico, en este caso es evidente que la estructura del alcohol genera un impedimento estérico que tiene una importante influencia en los resultados obtenidos.

VII.3 Conclusiones parciales

De los resultados presentados en este capítulo se puede concluir que:

- ∞ El tratamiento de impregnación a humedad incipiente del soporte SiO₂ resultó efectivo para generar sitios ácidos en el material, con concentraciones variables dependiendo de la solución de HPA (28, 35 y 40%). Esto se comprobó mediante las diferentes técnicas de caracterización.
- ∞ Estos sólidos presentaron una adecuada actividad catalítica para la eterificación de Gly con BA. Con el incremento del porcentaje de HPA se mejoró la actividad de los materiales. Sin embargo, cuando este se modificó de 35 a 40% no se registraron cambios significativos en la conversión de BA ni la distribución de productos. Por lo tanto, se estableció como óptima la carga de 35% de HPA.
- ∞ Este material sufrió pérdida de su actividad catalítica en un segundo ciclo de reacción de eterificación, reflejándose en la disminución de la conversión de BA. Se pudo comprobar, que la disminución en la actividad catalítica se debe principalmente al lixiviado de los grupos ácidos.

Por otra parte, en los ensayos de eterificación de Gly con otros alcoholes (CH, PE y PP) se obtuvo que: los materiales fueron activos, sin embargo, los productos de reacción obtenidos no fueron los esperados para este trabajo, generando compuestos de deshidratación del alcohol o condensación de estos.

VII.4 Referencias

- Bertero, N. M., Apesteuguía, C. R., & Marchi, A. J. (2008). Liquid-phase dehydration of 1-phenylethanol over mordenite-like zeolites: Influence of Si/Al ratio. *Catalysis Communications*, 10(2), 261–265. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.09.002>
- da Silva, M. J., Julio, A. A., Ferreira, S. O., da Silva, R. C., & Chaves, D. M. (2019). Tin (II) phosphotungstate heteropoly salt : An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol. *Fuel*, 254(June), 115607. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.015>
- Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., & Castanheiro, J. E. (2010). Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1–2), 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.018>
- García, J. I., García-Marín, H., & Pires, E. (2014). Glycerol based solvents: Synthesis, properties and applications. *Green Chemistry*, 16(3), 1007–1033. <https://doi.org/10.1039/c3gc41857j>

- Gu, Y., Azzouzi, A., Pouilloux, Y., Jérôme, F., & Barrault, J. (2008). Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: New pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. *Green Chemistry*, *10*(2), 164–167. <https://doi.org/10.1039/b715802e>
- Obali, Z., & Doğu, T. (2008). Activated carbon-tungstophosphoric acid catalysts for the synthesis of tert-amyl ethyl ether (TAE). *Chemical Engineering Journal*, *138*(1–3), 548–555. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.077>
- Osiglio, L., Romanelli, G., & Blanco, M. (2009). Alcohol acetylation with acetic acid using borated zirconia as catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *316*(1–2), 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.09.021>
- Pizzio, L. R., Cáceres, C. V., & Blanco, M. N. (1998). Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports. *Applied Catalysis A: General*, *167*(2), 283–294. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00328-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00328-1)
- Pizzio, L. R., Vázquez, P. G., Cáceres, C. V., & Blanco, M. N. (2003). Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. *Applied Catalysis A, General*, *256*, 125–139. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00394-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00394-6)
- Shaterian, H. R., Ghashang, M., & Feyzi, M. (2008). Silica sulfuric acid as an efficient catalyst for the preparation of 2 H -indazolo [2 , 1- b] phthalazine-triones. *Applied Catalysis A: General*, *345*, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.032>

The image features abstract, flowing blue ink splashes on a light, textured background. The ink forms intricate, organic shapes that resemble smoke or liquid in motion, with varying shades of blue from light to dark. The splashes are concentrated in the upper right and top center areas, with some thin, trailing lines extending towards the left.

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES Y
PERSPECTIVAS A FUTURO

*“¿En qué lugar, en dónde, a qué deshoras
me dirás que te amo? Esto es urgente
porque la eternidad se nos acaba.”*

Jaime Sabines

En el presente capítulo se detallan las conclusiones de este trabajo de tesis, luego de los resultados presentados y analizados en los capítulos anteriores tras haber estudiado la eterificación de glicerol con diferentes catalizadores ácidos heterogéneos.

Se mencionan también las perspectivas de trabajo planteadas para una etapa de investigación postdoctoral que permitirán profundizar los avances alcanzados hasta el presente.

VIII.1 Conclusiones parciales

El objetivo general planteado para este trabajo de tesis doctoral ha sido la valorización de glicerol mediante la reacción de esterificación, con la intención de obtener compuestos químicos de mayor valor agregado, para conseguir rutas de aplicación de dicho compuesto que contribuyan a la sustentabilidad de la producción del biodiésel.

Para esto, se estudió la esterificación de glicerol con catalizadores ácidos heterogéneos. Los productos de esta reacción química tienen potencial aplicación en la reformulación de combustibles tradicionales o biocombustibles, actuando como aditivos oxigenados.

VIII.1.1 Materiales estudiados

En primer lugar, fue necesario desarrollar materiales que presentaran las características adecuadas en cuanto a área superficial y densidad de sitios ácidos para emplearlos como sistemas catalíticos en la reacción de esterificación de glicerol. Los diferentes materiales estudiados se resumen en la Tabla VIII.1:

Tabla VIII.1: Materiales catalíticos desarrollados en este trabajo.

Soporte		Método de funcionalización	Material catalítico
Sintetizado	Csc	-SO ₃ H y -PhSO ₃ H	Csc-SO ₃ H
			Csc-PhSO ₃ H
	C _{SBA}		C _{SBA} -SO ₃ H
	Cst		Cst-SO ₃ H
			Cst-PhSO ₃ H
	Csst		Csst-SO ₃ H
		Csst-PhSO ₃ H	
Comerciales	Cc	-HPA	Cc-SO ₃ H
			Cc-PhSO ₃ H
	SiO ₂		SiO ₂ -HPA ₂₈
			SiO ₂ -HPA ₃₅
SiO ₂ -HPA ₄₀			
Obtenido por co-síntesis			Ccs

Los soportes de carbón se obtuvieron mediante síntesis con un precursor de C económico (dextrosa o sacarosa) y aplicando algún tratamiento térmico suave (hasta 450 °C). Se evaluó la influencia en las características superficiales del material con la presencia de template. De esta forma se observó que los materiales conseguidos por carbonización directa de dextrosa (Csc) presentaron una menor área superficial ($S_{\text{BET}} < 1 \text{ m}^2/\text{g}$) y poros muy pequeños ($V_p = 0,004 \text{ cm}^3/\text{g}$) que aquellos generados sobre un template de SBA-15 (C_{SBA}) o de NaSiO₂ (Cst): $S_{\text{BET}} = 333$ y $523 \text{ m}^2/\text{g}$ y $V_p = 0,508$ y $0,315 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente.

Los soportes comerciales de carbón activado (Cc) y sílice pirógena (SiO₂), seleccionados por su elevada área superficial y desarrollo de poros, se acondicionaron para ser utilizados en la preparación de los catalizadores para las reacciones propuestas.

A través de diferentes métodos de funcionalización con diferentes grupos ácidos (-SO₃H, -PhSO₃H o HPA) dependiendo del soporte, se logró incrementar la densidad de sitios ácidos.

Mediante titulación por retorno o potenciométrica se cuantificó la densidad de dichos sitios en los distintos materiales. También se confirmó la presencia y distribución en la superficie de estos grupos mediante otras técnicas de caracterización como Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo (FTIR), reconociendo bandas de absorción características de los diferentes grupos, y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y espectros EDS. La superficie y el volumen de poro de todos los soportes disminuyeron luego del tratamiento de funcionalización, y en proporción al incremento de la densidad de sitios ácidos, confirmando también el éxito de los métodos utilizados. De estos soportes funcionalizados, los que presentaron el mayor número de sitios ácidos totales fueron: **Ccs-SO₃H** 4,3 mmol H⁺/g y **Cst-PhSO₃H** 2,0 mmol H⁺/g. Los materiales Csst y Csst-funcionalizados tuvieron similares características a los obtenidos a partir de dextrosa.

Por otra parte, el material ácido obtenido por co-síntesis (**Ccs**) se consiguió mediante un proceso más sencillo y con menor costo energético. El sólido resultante presentó una mayor densidad de sitios ácidos totales que la obtenida para los sistemas Cst sulfonados, 6,4 mmol H⁺/g. También contó con una adecuada área superficial a pesar de no contar con un template para su síntesis (S_{BET} 265 m²/g y V_p 0,001 cm³/g).

Mediante los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico se pudo confirmar que los materiales funcionalizados resultaron térmicamente estables para el rango de temperatura (80 a 140 °C) en el que se realizaron los ensayos catalíticos de eterificación de glicerol.

VIII.1.2 Determinación de las condiciones de reacción

Se abordó el estudio de la eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA) estableciendo las condiciones óptimas para realizar los ensayos catalíticos. Se seleccionó como catalizador en esta etapa aquel obtenido a partir de carbón comercial (Cc) funcionalizado con H₂SO₄ concentrado: Cc-SO₃H.

Se trabajó en un reactor batch, con atmosfera de nitrógeno, manteniendo la agitación constante durante 360 min de reacción de manera que permitiera condiciones operativas adecuadas y seleccionadas para limitar los efectos externos de transferencia de masa, según trabajos previos. A partir de la toma de micromuestras, se identificaron los productos de reacción en un CG-EM y se cuantificaron mediante CG-FID luego de transcurrido el tiempo del ensayo experimental.

Se evaluó la influencia de la relación molar de los reactivos, la temperatura, la masa del catalizador y el método de funcionalización. Se calculó el porcentaje de conversión de BA y la selectividad como porcentaje hacia los productos identificados: ME₁, ME₂, DE₁ y EB.

A partir de los resultados alcanzados, se determinó que la reacción depende de la densidad de sitios ácidos y tipo del sistema catalítico. Las condiciones experimentales seleccionadas como óptimas para continuar con los estudios fueron:

- ∞ Relación molar entre los reactivos Gly: BA = 3: 1
- ∞ Temperatura de trabajo: 120 °C
- ∞ Carga de catalizador 10% p/p de Gly.

En función de las condiciones experimentales de trabajo definidas, se evaluó el desempeño catalítico de Cc-PhSO₃H. Debido a que presentó mejores resultados de actividad, se puede

decir que estos sitios ácidos resultaron más efectivos que los obtenidos mediante la funcionalización del material con H_2SO_4 .

VIII.1.3 Resultados de los ensayos catalíticos

Los materiales que se presentaron al comienzo fueron exitosamente caracterizados y se ensayaron en las condiciones establecidas como óptimas para la eterificación de Gly con BA. También se evaluó la estabilidad de los sitios activos mediante el estudio de reutilización de dichos catalizadores. Además, se estudió el fenómeno de lixiviado de los grupos ácidos y una técnica de reactivación.

De los resultados de conversión de BA y distribución de los productos se puede concluir que:

- ∞ Mediante la carbonización directa de un monosacárido no se logró obtener un material carbonoso (Csc) que, al ser funcionalizado, resultara eficiente en la reacción estudiada.
- ∞ El material carbonoso sintetizado sobre un template (SBA-15) permitió conservar características superficiales del mismo, mejorando la actividad y estabilidad de los sitios activos, pero no resultó activo ante un segundo ciclo de reacción, debido al bloqueo de los sitios de reacción.
- ∞ De igual manera, los materiales obtenidos a partir de SiO_2 impregnada con HPA resultaron activos en la conversión de BA generando éteres de glicerol. Sin embargo, la pérdida de actividad fue muy marcada en un segundo ciclo de reacción.
- ∞ Los catalizadores **Cst-SO₃H** y **Cst-PhSO₃H** resultaron los más activos (cerca al 100% de conversión de BA) y selectivos (superior al 85% de $ME_1 + ME_2 + DE_1$) en la reacción de eterificación del Gly con BA. Los materiales Cst-funcionalizados presentaron un comportamiento semejante a los carbones sintetizados a partir de dextrosa con template de $NaSiO_2$ y luego funcionalizados. Por lo tanto, en este caso la fuente de carbón no tiene una influencia marcada en el comportamiento catalítico de los sistemas.
Estos materiales (Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H) pudieron ser reutilizados en tres ciclos sucesivos de reacción, aunque se observó caída en la actividad catalítica y aumento de la formación del producto de dimerización del alcohol bencílico (EB). La disminución en la actividad catalítica se pudo atribuir principalmente a la pérdida de grupos ácidos por lixiviado, y en menor medida al bloqueo de dichos sitios por los productos de reacción que pudieron quedar adsorbidos sobre la superficie del material carbonoso.
- ∞ El tratamiento de reactivación realizado para el material Cst-SO₃H no permitió recuperar la performance catalítica alcanzada con el catalizador fresco. Por el contrario, el tratamiento afectó la estructura del sólido condicionando la densidad de sitios ácidos obtenidos.
- ∞ El sistema **Ccs** también presentó una elevada actividad (Conversión de BA del 97%) y selectividad, superior (96% de $ME_1 + ME_2 + DE_1$) a la obtenida con los materiales Cst-sulfonados.
Esta tendencia la conservó aun cuando se modificaron las condiciones de reacción. Dada las características ácidas del material, fue posible disminuir la temperatura de reacción a 100 °C, y trabajar con una carga menor de catalizador (2,5%), sin observarse pérdida significativa en la conversión del alcohol.

Con este catalizador también fue posible su reutilización en 4 ciclos. En ellos fue evidente la pérdida de actividad por bloqueo de los sitios ácidos y lixiviado de los mismos, sin embargo, mantuvo una alta conversión en dos ciclos sucesivos de reacción.

- ∞ Finalmente, el Ccs resultó activo y selectivo a los productos deseados para la eterificación de **glicerol crudo (GlyC)** proveniente de la obtención de biodiésel. Los resultados obtenidos a partir de estos ensayos con muestras (GlyC) con contenido de humedad variable resultan prometedores, ya que generan la posibilidad de obtener productos de mayor valor agregado y superando datos reportados en bibliografía. Se obtuvo un valor significativo de conversión de BA (45%) con solo disminuir el contenido de agua del GlyC y sin realizar ningún tratamiento adicional de purificación y/o neutralización. Esto indica que el sistema catalítico Ccs puede ser utilizado aún en presencia de otros contaminantes, como, por ejemplo $-OH$ o cationes metálicos u otros compuestos orgánicos no glicéridos, que para otros autores fueron una influencia negativa para el catalizador.

VIII.2 Conclusión general

A lo largo de este trabajo de investigación se obtuvieron materiales catalíticos con adecuadas propiedades estructurales y densidad sitios ácidos, para llevar a cabo la reacción de eterificación de glicerol con alcohol bencílico.

En esta sección se destaca la performance catalítica alcanzada con el material **Ccs**, haciendo hincapié en las ventajas de su método de síntesis, que permitió obtener con buen rendimiento, y de manera sencilla y económica, un material con elevada acidez total y adecuada área superficial. Resultó un catalizador robusto, manteniendo la conversión de BA y la selectividad a los productos de interés en los sucesivos ciclos de reacción, y ante la modificación de las condiciones operativas de trabajo.

Podemos concluir, que el principal objetivo de este trabajo de tesis se alcanzó con éxito al conseguir resultados prometedores en la valorización de glicerol crudo, proveniente de la producción de biodiésel, mediante la reacción de eterificación con alcohol bencílico.

VIII.3 Perspectivas a futuro

Concluida esta etapa de estudios, se proyecta continuar con trabajos de investigación que complementen los resultados hasta aquí obtenidos.

- ∞ Ampliar los ensayos de caracterización de los sistemas catalíticos empleados e implementar técnicas de estudio de la fuerza ácida mediante TPD de amoníaco para comprender mejor la relación y tipo de sitios ácidos, con la actividad catalítica. Además, realizar un análisis elemental más detallado que complementen los valores determinados para la densidad de sitios ácidos, así como también estudios teóricos de modelado molecular de la superficie catalítica.
- ∞ Realizar un estudio cinético de la reacción estudiada para comprender mejor la conversión y selectividad en función del tiempo.

- ∞ Mejorar los resultados de eterificación de glicerol crudo a partir del estudio con otras muestras del reactivo, provenientes de etapas intermedias de la purificación del glicerol; para darle valor a corrientes de proceso que, por no ajustarse a alguno de los valores de los parámetros de calidad establecidos, deben ser reprocesados o comercializados a un menor precio.
- ∞ Se planea estudiar la actividad y/o selectividad catalítica de los materiales destacados en este trabajo, en otras reacciones de valorización.

ANEXO I

TECNICAS DE CARACTERIZACION
FISICOQUIMICAS DE SOLIDOS



En este primer anexo se explica el fundamento teórico de cada una de las técnicas de caracterización fisicoquímicas aplicadas a los materiales sólidos estudiados en este trabajo de investigación.

Al.1 Introducción

Es necesaria la aplicación de diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas para conocer las propiedades de los materiales sólidos con los que se trabajó y la relación entre estas con su comportamiento (Ross, 2019). Para esto existen diferentes estudios que, en conjunto proporcionan información de tres tipos sobre los materiales de estudio (Carballo Suárez, 2002):

- ∞ Composición y estructura química: se refiere al estudio de la composición elemental, estructura y proporciones de las fases individuales presentes en el material; la composición superficial; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie de este.
- ∞ Textura y propiedades mecánicas: es el estudio de la morfología y la estructura geométrica del sólido, abarcando desde macro hasta microescalas. Trata de la forma y tamaño de las unidades (partículas individuales, pellets, etc.); estructura de poro, área superficial total y la disposición de las fases individuales entre sí.
- ∞ Actividad catalítica: para los catalizadores sólidos, su caracterización en términos de actividad es una medida cuantitativa de su habilidad para acelerar una reacción química determinada bajo condiciones específicas de trabajo. En estos casos se habla de velocidad de reacción y/o de selectividad a determinados productos.

A continuación, se describen las técnicas de caracterización mencionadas en el Capítulo III que fueron empleadas en este trabajo.

Al.2 Determinación de la superficie específica (BET)

El estudio de la adsorción y desorción de gases sobre un sólido poroso permite determinar, mediante la utilización de un modelo matemático adecuado, propiedades texturales como su superficie específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro. Es una de las técnicas no destructivas con mayor uso en la caracterización de sólidos porosos (del Rio Galera, 2008).

La técnica se basa en la adsorción-desorción física de un gas no polar (adsorbato) generalmente nitrógeno o gases nobles, sobre un sólido (adsorbente). Cuando una cierta cantidad de adsorbente se pone en contacto con un volumen dado de una mezcla gaseosa que contiene el soluto a adsorber, se produce la retención de soluto en la superficie del sólido por los átomos de la superficie de este. El fenómeno está acompañado de una disminución de la concentración de este en la mezcla, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción por la saturación de la superficie del sólido. El adsorbato retenido puede ser posteriormente desorbido del adsorbente por una corriente de gas caliente o por reducción de presión. Si se mantiene constante la temperatura, la relación entre la cantidad de soluto adsorbida y la concentración en la disolución se denomina isoterma de adsorción-desorción. Dicha isoterma puede determinarse volumétricamente, calculando la cantidad adsorbida mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato, antes y después de la adsorción-

desorción. La forma de dicha isoterma depende del tipo de superficie y porosidad del material absorbente. Mediante estas isotermas y el tratamiento matemático con diferentes modelos de adsorción, se pueden estimar los parámetros texturales de los sólidos adsorbentes utilizados (Carballo Suárez, 2002) (del Rio Galera, 2008).

Dentro de un mismo material se pueden hallar diferentes poros con formas regulares o irregulares, que frecuentemente se los considera como un arreglo de poros cilíndricos de diferente radio orientados aleatoriamente. Estos poros se pueden clasificar según la IUPAC a partir de su tamaño y volumen en:

- ∞ Microporo: tamaño menos a 2 nm
- ∞ Mesoporo: tamaño entre 2 nm y 50 nm
- ∞ Macroporo: tamaño mayor a 50 nm.

El método BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller) es el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación y es una ampliación del modelo de Langmuir a la adsorción en multicapas, donde se asume que:

- ∞ El calor de adsorción de la primera monocapa es constante, la superficie es uniforme.
- ∞ Se desprecia la interacción lateral de las moléculas adsorbidas.
- ∞ Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una superficie de adsorción nueva y el proceso puede repetirse por sí solo.
- ∞ El calor de adsorción de todas las monocapas, excepto la primera, es igual al calor de condensación.

El valor de área superficial (S_{BET}) se determina a partir del volumen de gas adsorbido en la formación de la monocapa sobre la superficie del sólido (de la Cruz Delgado, 2014). Para estimar la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa se utiliza la forma de la isoterma de BET linealizada, representada por la Ecuación A1.1:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación A1.1}$$

Donde:

V: volumen de gas adsorbido a una presión parcial P del adsorbato, expresado en condiciones estándares de temperatura y presión (0 °C y 101,2 kPa) (mL STP).

P_0 : presión de saturación del N_2 a 77 K (kPa).

V_M : volumen del gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones estándares de temperatura y presión (mL STP adsorbato/ g adsorbente).

P/P_0 : presión relativa del adsorbato.

C: constante relacionada con la energía de adsorción neta, siendo la Ecuación A1.2 la expresión para esta energía.

$$C = \left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T} \right) \quad \text{Ecuación A1.2}$$

Donde:

E_1 : calor de adsorción de la primera capa de moléculas adsorbidas.

E_L : calor de adsorción de la segunda capa de moléculas y de las capas superiores, que es igual al calor de licuefacción.

R: constante de los gases.

T: temperatura absoluta.

La constante C está relacionada con la energía de adsorción de la primera capa adsorbida, su valor es un índice de la magnitud de las interacciones adsorbente- adsorbato.

Una vez obtenido el parámetro V_M , la superficie específica se calcula con la Ecuación A1.3:

$$S_{BET} = \frac{V_M \cdot N_a \cdot A_m}{M_v} \quad \text{Ecuación A1.3}$$

Donde:

S_{BET} : superficie específica (m^2/g)

N_a : número de Avogadro (moléculas/ mol)

A_m : área ocupada por una molécula ($m^2/ molécula$)

M_v : volumen ocupado por 1 mol de la molécula de adsorbato (mL)

Este modelo se aplica en un rango limitado de presiones reducidas donde los datos experimentales se ajustan bien a la Ecuación A.1 y la linealidad se mantiene entre 0,05 y 0,3 para P/P_0 .

A1.2.1 Clasificación de las isothermas

En las isothermas se representa la cantidad adsorbida X en función de las presiones relativas P/P_0 . La cantidad adsorbida X puede expresarse como moles, milimoles o volumen adsorbido por gramo de adsorbente, (mol/g , $mmol/g$, cc STP/g). Al utilizar el concepto de presión relativa es posible comparar diferentes isothermas. La IUPAC reconoce seis tipos de isothermas de fisisorción y ciclos de histéresis asociados a ellas como se muestra en la Figura A1.1 y Figura A1.2 (Thommes et al., 2015). La forma de las isothermas da cierta indicación sobre el tipo de porosidad del sólido y cada tipo de isoterma obtenida se asocia a un determinado tipo de proceso de adsorción y tipo de sólido.

La isoterma reversible del tipo I, también llamada isoterma de Langmuir, es característica de procesos en los que se produce llenado de microporos de un sólido que tiene relativamente pequeña superficie externa. Este tipo de isoterma la presentan materiales como las zeolitas y los carbones activados.

Una curva empinada a muy baja relaciones de P/P_0 es debido a que se favorecen las interacciones adsorbentes-adsorbato en microporos estrechos (microporos de dimensiones moleculares), lo que resulta en el llenado de microporos a muy baja P/P_0 . Para la adsorción de nitrógeno y de argón a -196 °C y -186 °C, las isothermas de tipo I (a) son producidas por materiales microporosos que tienen microporos principalmente estrechos (de ancho < 1 nm);

Las isothermas del tipo I (b) se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio incluyendo microporos y posiblemente mesoporos más estrechos (< 2,5 nm).

Las isothermas reversibles de tipo II están dadas por la fisisorción de la mayoría de los gases en absorbentes no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de la adsorción de una monocapa-multicapa sin restricciones hasta altas relaciones de P/P_0 . Si el punto B es fuerte, entonces el principio de la isoterma es casi lineal y por lo general corresponde a la finalización de la cobertura de la monocapa. Una curvatura más gradual es una indicación de una cantidad significativa de solapamiento de cubrimiento de monocapa y la aparición de adsorción de múltiples capas.

En las isothermas de tipo III no hay punto B y por lo tanto no hay formación de monocapa identificable; las interacciones adsorbente-adsorbato son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. A diferencia de las isothermas de tipo II, la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación, $P/P_0 = 1$.

Las isothermas tipo IV son características de los materiales mesoporosos como geles de óxido, adsorbentes industriales y tamices moleculares mesoporosos. Esta isoterma se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis, demostrando que la adsorción y la desorción siguen mecanismos distintos. En su etapa inicial esta isoterma es similar a la isoterma II, pero a presiones medias se inicia un nuevo proceso de adsorción correspondiente a la condensación capilar en los mesoporos del material. Mediante un tratamiento adecuado y utilizando la ecuación de Kelvin es posible obtener información en relación con la distribución de tamaño de poros. Además, las diferentes formas de los ciclos de histéresis también se relacionan con las formas de los poros. En una isoterma tipo IV (a), la condensación capilar se acompaña de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho del poro excede cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura. Cuando el adsorbente tiene mesoporos de menor ancho, se consigue una isoterma de tipo IV (b) totalmente reversible.

En un rango bajo de relación P/P_0 , la forma de la isoterma tipo V es similar a la del tipo III y esto se puede deber a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles.

La isoterma reversible de tipo VI representa la adsorción capa por capa en una superficie no porosa altamente uniforme. La altura de cada capa representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que el agudo de la capa depende del sistema y de la temperatura. Entre los mejores ejemplos de las isothermas de Tipo VI se encuentran las obtenidas con argón o criptón a baja temperatura sobre carbón negro grafitado (Thommes et al., 2015).

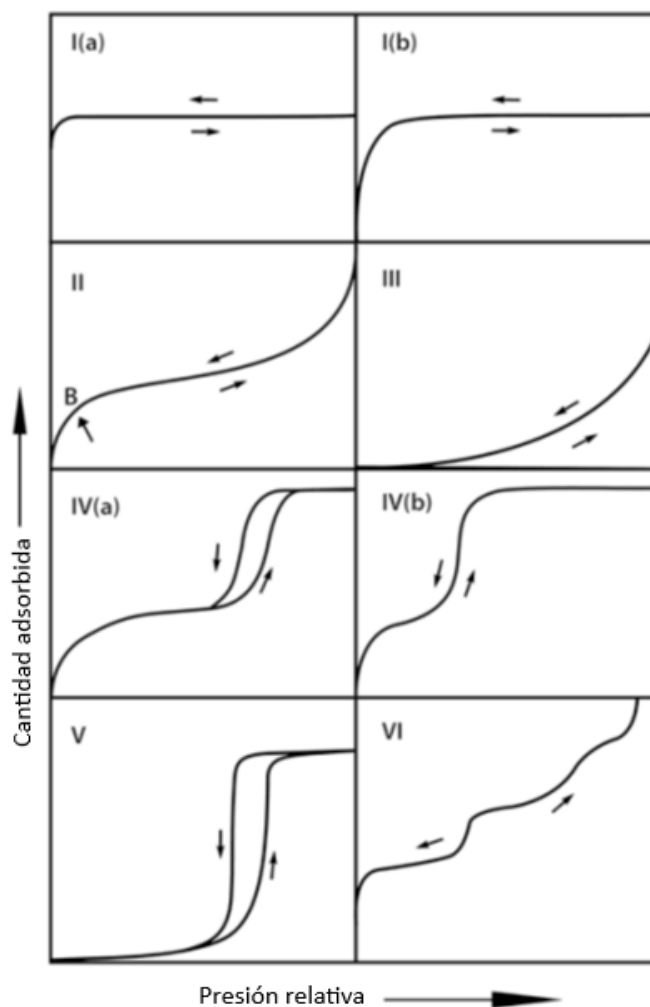


Figura AI.1: Clasificación de las isothermas de fisisorción según IUPAC (Thommes et al., 2015).

Los bucles de histéresis que están situados en el intervalo de múltiples capas de isothermas de fisisorción se asocian generalmente con la condensación capilar. Esta forma de histéresis puede atribuirse a la metaestabilidad de la adsorción y/ o efectos de red. Los principales ciclos de histéresis se muestran en la Figura AI.2 y sus características están relacionadas con particularidades en la estructura de poro y el mecanismo de adsorción en estos.

La histéresis de tipo H1 se encuentra en materiales que presentan una estrecha gama de mesoporos uniformes. Se identifica para aglomerados de esferas o poros cilíndricos.

Los bucles de histéresis de tipo H2 se producen por poros de estructura más compleja y donde los efectos de red son importantes. La rama de desorción muy pronunciada, que es una característica de los ciclos H2 (a), puede asociarse al bloqueo o percolación de poros en un estrecho rango de cuellos de poros o a la evaporación inducida por cavitación. El bucle de histéresis tipo H2 (b) también se asocia al bloqueo de poros, pero la distribución de tamaño de ancho de cuello es mayor. Los poros tienen forma de cuello de botella.

Hay dos rasgos distintivos de histéresis de tipo H3: (i) cuando la rama de adsorción se asemeja a una isoterma de tipo II, (ii) el límite inferior de la rama de desorción se encuentra normalmente en la relación P/P_0 inducido por cavitación.

El ciclo de histéresis tipo H4 se encuentra en materiales donde los poros tienen forma de placas paralelas no uniformes.

La característica común de los ciclos de histéresis H3 y H4 es la disminución pronunciada de la rama de desorción. Generalmente estos se encuentran en un estrecho rango de la relación P/P_0 para el adsorbente y la temperatura (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

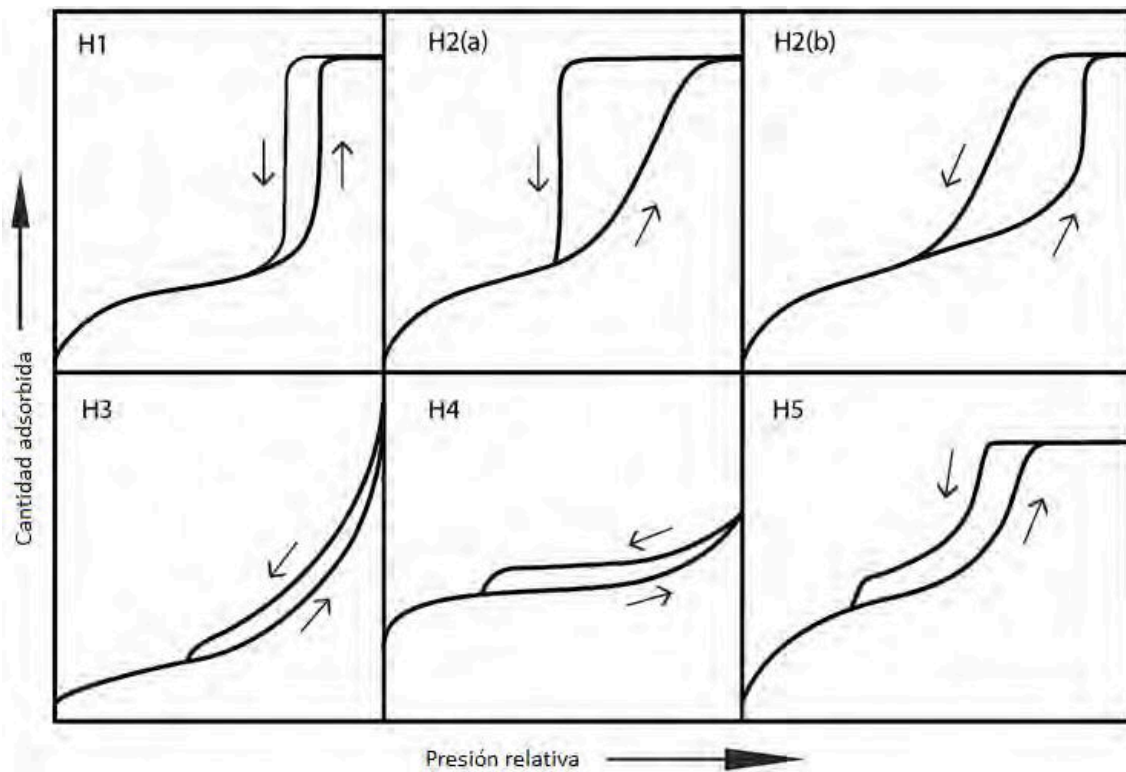


Figura A1.2: Clasificación de los ciclos de histéresis (Thommes et al., 2015).

A1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía electrónica de barrido o SEM (de su nombre en inglés Scanning Electron Microscopy) es una herramienta que permite el análisis de características microestructurales de sólidos orgánicos o inorgánicos proporcionando información morfológica y topográfica de su superficie. Mediante esta técnica se obtienen imágenes de alta resolución (de 20 a 50 Å) en formato digital de las muestras (de la Cruz Delgado, 2014). Debido a que el microscopio tiene una resolución de aproximadamente 5 nm, el método no proporciona información a escala atómica (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2007).

El SEM utiliza un haz de electrones a alta energía, del orden de los KeV, para irradiar un punto en la muestra y formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto a partir 10 nm de diámetro. Para que el haz de electrones alcance la muestra se debe operar en condiciones de vacío. Durante la interacción de este haz con la muestra se producen numerosos procesos: generación de electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X, etc. en un volumen sobre la superficie denominado volumen de interacción. Este se muestra en la Figura A1.3.

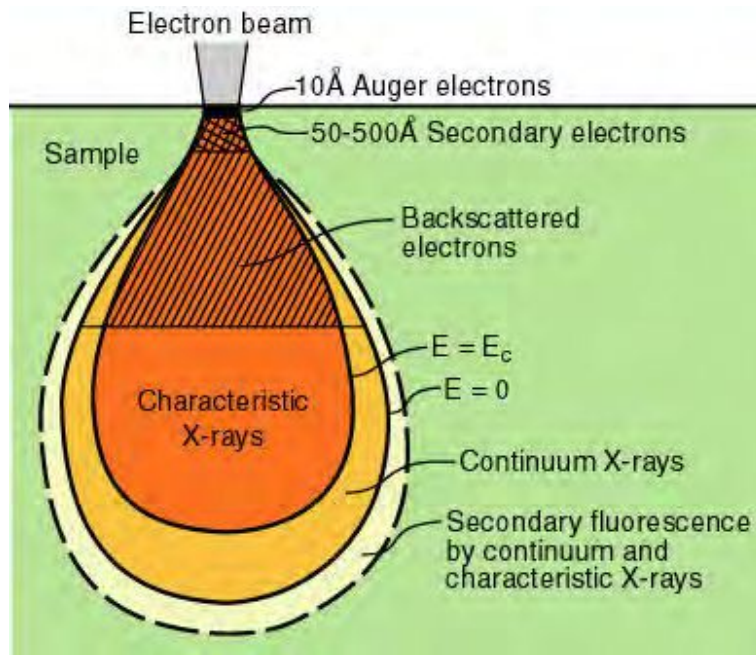


Figura A1.3: Volumen de interacción SEM.

Dichos electrones provienen de un filamento incandescente y son acelerados por una rejilla polarizada positivamente. A lo largo de su trayectoria a través del vacío, el haz de electrones tiende a separarse a raíz de las fuerzas de repulsión electrostáticas. Un campo eléctrico, generado por placas, se encargan de focalizar el haz y condensarlo, Figura A1.4. Por último, previo a alcanzar la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, que a su vez permite hacer un barrido en la zona a analizar. Luego de incidir sobre la muestra, un detector puede dar cuenta de la cantidad de electrones dispersados secundarios, emitidos por una región específica, y a partir de la señal obtenida puede realizarse un "mapa" de la superficie en cuestión. La energía del rayo es variable, estando en el rango de 5 a 50 eV.

Con este método, la superficie de una muestra es visible porque el campo de electrones secundarios depende del ángulo de la superficie con respecto al rayo incidente y al sistema colector de electrones (Carballo Suárez, 2002). Variando la orientación de la muestra con respecto a la señal de detector se puede producir un efecto luz y oscuridad formando un efecto tridimensional en la pantalla (Albella Martín, 2003).

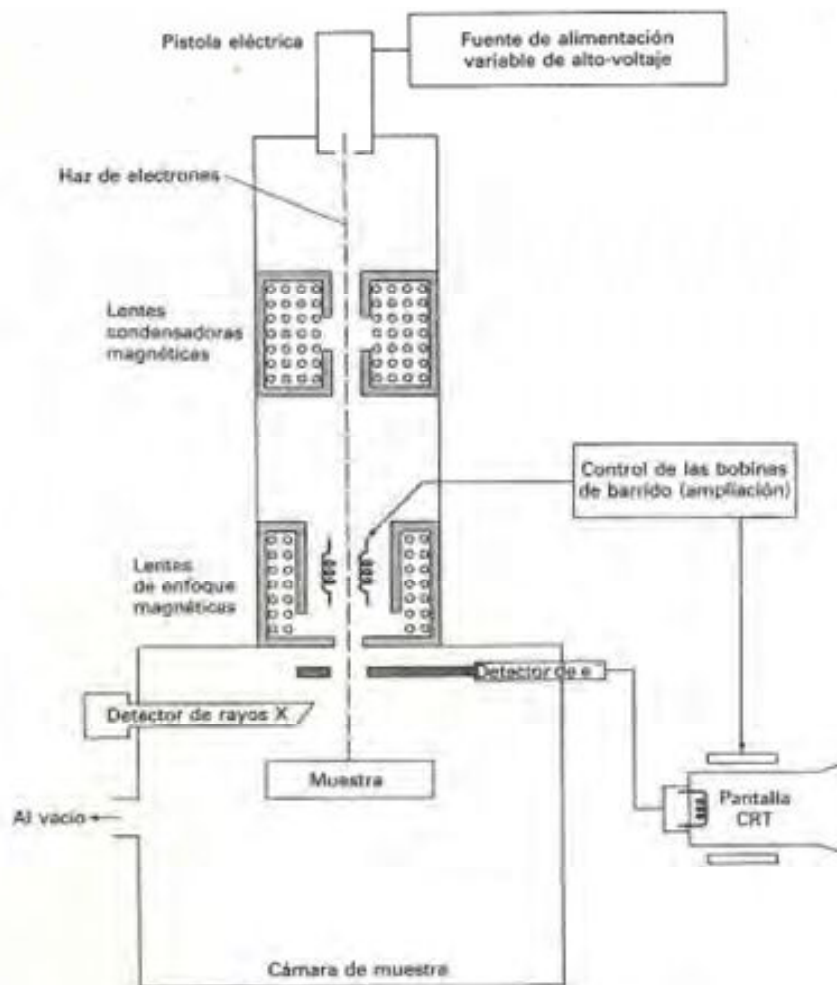


Figura A1.4: Esquema de un microscopio SEM.

La espectrometría de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés, energy dispersive X-ray spectroscopy) es una técnica conjunta a un microscopio electrónico de barrido y es resultado de la interacción de un haz de electrones con el sólido. El bombardeo de la muestra con electrones produce la emisión de rayos X característicos cuya energía depende del elemento presente. De esta forma se obtiene un instrumento para el estudio de estructuras a escala micrométrica, que proporciona un espectro con los elementos más probables localizados en el área observada (Martínez Carreón, 2012).

A1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de microscopía de transmisión de electrones o TEM (de su nombre en inglés Transmission Electron Microscopy) permite determinar el ordenamiento, morfología y dimensiones de los poros de las muestras preparadas. Esta herramienta es adecuada para estudiar materiales cuyo tamaño de cristal es reducido ($<1 \mu\text{m}$) (del Rio Galera, 2008). Mediante la microscopía electrónica de transmisión se pueden conseguir resoluciones superiores a las obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM), pero con menor profundidad de campo.

La técnica se basa en la actuación de un haz de electrones generados a partir de un filamento caliente de tungsteno (en algunos casos por un cátodo de LaB_6), que son acelerados a través de un voltaje de 100-200 kV al pasar por un grupo de lentes electromagnéticas. Un sistema de lentes condensador da una imagen reducida de la fuente sobre la muestra, luego un lente objetivo agranda la imagen de la muestra (aproximadamente $\times 100$) y finalmente un sistema de lentes de proyección magnifica la imagen intermedia (103-106) sobre una pantalla fluorescente. La magnificación total varía entre 104-106. El espesor de la muestra debe ser muy fino de manera que sea posible transmitir el haz de electrones. La experiencia se lleva a cabo en vacío para no perturbar el haz de electrones.

En función de la interacción entre la materia y los electrones, se generan diferentes tipos de emisiones. Los electrones difractados proporcionan información sobre la cristalinidad del material, en cambio, otros sufren una pérdida de energía al atravesar la muestra y dan información sobre la composición química y, por último, existen otros electrones que no son capaces de atravesar la muestra y dan información de su morfología (del Rio Galera, 2008).

En la Figura A1.5 se representan los diferentes componentes del equipo para realizar este análisis.

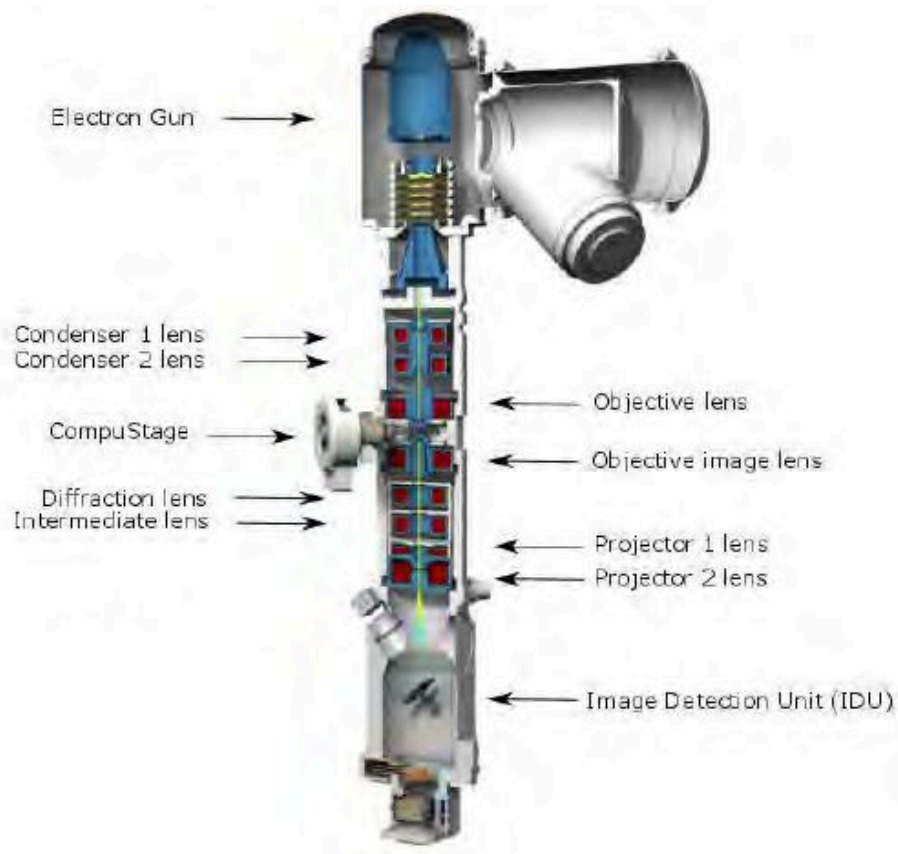


Figura A1.5: Esquema de un microscopio TEM.

Al.5 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo se basa en la interacción de la radiación electromagnética con un sistema molecular, en la mayoría de los casos en la forma de absorción de la energía del haz incidente. La absorción de luz infrarroja induce transiciones entre los niveles de energía de vibración dados por la Ecuación Al.4 (Martínez Carreón, 2012).

$$E_{vib} = hv_0 \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - x_a \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación Al.4}$$

Donde:

E_{vib} : energía vibracional de un oscilador inarmónico,

h: constante de Planck,

v_0 : frecuencia vibracional,

n: número cuántico vibracional

x_a : constante inarmónica.

Una molécula absorberá la energía del haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Esta comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra. En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico, debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo (Siesler, 2008) (Stuart, 2004).

Las diferentes vibraciones que puede tener una molécula se calculan considerando que la molécula es de N átomos y tiene 3N grados de libertad. Tres de estos son grados de libertad traslacional de la molécula y tres son de rotación a lo largo de los tres principales ejes de inercia. Las moléculas lineales tienen solamente dos grados de libertad de rotación, ya que ningún cambio de energía está involucrado en la rotación a lo largo del eje principal. Así, el número de vibraciones fundamentales es 3N-6 para una molécula no lineal y 3N-5 para una lineal. Además, hay armónicos y combinaciones de vibraciones fundamentales, sin embargo, no todas las vibraciones son visibles (Martínez Carreón, 2012).

Hay cuatro tipos de vibraciones, como se ilustra en la Figura Al.6, cada una con un símbolo característico:

- ∞ Vibraciones de estiramiento (símbolo ν), cambios de longitud de un enlace.
- ∞ Vibraciones de flexión en un plano (símbolo δ), cambios en los ángulos de enlace, pero sin alterar la longitud de este (en moléculas más grandes se divide en vibraciones de balanceo, aleteo o wagging).
- ∞ Vibraciones de flexión fuera del plano (símbolo γ), en el que un átomo oscila a través de un plano definido por al menos tres átomos vecinos

- ∞ Vibraciones de torsión (símbolo τ), cambios en el ángulo entre dos planos a través de los átomos.

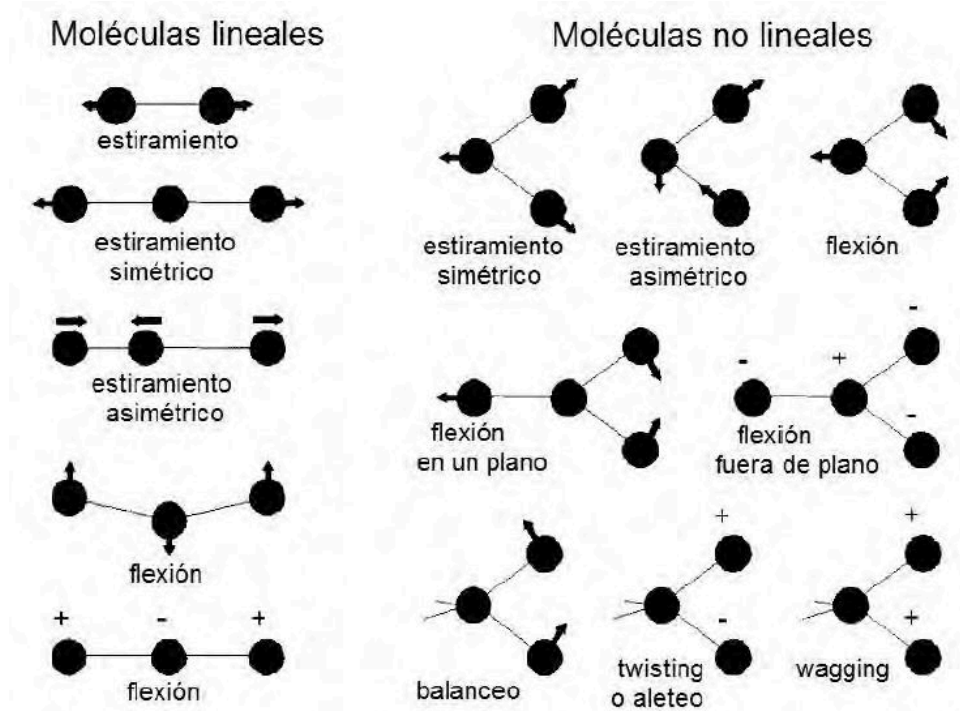


Figura A1.6: Vibraciones fundamentales de las moléculas (Martínez Carreón, 2012).

A1.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TGA, del acrónimo inglés de Thermal Gravimetric Analysis) consiste en un tratamiento térmico basado en la medida de la variación de masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada o una alimentación gaseosa variable en condiciones isotérmicas. Esta variación de peso en función de la temperatura o la alimentación gaseosa se representa en un termograma. A partir del mismo se pueden identificar las diferentes etapas que se producen durante el calentamiento (Martínez Fierro, 2012).

El análisis térmico engloba un grupo de métodos basados en la determinación de cambios en las características químicas o físicas del material en función de la temperatura o la corriente de gas, aportando información acerca de la estabilidad térmica de la muestra y permitiendo, además, determinar el peso de muestra asociado a moléculas fisisorbidas o quimisorbidas (del Rio Galera, 2008).

La determinación termogravimétrica consiste en evaluar la pérdida de peso que experimenta el material en función de la temperatura. A efectos prácticos, se suele obtener la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura (DTG), para observar mejor los diferentes eventos térmicos (Martínez Carreón, 2012).

Su aplicación en la caracterización de materiales carbonosos se remonta a los inicios de la técnica. Es una técnica que presenta una adecuada repetibilidad y reproducibilidad de los resultados. La pérdida de peso en cada proceso está afectada por un error de 1 a 0,2%, lo que

representa una incertidumbre del 0,1 – 0,2%. También ofrece la posibilidad de acoplar a otras técnicas de caracterización para profundizar el análisis de las especies volatilizadas en el tratamiento termogravimétrico (Ottaway, 1982).

Al.7 Referencias

- Albella Martín, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. (J. M. Albella Martín, Ed.). Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Carballo Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- de la Cruz Delgado, A. (2014). *Estudio cinético de la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno sobre catalizadores tipo CoMoS/KIT-6*.
- del Rio Galera, J. (2008). *Funcionalización oxidativa de catalizadores carbonosos para su aplicación en la obtención de hidrógeno mediante descomposición termocatalítica de metano*. Universidad Rey Juan Carlos.
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Characterization of Activated Carbon. In H. Marsh & F. Rodríguez-Reinoso (Eds.), *Activated Carbon* (pp. 143–242). <https://doi.org/10.1016/b978-008044463-5/50018-2>
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2007). SEM and TEM Images of Structures in Activated Carbons. *Activated Carbon*, (2000), 366–382. <https://doi.org/10.1016/b978-008044463-5/50021-2>
- Martínez Carreón, M. de J. (2012). *Propiedades catalíticas del sistema Co(X)/Fe(Y)/HMS para la síntesis de Fischer–Tropsch*. CICESE.
- Martínez Fierro, M. C. (2012). *Preparación y caracterización de carbón activo a partir de lignina para su aplicación en procesos de descontaminación de aguas*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Ottaway, M. (1982). Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel*, 61(8), 713–716. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90244-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90244-7)
- Ross, J. R. H. (2019). Catalyst Preparation. In J. R. H. Ross (Ed.), *Contemporary Catalysis* (pp. 91–120). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53363-0.10004-0>
- Siesler, H. W. (2008). *Near-Infrared Spectroscopy*. (H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, & H. M. Heise, Eds.), *Near-Infrared Spectroscopy*. Weinheim, Germany: Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527612666>
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

A decorative blue ink splash is located in the top right corner of the page, with a thin trail extending towards the center.

ANEXO II

MÉTODOS ANALÍTICOS

En este anexo se explica el desarrollo experimental llevado a cabo para identificar los compuestos involucrados en la reacción de eterificación del glicerol (Gly) y el método de análisis utilizado para el seguimiento del avance de la reacción.

Para la identificación de los compuestos se utilizó como metodología analítica la cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas y el seguimiento del avance en los ensayos catalíticos se realizó a través de cromatografía gaseosa acoplada a un detector de ionización de llama.

All.1 Introducción

A pesar de que la cromatografía es básicamente una técnica de separación, su gran capacidad para resolver muestras complejas hace que se emplee cada vez más como técnica analítica. Esta utilización ha conducido al desarrollo de una instrumentación que, utilizando siempre la separación por elución, puede operar en continuo, con mayor eficacia en la separación y con un mayor control de las condiciones cromatográficas para incrementar la reproducibilidad de los resultados.

Entre las técnicas cromatográficas utilizadas con fines analíticos, la cromatografía de gases es probablemente la técnica de más amplia utilización; ninguna técnica analítica puede ofrecer su capacidad de separación o su sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles. Por otra parte, el hecho de que con esta técnica las mezclas sean separadas en fase gaseosa, establece los límites de su utilización, que estarán marcados por la estabilidad térmica de los compuestos a separar. Por lo general, la utilización de la cromatografía de gases está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor a 1000 y a una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 400 °C; dentro de estos límites, la única limitación existente será la estabilidad térmica de la muestra y de la fase estacionaria de las columnas de separación empleadas (de la Cruz Delgado, 2014) (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados para:

- 1) proporcionar un gasto o flujo constante del gas transportador (fase móvil)
- 2) permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye
- 3) contener la longitud apropiada de fase estacionaria
- 4) mantener la columna a la temperatura apropiada (o la secuencia del programa de temperatura)
- 5) detectar los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna
- 6) proveer una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente.

All.2 Identificación de los compuestos

All.2.1 Cromatografía gaseosa-FID

Para realizar una separación mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de la muestra a separar en una corriente de un gas inerte a elevada temperatura;

esta corriente de gas atraviesa una columna cromatográfica que separará los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas líquido), de adsorción (cromatografía gas sólido) o, en muchos casos, por medio de una mezcla de ambos. Los componentes separados, emergerán de la columna a intervalos discretos y pasarán a través de algún sistema de detección adecuado, o bien serán dirigidos hacia un dispositivo de recogida de muestras.

En cromatografía de gases, el detector de ionización de llama (FID) es uno de los detectores más extensamente utilizado y, por lo general, uno de los más aplicables. En un quemador, el efluente de la columna se mezcla con hidrógeno y con aire para luego encenderse eléctricamente.

La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de hidrógeno/aire, producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama, se aplica una diferencia de potencial de unos pocos cientos de voltios, y para la medición de la corriente que resulta (de unos 10-12 A) se utiliza un amplificador operacional de alta impedancia.

La ionización en la llama de los compuestos que contienen carbono no es un proceso bien establecido, aunque se observa que el número de iones que se produce es aproximadamente igual al de átomos de carbono transformados en la llama. Debido a que el detector de ionización de llama responde al número de átomos de carbono que entra en él por unidad de tiempo, es un detector sensible a la masa, más que un sistema sensible a la concentración. En consecuencia, el FID tiene la ventaja de que los cambios en el caudal de la fase móvil tienen poco efecto sobre su respuesta. Además, es insensible a los gases no combustibles como H₂O, CO₂, SO₂, y NO_x. Esas propiedades hacen del FID uno de los más utilizados para el análisis de muchos compuestos orgánicos, incluyendo aquellos que están contaminados con agua y con óxidos de nitrógeno y de azufre (de la Cruz Delgado, 2014).

Con el objetivo de utilizar la cromatografía gaseosa para separar y cuantificar los compuestos involucrados en la reacción estudiada se realizaron diferentes análisis.

All.2.1.1 Equipamiento y condiciones de análisis

Los análisis se realizaron empleando un cromatógrafo gaseoso de la marca Varían modelo CG-3800 equipado con detector de ionización de llama (FID) y columna capilar CP WAX 52 CB (30 m; 0,53 mm d.i.; 1,0 μm d.f.) Agilent Technologies, fase estacionaria polietilenglicol, como se muestra en la Figura All.1.

Las condiciones cromatográficas de operación fueron adaptadas a las características del equipo, el tipo de muestras a analizar, la columna y el tipo de detector.

- ✓ Volumen de inyección: 0,5 μl
- ✓ T° inyector: 250 °C
- ✓ T° detector: 250 °C
- ✓ T° horno: T°i: 40 °C, luego 220 °C (vel: 10 °C/min) se mantiene durante 4 min y por último 240 °C (vel: 10 °C/min) se mantiene durante 15 min.
- ✓ Split: on
- ✓ Tiempo total del programa: 40 min.



Figura AII.1: Cromatógrafo gaseoso CG-FID

AII.2.1.2 Resultados

Se realizaron sucesivas inyecciones con soluciones de diferentes concentraciones ($V = 30, 50$ y $70 \mu\text{l}$) de los compuestos químicos de interés (en $0,5 \text{ mL}$ de etanol absoluto (EtOH)) para determinar el tiempo de retención (t_r) de cada uno de ellos. Estos resultados se pueden ver en la Tabla AII.1:

Tabla AII.1: Tiempos de retención de los compuestos trabajados.

Compuesto	t_r (min)
EtOH	0,6
BuOH	1,6
BA	9,4
Gly	13,4
EB	13,9
ME ₁	17,5
ME ₂	18,5
DE ₁	23,6

Los t_r obtenidos confirman que es posible resolver y cuantificar todos los componentes de la mezcla de reacción, en las condiciones operacionales seleccionadas para este trabajo.

En la Figura AII.2 se muestra un cromatograma típico de una reacción de eterificación de glicerol, a tiempo final. Esta pertenece a la reacción de eterificación de Gly con BA (3:1) utilizando 5% de Ccs como catalizador ácido.

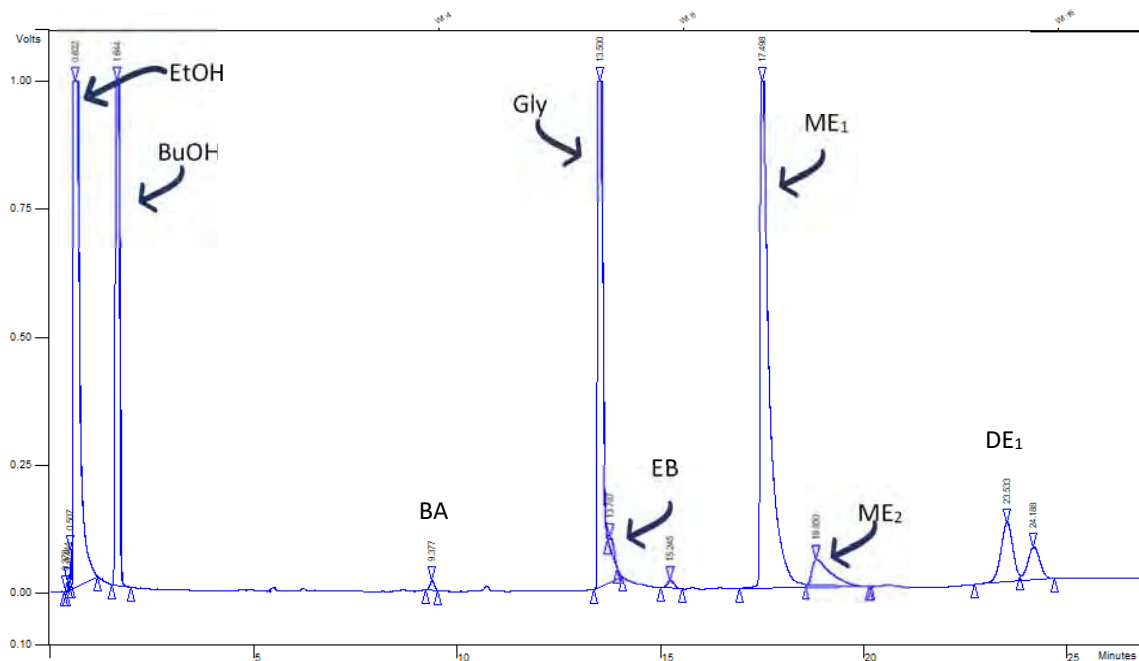


Figura AII.2: Cromatograma del CG-FID de una muestra de reacción a los 360 min.

AII.2.2 Cromatografía gaseosa-EM

Con el objetivo de identificación de los compuestos involucrados en la reacción de eterificación, se realizaron ensayos de diferentes fracciones del medio de reacción en un cromatógrafo gaseoso acoplado a un espectrómetro de masa (CG-EM).

AII.2.2.1 Equipamiento y condiciones de análisis

Los análisis se llevaron a cabo utilizando un cromatógrafo gaseoso de la marca Shimadzu modelo QP2010 Ultra como se muestra en la Figura AII.3. La columna empleada en el equipo fue SH-Rtx-5Sil MS (fase estacionaria: 5% difenil, 95% dimetil polisilano) (30 m; 0,25 mm d.i.; 0,25 µm d.f) (rango de temperatura 320/350 °C).



Figura AII.3: Cromatógrafo gaseoso CG-EM

Las condiciones en las que se realizaron los análisis fueron:

- ✓ Volumen de inyección: 0,5 μ l
- ✓ T° inyector: 250 °C
- ✓ T° horno: T°i: 50 °C, luego 280 °C (vel: 15 °C/min) se mantiene durante 15 min.
- ✓ Relación de Split: 40
- ✓ Velocidad lineal en la columna: 30 cm/s
- ✓ Gas Carrier: He
- ✓ Tiempo total del programa: 33 min.

Detector:

- ✓ T° fuente de iones: 220 °C
- ✓ T° interfase CG/EM: 310 °C.
- ✓ Energía de ionización (EI) del detector: 70 eV.
- ✓ Rango de detección: 40- 500 m/z
- ✓ Intervalo de escáner: 0,25 s
- ✓ Velocidad de escáner: 2000 uma/s.

All.2.2.2 Resultados

En la Figura All.4 se muestra un cromatograma a modo de ejemplo de una muestra del medio de reacción a tiempo final (360 min). El ensayo catalítico corresponde a la eterificación de Gly con BA (1:1) utilizando Ccs como catalizador.

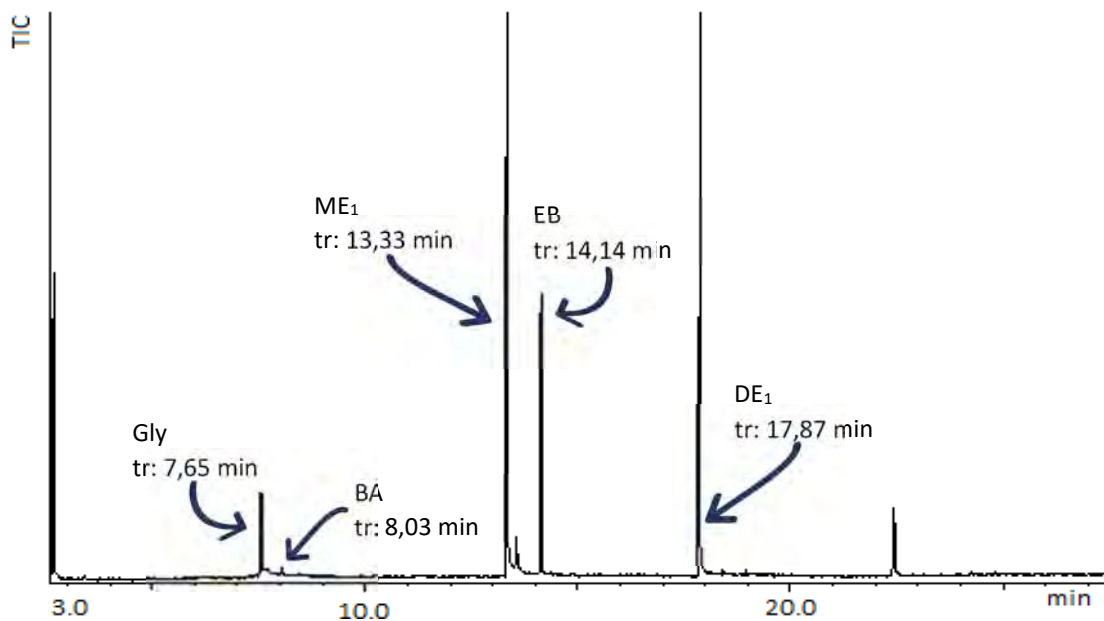


Figura All.4: Cromatograma obtenido con CG-EM.

Para cada uno de los picos se obtuvo un espectro de masa que hizo posible su identificación (ver Figuras All.5 a Figura All.9).

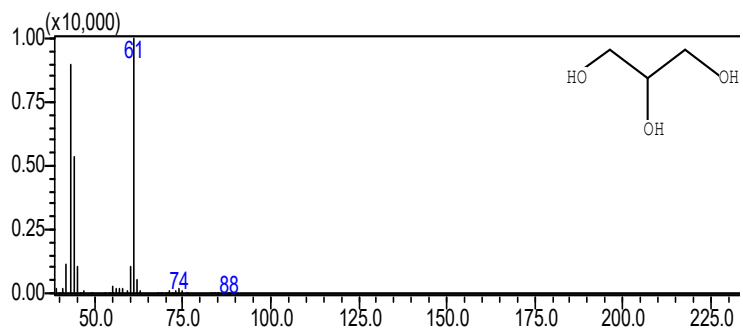


Figura AII.5: Espectro de masas del glicerol (Gly).

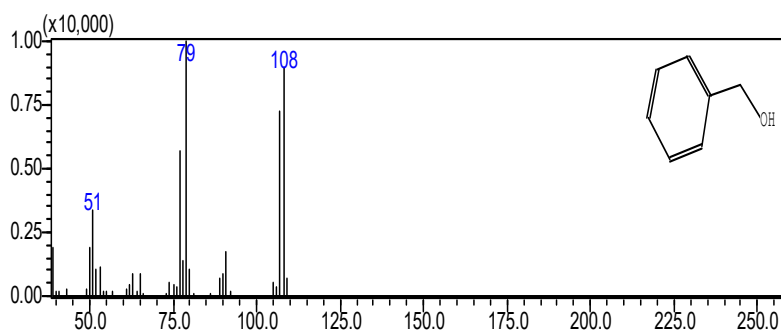


Figura AII.6: Espectro de masas del alcohol bencílico (BA).

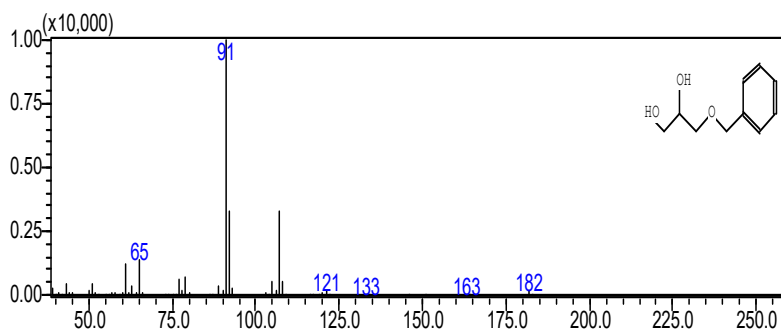


Figura AII.7: Espectro de masas del monoéter de glicerol (ME₁).

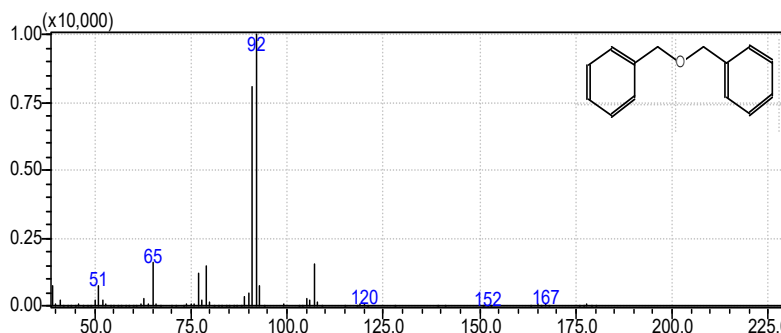


Figura AII.8: Espectro de masas del dibencil éter (EB).

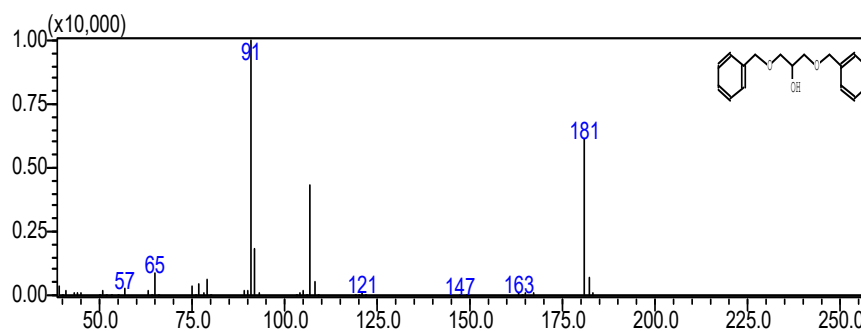


Figura AII. 9: Espectro de masas del diéter de glicerol (DE₁).

AII.3 Cuantificación de los compuestos

La cuantificación de reactivos y productos se realizó aplicando el método del estándar externo. El estándar es una sustancia que se añade a todas las muestras en cantidad conocida y suficiente para poder ser determinado sin inconvenientes. Su adición no debe causar ningún tipo de interferencia en el análisis, y además no debe estar presente en la matriz en estudio. El método está basado en que cuando las señales del analito y del estándar externo responden proporcionalmente a las fluctuaciones del método y del instrumental empleado, entonces la razón de estas señales es independiente de tales fluctuaciones.

AII.3.1 Determinación de los factores de respuesta

Para poder cuantificar las especies químicas presentes en el medio de reacción fue necesario determinar el factor de respuesta (FR) para cada una de las especies químicas identificadas anteriormente, siendo el FR_{Xi} para una determinada sustancia (Xi) una constante que relaciona el área (A_{Xi}) con la concentración (C_{Xi}) del compuesto (Ecuación AII.1). Como patrón se utilizó butanol (BuOH) (Ecuación AII.2).

$$mmoles_{Xi} = \frac{A_{Xi}}{FR_{Xi} * PM_{Xi}} \quad \text{Ecuación AII.1}$$

$$mmoles_{BuOH} = \frac{A_{BuOH}}{FR_{BuOH} * PM_{BuOH}} \quad \text{Ecuación AII.2}$$

Dividiendo miembro a miembro las ecuaciones anteriores (AII.1 y AII.2) se obtienen la expresión de la Ecuación AII.3.

$$\frac{n_{Xi}}{n_{BuOH}} = \frac{\frac{A_{Xi}}{FR_{Xi} * PM_{Xi}}}{\frac{A_{BuOH}}{FR_{BuOH} * PM_{BuOH}}} = \frac{A_{Xi} * FR_{BuOH} * PM_{BuOH}}{A_{BuOH} * FR_{Xi} * PM_{Xi}} \quad \text{Ecuación AII.3}$$

Agrupando los valores en la Ecuación AII.4 se observa la ecuación de una recta ($x=1/m*y$) donde la pendiente corresponde al cociente entre el FR de la sustancia patrón (BuOH) y el FR del compuesto analizado.

$$\frac{n_{Xi}}{n_{BuOH}} = \frac{FR_{BuOH} * PM_{BuOH}}{FR_{Xi} * PM_{Xi}} * \frac{A_{Xi}}{A_{BuOH}} \quad \text{Ecuación AII.4}$$

Para poder calcular los FR de cada compuesto se construyó una curva de calibración con soluciones de diferentes concentraciones ($V= 30, 50$ y $70 \mu\text{L}$) y $20 \mu\text{L}$ de BuOH. De cada muestra se realizaron diez inyecciones para obtener resultados representativos.

Con el valor de las áreas obtenidas en los cromatogramas y las distintas concentraciones se obtuvieron las curvas de calibración para cada compuesto.

En la Tabla AII.2 se muestran los FR obtenidos para los compuestos a cuantificar en la reacción de eterificación de glicerol.

Tabla AII.2: Factores de respuesta de los diferentes compuestos de las muestras.

Compuesto	Factor de Respuesta (FR)
BA	1,19
Gly	0,45
EB	3,80
ME	2,30
DE	4,20

AII.3.2 Cuantificación de los compuestos de reacción

Una vez determinados los factores de respuestas, fue posible calcular el porcentaje de conversión de BA y la selectividad hacia los productos de reacción. Las expresiones que permitieron realizar los cálculos son las Ecuación AII.5 y Ecuación AII.6.

$$\text{Conv. } \%_{BA} = \left(\frac{C_i - C_t}{C_t} \right) * 100 \quad \text{Ecuación AII.5}$$

Siendo C_i la concentración de BA en la muestra a tiempo cero y C_t la concentración del compuesto en la muestra a tiempo t de reacción.

La selectividad informada en este trabajo es a tiempo final del ensayo de eterificación, a 360 min de reacción, calculada para los productos de reacción obtenidos.

$$\%S_{Xi} = \left(\frac{C_{Xi}}{\sum \text{ todos los productos}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación AII.6}$$

A.4 Referencias

de la Cruz Delgado, A. (2014). *Estudio cinético de la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno sobre catalizadores tipo CoMoS/KIT-6*.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (5ta ed.). Mc Graw Hill.



“¿Te das cuenta Benjamín? El tipo puede cambiar de todo: de cara, de casa, de familia... de novia, de religión, de Dios... pero hay una cosa que no puede cambiar, Benjamín... no puede cambiar de pasión.”

El secreto de sus ojos.

