UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESINA DE
LICENCIADO EN QUÍMICA

Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos en la obtención de biocarbones de pirólisis. Empleo como catalizador para reacciones de obtención de biodiesel

Daniel A. Carribal

Directora: Dra. Victoria S. Gutierrez

Co-Directora: Lic. Camila M. Loffredo

Área I - Química General e inorgánica

ÍNDICE

Agradecimientos. 4
Tabla de acrónimos 5
1. Introducción 6
2. Objetivo General 11
2.1. Objetivos específicos 11
3. Experimental 12
3.1. Obtención de Biocarbones mediante reacción de pirólisis de residuos lignocelulósicos 12
3.1.1. Reactor de pirólisis 12
3.1.2. Residuos Lignocelulósicos: biomasa empleada 13
3.2. Síntesis de los biocarbones 14
3.2.1. Pretratamientos de la biomasa 14
3.2.2. Pirólisis 14
3.2.3. Funcionalización y postratamiento de los BC 15
3.2.4. Caracterización de los BC empleados como catalizadores 15
3.2.4.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR) 16
3.2.4.2. Difracción de Rayos X (DRX) 16
3.2.4.3. Análisis Elemental y Acidez 16
3.2.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 17
3.2.4.5. Termogravimetría (TGA y DTG) 17
3.3. Actividad catalítica de los Biocarbones 17
4. Resultados y discusión 20
4.1. Residuos lignocelulósicos 20
4.1.1. Pirólisis. Rendimientos de la reacción y Biocarbones 20
4.2. Caracterización de los materiales sintetizados 21
4.2.1. ATR-FTIR 21
4.2.2. DRX 23
4.2.3 Análisis Elemental y Acidez 25
4.2.4 SEM 29
4.2.5. TG y DTG 30
4.3. Actividad catalítica 33
4.3.1. Estudio comparativo: Impacto de la funcionalización de biocarbones y el origen de la biomasa en la actividad catalítica 33
4.3.3. Efecto de la longitud de la cadena carbonada de los ácidos grasos en la actividad catalítica de la reacción de esterificación. 35
4.3.4 Evaluación del comportamiento catalítico en mezclas de AGL y

estabilidad del catalizador mediante ensayos de reúso 36
5. Conclusiones 39
6. Perspectivas a futuro 41
7. Bibliografía 43

Agradecimientos

A mi directora de tesina, Dra. Victoria Gutierrez, y a mi co-directora, Lic. Camila Loffredo, por la dirección del trabajo, las correcciones realizadas y el tiempo dedicado durante el desarrollo de este trabajo final.

A la Universidad Nacional del Sur y al cuerpo docente del Departamento de Química, por la formación académica recibida y por facilitar el uso de las instalaciones necesarias para este proyecto. Asimismo, al Departamento por la oportunidad de haberme desempeñado como ayudante docente en las materias de Química General e Inorgánica durante los últimos años.

A la Dra. Mariana Álvarez, por permitirme formar parte del grupo de investigación "Materiales y Catálisis". También a la agrupación "Somos Química y Ciencias Ambientales", por el espacio brindado durante mi función como consejero alumno.

A mis compañeros de carrera, por el intercambio de ideas, la colaboración mutua en las horas de estudio y el acompañamiento.

A mi familia, por la comprensión, el respaldo brindado ante las exigencias de la carrera y el apoyo constante a lo largo de todo el trayecto universitario.

AC	Ácido cáprico ($C_{10}H_{20}O_2$)
ACU	Aceite de cocina usado
AL	Ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$)
AM	Ácido mirístico ($C_{14}H_{28}O_2$)
BC	Biocarbón
BCg	Biocarbón de cáscara de girasol
BCg-S	Biocarbón de cáscara de girasol sulfonado
BCp	Biocarbón de poda
BCp-S	Biocarbón de poda sulfonado
CSG	Cáscara de semilla de girasol
DRX	Difracción de rayos X
DTG	Termogravimetría derivada
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
HBCp	Biocarbón de poda hidrotermal
HBCp-S	Biocarbón de poda hidrotermal sulfonado
MeOH	Metanol
RSU	Residuos sólidos urbanos
RP	Resto de poda
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TG	Termogravimetría

Tabla de acrónimos

1. Introducción

La industria de aceites comestibles en Argentina representa un pilar económico fundamental, generando anualmente cerca de 3,5 millones de toneladas de semillas de girasol. Sin embargo, este proceso conlleva la producción masiva de cáscara, un residuo lignocelulósico que constituye aproximadamente el 50% del peso de la semilla y que, en la actualidad, se encuentra subutilizado mediante la quema o el almacenamiento al aire libre. Esta situación genera una problemática ambiental significativa, impulsando la necesidad de implementar tecnologías de conversión térmica que permitan un tratamiento eficiente de estos desechos, logrando una reducción sustancial en el volumen de residuos y mitigando el impacto ecológico derivado de su disposición inadecuada.[1]

En el ámbito local, la ciudad de Bahía Blanca concentra una parte importante de esta actividad, produciendo anualmente unas 22.000 toneladas de cáscaras de girasol (*Helianthus annuus*). Si bien este residuo agronómico es una fuente prometedora de energía renovable y productos químicos, su aprovechamiento actual se limita mayoritariamente a la quema directa para obtener energía térmica. Por otro lado, su deposición resulta en grandes volúmenes de desperdicios acumulados que, dada su baja densidad, incrementa el riesgo de incendio, entre otras potenciales problemáticas.[2]

Paralelo al sector industrial, la gestión de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) en Bahía Blanca constituye uno de los desafíos ambientales más críticos para la administración pública. Con una población de 336.574 habitantes según el Censo 2022 y una marcada actividad urbana, el Relleno Sanitario local recepciona un promedio anual de 171.865 toneladas de residuos, lo que equivale a una disposición diaria superior a las 470 toneladas.[3]

Dentro de este flujo, la fracción orgánica compostable es la más predominante, destacándose los restos de poda y jardín, que representan un 18,8% del total. Esto implica la acumulación formal de más de 32.300 toneladas anuales de biomasa lignocelulósica urbana en el predio municipal.[3] No obstante, la gestión de estos residuos suele verse desbordada por su carácter voluminoso y estacional.

La disposición inadecuada de estos restos en la vía pública y terrenos baldíos fomenta la creación de microbasurales a cielo abierto, los cuales actúan como focos de acumulación de otros desechos, multiplicando los riesgos sanitarios y de incendios en sectores periféricos. Esta situación evidencia que el modelo actual de enterramiento es ambientalmente subóptimo y desaprovecha un recurso masivo que se genera de manera constante en el ejido urbano.[4]

Ante este escenario, la pirólisis surge como un proceso de aportar valor agregado a los residuos, además de ser una alternativa de interés para la densificación de la biomasa.[2] Este proceso de degradación térmica en atmósfera inerte permite transformar la biomasa en fracciones de bioproductos, generando gases combustibles, bioaceites y una matriz sólida carbonosa o biocarbón. Su implementación se alinea estrechamente con los principios de la química verde,[5] cumpliendo un doble propósito: por un lado, responde al principio de prevención de residuos al disminuir de manera significativa el volumen de los pasivos ambientales que requieren disposición final; por otro, promueve el uso de materias primas renovables, revalorizando estos materiales al convertirlos en recursos energéticos limpios y en materia prima para síntesis químicas sostenibles. Sin embargo, el rendimiento del proceso y las propiedades fisicoquímicas de los productos resultantes están fuertemente condicionados por la naturaleza estructural de la biomasa de partida. Por este motivo, resulta interesante recurrir a etapas de acondicionamiento previas al tratamiento térmico.

Con el fin de maximizar la eficiencia de la pirólisis, se han implementado pretratamientos destinados a modificar la matriz intrínseca de la biomasa, alterando así su reactividad y las características de los bioproductos obtenidos. Dentro de los pretratamientos, la elección del método hidrotermal podría presentar un perfil sustentable y de bajo impacto ambiental.[6] Dado a que utiliza exclusivamente agua para promover la solubilización de las fracciones celulósicas y hemicelulósicas de la biomasa, esta metodología se alinea con el principio de emplear solventes más seguros.[5] Esta alteración química preliminar de la biomasa podría resultar beneficiosa, dado que se ha demostrado que simplifica la composición química

obtenida del biolíquido pirolítico y dirige la selectividad hacia compuestos de interés específico, potenciando sustancialmente el valor agregado de la biomasa tratada.[7]

Como resultado de este proceso de degradación térmica (ya sea a partir de biomasa cruda o pretratada), el principal producto sólido de interés es el biocarbón. Frente a los carbones convencionales, el biocarbón presenta ventajas competitivas destacables: proviene de fuentes renovables, su síntesis resulta operativamente simple y sus propiedades fisicoquímicas pueden ajustarse con facilidad según los requerimientos de su aplicación final. En virtud de estas características, este material ha despertado un gran interés y posee un vasto potencial de implementación en diversas áreas.[8] Específicamente, se destaca su desempeño como enmienda de suelos, agente para el secuestro de carbono, adsorbente de contaminantes, material para electrodos y, de manera central para esta investigación, como catalizador heterogéneo.[7]

Uno de los objetivos centrales del presente trabajo consiste en el desarrollo de un catalizador ácido heterogéneo robusto mediante la funcionalización química de esta matriz carbonosa[9]. Soares Dias, A. P *et. al*. han postulado que, estructuralmente, el biocarbón podría exhibir un carácter ácido débil intrínseco asociado a la presencia de heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre e hidrógeno en su superficie, los cuales conforman diversos grupos funcionales activos.[10] No obstante, mejoras catalíticas de la matriz carbonosa original pueden optimizarse significativamente mediante modificaciones fisicoquímicas posteriores, las cuales le pueden conferir mayor densidad de sitios activos, mejores prestaciones operativas y una elevada estabilidad.[11]

En este contexto, la funcionalización ácida de los biocarbones, específicamente mediante el tratamiento con ácido sulfúrico, surge como una estrategia de modificación altamente efectiva para potenciar su reactividad.[9] La incorporación de grupos sulfónicos -SO_3H sobre esta superficie del catalizador modifica notablemente sus propiedades, mejorando la adsorción molecular y la actividad catalítica. A nivel molecular, la matriz del biocarbón está constituida por láminas de anillos aromáticos policíclicos. Durante la funcionalización, los grupos

sulfónicos se anclan preferentemente sobre los átomos de carbono insaturados ubicados en los bordes de dichas láminas. Estas zonas límite poseen una alta concentración de electrones desapareados, lo que favorece de manera significativa los procesos de quimisorción y aumenta la densidad de sitios activos. En consecuencia, investigaciones recientes se han enfocado en aprovechar residuos biomásicos diversos como maderas, cáscaras de arroz o residuos agroindustriales para sintetizar estos materiales y aplicarlos en la obtención de biocombustibles.[11]

En este contexto, la producción eficiente de biocombustibles mediante nuevos materiales catalíticos cobra una relevancia fundamental frente a la crisis energética actual. La inminente reducción de las reservas de combustibles fósiles, sumada a la creciente demanda energética global, ha impulsado la búsqueda activa de fuentes renovables alternativas. En este escenario, el biodiésel, constituido principalmente por ésteres metílicos de ácidos grasos, se consolida como una solución viable.[12,13] Este biocombustible puede sintetizarse a partir de diversas matrices lipídicas, incluyendo aceites vegetales, grasas animales y aceites de cocina usados.[13] Si bien existen diferentes vías para su obtención, la transesterificación y la esterificación destacan como las metodologías más empleadas a nivel industrial. Estas reacciones, que implican la conversión del sustrato lipídico mediante la adición de un alcohol en presencia de un catalizador, pueden ser promovidas por sistemas homogéneos, heterogéneos, enzimáticos o líquidos iónicos.[14]

Dentro de esta variedad de sistemas, la catálisis heterogénea ha cobrado un especial protagonismo para superar las limitaciones de los métodos convencionales.[9] En este sentido el biocarbón funcionalizado se posiciona como una alternativa de catalizador ácido heterogéneo a los sistemas homogéneos tradicionales. Su naturaleza sólida permite mitigar los problemas de corrosión en los equipos, simplificar las etapas de separación de los productos y garantizar la viabilidad técnica de su reutilización en ciclos catalíticos sucesivos. Su aplicación resulta crítica en la reacción de esterificación para la producción de biodiésel. En este proceso, la acidez del catalizador sólido permite transformar eficientemente materias primas con un alto contenido de ácidos grasos libres (AGL) en ésteres

metílicos. Esta vía catalítica evita la indeseable formación de jabones por saponificación, típica de los medios básicos, y asegura una transformación limpia, eficiente y en consonancia con los principios de la química verde.[15,16]

El desarrollo del biodiésel como una alternativa renovable y biodegradable tradicionalmente ha utilizado aceites vegetales comestibles y no comestibles para su síntesis. En este escenario, el aceite de cocina usado (ACU) emerge como una materia prima alternativa altamente prometedora. A nivel global, se estima que la generación de este residuo alcanza los 16,5 millones de toneladas cada año. Su revalorización no sólo mejora la viabilidad económica del proceso de producción del biocombustible, sino que también resuelve la problemática ambiental que supone su disposición inadecuada, la cual afecta negativamente a los ecosistemas acuáticos y terrestres debido a su nula solubilidad en agua.[17]

Bajo este enfoque integrado de química verde y economía circular, la presente investigación plantea como objetivo central el desarrollo y la optimización de catalizadores heterogéneos ácidos basados en biocarbones, obtenidos a partir de la revalorización de residuos de restos de poda denominados RP y residuos agroindustriales como la cáscara de semilla de girasol (CSG), para su aplicación eficiente en la producción de biodiésel. Para cumplir con este propósito, el estudio aborda la síntesis termoquímica de los biocarbones a ser empleados como catalizadores y su caracterización estructural, la evaluación sistemática de su actividad catalítica frente a diferentes AGL de longitudes de cadena variables y el análisis de su reuso en diferentes ciclos. De este modo, se busca consolidar una alternativa tecnológica, sustentable y de bajo costo que mitigue el impacto de los pasivos ambientales y promueva la generación de energías limpias.

2. Objetivo General

Se propone estudiar la obtención de biocarbones (BCs) mediante pirólisis a partir de residuos biomásicos abundantes, y su modificación para la obtención de catalizadores ácidos heterogéneos y su empleo en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres con metanol, que permitan la producción de ésteres metílicos (biodiésel).

2.1. Objetivos específicos

1. Obtener BCs mediante pirólisis de residuos lignocelulósicos abundantes tales como restos de poda y/o cáscara de girasol. Realizar tratamientos, ya sea pretratamientos o postratamientos que permitan modificar los BCs, con el fin de incrementar su acidez y por lo tanto su performance catalítica.

2. Caracterizar los BCs de pirólisis a través de diferentes metodologías tales como análisis de acidez superficial empleando técnicas de titulación para determinar los sitios ácidos, difracción de rayos x, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y termogravimetría.

3. Llevar a cabo ensayos de reacción de esterificación de ácidos grasos con los BCs sintetizados, para estudiar su performance en condiciones optimizadas. Para el estudio del grado de esterificación de los ácidos grasos, se utilizará el cromatógrafo gaseoso con detección FID.

4. Evaluar la relación entre las características fisicoquímicas de los biocarbones y su actividad catalítica, con el propósito de identificar los factores clave que favorecen la reacción y proponer el material más eficiente.

3. Experimental

3.1. Obtención de Biocarbones mediante reacción de pirólisis de residuos lignocelulósicos

3.1.1. Reactor de pirólisis

El reactor de pirólisis consiste en un módulo de calentamiento o reacción y un módulo de condensación conectados entre sí. El módulo de reacción consiste en un tubo de vidrio de borosilicato, con esmerilados a ambos lados que se coloca dentro de un horno tubular tipo libro modelo ORL-TL 40200, que permite trabajar en un rango de temperaturas de 20-1000° C. Además, permite trabajar con diferentes velocidades de calentamiento. Por un extremo del reactor se introducen los residuos de biomasa lignocelulósicos y la entrada del flujo de N_2 y en el otro extremo se ubica la salida de los gases, estos continúan su trayectoria dentro del módulo de condensación.

Luego de la reacción, se obtienen 3 fracciones: la fracción sólida, denominada Biocarbón (BC), el Biolíquido (BL) que se recolectó en un baño de agua con agua-hielo el cual sirve para colectar los vapores condensables. Los gases no condensados, que componen la fracción de Biogas (BG) y fueron venteados luego de su pasaje por una trampa de agua.

Se calculó el rendimiento a cada fracción de la reacción de pirólisis, BC, BL y BG mediante las siguientes ecuaciones. Por ejemplo, para BC, se calculó como el cociente entre la masa del BC obtenido (mBC) y la masa inicial de la biomasa lignocelulósica empleada (mBM).

$$BC\ (\%) = \frac{mBC}{mBM}\ x\ 100 \qquad Ec.1$$

$$BL\ (\%) = \frac{mBL}{mBM}\ x\ 100 \qquad Ec.2$$

En cuanto al rendimiento a la fracción gaseosa, este se obtiene por diferencia, teniendo en cuenta que la sumatoria de las 3 fracciones es 100%.

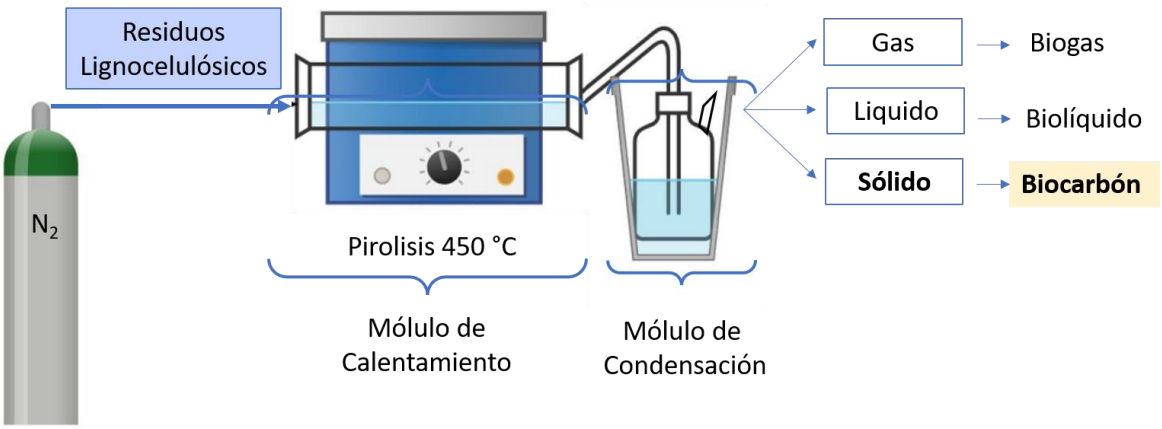

Figura 1. Esquema del reactor de pirólisis.

3.1.2. Residuos Lignocelulósicos: biomasa empleada

Los BCs pueden obtenerse a partir de materiales precursores ricos en carbono, especialmente biomasa con alto contenido lignocelulósico, la cual está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina.[18] Mediante procesos de pirólisis, estos residuos se transforman en materiales carbonosos de alto valor agregado. En este contexto, Argentina y especialmente nuestra ciudad de Bahía Blanca dispone de abundantes residuos regionales de origen agroindustrial o municipal. Por un lado, el interés de investigación se centró en las CSG, debido a la gran disponibilidad de este residuo en la zona, asociada al complejo industrial de la empresa Aceitera Cargill S.A (Bahía Blanca) que puede exportar del orden de 50.000 a 200.000 toneladas/año de aceite de girasol. Esta biomasa es un subproducto del proceso de la industria aceitera.[19]

Otro residuo biomásico utilizado fue la biomasa proveniente de RP. La elección de este material se fundamenta en su abundante disponibilidad a nivel regional, la cual se vio exacerbada por las severas tormentas que afectaron la zona durante los años 2023 y 2025, generando volúmenes extraordinarios de este residuo leñoso. El material, proveniente de podas domiciliarias y del mantenimiento

de espacios públicos, fue provisto por los servicios municipales del partido de Tornquist en articulación con la cooperativa de recicladores '3R', encargada de su segregación.[20] Tras su recolección y acopio en la Planta de Transferencia y Separación '3R' (Sierra de la Ventana), la biomasa fue sometida a un chipeado grueso de manera previa a su remisión al laboratorio.

3.2. Síntesis de los biocarbones

3.2.1. Pretratamientos de la biomasa

Ambos residuos de biomasas lignocelulósicas empleados en este trabajo (CSG y RP) fueron sometidos a una molienda mecánica, empleando un molinillo. Adicionalmente, una porción de RP fue tratado hidrotermalmente como se describe a continuación. El tratamiento hidrotermal se realizó empleando un reactor Bach de la marca Parr, Modelo 4545, donde se trataron 5 g de RP, el cual se cargó con 30 mL de agua destilada, se cerró y se elevó la temperatura a 120 °C en agitación durante 1 h. Luego. la biomasa modificada, se dejó secar en estufa a 60 °C para luego ser pirolizada. Siguiendo esta metodología se obtuvo el catalizador denominado biocarbón de poda hidrotermal, HBCp. La función de este pretratamiento es modificar los RP, enriqueciendo esta biomasa en su composición en la fracción de lignina, ya que se conoce que permite extraer parcialmente la hemicelulosa y de polimerizar parcialmente la celulosa.[6]

3.2.2. Pirólisis

La reacción de pirólisis está controlada por determinados factores que afectan el rendimiento y la composición de los diferentes productos. Entre ellos, se emplearon condiciones de parámetros optimizadas en estudios previos del grupo de investigación con el fin de maximizar el rendimiento hacia la obtención de BCs.[6,21]

Se utilizaron aproximadamente 3 g de muestra de biomasa para cada reacción de pirólisis, las mismas se llevaron a cabo en el reactor descripto en la sección 3.1.1. Los parámetros operativos de reacción empleados en todas las experiencias fueron: temperatura de 450° C, y condiciones de atmósfera inerte bajo

un flujo de Nitrógeno de 20 mL min^{-1}. Cada reacción tuvo una duración de 10 minutos y en ellas se obtuvieron 3 fracciones: fracción sólida (BC), líquida (, BL) y gaseosa (, BG),

De esta manera se obtuvieron los catalizadores denominados BCg y BCp (biocarbón de cáscara de semilla de girasol y biocarbón de restos de poda, respectivamente).

3.2.3. Funcionalización y postratamiento de los BC

Con el objetivo de obtener materiales con características favorables, se procedió a la modificación superficial de los BCs. El propósito principal fue dotarlos de acidez de Brønsted, esencial para promover la reacción de esterificación de Fischer-Speier. Para ello, una vez sintetizados los BCs mediante pirólisis, estos fueron sometidos a un postratamiento, a través de un proceso de funcionalización química vía sulfonación. Este método, permite la incorporación de grupos $-SO_3H$ sobre la matriz carbonosa, transformando estos materiales en catalizadores sólidos con sitios activos promisorios para la conversión de ácidos grasos en ésteres metílicos.

Para ello, se pesó aproximadamente 1 g de cada BC y se sumergió en 15 mL de H_2SO_4 concentrado 98% m/m. El sistema se mantuvo bajo agitación constante y a una temperatura de 90 °C durante un período de 2 h. Finalizado este tiempo, los sólidos fueron lavados con agua destilada caliente hasta alcanzar un pH neutro en las aguas de lavado, con el fin de eliminar el exceso de ácido no anclado. Posteriormente, los BCs modificados fueron secados en estufa a 60 °C. Siguiendo este método se obtuvieron los catalizadores nomenclados BCg-S, BCp-S y HBCg-S, son Biocarbón de cáscara de girasol sulfonado, Biocarbón de poda sulfonado y Biocarbón de poda hidrotermal sulfonado, respectivamente.

3.2.4. Caracterización de los BC empleados como catalizadores

Los biocarbones fueron caracterizados mediante diversas técnicas experimentales para evaluar su composición y propiedades fisicoquímicas.

3.2.4.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR)

La caracterización de los grupos funcionales superficiales se realizó mediante espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) en un equipo Thermo Scientific Nicolet iS50. Los espectros se registraron en el rango de 4000-650 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1}, promediando 32 barridos por muestra. El análisis se efectuó aplicando una presión de contacto de 100 N.

3.2.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Para evaluar el ordenamiento estructural y la cristalinidad de los materiales, los perfiles de difracción se registraron en un difractómetro Panalytical Empyrean utilizando radiación CuKα1 (λ = 0,15406 nm). Todas las muestras se analizaron en un intervalo 2θ de 10° a 60°.

3.2.4.3. Análisis Elemental y Acidez

La determinación cuantitativa del porcentaje de contenido de C, H, N y S en los materiales sintetizados se realizó en un analizador elemental Traço Unicube. El equipo utiliza un detector de conductividad térmica para cuantificar los gases de combustión generados, empleando sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$) como patrón de referencia.

Por otro lado, la ácidez de los catalizadores funcionalizados se determinó mediante el método de titulación por intercambio iónico.[15] Este procedimiento permite cuantificar la acidez total superficial mediante la liberación de protones lábiles. Para cada determinación, se suspendieron 0,05 g de catalizador en 20 mL de una solución de NaCl 2 M. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética constante durante 1 h para favorecer el intercambio de los protones del sólido por iones sodio de la solución. Posteriormente, la suspensión se filtró y el filtrado resultante, que contenía los protones liberados, se tituló volumétricamente con una

solución valorada de NaOH 0,05 M, empleando fenolftaleína como indicador de punto final. Los resultados de la densidad ácida se expresaron en milimoles de H^+ por gramos de catalizador.

3.2.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El equipo utilizado en este estudio fue un SEM marca LEO EVO 40-XVP. La preparación de las muestras consistió en dispersar las partículas sobre cinta adhesiva conductora doble faz de aluminio, adherida a un portamuestra metálico. El exceso de material particulado fue retirado empleando un flujo de aire comprimido. Las mismas fueron metalizadas con oro en una metalizadora por plasma de Argón. La observación se llevó a cabo con detector de electrones secundarios a un voltaje de 10 kV.

3.2.4.5. Termogravimetría (TGA y DTG)

La estabilidad térmica y la composición de las muestras se determinaron mediante Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Termogravimétrico Derivada (DTG) en un equipo TA Instruments Discovery TGA 5500. Para cada ensayo, se emplearon aproximadamente 15 µg de muestra, los cuales se calentaron desde temperatura ambiente hasta 650 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C min^{-1}. El análisis se llevó a cabo bajo una atmósfera inerte de nitrógeno, previa purga del sistema durante 20 min para asegurar la ausencia de oxígeno y evitar procesos de oxidación prematura.

3.3. Actividad catalítica de los Biocarbones

Inicialmente, se evaluó el efecto de la naturaleza del residuo biomásico lignocelulósico empleado en la actividad del catalizador. El objetivo de esta

comparativa fue determinar si la naturaleza de la estructura original de la biomasa y/o su posterior funcionalización afectan la conversión de los AGL.

El desempeño catalítico de los materiales sintetizados se evaluó mediante reacciones de esterificación de Fischer-Speier, una reacción de sustitución nucleofílica en el acilo catalizada por ácidos, donde el grupo carboxilo del AGL será activado por los sitios ácidos del catalizador para reaccionar con el metanol, generando agua como subproducto. En la Figura 2 se representa el esquema general de la reacción, empleando metanol (MeOH) y una serie de ácidos grasos saturados de diferente longitud de cadena: ácido cáprico ($C_{10}H_{20}O_2$, AC), ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$, AL) y ácido mirístico ($C_{14}H_{28}O_2$, AM).

Una vez analizando cada AGL de manera individual, se decidió realizar la evaluación del comportamiento del catalizador ante un sistema multicomponente, para lo cual se utilizó una mezcla equimolar de los tres AGL.

Los experimentos de reacción se llevaron a cabo en un balón de reacción a presión atmosférica y 60 °C de temperatura, empleando una relación molar MeOH:AGL de 30:1 y una carga de catalizador del 15 % en peso respecto a la masa del ácido graso.

Para determinar el grado de esterificación, se recolectaron alícuotas del sistema de reacción a intervalos de tiempo regulares, monitoreando el progreso de la conversión a lo largo del tiempo. Tras cada ensayo, los catalizadores se recuperaron mediante filtración, se lavaron con etanol y se secaron a 60 °C en estufa para evaluar su reuso.

Asimismo, se evaluó la estabilidad del material durante múltiples ciclos de reuso, manteniendo constantes las relaciones de ácidos grasos libres (AGL), catalizador y metanol. Finalmente, se realizaron experimentos de control en ausencia de catalizador bajo condiciones idénticas, con el fin de verificar la ausencia de reacciones no catalíticas.

La cuantificación de la conversión de ácidos grasos a ésteres metílicos se realizó en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B equipado con detectores duales FID y TCD, utilizando una columna capilar HP-INNOWAX de 30 m (0,25 mm

× 0,25 µm). Se empleó nitrógeno como gas portador con un caudal de 0,6 mL min^{-1}, manteniendo las temperaturas del inyector y del detector en 250 °C. Las corridas se llevaron a cabo mediante un gradiente de temperatura programado que consistió en una isoterma inicial a 50 °C durante 2 minutos, seguida de una rampa de calentamiento de 40 °C min^{-1} hasta alcanzar los 200 °C (mantenimiento por 2 minutos). Finalmente, se aplicó un incremento de 20 °C min^{-1} hasta los 250 °C, manteniendo dicha temperatura durante 8 minutos para asegurar la elución completa de los analitos.

Para el cálculo de la conversión, se aplicó la siguiente ecuación (Ec. 3):

$$\%\ conversión = \frac{área\ del\ ester}{(área\ del\ éster\ +\ área\ del\ ácido)} \times 100 \qquad Ec.3$$

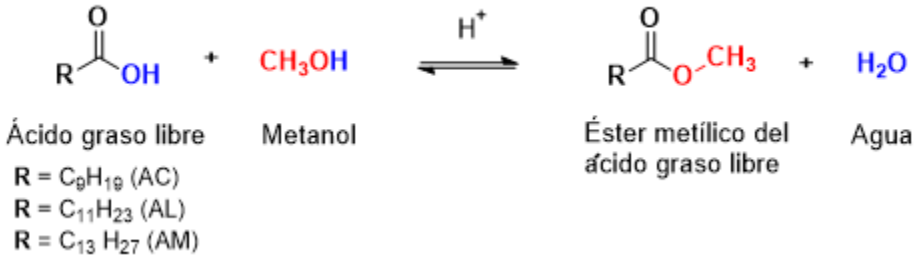

Figura 2. Reacción de esterificación de Fischer-Speier.

4. Resultados y discusión

4.1. Residuos lignocelulósicos

4.1.1. Pirólisis. Rendimientos de la reacción y Biocarbones

La eficiencia de la conversión termoquímica se evalúa a partir de la distribución final de las fracciones BC, BL y BG. El análisis de estos rendimientos resulta fundamental para discutir la selección de la biomasa precursora más adecuada para el diseño de los catalizadores.

En la tabla 1 se presentan los rendimientos porcentuales de las fracciones obtenidas por la pirólisis de residuos de biomasa lignocelulósica estudiados en este trabajo, calculados como se indica en la sección 3.2.2.

En base a los resultados obtenidos en las condiciones operativas de pirólisis seleccionadas en este estudio, y focalizando la atención en la obtención del mayor rendimiento hacia la fracción sólida para las reacciones de pirólisis de residuos de biomasa lignocelulósica, se seleccionó el RP para profundizar su estudio mediante pretratamiento hidrotermal. En el mismo se observó una disminución en el rendimiento de la fase sólida. Este descenso podría estar asociado a una posible solubilización de componentes orgánicos o a la degradación de fracciones lábiles de la biomasa durante el pretratamiento.[22] Este pretratamiento al que se somete los restos de poda previo a la pirólisis modifica el material resultante que ingresa al proceso, lo que explicaría la diferencia en el porcentaje de BC final recuperado frente a la biomasa sin tratar.

Tabla 1: Rendimientos de las fracciones obtenidas por la pirólisis de residuos de biomasa lignocelulósica.

Biomasa	% BC	% BL	% BG
Cáscara de Girasol (CSG)	27	36	37
Residuos de Poda (RP)	28	30	42
Residuos de Poda Hidrotermal (HRP)	26	30	44

4.2. Caracterización de los materiales sintetizados

4.2.1. ATR-FTIR

En las Figuras 3, 4, y 5 se observan los ATR-FTIR de los biocarbones, tanto sulfonados como sin sulfonar, exhibieron señales características de estructuras aromáticas. En la región de bajas frecuencias, se detectaron bandas a 710 cm^{-1} (BCp), 745 cm^{-1} (HBCp-S), 748 cm^{-1} y 870 cm^{-1} (BCg), las cuales son representativas de la deformación fuera del plano de los enlaces C–H aromáticos y podrían indicar la presencia de enlaces C=C o C=N.[19] Específicamente, se observaron señales a 780 cm^{-1} asociadas al estiramiento C–H,[19] a 820 cm^{-1} correspondientes a la vibración de estiramiento C=C de olefinas[23] y a 876 cm^{-1} vinculadas a deformaciones fuera del plano de enlaces C–H aromáticos.

Complementariamente, los espectros de BCg y BCp mostraron dos señales alrededor de 1400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}, atribuidas al estiramiento del enlace C=C del anillo aromático y al estiramiento C=O del grupo carbonilo, respectivamente. La presencia de estas bandas sugiere la existencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos y grupos -COOH.[24,25] Asimismo, se identificó una banda de vibración del enlace C–H cerca de 2888 cm^{-1} para ambos materiales[23]. Finalmente, la señal débil registrada a 1313 cm^{-1} en el BCp se adjudica a la vibración de estiramiento simétrica C-O.[19,26]

Tras la sulfonación de los BCs, se observó la aparición de nuevas señales características en los espectros. Específicamente, las vibraciones de los enlaces O=S=O (estiramiento asimétrico y simétrico) y S-O se identificaron en 1154 cm^{-1}, 1025 cm^{-1} y 873 cm^{-1}, respectivamente.[23,27] Adicionalmente, se evidenció el desplazamiento e incremento de intensidad de las señales de 1400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} (moviéndose hacia 1600 cm^{-1} y 1700 cm^{-1}, respectivamente) en BCg-S y BCp-S, y la aparición de estas mismas señales en HBCp-S. Este cambio es un indicio de un incremento de grupos funcionales azufrados en la superficie de los catalizadores y un reordenamiento en su estructura amorfa.[23]

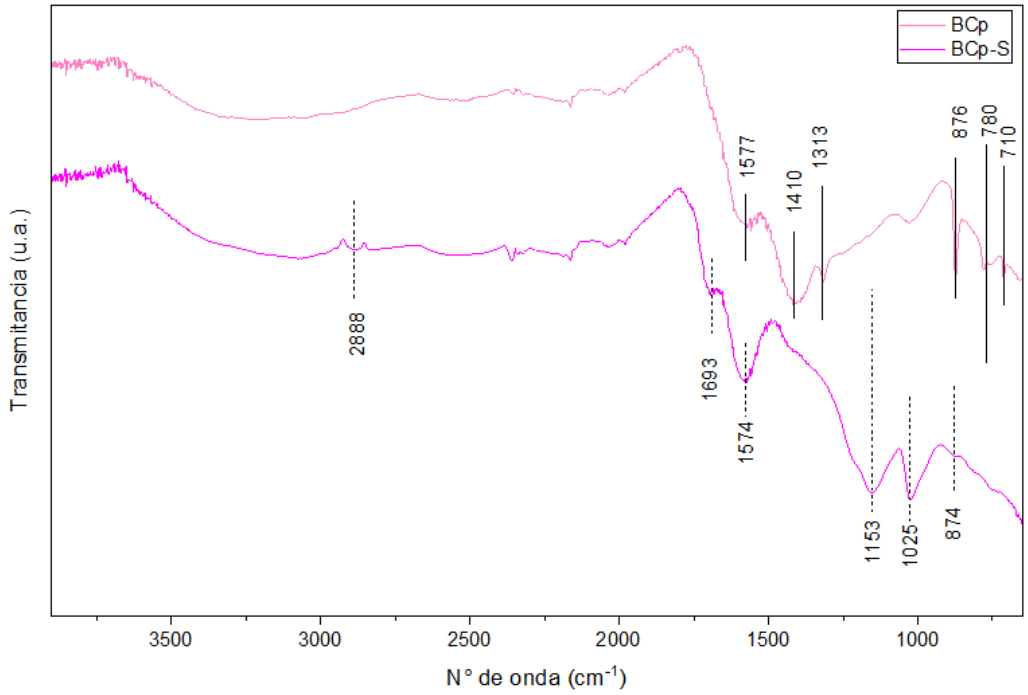

Figura 3. Espectros ATR-FTIR obtenidos de los catalizadores BCp y BCp-S.

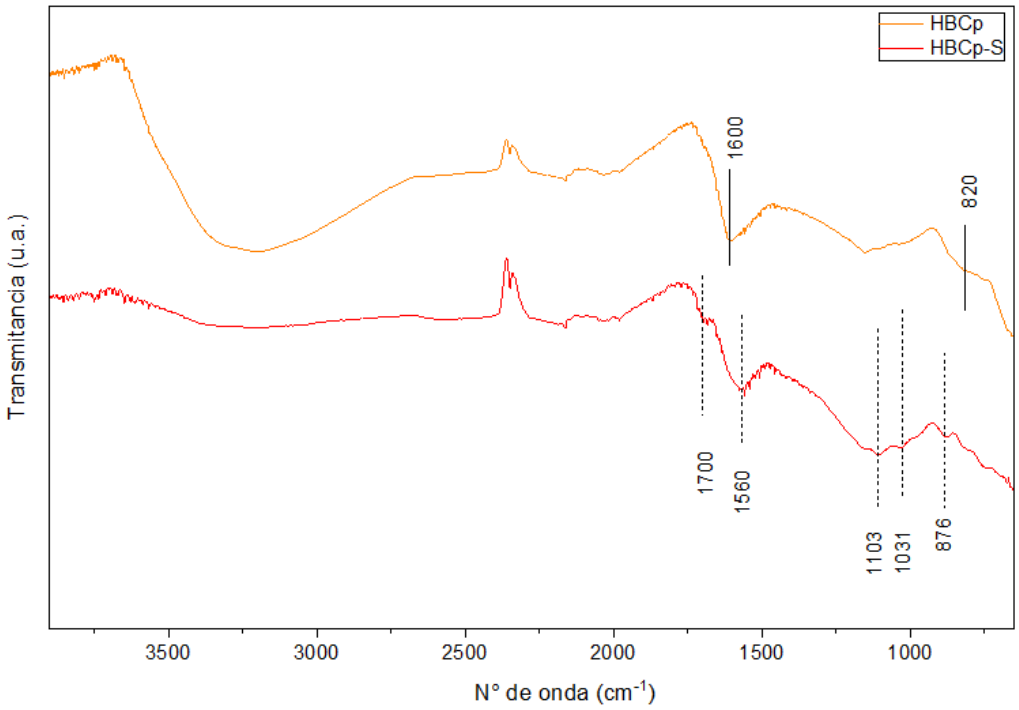

Figura 4. Espectros ATR-FTIR obtenidos de los catalizadores HBCp y HBCp-S.

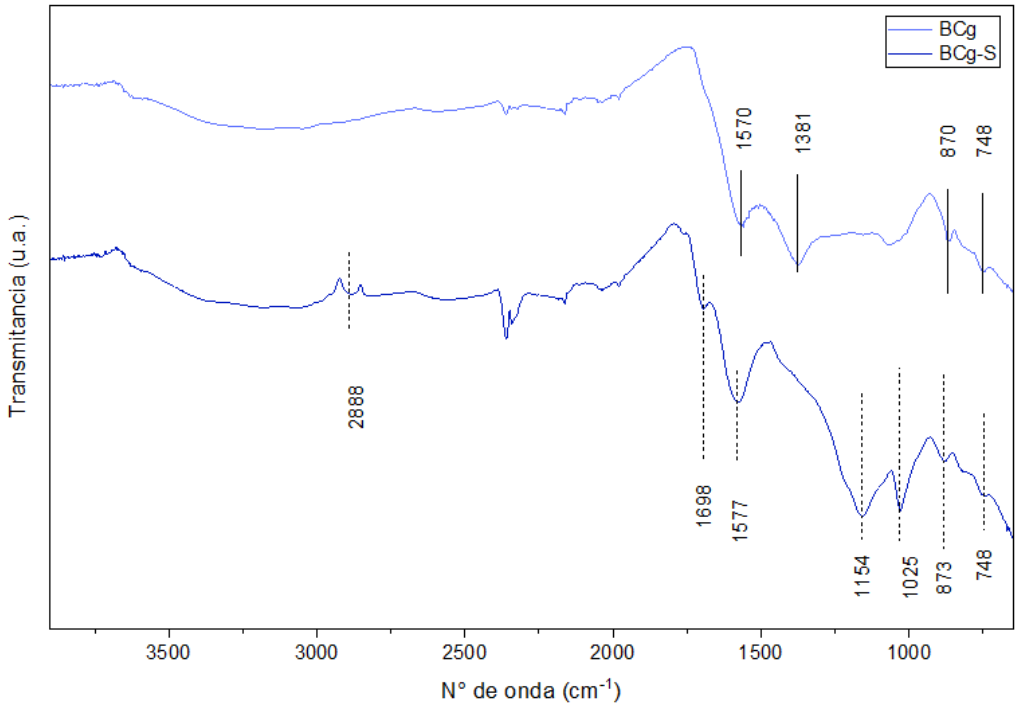

Figura 5. Espectros ATR-FTIR obtenidos de los catalizadores BCg y BCg-S.

4.2.2. DRX

El análisis de difracción de rayos X confirmó la naturaleza amorfa de todos los biocarbones. Como se observa en la Figura 6, todos los catalizadores a base de biocarbón mostraron señales de difracciones amplias y débiles en 2θ, con rangos de 22° a 26°, correspondientes a las reflexiones (002) y (101). Estas características son típicas de los carbones predominantemente amorfos, cuya estructura grafítica es incipiente y de bajo orden, por la orientación aleatoria de sus láminas aromáticas.[28]

En los catalizadores BCp-S y HBCp, se puede observar una señal en 29-30° de 2θ, atribuible al plano (104) de la calcita ($CaCO_3$)[29]. En los catalizadores BCp y HBCp, se observa un pico en ~36° 2θ[30], que podría atribuirse a CaO y las fases cálcicas secundarias, esto es un indicio de que la biomasa leñosa posee una mayor cantidad de estos minerales. Adicionalmente, en los catalizadores BCg, BCg-S,

HBCp y BCp-S, se observa un pico en ~44° de 2θ, que puede corresponder a señales atribuibles al plano grafítico o de difracción (100) del carbono.[31]

El postratamiento de sulfonación en los BCs, muestra tener un efecto diferencial. Por un lado, en los BCs provenientes de restos de poda BCp-s y HBCp-S, produce la reducción de la intensidad de las señales asociadas a minerales de la calcita y las fases cálcicas secundarias, respecto de los BCs obtenidos del residuo de poda sin tratar. Esto podría evidenciar que el postratamiento de sulfonación permitió remover exitosamente la calcita y el CaO en los BCs obtenidos a partir de restos de poda.

Por el contrario, el postratamiento en BCg-S y BCp-S el efecto de la sulfonación muestra un aumento en la intensidad de los picos atribuibles a señales del plano grafítico del carbono y reduce esta señal en el catalizador HBCp-S.

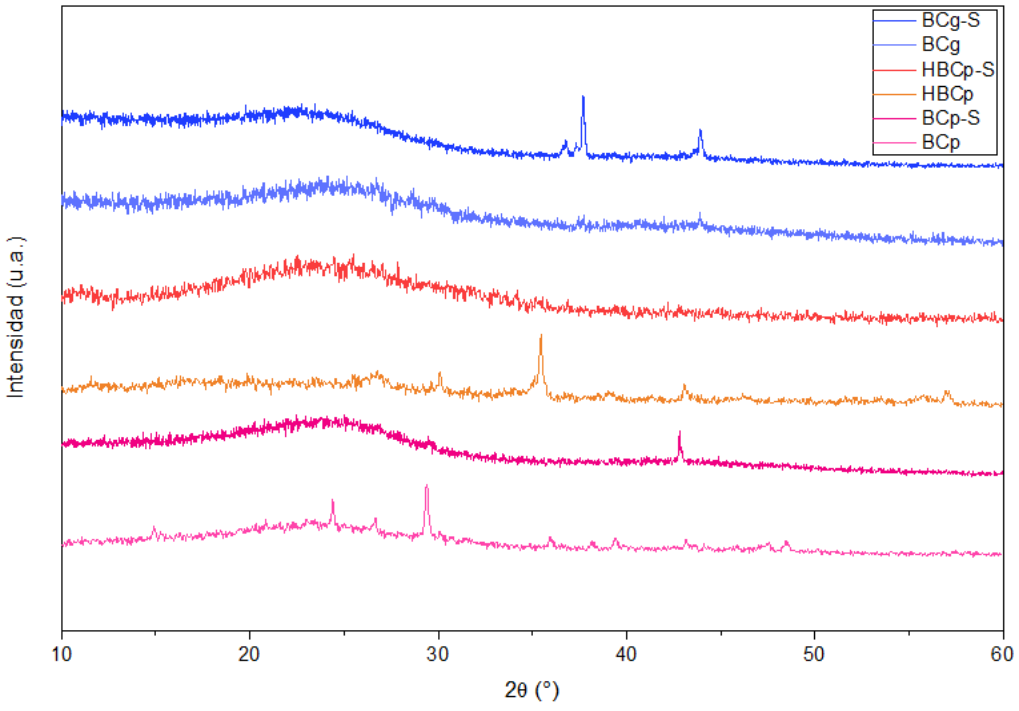

Figura 6. Perfiles de difracción de rayos X de los diferentes BCs. Catalizadores sin sulfonar (BCg, BCp y HBCp) y sus respectivos análogos sulfonados (BCg-S, BCp-S y HBCp-S).

4.2.3 Análisis Elemental y Acidez

Con el objetivo de evaluar el proceso de funcionalización de los biocarbones tras el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado, se realizó el análisis elemental de los materiales sintetizados, de manera de verificar la incorporación de grupos azufrados en la estructura carbonosa y medir su impacto en la densidad de sitios ácidos. Los resultados obtenidos mediante análisis elemental y ensayos de acidez se presentan en la Tabla 2.

El análisis elemental permitió corroborar la incorporación de azufre, obteniéndose un 2,77 % en BCg-S y un 1,87 % de azufre en BCp-S, corroborando su ausencia en los biocarbones provenientes de las respectivas biomasas precursoras sin postratamiento de sulfonación.

Por su parte, la titulación ácido-base permitió cuantificar la acidez superficial. Analizando los resultados, se pudo observar que la incorporación y formación de grupos azufrados sobre la superficie de los catalizadores les confiere una mayor acidez, alcanzando 0,66 mmol H^+/g, para el BCp-S y 0,37 mmol H^+/g obtenidos para el BCg-S.

Si bien se observó un aumento de la acidez en los biocarbones pos-tratados, respecto a sus análogos sin sulfonar, lo que podría vincularse a la cantidad neta de grupos azufrados incorporados durante la funcionalización. Otro factor determinante, sería la accesibilidad de dichos sitios en el material. Estos valores sugieren que, probablemente, los grupos funcionales en el catalizador BCp-S se podrían encontrar distribuidos mayoritariamente en la superficie externa y en poros accesibles del catalizador. Por el contrario, el valor de acidez superficial de BCg-S es más bajo en comparación con el BCp-S, esto podría atribuirse a las propiedades intrínsecas de la biomasa de partida.

Para el caso de HBCp, el índice de acidez no pudo determinarse mediante titulación ácido-base convencional. Durante el ensayo, la solución se tornó de un color pardo intenso, que enmascaró el viraje de la fenolftaleína, impidiendo desarrollar la determinación. Esta coloración, podría deberse a que la adición del

agente alcalino provocó la lixiviación de materia orgánica soluble, lo que evidenciaría la baja estabilidad del catalizador.

Con estas determinaciones se pudo comprobar el proceso de funcionalización de los biocarbones tras el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado, verificando la incorporación de grupos azufrados en la estructura carbonosa y su impacto en el incremento de acidez superficial en los catalizadores sulfonados.

La relación atómica H/C que es un indicador crítico de la transición estructural de los materiales carbonosos. Una baja relación atómica H/C (valores inferiores a 0,7), refleja una pérdida del carácter alifático y un incremento concurrente en el grado de aromaticidad y condensación de los anillos bencénicos presentes en el material carbonoso y por los tanto una mejora en la estabilidad del biocarbón.[32,33]

En este sentido, los biocarbones sintetizados (BCg y BCp) presentaron valores de relación atómica H/C de 0,48 y 0,43, respectivamente, en base a los resultados obtenidos por análisis elemental. Estos resultados son acordes con los lineamientos del *European Biochar Certificate* (EBC), el cual establece que un índice inferior a 0,7 indica un nivel de carbonización suficiente para garantizar la estabilidad térmica del material y su potencial para el secuestro de carbono a largo plazo.[33] En contraposición, el material HBCp exhibió una elevada relación atómica H/C de 1,39, lo cual denota un bajo grado de condensación y una marcada inestabilidad estructural.[34] Por este motivo, se resolvió descartar este material y su análogo sulfonado HBCp-S como candidatos viables, discontinuando los posteriores ensayos de caracterización.

Adicionalmente, las relaciones H/C de los catalizadores sulfonados (0,54 para BCg-S y 0,53 para BCp-S) indican una estructura con un grado moderado a bajo de aromaticidad y estabilidad. El ligero aumento de esta relación H/C respecto a los biocarbones precursores originales sin activar BCp y BCg, podría atribuirse a que los catalizadores conservan condensación de los anillos aromáticos, lo que indica una buena estabilidad estructural a los biocarbones luego de la funcionalización con azufre.

Por otro lado, un aumento en la relación O/C (valores superiores a 0,2 - 0,3 tras la activación) sugiere una mayor presencia de grupos funcionales oxigenados y sulfónicos incorporados sobre la superficie.

El catalizador BCg-S mostró un incremento notable en el contenido porcentual de oxígeno del 30,04 %, respecto al 19,40 % encontrado en BCg. Además, se pudo evidenciar la incorporación de azufre en los contenidos porcentuales en BCg y BCg-S, con valores de 0,00 y 2,77 % respectivamente. Esto podría explicar el aumento en la relación atómica O/C desde 0,19 para BCg a 0,36 para el catalizador BCg-S, lo que podría indicar una incorporación de grupos -SO_3H, así como la formación de grupos -COOH en la superficie del catalizador activado por sulfonación BCg-S.[27]

Sin embargo, para los catalizadores obtenidos de los restos de poda esta tendencia no parece seguir el mismo patrón, dado que el contenido porcentual de oxígeno del biocarbón sulfonado, BCp-S, resultó ser inferior que el biocarbón sin activar BCp. Este resultado también se ve reflejado en una relación atómica O/C menor en el catalizador activado mediante el postratamiento de sulfonación, en el que se obtuvo un valor de 0,280. El catalizador BCp-S es el que presentó mayor acidez superficial, determinada mediante titulación.

Tabla 2: Análisis elemental de C, H, O, N y S. Determinación de acidez de los BCs y los BCs-S.

Muestra	C%	H%	O%	N%	S%	H/C	O/C	Acidez (mmol H^+/g cat.)
BCg	76,00	3,10	19,40	1,50	0,00	0,48	0,190	0,13
BCp	59,54	2,17	34,57	3,72	0,00	0,43	0,436	0,11
HBCp	40,42	4,72	52,29	2,57	0,00	1,39	0,970	*
BCg-S	63,28	2,88	30,04	1,03	2,77	0,54	0,360	0,37
BCp-S	68,10	3,05	25,78	1,20	1,87	0,53	0,280	0,66
HBCp-S	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,14

Los datos obtenidos de H/C y O/C fueron representados en el diagrama de Van Krevelen (Figura 7), lo que permite la evaluación estructural de los materiales y la comparación de la calidad de los biocarbones de las diferentes fuentes de biomasa empleadas.[32]

En el diagrama se observa que el catalizador HBCp es el material que presenta la menor estabilidad estructural entre todos los catalizadores sintetizados. Estos resultados permiten confirmar que tanto el catalizador HBCp como su análogo funcionalizado por sulfonación, HBCp-S, no resultan adecuados para continuar con la caracterización, debido a su insuficiente estabilidad estructural.

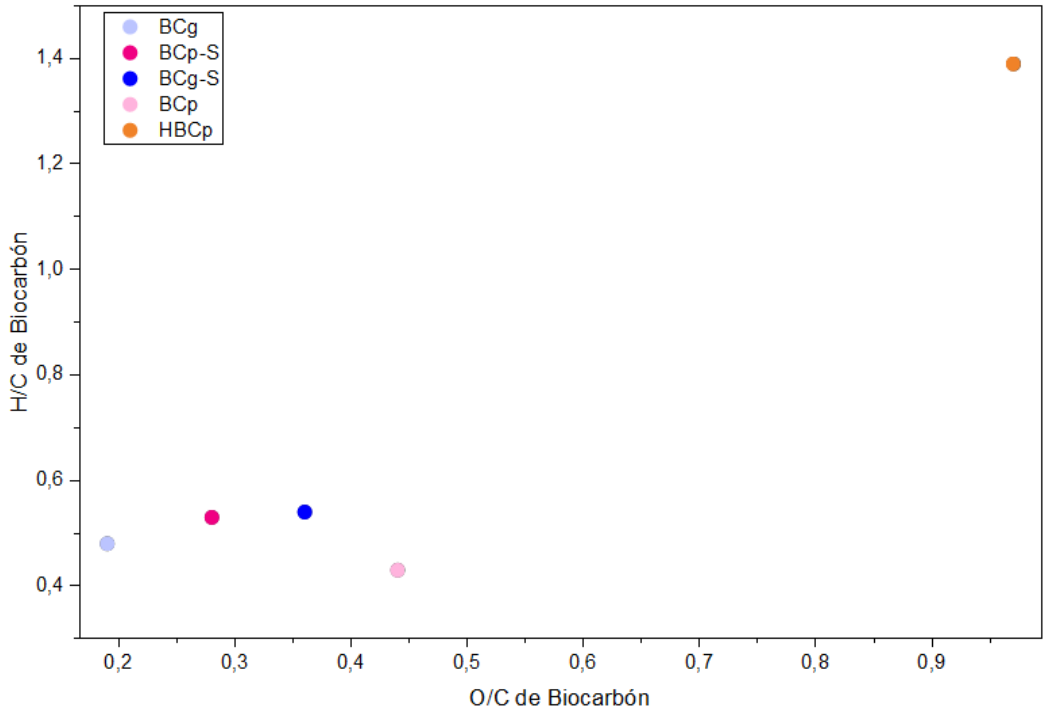

Figura 7. Diagrama de Van Krevelen de los diferentes biocarbones.

4.2.4 SEM

Las micrografías SEM permitieron observar la morfología de los BCs, evidenciando una estructura altamente heterogénea y de naturaleza amorfa.[23,35]

En las muestras obtenidas sin pretratamiento alguno (Figura 8 a-c), se identificaron formas irregulares con una red de canales, crestas y superficies fibrosas que conservan la estructura celular de la biomasa de partida.[14] Por su parte, el biocarbón obtenido por vía hidrotermal (Figura 8. e) presenta una morfología distintiva, con superficies más compactas y lisas.

Tras el postratamiento con ácido sulfúrico, los catalizadores BCp-S y BCg-S mostraron cambios estructurales significativos. Se puede observar una reducción en la porosidad, posiblemente se deba a que dichos poros podrían haber sido parcialmente obstruidos o colapsados por el postratamiento ácido.[23,35] Asimismo, la superficie de estos materiales se observa irregular o fragmentada, con una morfología irregular sin poros apreciables posiblemente debida a una alteración generada por el tratamiento ácido.[11] Finalmente, el aspecto más homogéneo y liso

de la superficie podría sugerir el anclaje de los grupos funcionales sobre el soporte carbonoso.[23]

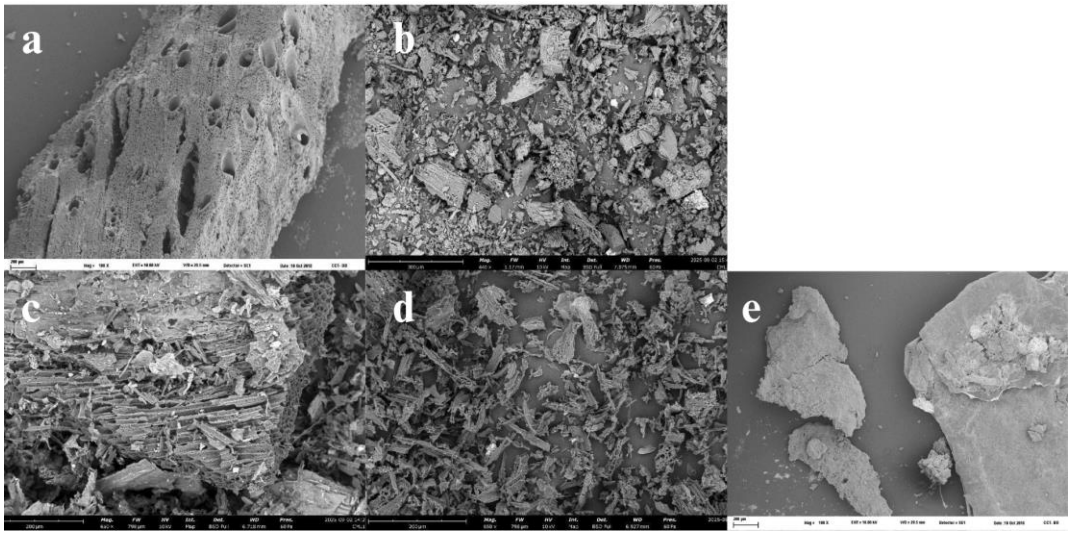

Figura 8. Micrografías SEM de los catalizadores: **a.** BCp, **b.** BCp-S, **c.** BCg, **d.** BCg-S y **e.** HBCp.

4.2.5. TG y DTG

Para evaluar la estabilidad térmica de los materiales catalíticos sintetizados y analizar la incorporación de los grupos funcionales azufrados tras el postratamiento, se llevó a cabo un estudio de análisis termogravimétrico. En las Figuras 9 y 10 se presentan los perfiles obtenidos de TG y DTG, respectivamente.

El análisis del perfil de TG permite identificar tres etapas principales de pérdida de masa: La región comprendida entre 100 - 110 °C que se atribuye a procesos de desorción de humedad en los catalizadores. En todos los materiales, se observa una pérdida inicial debida principalmente a la eliminación de agua adsorbida físicamente y gases retenidos en la estructura porosa.[26]

En la región comprendida en el rango que abarca 250 - 350 °C se observa que los catalizadores BCp-S y BCg-S presentan un evento térmico adicional en este intervalo. Esto puede asociarse fundamentalmente a la descomposición térmica de los grupos funcionales -SO_3H incorporados durante el postratamiento ácido,[26] ya que, esta pérdida de masa se encuentra ausente en los BCs no sulfonados.

Entre las temperaturas 390 - 560 °C se encuentra la región de degradación de la matriz carbonosa. Para el catalizador BCg, el rango entre 390 - 450 °C corresponde a la degradación térmica de la matriz carbonosa derivada de la hemicelulosa y celulosa, componentes que, producen un pico ancho solapado debido a su estrecha relación morfológica.[6,10] Por su parte, para el BCp, este proceso se desplaza hacia un intervalo de temperaturas más elevadas en el rango entre 400 - 560 °C.

A diferencia de los biocarbones sin pretratamientos, los BCs-S obtenidos con postratamientos activados por sulfonación, presentan un inicio en la descomposición de la red carbonosa a mayores temperaturas, por encima de los 400 °C,[6,26] lo cual resulta indicativo de una mayor estabilidad térmica. Entre ellos, el BCp-S destaca como el catalizador más estable, ya que mantiene su integridad de su estructura a temperaturas superiores en comparación con el resto de la serie.

El análisis de las curvas DTG complementa los perfiles de TG, permitiendo visualizar las temperaturas de máxima de degradación ($T_{máx}$). En el rango de temperatura atribuidas a la etapa de desorción de moléculas de agua, entre 100 - 110 °C, los catalizadores sulfonados exhiben picos más intensos que sus análogos sin sulfonar, este comportamiento podría deberse a una mayor retención de humedad, probablemente debido a la incorporación de los grupos polares.[36,37] En la región de degradación de la matriz, entre 250 - 350 °C, el DTG resuelve los eventos térmicos solapados en el estudio TG en los biocarbones de BCg y BCp, asociados a la degradación de sus fracciones menor estabilidad, como son los remanentes derivados de la hemicelulosa y celulosa. Adicionalmente, el desplazamiento hacia temperaturas mayores del pico en los catalizadores sulfonados sugiere que el postratamiento ácido no solo logró la funcionalización de la superficie, sino que promueve la la solidez del material ante el estrés térmico del material a temperaturas superiores a 400 °C. Por otro lado, se puede confirmar con que el catalizador BCp-S presenta desplazamientos hacia temperaturas máximas más elevadas de la serie, lo que corrobora la consolidación de una red carbonosa de mayor estabilidad térmica tras el postratamiento ácido.[38]

Finalmente, a través de los perfiles de TG y DTG se puede confirmar que los biocarbones sintetizados como catalizadores presentan estabilidad estructural para ser empleados en la reacción de esterificación, la cual se lleva a cabo a una temperatura de trabajo de 60 °C. Por otra parte, el intenso pico de desorción observado alrededor de los 100 °C para los materiales funcionalizados (BCg-S y BCp-S) permiten evidenciar su marcado carácter hidrofílico. Esta alta afinidad por la humedad, marca la higroscopicidad de los catalizadores, y subraya la importancia de un correcto secado previo del catalizador para evitar que el agua adsorbida bloquee los sitios activos antes de iniciar la reacción de esterificación.

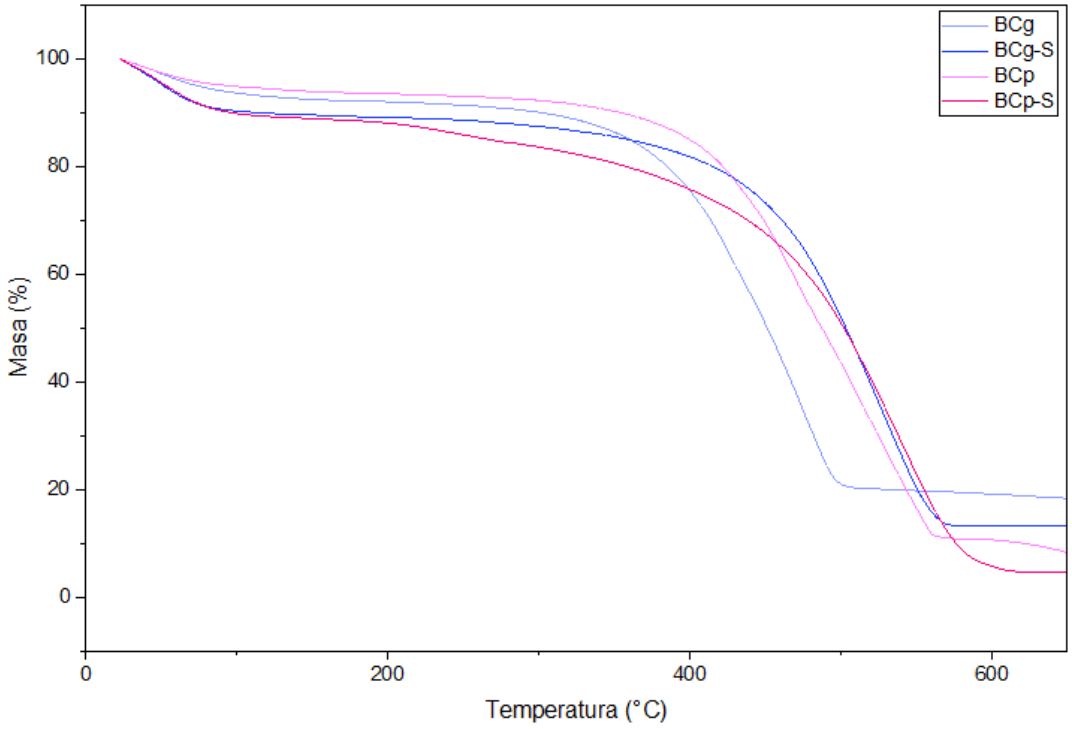

Figura 9. Perfil TG de los catalizadores BCg, BCg-S, BCp y BCp-S. 15 µg de catalizador, T° 20-650 °C, rampa de calentamiento de 2 °C min^{-1}.

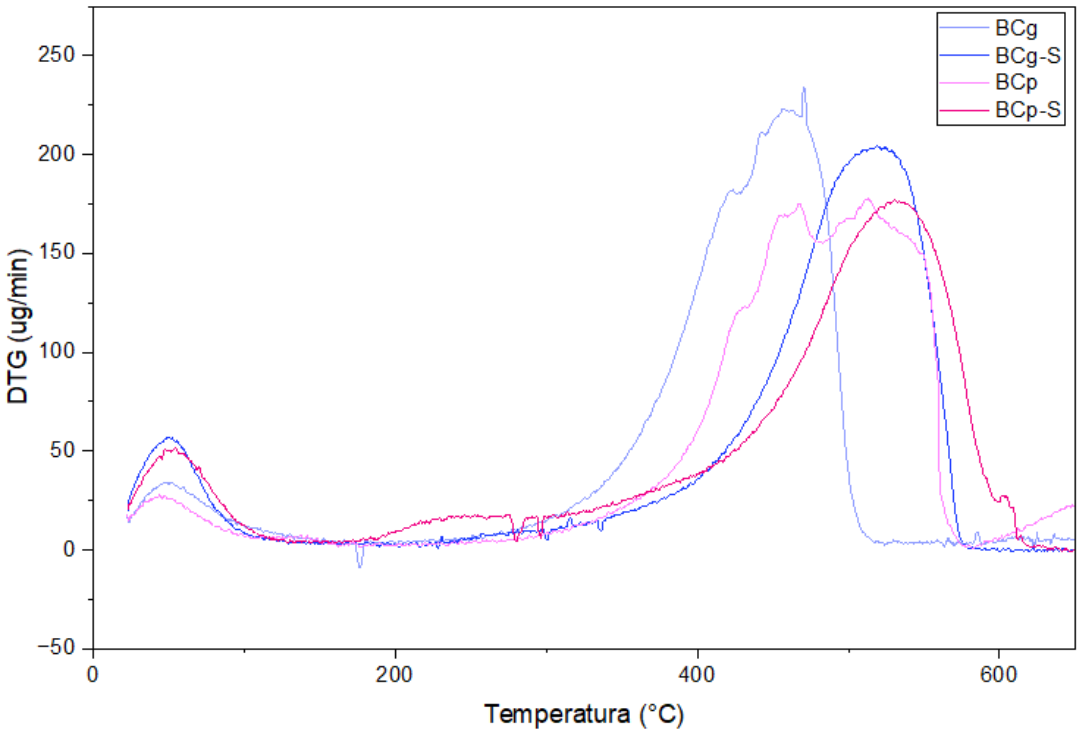

Figura 10. Perfil DTG de los catalizadores BCg, BCg-S, BCp y BCp-S. 15 µg de catalizador, T° 20-650°C con una rampa de calentamiento de 2 °C min^{-1}.

4.3. Actividad catalítica

4.3.1. Estudio comparativo: Impacto de la funcionalización de biocarbones y el origen de la biomasa en la actividad catalítica

Para evaluar el desempeño de los materiales sintetizados, se llevaron a cabo reacciones de esterificación de AM bajo las condiciones operativas descriptas en Materiales y métodos, sección 3.3.

En la Tabla 3, se presentan los resultados de conversión para la metilesterificación de AM empleando los biocarbones sintetizados. Los biocarbones sin funcionalizar (BCg y BCp) exhibieron una actividad catalítica limitada, conduciendo a conversiones a éster inferiores al 30 %. Esto podría atribuirse a la insuficiencia de sitios ácidos capaces de promover la reacción de manera eficiente en la superficie de los catalizadores.[15] Por el contrario, utilizando los materiales

activados con postratamiento ácido, BCp-S y BCg-S, se observaron conversiones a éster significativamente superiores (98,10 % y 92,47 %, respectivamente), lo que permite confirmar la efectividad del postratamiento ácido en los BCs.

Dentro de la serie de los BCs funcionalizados por postratamiento ácido, el catalizador HBCp-S presentó una excepción al comportamiento descripto anteriormente, ya que su utilización condujo a conversiones menores al 60 %. Esta desviación en el comportamiento catalítico se podría asociar a su baja estabilidad estructural del catalizador en el medio de reacción, fenómeno que previamente fue evidenciado durante los ensayos de análisis elemental, acidez y estudios de TG/DTG.

La Figura 11 presenta la evolución de la conversión a éster del AM para cada sistema catalítico. Los resultados revelan que, si bien el BCg-S presenta un perfil competitivo, su conversión se mantiene consistentemente por debajo de la conversión porcentual del 98,10% de BCp-S. Por otro lado, la curva del HBCp-S evidencia la menor actividad catalítica de la serie de BCs funcionalizados. A partir de estos estudios podemos concluir que BCp-S se destaca como el catalizador más eficiente de la serie, motivo por el cual fue seleccionado para desarrollar los estudios posteriores.

Tabla 3. Resultados de conversión para la metilesterificación de AM empleando los biocarbones catalíticos. Condiciones: 60 °C, 6 h relación molar MeOH:ácido 30:1 y 15 % m/m catalizador:AG.

Catalizador	Alcohol	Ácido graso	Tiempo (h)	Conversión (%)
BCg	MeOH	AM	6	27,59
BCg-S	MeOH	AM	6	92,47
Bcp	MeOH	AM	6	17,13
Bcp-S	MeOH	AM	6	98,10
HBCp-S	MeOH	AM	6	58,90

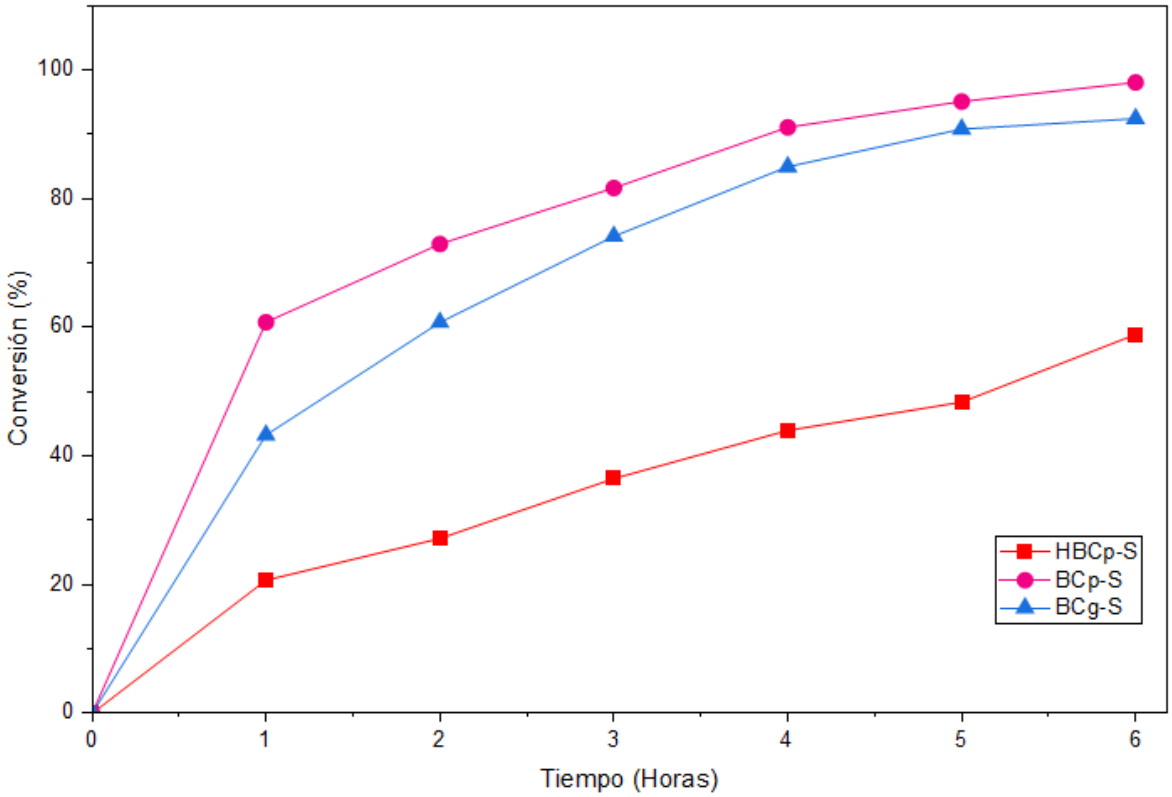

Figura 11. Monitoreo de la reacción de esterificación en función del tiempo de AM empleando diferentes catalizadores funcionalizados: HBCp-S, BCp-S y BCg-S. 60 °C, 6 h relación molar MeOH:AM 30:1 y 15 % m/m catalizador.

4.3.3. Efecto de la longitud de la cadena carbonada de los ácidos grasos en la actividad catalítica de la reacción de esterificación.

Con el propósito de evaluar el efecto de la longitud de la cadena de los AGL sobre la conversión a ésteres, se llevaron a cabo ensayos utilizando diferentes AGL: AM, AC y AL, seleccionados por la variabilidad en sus cadenas carbonadas. Los ensayos se realizaron bajo las mismas condiciones descriptas en la sección 3.3, utilizando BCp-S como catalizador.

Los resultados obtenidos (Figura 12) muestran que el AM presentó la mayor conversión, seguido por el AL y finalmente el AC. Si bien se obtuvieron grados de esterificación de alrededor del 90 % en todos los casos, se observa una tendencia hacia el aumento de la conversión conforme aumenta el número de átomos de carbono en la cadena del AGL. Estos resultados coinciden con lo reportado por

Silva, *et. al*. y difiere de otros autores quienes atribuyen una disminución de la conversión a efectos estéricos.[39] Este aumento de reactividad del ácido carboxílico sería consecuencia directa del efecto inductivo, el cual mejora la capacidad donadora de electrones del AGL, favoreciendo la protonación del oxígeno del carboxilato y, en consecuencia, el ataque nucleofílico por el metanol.[40]

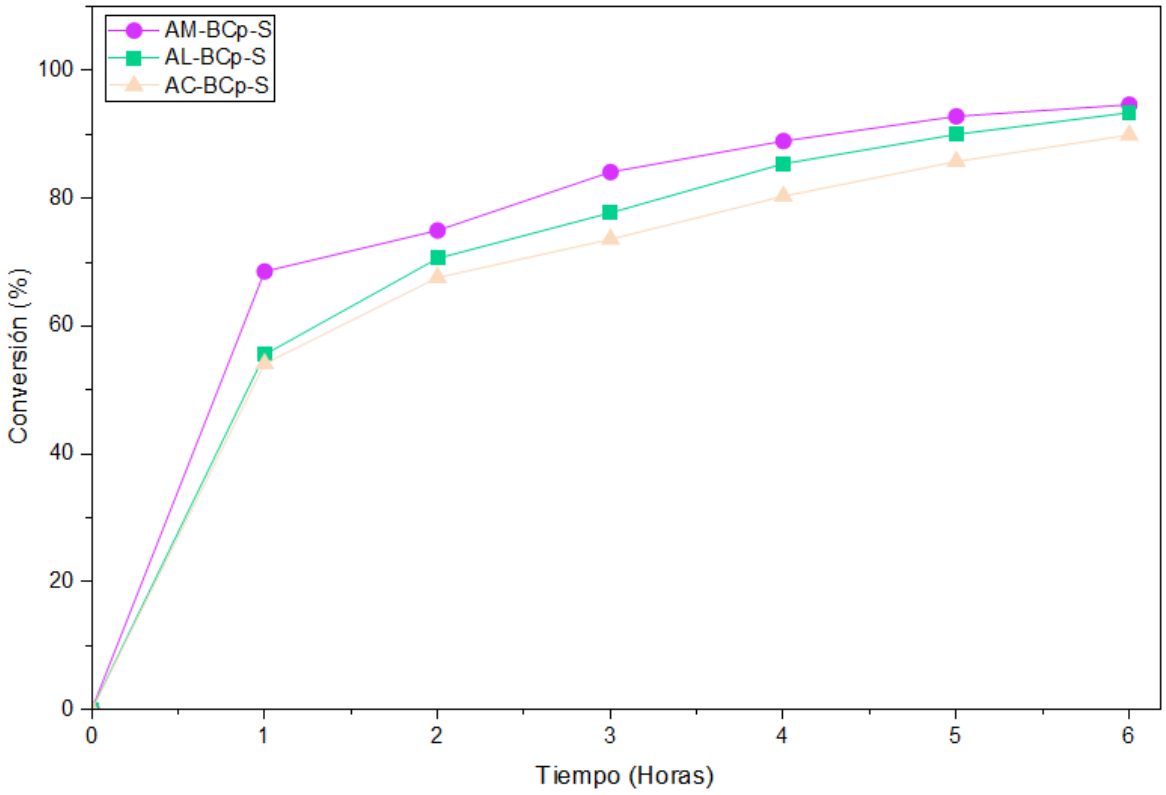

Figura 12. Monitoreo de la reacción de esterificación en función del tiempo de AM, AL y AC empleando BCp-S como catalizador. 60 °C, 6 h, relación molar MeOH:ácido 30:1 y 15 % m/m catalizador/AG.

4.3.4 Evaluación del comportamiento catalítico en mezclas de AGL y estabilidad del catalizador mediante ensayos de reúso

Con el fin de evaluar la estabilidad y conversión de los catalizadores en matrices más complejas, se realizaron ensayos de reuso en la esterificación de la mezcla equimolar de los 3 ácidos grasos, AM, AL y AC, utilizando BCp-S como catalizador, bajo las mismas condiciones operativas descriptas con anterioridad.

Luego de cada ciclo catalítico, el catalizador fue recuperado por filtración, lavado con etanol, secado 60 °C y reutilizado.

La Figura 13**,** se muestra la conversión a éster de cada uno de los AGL empleados en la mezcla de reacción, en tres ciclos de usos consecutivos del catalizador BCp-S, denominados U1, U2 y U3. Durante el reuso del catalizador puede observarse una disminución de la actividad catalítica tras el primer ciclo, evidenciada por una caída en la conversión desde aproximadamente el 90 % en U1 hasta el 50 % en U2. Los AGL de la mezcla siguen manteniendo la misma tendencia, lo que sugiere una ausencia de competencia significativa entre ellos. En este contexto, el material puede emplearse hasta tres usos, manteniendo la conversión global el mismo perfil en el comportamiento respecto a la longitud de cadena observado en los ensayos individuales.

La desactivación en un sistema catalizado por un ácido sólido a base de carbón puede ser causada por diversos factores.[41,42] Por un lado, la disminución del número de sitios activos podría deberse a la desintegración de BCs. Además, el catalizador podría sufrir una pérdida de sitios activos por lixiviación de los grupos ácidos (-SO_3H, -COOH, -OH) de la superficie del biocarbón. Durante la reacción, la interacción con el metanol y el agua formada durante la esterificación podrían debilitar los enlaces de los grupos funcionales, provocando su desprendimiento y migración hacia la fase líquida, lo que reduce la densidad total de sitios activos en el catalizador sólido. Otra posible pérdida de actividad podría darse por acumulación de subproductos de reacción y precursores orgánicos sobre la superficie del catalizador. Estos compuestos se adsorben en los poros del biocarbón, bloqueando físicamente el acceso de los reactivos a los sitios activos (bloqueo de poros). Este ensuciamiento (fouling) reduce la superficie efectiva disponible para la esterificación, contribuyendo así a la caída de la conversión en los usos consecutivos.

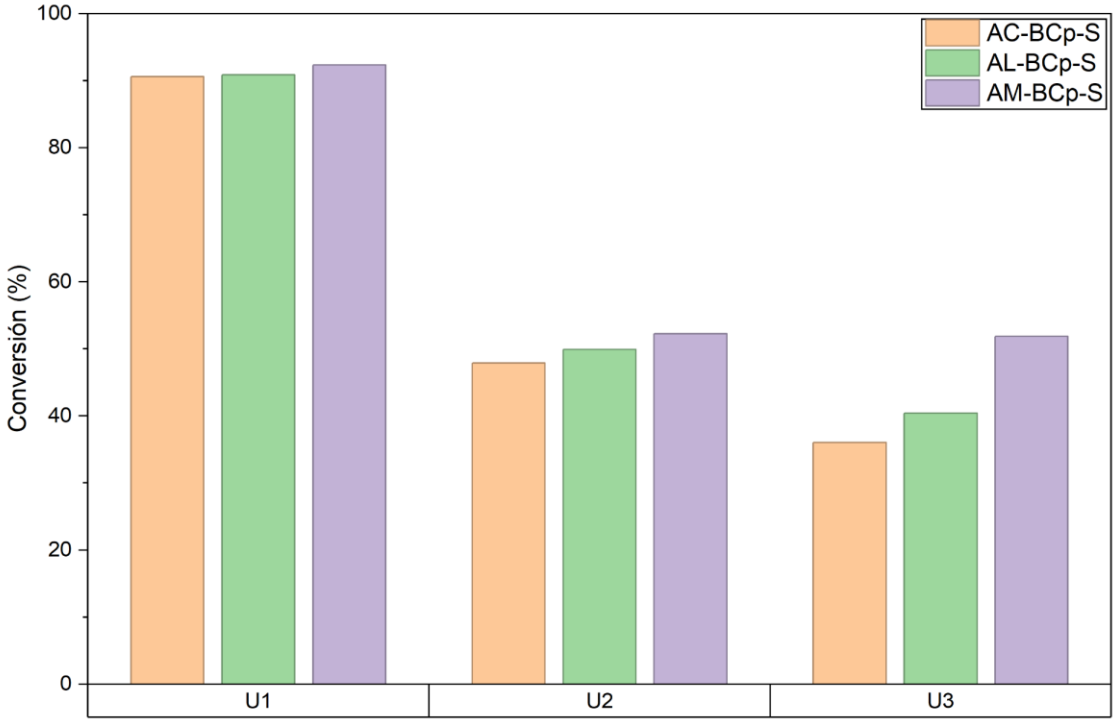

Figura 13: Evaluación del reuso del catalizador BCp-S frente a una mezcla de AGL: AC, AL y AM. Porcentaje de conversión catalítica obtenido a lo largo de tres ciclos de reacción consecutivos (U1, U2 y U3). 60 °C, 6 h, relación molar MeOH:ácido 30:1 y 15 % m/m catalizador/AG.

5. Conclusiones

El presente trabajo permitió demostrar la viabilidad de valorizar residuos lignocelulósicos abundantes, tales como restos de poda y cáscara de girasol, mediante su transformación en biocarbones con potencial aplicación como catalizadores heterogéneos. Los resultados obtenidos evidenciaron que la combinación de procesos de pirólisis con estrategias de modificación química constituye una alternativa eficaz para desarrollar materiales carbonosos con propiedades adecuadas para su utilización en reacciones de interés en el ámbito de la valorización de biomasa y la producción de biocombustibles.

La estrategia de síntesis basada en la pirólisis de la biomasa seguida de un postratamiento de funcionalización con ácido sulfúrico concentrado resultó particularmente efectiva.

A través del estudio de caracterización, se demostró la funcionalización de los catalizadores carbonosos. Los análisis fisicoquímicos confirmaron el anclaje efectivo de los grupos funcionales -SO_3H, lo que otorgó a los materiales una elevada acidez, propiedad fundamental para su desempeño. Los estudios estructurales evidenciaron que estos catalizadores mantienen la naturaleza amorfa y desordenada típica de sus matrices de carbono. Finalmente, los ensayos térmicos ratificaron la robustez y estabilidad de los materiales frente a la degradación a temperaturas operativas de trabajo en la reacción. Entre los sistemas evaluados, el catalizador BCp-S mostró la mayor acidez junto con una mejor resistencia térmica, posicionándose como el material más promisorio para su aplicación en procesos de catálisis ácida.

Se determinó que el catalizador con pretratamiento hidrotermal no resultó una alternativa adecuada bajo las condiciones evaluadas, ya que los catalizadores derivados de esta metodología exhibieron una elevada relación atómica H/C, evidenciando una matriz carbonosa poco condensada y estructuralmente inestable, susceptibles a procesos de lixiviación en medio de reacción.

Respecto al desempeño catalítico de los biocarbones sintetizados, se demostró que la acidez es un factor crítico para promover la reacción de

esterificación de AGL. Mientras que los biocarbones sin funcionalizar lograron conversiones a éster relativamente pobres, inferiores al 30 % con AM, sus análogos funcionalizados lograron resultados notablemente superiores, mayores al 90 % bajo las mismas condiciones. Particularmente, el BCp-S se destacó como el catalizador con resultados más promisorios, con conversiones a éster del 98,10 %.

Respecto a la actividad catalítica en mezclas de AGL, la esterificación de los diferentes ácidos grasos libres evidenció que la reactividad está condicionada por la longitud de su cadena alifática. Se observó un incremento progresivo en la conversión siguiendo el orden AC < AL < AM, comportamiento asociado a los efectos electrónicos inductivos de la estructura hidrocarbonada que facilitan la activación del centro carbonílico frente al ataque nucleofílico del alcohol.

Finalmente, los ensayos de reuso, demostraron que la estabilidad y reactividad del catalizador se mantienen con los usos. El catalizador BCp-S mostró conversiones cercanas al 50% durante al menos tres ciclos consecutivos de reacción en una mezcla de los tres AGL evaluados. Asimismo, se evidenció que el comportamiento de estos AGL en forma conjunta sigue la misma tendencia que cuando reaccionan de manera aislada, confirmando la ausencia de fenómenos de competencia significativos bajo las condiciones operativas ensayadas.

Este trabajo posiciona a los residuos de biomasa lignocelulósica como precursores promisorios para el desarrollo de catalizadores heterogéneos sustentables basados en biocarbones. Dichos catalizadores desarrollados demostraron ser eficientes en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres, proyectándose como una alternativa tecnológica viable y de alto valor ecológico para la producción de biodiesel.

6. Perspectivas a futuro

Los resultados obtenidos en este trabajo proporcionan una base para futuros estudios orientados a profundizar el conocimiento de estos materiales y ampliar su potencial aplicación en la producción sostenible de biodiésel.

En primer lugar, resultaría de interés evaluar el desempeño catalítico del material BCp-S en sistemas de reacción más complejos y representativos de condiciones reales de operación, empleando materias primas tales como aceites residuales de cocina, aceites de descarte industrial o grasas de origen animal con elevado contenido de ácidos grasos libres. Estos estudios permitirán determinar la robustez del catalizador frente a impurezas presentes en matrices reales y validar su potencial aplicación a escala industrial.

Dado que los ensayos de reuso evidenciaron una disminución significativa de la actividad catalítica luego del primer ciclo de uso, resulta necesario profundizar en el estudio de los mecanismos responsables de la desactivación del catalizador. En este sentido, sería relevante elucidar cuál es la contribución principal en la desactivación del catalizador durante los reusos de los distintos fenómenos en la caída de la conversión. Esto podría estudiarse a través de diferentes caracterizaciones del material catalítico luego de la reacción. Mediante ATR-FTIR podría verificarse la integridad de los grupos -SO_3H en la matriz carbonosa y detectar la posible acumulación de impurezas orgánicas o subproductos que bloqueen o inactiven los sitios activos. Asimismo, se propone realizar medidas de acidez postreacción, de esta manera determinar si la acidez superficial disminuye con los reusos del BC, respecto del catalizador fresco. Otra posibilidad para analizar la desactivación sería mediante análisis elemental del catalizador luego de cada reuso, para evaluar el contenido porcentual de azufre, observando si se producen modificaciones de con los usos del catalizador. Adicionalmente, la hipótesis de la pérdida de sitios activos por lixiviación podría abordarse estudiando la fase líquida de la reacción, podría realizarse a través de pruebas cualitativas de precipitación con cloruro de bario para detectar la presencia de ácido sulfúrico libre lixiviado en los primeros ciclos.

De manera complementaria, se podrían explorar estrategias de regeneración del catalizador que permitan recuperar su actividad y prolongar su vida útil. Un método viable sería recuperar el biocarbón empleado como catalizador y volver a funcionalizar luego de la reacción, mediante un nuevo postratamiento de sulfonación del material, aumentando la capacidad de utilización del material.

Finalmente, resultaría de interés poder extender la metodología desarrollada a diferentes residuos lignocelulósicos de origen regional, contribuyendo a la valorización de diferentes corrientes de biomasa residual y fortaleciendo el desarrollo de tecnologías catalíticas sustentables basadas en recursos renovables y de bajo costo.

7. Bibliografía

1. Casoni, A. I., Hoch, P. M., Volpe, M. A. & Gutierrez, V. S. Catalytic conversion of furfural from pyrolysis of sunflower seed hulls for producing bio-based furfuryl alcohol. *J. Clean. Prod.* **178**, 237–246 (2018).

2. Casoni, A. I., Bidegain, M., Cubitto, M. A., Curvetto, N. & Volpe, M. A. Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils. *Bioresour. Technol.* **177**, 406–409 (2015).

3. MUNICIPALIDAD DE BAHÍA BLANCA. PLIEGO DE BASES Y CONDICIONES PARA LA CONTRATACIÓN DEL SERVICIO DE DISEÑO, CONSTRUCCIÓN, OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO DEL RELLENO SANITARIO LOCAL. https://www.bahia.gob.ar/docs/mesa/1275160-0.pdf.

4. La Nueva. Basurales en la ciudad: una tormenta perfecta que se prolongará hasta 2021. https://www.lanueva.com/nota/2020-9-26-6-30-49-basurales-en-la-ciudad-una-tormenta-perfecta-que-se-prolongara-hasta-2021 (2021).

5. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Basics of Green Chemistry. https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry.

6. Casoni, A. I., Gutierrez, V. S. & Volpe, M. A. Conversion of sunflower seed hulls, waste from edible oil production, into valuable products. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 102893 (2019).

7. Cheng, F. & Li, X. Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production. *Catalysts* **8**, 1–35 (2018).

8. Chu, G. *et al.* Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. *Environmental Pollution* **240**, 1–9 (2018).

9. Xie, Q. *et al.* Conversion of biochar into sulfonate-bearing solid acids used for the hydrolysis of tylosin: the effect of aromaticity and degree of condensation. *Biochar* **5**, (2023).

10. Soares Dias, A. P. *et al.* Biodiesel Production over Banana Peel Biochar as a Sustainable Catalyst. *Catalysts* **14**, (2024).

11. Chellappan, S., Nair, V., V, S. & K, A. Experimental validation of biochar based green Bronsted acid catalysts for simultaneous esterification and transesterification in biodiesel production. *Bioresour. Technol. Rep.* **2**, 38–44 (2018).

12. Loffredo, C. M., Alvarez, M. & Rebouças, J. S. Esterificación de ácido mirístico catalizada por biocarbones funcionalizados, monitoreada por CG-FID y ATR-FTIR. *Revista Argentina de Ciencias Aplicadas y Tecnología* **2**, (2026).

13. Li, M., Zheng, Y., Chen, Y. & Zhu, X. Bioresource Technology Biodiesel production from waste cooking oil using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk. *Elsevier* **154**, 345–348 (2014).

14. Dehkhoda, A. M., West, A. H. & Ellis, N. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Appl. Catal. A Gen.* **382**, 197–204 (2010).

15. Yusuff, A. S., Thompson-Yusuff, K. A. & Porwal, J. Sulfonated biochar catalyst derived from eucalyptus tree shed bark: synthesis, characterization and its evaluation in oleic acid esterification. *RSC Adv.* **12**, 10237–10248 (2022).

16. Silva, S. M., Peixoto, A. F. & Freire, C. Organosulfonic acid functionalized montmorillonites as solid catalysts for (trans) esterification of free fatty acids and (waste) oils. *Renew. Energy* **146**, 2416–2429 (2020).

17. Bhatia, S. K. *et al.* Conversion of waste cooking oil into biodiesel using heterogenous catalyst derived from cork biochar. *Bioresour. Technol.* **302**, 122872 (2020).

18. Martín, C., Dixit, P., Momayez, F. & Jönsson, L. J. Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Feedstocks to Facilitate Biochemical Conversion. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* vol. 10 Preprint at https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.846592 (2022).

19. Delgado, F., Gutierrez, V. S., Dennehy, M. & Alvarez, M. Stable and efficient metal-biochar supported catalyst: degradation of model pollutants through sulfate radical-based advanced oxidation processes. *Biochar* **2**, 319–328 (2020).

20. Noticias Tornquist. Cierre del basural: Fue inaugurada la planta de Transferencia y Separación “3R”. https://www.noticiastornquist.com.ar/2025/08/22/cierre-del-basural-y-apertura-de-la-planta-de-transferencia-y-separacion-3r-un-hito-historico-para-el-distrito-1/ (2025).

21. Ramirez, L. A., Dennehy, M. & Alvarez, M. Metal oxide-biochar supported recyclable catalysts: A feasible solution for the reduction of 4-nitrophenol in water. *Catal. Commun.* **181**, (2023).

22. Chang, S. *et al.* Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. *Bioresour. Technol.* **138**, 321–328 (2013).

23. Cao, M. *et al.* Effect of hemicellulose extraction pretreatment on sulfonated corncob biochar for catalytic biodiesel production. *J. Environ. Chem. Eng.* **11**, 109058 (2023).

24. Zhang, B. *et al.* Reduced surface sulphonic acid concentration Alleviates carbon-based solid acid catalysts deactivation in biodiesel production. *Energy* **271**, 127079 (2023).

25. Dawodu, F. A., Ayodele, O., Xin, J., Zhang, S. & Yan, D. Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. *Appl. Energy* **114**, 819–826 (2014).

26. Borgayary, S. *et al.* Agro-waste derived sulfonated biochar material as a sustainable heterogeneous catalyst for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **162**, 105632 (2024).

27. da Luz Corrêa, A. P. *et al.* Study of the activity and stability of sulfonated carbon catalyst from agroindustrial waste in biodiesel production: Influence of pyrolysis temperature on functionalization. *Arabian Journal of Chemistry* **16**, (2023).

28. Akinfalabi, S. I., Rashid, U., Yunus, R. & Taufiq-Yap, Y. H. Appraisal of sulphonation processes to synthesize palmwaste biochar catalysts for the esterification of palm fatty acid distillate. *Catalysts* **9**, (2019).

29. Takabait, F., Mahtout, L., Pérez Villarejo, L., Carrasco Hurtado, B. & Sánchez Soto, P. J. Obtención de nanopartículas de carbonato de calcio a partir de precursores inorgánicos y sacarosa como aditivo con potencial utilización como biomaterial. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio* **55**, 179–184 (2016).

30. Mocciaro, A., Lombardi, M. B. & Scian, A. N. Desarrollo de materiales cerámicos refractarios de baja densidad a partir de agentes ligantes nanoestructurados y carbón. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio* **56**, 243–248 (2017).

31. Lower, L. *et al.* Catalytic Graphitization of Biocarbon for Lithium-Ion Anodes: A Minireview. *ChemSusChem* vol. 16 Preprint at https://doi.org/10.1002/cssc.202300729 (2023).

32. Wang, S. *et al.* Van Krevelen diagrams based on machine learning visualize feedstock-product relationships in thermal conversion processes. *Commun. Chem.* **6**, (2023).

33. Xiao, X., Chen, Z. & Chen, B. H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials. *Sci. Rep.* **6**, (2016).

34. Petersen, H. I. & Sanei, H. The H/C Molar Ratio and Its Potential Pitfalls for Determining Biochar's Permanence. *GCB Bioenergy* **17**, (2025).

35. da Luz Corrêa, A. P., Bastos, R. R. C., Rocha Filho, G. N. da, Zamian, J. R. & Conceição, L. R. V. da. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. *RSC Adv.* **10**, 20245–20256 (2020).

36. Wang, X. *et al.* Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. *Chemistry of Materials* **19**, 2395–2397 (2007).

37. Suryandari, A. S., Nurtono, T., Widiyastuti, W. & Setyawan, H. Hydrophobic Modification of Sulfonated Carbon Aerogels from Coir Fibers To Enhance Their Catalytic Performance for Esterification. *ACS Omega* **8**, 27139–27145 (2023).

38. Zong, M. H., Duan, Z. Q., Lou, W. Y., Smith, T. J. & Wu, H. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry* **9**, 434–43 (2007).

39. Silva, S. M., Peixoto, A. F. & Freire, C. Organosulfonic acid functionalized montmorillonites as solid catalysts for (trans) esterification of free fatty acids and (waste) oils. *Renew. Energy* **146**, 2416–2429 (2020).

40. Srilatha, K. *et al.* Influence of carbon chain length and unsaturation on the esterification activity of fatty acids on Nb2O5 catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 10816–10819 (2009).

41. Tang, W. *et al.* Performance and deactivation mechanism of a carbon-based solid acid catalyst in the esterification of soybean saponin acid oil. *J. Environ. Chem. Eng.* **11**, 109797 (2023).

42. Zhang, B. *et al.* Catalytic performance and deactivation mechanism of a one-step sulfonated carbon-based solid-acid catalyst in an esterification reaction. *Renew. Energy* **164**, 824–832 (2021).