

## CATALIZADORES PREPARADOS A PARTIR DE BIOMASA. APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE INTERMEDIARIOS DE ADITIVOS DE BIO-COMBUSTIBLES

J.M. Camargo López<sup>1</sup>, V. Palermo<sup>\*2</sup>, María H. Brijaldo<sup>1</sup>, J.J. Martínez Zambrano<sup>1</sup>, G.P. Romanelli<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia Avenida Central del Norte 39-115, Tunja, Colombia.

<sup>2</sup>Grupo de Investigación en Síntesis Orgánica Ecoeficiente (GISOE)-Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” CINDECA, (CONICET-CIC-UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 No 257, B1900AJK, La Plata, Argentina.

\*vpalermo@quimica.enlp.edu.ar

Palabras claves: BIO-CARBONO, MgO, CONDENSACIÓN ALDÓLICA, FURFURAL, BIOMASA

### RESUMEN

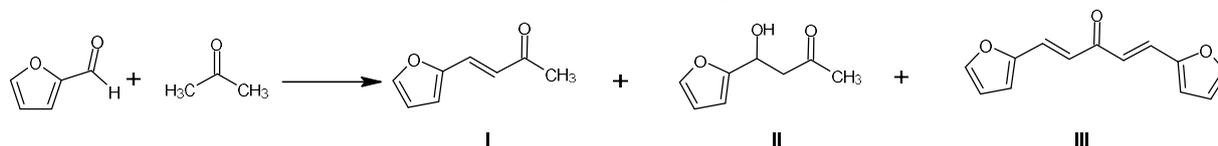
En este trabajo se muestra la preparación y caracterización de materiales carbonosos con características ácido-base, usando como material de partida semillas de guanábana, mediante activación con  $MgCl_2$  y posterior calcinación a 700 °C. Las diferentes técnicas de caracterización revelaron la presencia de MgO depositadas sobre la superficie de carbono, con estructura de grafito. La actividad catalítica fue ensayada en la reacción de condensación entre furfural y acetona, con resultados alentadores para la preparación de compuestos intermediarios en la síntesis aditivos para biocombustibles.

### Introducción

Los residuos de biomasa, debido a su alto contenido de lignocelulosa, son una fuente de carbón activado, que se emplea principalmente para la eliminación de contaminantes. Entre los métodos empleados para su preparación, la activación química con KOH,  $ZnCl_2$  o  $MgCl_2$  son las más interesantes debido a que aumentan la porosidad y proporcionan sitios básicos, que permiten su uso como catalizadores [1,2]. Durante el calentamiento,  $MgCl_2$  se descompone formando nanopartículas de MgO, con características básicas, y la biomasa se carboniza formando carbono que sirve de soporte de las nanopartículas, al que denominamos MgO/C [3].

Por otro lado, la reacción de condensación aldólica, que requiere la asistencia de un catalizador básico, es interesante puesto que permite producir hidrocarburos de cadena larga, que pueden transformarse en aditivos de biocombustibles. En particular, la condensación entre furfural y acetona (Esquema 1), dos compuestos que pueden obtenerse de la biomasa, produce

hidrocarburos de cadena de C8 o C13. En este trabajo se muestra el uso de MgO/C como catalizador en la reacción de condensación entre furfural y acetona.



Esquema 1. Condensación entre furfural y acetona

## Experimental

### Preparación de los catalizadores

Las semillas de guanábana se lavaron con agua destilada, se sacaron a 100 °C y se cortaron en trozos pequeños (4-2 mm). Luego se puso en contacto con una solución de MgCl<sub>2</sub> (5% p/V o 8% p/V) en una relación 1:2, durante 6 h a 80 °C. Posteriormente, se realizó una pirólisis a 700 °C por 2 h, bajo una corriente de 50 ml/min de CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 1:1. Finalmente, para eliminar restos de MgCl<sub>2</sub>, se lavó con HCl 0,01 M y luego con agua destilada hasta pH = 7. Los sólidos obtenidos se denominaron 5Mg#C y 8Mg#C.

### Caracterización de los catalizadores

Mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo Setaram; espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR) empleando un espectrómetro Nicolet iS50-FTIR; difracción de rayos X (XRD) usando un equipo MiniFlex con radiación de CuK $\alpha$ ; espectroscopía Raman en un microscopio Raman Confocal Witec, Alpha 300, con un laser verde Nd-YAG; adsorción de CO<sub>2</sub> medida por FTIR usando una celda de reflectancia difusa (DRIFT), en un equipo Harrick, Praying Mantis.

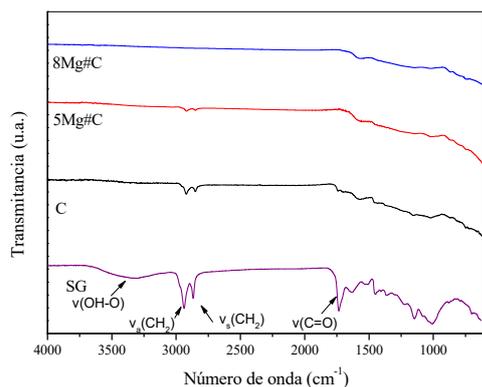
### Ensayos catalíticos

En un tubo de vidrio se colocaron el catalizador (12,5, 25, 50 o 100 mg), acetona (0,37 ml) y furfural (0,042 ml). El tubo cerrado se colocó en un baño a temperatura controlada (120 °C) y se mantuvo con agitación magnética el tiempo correspondiente (300 rpm). Luego del tiempo indicado el catalizador se separó por filtración, y la mezcla de reacción se analizó por cromatografía gaseosa acoplado a un espectrómetro de masa (Varían 3800-Satum 2000).

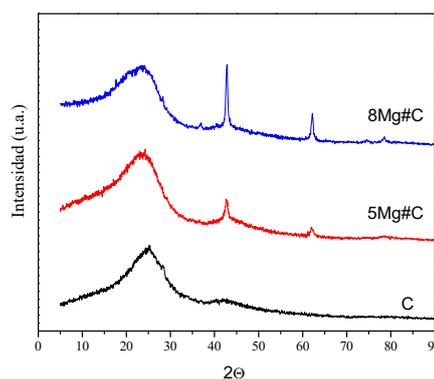
## Resultados y discusión

El TGA de las semillas mostró que se pierde 76% de masa por debajo de 600 °C, correspondiente a materia orgánica, por esta razón se realizó la pirólisis a 700 °C. En el espectro FTIR de las semillas luego de la calcinación se observa una disminución en las bandas propias de la celulosa, hemicelulosa y lignina (2920 y 1854 cm<sup>-1</sup>) de las semillas, lo que indica una fuerte carbonización (Figura 1).

Los difractogramas XRD de los sólidos se muestran en la Figura 2, donde se observan los picos a  $2\theta = 25$  y  $43^\circ$  propias del grafito cristalino para C, mientras que 5Mg#C y 8Mg#C muestran picos a  $2\theta = 42,9$  y  $62,3^\circ$  que pueden atribuirse a la fase brucita [4,5], ambos picos aumentan su intensidad con el contenido de MgO.



**Figura 1.** Espectros FTIR de C, 5Mg#C, 8Mg#C y semillas de guanábana (SG)



**Figura 2.** XRD de C, 5Mg#C y 8Mg#C

Los espectros Raman (no mostrados) muestran bandas a  $1390$  y  $1592\text{ cm}^{-1}$ , conocidas como bandas D y G, asociadas a grafito policristalino o estructuras desordenadas, y a cristales simples de grafito, respectivamente [6]. Los espectros muestran que la banda D aumenta en presencia de MgO, indicando defectos en la estructura del carbón y aumentando el desorden.

Los espectros DRIFT- $\text{CO}_2$  (Figura 3) muestran la presencia de grupos carboxílicos y carbonatos ( $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ ). La banda ancha centrada en  $3400\text{ cm}^{-1}$  se asocia a los grupos hidroxilos, mientras que las bandas cercanas a  $1700$  y  $3060\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los ácidos carboxílicos, y las bandas a  $1300$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  se asignan a carbonato bidentado, las bandas a  $1450$ - $1420\text{ cm}^{-1}$  sugieren la existencia de grupos pironas y la señal a  $2930\text{ cm}^{-1}$  se asocia a enlaces C-H [7,8]. Por otro lado, la señal a  $800\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a MgO [9], además 5Mg#C y 8Mg#C muestran las bandas de  $\text{CO}_2$  molecular (a  $2345\text{ cm}^{-1}$ ).

Los ensayos catalíticos mostraron que, al usar  $25\text{ mg}$  de catalizador, tanto C como 5Mg#C tienen una actividad similar:  $10\%$  y  $9\%$  de conversión, respectivamente, luego de  $24\text{ hs}$  de reacción. Mientras que con 8Mg#C se logró  $52\%$  de conversión y  $73\%$  de selectividad al producto I. Esta mayor actividad catalítica se asocia a la mayor cantidad de sitios básicos otorgado por la mayor cantidad de MgO disperso en el C. Posteriormente, se testearon diferentes temperaturas y cantidades de 8Mg#C, encontrando que las condiciones óptimas ( $52\%$  conversión y  $84\%$  selectividad) se alcanzan usando  $50\text{ mg}$  de catalizador a  $120^\circ\text{C}$ . La figura 4 muestra los resultados del reuso del catalizador.

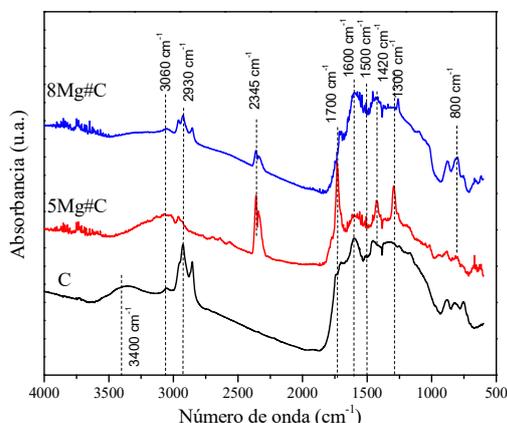


Figura 3. DRIFT-CO<sub>2</sub> de C, 5Mg#C y 8Mg#C

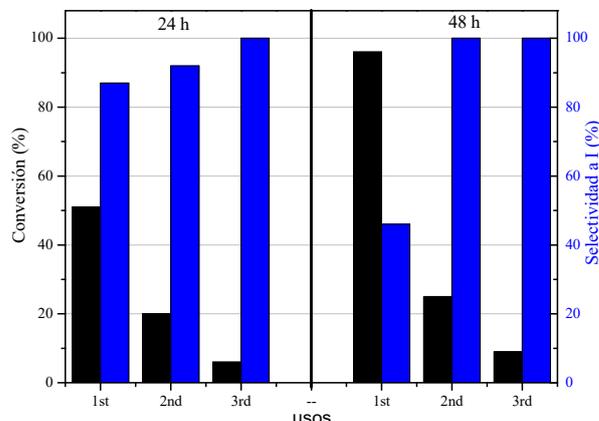


Figura 4. Evaluación del reuso de 8Mg#C

## Conclusiones

Se prepararon nuevos catalizadores a partir de semillas de guanábana mediante pirólisis, donde la formación de partículas de MgO se corroboró mediante diversas técnicas de caracterización. Los ensayos catalíticos, mostraron buena actividad en la reacción de condensación entre furfural y acetona especialmente con 8Mg#C. Aunque la actividad catalítica disminuye en el reuso, la fácil preparación a partir de residuos de biomasa y MgCl<sub>2</sub> de bajo costo, hace atractiva la síntesis de estos materiales para la reacción de condensación aldólica que permite obtener compuestos C8 y C13, de interés para la obtención de biocombustibles.

## Agradecimientos

Agradecemos a CONICET, ANPCyT, UNLP y Vicerrectoría de Investigaciones (UPTC).

## Referencias

- [1] N. Abuelnoor, A. AlHajaj, M. Khaleel, L.F. Vega, M.R.M. Abu-Zahra, Chemosphere 282 (2021) 131111.
- [2] G. Singh, I. Young Kim, K.S. Lakhi, P. Srivastava, R. Naidu, A. Vinu, Carbon 116 (2017) 448.
- [3] W.J. Liu, H. Jiang, K. Tian, Y.W. Ding, H.Q. Yu, Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 9397
- [4] X.Y. Liu, M. Huang, H.L. Ma, Z.Q. Zhang, J.M. Gao, Y.L. Zhu, X.J. Han, X.Y. Guo, Molecules 15 (2010) 7188.
- [5] N.C. Sagaya Selvam, R.T. Kumar, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, J. Alloys Compd. 509 (2011) 9809.
- [6] M. Jayachandran, S. Kishore Babu, T. Maiyalagan, N. Rajadurai, T. Vijayakumar, Mater. Lett. 301 (2021) 130335.
- [7] M.G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, Fuel 86 (2007) 2204.
- [8] L. Proaño, E. Tello, M.A. Arellano-Trevino, S. Wang, R.J. Farrauto, M. Cobo, Appl. Surf. Sci. 479 (2019) 25.
- [9] C.A. Cadigan, A.R. Corpuz, F. Lin, C.M. Caskey, K.B.H. Finch, X. Wang, R.M. Richards, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 900.