

Biocarbones a partir de residuos de la industria algodonera

Petrovich, Ayelen^a; Acuña, Yanina^{a,b}; Bedogni, Gabriel^a; Okulik, Nora^{a,b}; Padró, Cristina^c
a Laboratorio de Procesos Químicos, UNCAUS.

b Instituto Nacional de Investigación en Procesos Tecnológicos Avanzados (INIPTA), UNCAUS-CONICET.

c Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)/INCAPE, (UNL-CONICET)
gabriel@uncaus.edu.ar

Resumen

La biomasa y residuos de biomasa son una fuente de compuestos renovables que está adquiriendo especial relevancia en las estructuras económicas y de investigación por su abundancia en la región centrochaqueña. Esto se debe a la oportunidad de utilizar estos materiales para su revalorización mediante procesos de transformación en productos de mayor valor agregado. En este sentido, los biocarbones obtenidos a partir de linter de algodón tienen propiedades características interesantes como un alto contenido de carbono y elevada superficie específica, convirtiéndolos en materiales promisorios para la retención de contaminantes e intercambio iónico. La aplicación de estos biocarbones en catálisis, tratamiento de efluentes, purificación de aguas y aire, los convierte en una alternativa viable para el aprovechamiento de residuos de la industria algodonera del Chaco. Este trabajo informa el proceso pirolítico de obtención de biocarbones a distintas temperaturas para analizar su comportamiento como sólido catalítico en la reacción de esterificación de ácido succínico (AS) y etanol (EtOH) para producir dietilsuccinato (DES), un bioplastificante. También, detalla las caracterizaciones tanto superficiales como fisicoquímicas realizadas a los materiales obtenidos. Los resultados mostraron que, mediante la calcinación de residuos de la industria algodonera, se pueden producir biocarbones con características que pueden ser aprovechables para la obtención de catalizadores ácidos sólidos con aceptable actividad catalítica en la esterificación de AS y EtOH, con conversiones próximas a 35 % y selectividades al producto deseado (DES) del 74 %.

1	INTRODUCCIÓN	19
2	El escenario mundial actual presenta desafíos	20
3	significativos, entre ellos: alimentar a una población en	21
4	crecimiento, garantizar el suministro de agua potable y	22
5	generar energía para todas las actividades humanas, en	23
6	un marco de sustentabilidad y mínimo impacto	24
7	ambiental. Esto hace necesaria una economía que tenga	25
8	en cuenta tanto las ganancias como la productividad, y	26
9	que promueva el uso de productos derivados de fuentes	27
10	naturales, maximizando el aprovechamiento de los	28
11	subproductos o residuos generados [1]. En	29
12	consecuencia, el desarrollo de procedimientos para la	30
13	producción de materiales y compuestos derivados de	31
14	los recursos naturales a un precio comparable al de	32
15	aquellos obtenidos a partir de recursos fósiles	33
16	constituye una de las actividades centrales de la	34
17	investigación en procesos para una industria química	35
18	basada en su aprovechamiento.	36
		37

La provincia de Chaco es una gran productora de biomasa y posee una estructura productiva que depende, en gran parte, de la producción agropecuaria, forestal y agroindustrial. Estas actividades generan volúmenes significativos de subproductos y residuos, lo que requiere la búsqueda de alternativas para su aprovechamiento.

OBJETIVOS

Este trabajo propone la revalorización del linter ácido, un residuo del proceso de deslinterado químico de la semilla de algodón con ácido sulfúrico, mediante el desarrollo de productos carbonosos para su empleo como catalizadores y depuradores de efluentes líquidos mediante adsorción.

38 MATERIALES Y MÉTODOS

39 Pirólisis

40 El línter de algodón se sometió a operaciones de
41 lavado y secado en estufa a 100 °C durante 4 h para
42 remoción de impurezas. Luego, se trituró y tamizó para
43 separar la fracción comprendida entre 0,62 – 0,82 mm
44 Los biocarbones activados se obtuvieron mediante el
45 procedimiento one-pot [2] en un reactor de acero
46 inoxidable con flujo de N₂ durante 2 h, variando la
47 temperatura de pirólisis: 300, 400 y 500 °C, los cuales
48 se denominaron CA300, CA400 y CA500,
49 respectivamente. Las muestras pirolizadas se enfriaron
50 y lavaron con agua destilada hasta obtener un pH
51 neutro.

52 Debido a los cambios producidos por la pirólisis y la
53 disminución de masa, se definió un rendimiento como
54 la relación entre el peso del biocarbón obtenido (W_{final})
55 y peso de línter de algodón utilizado (W_{inicial}), según la
56 siguiente ecuación:

$$57 \text{Rendimiento (\%)} = \frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{inicial}}} \quad (1)$$

59 Caracterización de sólidos

60 El número total de sitios ácidos de los biocarbones se
61 determinó mediante titulación potenciométrica usando
62 un titulador TitroLine® 7000. El estudio de los grupos
63 funcionales presentes en los sólidos se llevó a cabo por
64 espectroscopia infrarroja, en el rango de número de
65 onda entre 600 y 4000 cm⁻¹; las muestras se prepararon
66 por la técnica de pastillaje con KBr.

68 Actividad catalítica

69 El potencial uso de los biocarbones como
70 catalizadores se evaluó en la reacción de esterificación
71 de ácido succínico (AS) con etanol (EtOH) (Figura 1).
72 La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo
73 de acero inoxidable con agitación. Previo a la reacción,
74 se realizó un pretratamiento del catalizador utilizado
75 mediante secado en estufa a 80 °C durante 4 h.

76 El reactor fue cargado con AS, EtOH y catalizador,
77 purgado empleando N₂ como gas inerte y calentado
78 hasta alcanzar la temperatura de reacción. Las muestras
79 extraídas se analizaron en un cromatógrafo gaseoso. La
80 conversión de AS se calculó empleando la siguiente
81 expresión:

$$82 X_{\text{AS}} (\%) = \frac{\sum C_i}{\sum C_i + C_{\text{AS}}} \cdot 100 \quad (2)$$

83

84 donde C_i es la concentración de los productos de
85 reacción y C_{AS} es la concentración de AS en la muestra
analizada.

RESULTADOS

Pirólisis

Para el proceso de pirólisis de la biomasa se dispuso
de 24 g de línter ácido de algodón. Con el incremento
de temperatura en el proceso de pirólisis, la emisión de
gases cambia de composición [3]. De la cantidad
inicial, se obtuvieron 9,09 g de carbón, lográndose un
rendimiento másico de 26,6 %.

Caracterización de sólidos

El número total de sitios ácidos (NTSA) determinado
en los sólidos se muestra en la Tabla 1. En ella se
observa que, de los sólidos obtenidos en el laboratorio,
CA400 fue el más ácido, seguido de CA500 y CA300,
respectivamente.

Los espectros IR se obtuvieron en un rango de
número de onda entre 600 y 4000 cm⁻¹ para poder
diferenciar los grupos presentes en la muestra (Figura
1). En la región de 4000 a 3500 cm⁻¹,
aproximadamente, se observan bandas relacionadas
con los enlaces de estiramiento de O-H y C-H, ligadas
a la humedad presente en el ambiente o a enlaces propio
del material debido a que proviene de materiales
celulósicos. En el rango de 1000 a 750 cm⁻¹ se
evidencia la presencia de grupos relacionados al azufre.

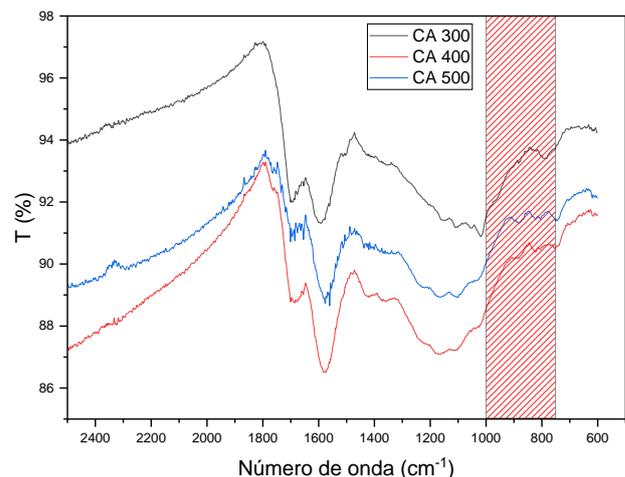


Figura 1: Espectros FTIR de los sólidos obtenidos

116 La acidez determinada en los sólidos muestra un
117 comportamiento que puede estar relacionado con el
118 hecho de que, durante la carbonización, además de la
119 formación de anillos aromáticos y estructuras
120 carbonosas, también se pueden generar diversos grupos
121 funcionales en la superficie del sólido carbonoso como
122 por ejemplo grupos carboxílicos, fenólicos y lactonas.
123 Estos grupos funcionales pueden conferir acidez de
124 Brønsted al material, permitiendo que actúe como
125 donador de protones en reacciones químicas.

127 Actividad catalítica 167

128 Los sólidos obtenidos en el laboratorio fueron
129 evaluados en la reacción de esterificación de ácido
130 succínico con etanol y sus resultados fueron
131 comparados con un ensayo sin catalizador (blanco de
132 reacción). Se evidenció que una acidez elevada en el
133 sólido genera mayores conversiones. Como se puede
134 observar en la Tabla 1, con CA300 se logró una
135 conversión cercana al 9 %, siendo la más baja incluso
136 comparándola con el blanco de reacción, mientras que
137 con CA400 se pudo obtener un 25 % de conversión
138 AS, siendo la más alta de la serie. Por otro lado, con el
139 blanco de reacción no se generó el producto
140 disustituído, lo que demostró la necesidad del empleo
141 de catalizadores para lograr producir el mismo.

143 **Tabla 1: Acidez y actividad catalítica**

Sólido	NTSA (mmol H ⁺ /g _{cat})	X _{AS} (%)	S _{MES} (%)	S _{DES} (%)
CA300	1,02	9	49	51
CA400	1,58	25	33	67
CA500	1,14	18	43	57
Blanco	1,02	11	100	0

144 La selectividad hacia los productos de reacción
145 también fue evaluada. La selectividad más alta hacia
146 DES (67 %) se obtuvo con CA400, en concordancia
147 con la mayor acidez del sólido, seguido por CA500 y
148 CA300 con 57 % y 51 %, respectivamente. Este
149 comportamiento puede atribuirse a la existencia de una
150 mayor concentración de sitios Brønsted en CA400,
151 que favoreció el desplazamiento de la reacción
152 consecutiva de esterificación hacia la formación del
153 compuesto disustituído.

155

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio demostraron que la pirólisis de biomasa proveniente de residuos de la industria algodonera de la zona centrochaqueña produce biocarbones con características que pueden ser aprovechables tanto como soporte para la obtención de catalizadores ácidos sólidos, como para ser empleados por sí solos. La caracterización de estos sólidos mostró que poseen una acidez acorde con lo que se espera de un material carbonoso. La actividad catalítica en una reacción de esterificación se evaluó mediante la obtención de succinatos de etilo. Todos los biocarbones empleados presentaron selectividades hacia el producto disustituído que superan el 50 %, siendo la más alta de 67 %.

Se concluye que los biocarbones poseen un gran potencial de aplicación como soporte para su uso en catálisis, convirtiéndolos en una alternativa viable para el aprovechamiento de residuos de la industria algodonera del Chaco.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen a la Universidad Nacional del Chaco Austral y al CONICET por el soporte financiero.

REFERENCIAS

- [1] Wong, S.; Ngadi, N.; Inuwa, I. M.; Hassan, O. (2018) Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *Journal of Cleaner Production*. 175, 361-375
- [2] Ozsel, B. K., Ozturk, D., & Nis, B. (2019). One-pot hydrothermal conversion of different residues to value-added chemicals using new acidic carbonaceous catalyst. *Bioresource technology*, 289, 121627.
- [3] Yamamiya, T & Ota, M & Mozammel, H & Murakami, K. (2003). Pyrolysis Characteristics of Biomass Resources. *ASME 2003 International Mechanical Engineering Congress and Exposition* 10.1115/IMECE2003-41355.