

EVALUACIÓN DE CARBONES CON FUNCIONES ÁCIDAS EN LA HIDRÓLISIS DE CELOBIOSA

M. A. Navone¹, F. Gil¹, J. J. Musci^{1,2}, A. B. Merlo³, M. E. Chiosso^{1,2}, M. L. Casella^{3,*}

¹Departamento de Ciencias Básicas y Experimentales – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Roque Sáenz Peña 456, 6000, Junín, Argentina

²Centro de Investigaciones y Transferencia del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (CITNOBA) - UNNOBA-UNSAaA-CONICET, Monteagudo 2772, 2700, Pergamino, Argentina

³Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA) - CCT-CONICET La Plata- Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 N° 257, 1900, La Plata, Argentina.

* casella@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: CARBÓN, GRUPOS SULFÓNICOS, HIDRÓLISIS, MONOSACÁRIDOS, BIOMASA

RESUMEN

Los carbones ofrecen la versatilidad para utilizarse en diversos procesos, inclusive los procesos de catálisis heterogénea. El aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica depende en muchos casos de tratamientos previos como la hidrólisis para acceder a las moléculas de interés.

En este trabajo se evaluaron materiales carbonosos (comercial: Ccom, ácido sintetizado Csin y subproducto de pirólisis funcionalizado BC-PhSO₃H) en la hidrólisis de un disacárido modelo (celobiosa). Los carbones se caracterizaron mediante diferentes técnicas para determinar sus características superficiales y corroborar la presencia de grupos ácidos. Los ensayos catalíticos se realizaron a 150°C, 3 MPa N₂ durante 90 min.

La importancia de los sitios ácidos fue evidente en el ensayo blanco y con Ccom, donde la conversión fue menor al 10%. Se consiguió una conversión de celobiosa a glucosa superior al 90% con los C-ácidos. En estas condiciones, la densidad de sitios ácidos (2,2 mmolH⁺/g) del BC-PhSO₃H resulta adecuada para producir la hidrólisis del enlace β-1,4 de la celobiosa.

Introducción

La biomasa lignocelulósica es la materia prima más accesible entre los recursos renovables disponibles, que cuenta con el potencial para obtener commodities químicos sustentables [1]. Este biopolímero se constituye por otros, celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-35%) y lignina (15-20%). La celulosa es un polímero de glucosa, con enlaces β-1,4-glucosídicos, con elevada

cristalinidad e insoluble, por lo que requiere de etapas de hidrólisis para su aprovechamiento, Fig. 1 [2]. Los métodos comúnmente utilizados involucran el uso de enzimas o ácidos inorgánicos. Cada uno con sus desventajas en cuanto a bajos rendimientos, etapas posteriores a la hidrólisis, como recuperación de las enzimas o neutralización de los ácidos, etc.

El término biomasa es tan amplio que puede abarcar cualquier fuente disponible localmente. Un claro ejemplo son los residuos de poda que se generan por el mantenimiento del

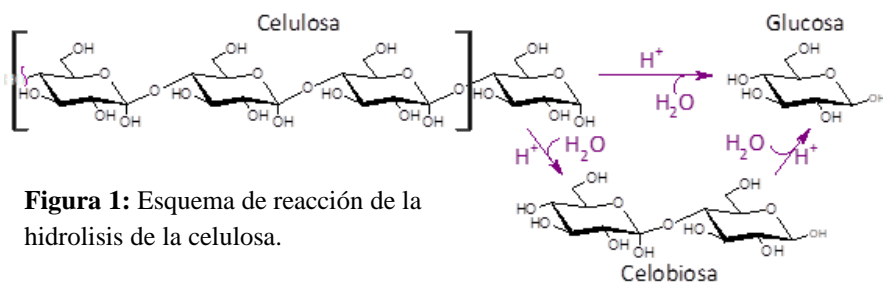


Figura 1: Esquema de reacción de la hidrólisis de la celulosa.

arbolado de las ciudades. No tienen una adecuada gestión en las localidades de la región [3], sin embargo, cuentan con potencial para aplicaciones tecnológicas.

Para conservar el principio sustentable de la materia prima, se debe considerar el tipo de catalizador y procesos de valorización a seguir. Los materiales carbonosos resultan de interés debido a: su facilidad de síntesis, versatilidad para modelar ciertas características como área superficial y densidad de grupos funcionales ácidos, que no son corrosivos, su fácil separación del medio de reacción para su reutilización o regeneración, etc. [4]. Los catalizadores basados en carbones ácidos se pueden obtener mediante carbonización hidrotermal, pirólisis o como subproductos de diversos procesos. Dependiendo del uso esperado para el material, se pueden modificar sus características fisicoquímicas mediante procesos postsíntesis.

En este trabajo se propone evaluar materiales carbonosos funcionalizados con grupos ácidos durante la síntesis y luego de su obtención para emplear como catalizadores en la hidrólisis de un compuesto modelo del enlace β-1,4 glicosídico como la celobiosas.

Experimental

Obtención de los materiales catalíticos

Se utilizó carbón comercial (Ccom) NORIT (GAC 1240 PLUS). El carbón funcionalizado durante su síntesis (Csin) se obtuvo siguiendo el procedimiento publicado [5] a partir de dextrosa anhidra y ácido 4-hidroxibencensulfónico. El material carbonoso acondicionado luego de su síntesis provino de la pirólisis rápida de biomasa (BC). Luego se funcionalizó (BC-PhSO₃H) mediante la reacción entre 4-bencendiazonio y el soporte, utilizando como agente reductor H₃PO₂

[6]. Todos los sólidos fueron molidos y tamizados hasta un tamaño de partícula entre 100 y 60 mesh.

Caracterizaciones fisicoquímicas

A través de la titulación por retorno se determinó la densidad y el tipo de sitio ácido con soluciones de NaOH (0,01M) o NaHCO₃ (0,05M), valorando el exceso de base con HCl (0,01M). Se confirmó la presencia de los grupos funcionales mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT) en un equipo Shimadzu IRA ffinity-1S. Se hizo una mezcla con KBr (1:100) para analizar el espectro entre 400 y 4000 cm⁻¹. Las propiedades superficiales y porosidad de los materiales fueron analizadas mediante las isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196°C, en un equipo Micromeritics Accusorb 2100E. El área superficial específica se determinó con el método BET y los valores de volumen de poro se estimaron por adsorción a P/P₀ ≥ 0,99. La estabilidad térmica de los soportes se analizó en una termobalanza SDT 2960 determinando DTA-TGA hasta 700 °C en flujo de N₂.

Ensayos catalíticos

Los ensayos de hidrólisis se llevaron a cabo en un reactor tipo autoclave (Berghof BR 100, 100 mL) a 150°C, 3 MPa N₂ durante 90 min. Se utilizaron 0,20 g de catalizador, 0,90 g de celobiosa y 50 mL de agua. El ensayo blanco se realizó sin el agregado del sólido. Las muestras de reacción se analizaron por HPLC utilizando un equipo UHPLC DIONEX UltiMate 3000, columna de exclusión iónica Phenomenex Rezex RCM Ca⁺² Monosaccharide (300 x 7,8 mm) a 80°C, detector RI a 40°C y flujo de 0,6 mL/min de agua miliQ.

Resultados y discusión

Tabla 1. Resultados de caracterización de los materiales carbonoso

Material	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ / g)		S _{BET} (m ² / g)	V _p (cm ³ /g)	En la Tabla 1 se observa que los tratamientos para aumentar la densidad de sitios ácidos tanto durante la síntesis del material (Csin) como luego de su
	Total	-COOH y -SO ₃ H			
Ccom	0,05	--	1011	0,533	
Csin	6,4	4,2	2,6	<0,1	
BC	0,3	0,17	112	0,1	
BC-PhSO ₃ H	2,2	1,3	nd	nd	

obtención (BC-PhSO₃H) resultaron efectivos. Las condiciones de temperatura de síntesis relativamente suaves favorecieron la formación de grupos carbonilos y carboxílicos en el material Csin mientras que la ausencia de un template durante el proceso condicionó las características

50 AÑOS
CINDECA

VII Jornadas en Ciencias Aplicadas Dr. Jorge J. Ronco

“Edición CINDECA de ORO”

4 al 6 de octubre de 2023

La Plata, Buenos Aires, Argentina

superficiales respecto al Ccom. En los espectros DRIFT se confirmó la presencia de estos grupos funcionales mediante las bandas asociadas a cada uno de ellos; 1040 y 1175 cm^{-1} de los grupos -



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



SO₃H y a 1710 cm⁻¹ de los grupos carbonilos y carboxílicos. De los análisis termogravimétricos se determinaron las condiciones para los ensayos catalíticos en los cuales los soportes resultaran estables, principalmente el Csin [5].

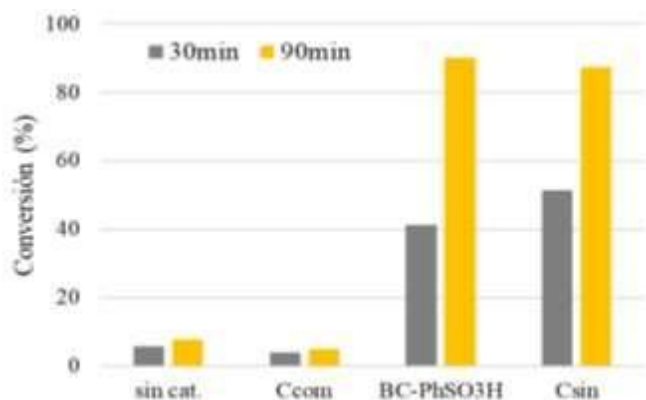


Figura 2: Resultados de conversión de celobiosa

En la Figura 2 se observan los resultados de los ensayos catalíticos. A 30 min de reacción se evidencia que el efecto de las condiciones de trabajo no predomina en la conversión de celobiosa a glucosa, en comparación con los valores obtenidos al mismo tiempo por los C-ácidos. La importancia de los grupos ácidos, -SO₃H y -COOH [7], también se destaca frente al desempeño del Ccom.

Con los C-ácidos se alcanzó una conversión del disacárido mayor al 90% a los 90 min de

reacción, resultando suficiente la densidad de sitios ácidos tanto del Csin como del BC-PhSO₃H.

Conclusiones

Fue posible la hidrólisis de celobiosa a glucosa catalizada por materiales carbonosos con características ácidas y de bajo costo de obtención. La densidad de sitios ácidos de estos materiales resulta adecuada para alcanzar una conversión superior al 90% a los 90 min de ensayo.

Agradecimientos

Se agradece a las instituciones UNLP, ANPCyT y UNNOBA que financiaron este trabajo y a la Lic. D. Latorre por los ensayos de caracterización.

Referencias

- [1] L. A. Zevallos Torres, A. Lorenci Woiciechowski, V. Andrade Tanobe, S. G. Karp; L. C Guimarães Lorenci, C. Faulds, C. R. Socco. *J. Clean. Prod.*, 236 (2020) 121499.
- [2] G. Velvizhi, K. Balakumar, N. P. Shetti, E. Ahmad, K. Kishore Pant, T. M. Aminabhavi. *Bioresour. Technol.*, 343 (2021) 126151.
- [3] A. C. Maccarini, M. R. Bessa, M. R. Errera, *Biomass and Bioenergy*, 142 (2019) 105763.
- [4] P. González-García, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 82 (2018) 1393–1414.
- [5] M. E. Chiosso, M. L. Casella, A. B. Merlo. *Catal. Today*, 372 (2021) 107–114.
- [6] X. Y. Liu, M. H. Huang, H. L. Ma, Z. Q. Zhang, J. M. Gao, Y. L. Zhu, X. J. Han, X. Y. Guo. *Molecules*, 15 (2010) 7188–7196.
- [7] C. Sun, Q. Liao, A. Xia, C. Chen, Q. Fu, Y. Huang, X. Zhu, F. Sun. *Fuel*, 300 (2021) 120978.