

Obtención de catalizadores ácidos a partir de la cascarilla de arroz

Acid catalysts from rice husk ash

Jeisson Javier Loaiza Malaver

Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Bogotá, D. C., Colombia
<http://orcid.org/0000-0003-0974-0593>

Ana María Campos Rosario

Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Bogotá, D. C., Colombia
<http://orcid.org/0000-0003-0360-956X>
ana.campos@utadeo.edu.co

Fecha de recepción: 26 de julio de 2017

Fecha de aceptación: 19 de octubre de 2017

Sugerencia de citación: Loaiza Malaver, J. J. y Campos Rosario, A. M. (2017). Obtención de catalizadores ácidos a partir de la cascarilla de arroz. *Mutis*, 7(2), 33-43, doi: <http://dx.doi.org/10.21789/22561498.1253>

Editor: Hernández Fernández, J. javier.hernandez@utadeo.edu.co

RESUMEN

En este artículo se presenta la obtención de sílice a partir de la cascarilla de arroz, y su aplicación en la síntesis de catalizadores ácidos sólidos. Catalizadores de zirconio sulfatado soportado sobre sílice fueron obtenidos mediante la vía sol-gel usando una sulfatación *in situ*. Los parámetros considerados en esta investigación fueron la relación molar de Si/Zr y el uso de ultrasonido durante el tiempo de envejecimiento.

El precursor de silicio fue obtenido en forma de silicato de sodio por medio de extracción alcalina de las cenizas de la cascarilla de arroz. Posteriormente, el zirconio fue adicionado en la matriz de sílice mediante la técnica sol-gel. Finalmente, la sulfatación fue llevada a cabo por la adición adecuada de ácido sulfúrico en solución.

Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos x, adsorción-desorción de nitrógeno y espectroscopia de infrarrojo. Los resultados indican que los catalizadores tienen un área superficial BET considerable y estructura cristalina.

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de deshidratación de xilosa usando agua como solvente. Los catalizadores mostraron un potencial catalítico en la producción de furfural.

Palabras clave: cascarilla de arroz, biomasa, sílice, furfural, zirconio sulfatado, catalizador.



ABSTRACT

In this paper, is reported the development and utilization of silica from rice husk (RH) for the synthesis of solid acid catalysts. Sulfated zirconia catalysts were prepared by the sol-gel reaction, using an in situ sulfation. The parameter considered in this work was the Si/Zr molar ratio and the ultra sonication during the gelation time.

Silicon precursor was obtained as sodium silicate by alkaline extraction from rice husk ash (RHA) and zirconium were added into the silica matrix via sol-gel technique. Subsequently, the sulfation was done by adding suitable amounts of acid solutions. The catalyst was characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption, and infrared spectroscopy. The results indicated that the catalyst have high BET surface area and crystalline structure.

The acid catalysts activity was evaluated in the xylose dehydration reaction using water as solvent. The catalyst exhibited a catalytic potential in the furfural production.

Key words: Rice husk, biomass, silica, furfural, catalyst, sulfated zirconia.

INTRODUCCIÓN

En Colombia, uno de los residuos agroindustriales más representativos es el asociado con el cultivo de arroz. Con un área de siembra de aproximadamente 490 000 hectáreas y con una producción de 5.8 toneladas/hectárea, se calcula una generación de 580 000 toneladas/año de cascarilla de arroz (CA), especialmente en los departamentos de Casanare, Huila, Meta y Tolima (Federación Nacional de Arroceros, 2005). El impacto ambiental proviene de la incineración de esta biomasa, debido a que su comercialización no es significativa.

La CA es un material lignocelulósico compuesto principalmente por celulosa (50 %), lignina (30 %) y otros compuestos orgánicos (20 %), que tienen un gran potencial industrial y tecnológico, dado que son la materia prima de múltiples productos químicos de interés comercial; sin embargo, estas características no son explotadas actualmente (Quiceno Villada y Gutiérrez Mosquera, 2010; Sierra Aguilar, 2009).

De acuerdo con Fernandes *et al.* (2016), la fracción inorgánica de la CA contiene entre el 95 y el 98 % en peso de sílice amorfa (Fuel, 165 [2016] 351-359), que puede ser extraída por pirolisis a elevadas temperaturas en forma de cenizas de CA, o directamente del residuo agroindustrial en forma de silicatos de sodio, utilizando un método de extracción por solvente. Aunque el

uso de silicatos de sodio utilizado en extracción con solvente a partir de la cascarilla de arroz es aún limitado, se han realizado estudios que demuestran la posibilidad de usarlo con diferentes propósitos (Adam, Appaturi e Iqbal, 2012).

La sílice (SiO_2) es el óxido natural más abundante en la tierra, y a pesar de su gran cantidad, es obtenido por rutas sintéticas para su comercialización en diversas aplicaciones tecnológicas. La sílice puede existir de varias formas, cada una con sus propias características estructurales, así como con sus propias propiedades físicas y químicas: puede existir en forma de gel, sólido cristalino o material amorfo.

Catalizadores para la conversión de biomasa

El uso de catalizadores heterogéneos selectivos, así como la mejora de los sistemas de reacción, han surgido exponencialmente en la industria de la biorrefinería como una alternativa para la fabricación de diferentes productos químicos de interés comercial a partir de la biomasa, pues su facilidad de separación durante la reacción los hace más eficientes en comparación con los procesos homogéneos (FitzPatrick, Champagne, Cunningham y Whitney, 2010).

Los numerosos reportes relacionados con dichos desarrollos coinciden en que indudablemente estos deben fundamentarse en procesos catalíticos heterogéneos, dado que las nuevas tecnologías requieren cumplir con

los principios de la química verde y la producción sostenible. Sin embargo, los principales desafíos para la conversión de biomasa incluyen la disminución de la temperatura de reacción, el diseño de sistemas catalíticos en fase líquida, la obtención de catalizadores activos, selectivos y estables, y además, que puedan ser regenerados y reutilizados.

Una extensa variedad de catalizadores sólidos ácidos ha sido estudiada en la deshidratación de las pentosas y hexosas, principales componentes de los polímeros presentes en la biomasa, para la producción de furfural (FUR) e hidroximetilfurfural (HMF). Estos incluyen zeolitas, heteropoliácidos, zirconias sulfatadas y resinas de intercambio iónico, entre otros elementos, que exhiben una elevada actividad, selectividad y estabilidad, facilitan la separación de los productos y adicionalmente se clasifican en el grupo de *catalizadores superácidos*, debido a que la fuerza ácida que pueden alcanzar es comparable a la de los ácidos minerales que son usados para este tipo de reacción (Agirrezábal, Gandarias y Arias, 2014).

Los más estudiados son las zeolitas, que son aluminosilicatos con una estructura altamente cristalina y canales con poros muy definidos que contienen los sitios activos. Sin embargo, el uso de las zeolitas en procesos catalíticos no puede ser aplicado a todos los tipos de moléculas, principalmente por limitaciones debidas al tamaño de poro.

Enfocados en las limitaciones difusionales, se inició el desarrollo de los sólidos mesoporosos con la posibilidad de modular la selectividad y la porosidad de los catalizadores. Entre esos sólidos se encuentran los óxidos metálicos mixtos, que resultan actualmente muy importantes en el campo de la catálisis, debido a que ofrecen un amplio espectro de acidez/basicidad superficial, actividad catalítica y estabilidad térmica; estos óxidos tienen una mayor aplicación, en comparación con los óxidos puros. Este tipo de óxidos se compone generalmente de metales de transición con capacidad semiconductor que poseen propiedades redox relacionadas con sus características ácido-base.

Respecto a los catalizadores ácidos, los metales más usados para modular la acidez son el aluminio, zir-

conio, molibdeno, tungsteno y estaño. Asimismo, se ha encontrado en la literatura que la adición de aniones, tales como los iones de sulfato o fosfato, generan catalizadores con acidez elevada o superacidez. Este tipo de sólidos resulta muy apropiado para realizar reacciones de transesterificación y esterificación (Agirrezábal *et al.*, 2014; Morales *et al.*, 2012).

Inspirados en las propiedades físico-químicas de la biomasa lignocelulósica, y adicionalmente enfocados en la reducción de costos y en el aprovechamiento de este material, múltiples diseños para la obtención de catalizadores a partir de la biomasa indican el potencial de esta línea de investigación en el marco de la biorrefinería (Chen *et al.*, 2013).

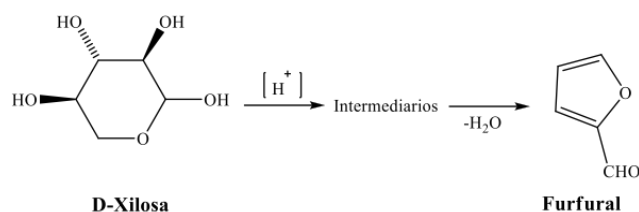
En algunos catalizadores sintetizados a partir de la cascarilla de arroz, por ejemplo, se han utilizado metales de transición soportados para diferentes tipos de reacciones. Una muestra es el uso de cromo incorporado en sílice obtenida vía sol-gel en la oxidación de ciclohexano, ciclohexeno y ciclohexanol, con conversiones próximas al 100 %. El molibdeno y el tungsteno soportado en sílice extraída de la CA también han sido probados en la oxidación de estireno usando peróxido de hidrógeno como oxidante, así como en la obtención de benzaldehído (Bza), para lograr conversiones de 82.2 % y selectividad para el Bza del 82.8 %. El hierro es considerado un metal de transición de bajo precio y que participa como catalizador en muchas reacciones orgánicas; por ello su aplicación soportado sobre sílice hace que tenga un gran campo de investigación, como en la oxidación del fenol o en reacciones de Friedel-Crafts. Asimismo, se utilizan el galio, el aluminio, indio para la benzilación de xilenos y bencenos, en reacciones fotocatalíticas usando nanotubos de sílice-estaño, o compuestos bimetálicos de cobre y cerio para la oxidación de benceno, así como los catalizadores híbridos orgánicos-inorgánicos, con ácido sulfanílico entre otras aplicaciones (Adam *et al.*, 2012).

Catalizadores ácidos y producción de furfural (FUR)

FUR es una importante materia prima en la industria química, producida exclusivamente a partir de biomasa rica en pentosas en presencia de un ácido mineral

fuerte. No hay una ruta sintética para la obtención de este aldehído (figura 1). En tal sentido, el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos orientados a la prevención de los inconvenientes económicos y ambientales asociados a la catálisis homogénea, tales como la extrema corrosión, la alta toxicidad y una excesiva disposición de residuos, se ha estado implementando en las últimas décadas. El objetivo es obtener este producto químico mediante rutas sintéticas y con un menor impacto ambiental, pues dicho aldehído tiene grandes aplicaciones en el ámbito industrial, además de ser uno de los principales solventes empleados en la fabricación de una amplia variedad de productos químicos en diferentes ramas (Molina, Granados, Gervasini y Carniti, 2015).

Figura 1. Mecanismo de reacción sugerido para formación de FUR a partir de pentosas bajo condiciones ácidas



La investigación actual en la producción de FUR está dividida en dos áreas: optimización del proceso y nuevos sistemas catalíticos. La gran cantidad y variedad de publicaciones y patentes en el campo confirman el elevado valor y potencial de este compuesto (Agirrezábal *et al.*, 2014)

Algunos sistemas usados en la producción de furfural incluyen el uso de catalizadores con baja porosidad, entre ellos $CrCl_3$ (ácido Lewis) combinado con HCl (ácido Bronsted), con un rendimiento del 29 al 39 % en agua; los sólidos microporosos, como las zeolitas, que pueden tener rendimientos entre el 20 y el 90 %, y en las cuales la relación Si/Al y la porosidad son los factores determinantes en el comportamiento catalítico, y los sólidos mesoporosos, que han demostrado también una alta versatilidad en esta reacción, entre ellos los silicatos modificados MCM, o las capas

de sílice mesoporosa (MSHS mesoporous silica shells), y más recientemente los óxidos metálicos mixtos soportados en sílice o en carbón activado, que pueden tener rendimientos entre el 10 y el 75 % (Agirrezábal *et al.*, 2014).

En el marco descrito, con el fin de explorar productos de valor agregado obtenidos a partir de la cascarilla de arroz, en este artículo se presenta la obtención de materiales sólidos con actividad catalítica y su evaluación en la conversión de otro producto derivado de la biomasa, la xilosa. El desarrollo de este tipo de investigaciones resulta de gran importancia, puesto que además de crear conciencia ambiental sobre la producción de materiales, que tradicionalmente se obtienen por procesos ajenos a la química verde, se están generando productos de valor agregado, como el furfural, mediante procesos catalíticos más limpios, lo que conduce a la obtención de catalizadores innovadores; de este modo se logra un aprovechamiento más eficiente de los residuos agroindustriales.

METODOLOGÍA

Obtención de catalizadores

Cincuenta gramos de CA provenientes de la ciudad de El Espinal (molino de arroz Diana, Tolima, Colombia) fueron lavados con 500 ml de HCl al 1 % durante 30 minutos a 90 °C, con el fin de retirar posibles impurezas que pudieran afectar la sílice. A continuación se efectuó una serie de lavados con agua destilada para neutralizar la solución. Después de separar la CA, esta fue sometida a un proceso de calcinación a 700 °C por una hora, del cual se obtuvieron las cenizas que contenían la sílice y material carbonáceo.

Para la extracción de sílice de las cenizas se utilizó NaOH 1.5 M, con una relación peso/volumen de 7.5 ml/g de ceniza; la solución permaneció en reacción a 90 °C por una hora, con el objetivo de obtener los silicatos de sodio. Al finalizar la reacción se realizaron centrifugación y posterior filtración para separar la solución de interés del material carbonáceo, que es utilizado en procesos alternos de síntesis.

La obtención de catalizadores se llevó a cabo mediante la incorporación de zirconio a la sílice extraída de la CA, a partir de la adición de soluciones de cloruro de zirconilo a los silicatos de sodio. La concentración de Zr fue ajustada en porcentajes entre el 5 y el 50 % en peso. Posteriormente, la adición de soluciones diluidas de H_2SO_4 hasta un pH de cuatro permitió la formación de geles, que fueron envejecidos a 50 °C, con el objetivo de evaluar las características superficiales de los sólidos; el tiempo de envejecimiento fue variable, entre treinta minutos y cuatro horas, con la aplicación de ultrasonido (us) en algunos catalizadores. Posteriormente fueron lavados y secados a 60 °C durante 24 horas. Finalmente, los materiales fueron calcinados a 600 °C por tres horas y tamizados (150 μm). En la tabla 1 se presenta la nomenclatura relacionada con las condiciones de síntesis de los sólidos.

Tabla 1. Nomenclatura y condiciones de síntesis de los sólidos

Material	Zr (wt %)	Tiempo de envejecimiento (h)	Tiempo en baño de ultrasonido (us)
Sílice	0	2	—
Zr-5/2	5	2	—
Zr-5/4	5	4	—
Zr-5/us	5		30 min
Zr-10/2	10	2	—
Zr-10/4	10	4	—
Zr-10/us	10		30 min
Zr-50/2	50	2	—
Zr-50/4	50	4	—

Caracterización del catalizador

Espectroscopia por infrarrojo. Para conocer el tipo y estimar la proporción de los grupos funcionales

presentes en los sólidos, los espectros en la región del IR fueron tomados en espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR argilent Cary 630.

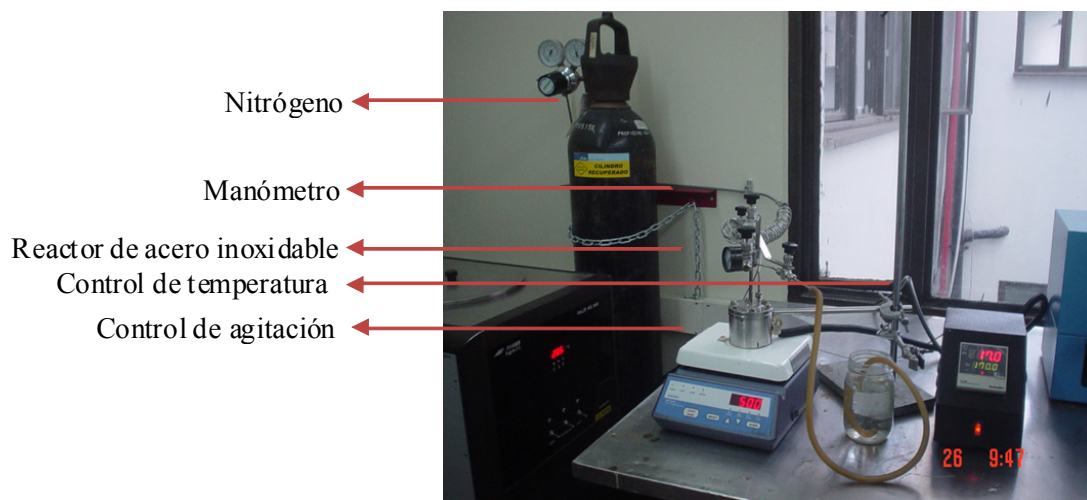
Difracción de rayos x (DRX). La presencia y/o modificación de fases cristalinas de los materiales se analizó por difracción de rayos x. Los difractogramas fueron realizados en un difractómetro Philips PW1710 (radiación $K\alpha$ de Cu, $\lambda=1.54056\text{\AA}$). Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente en los sólidos en polvo, utilizando una velocidad de 0.02Θ y tiempo de paso de dos segundos.

Isotermas de adsorción. Con el objetivo de caracterizar la superficie de los sólidos, determinar su área superficial y su porosidad, las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K fueron registradas en un equipo TriStar 3000 Micrometrics Surface Área and Porosity Analyser. Previamente a la realización del análisis las muestras calcinadas fueron desgasificadas durante cuatro horas a 200 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. En la determinación del área superficial se empleó la metodología BET, y las distribuciones del tamaño de poro fueron elaboradas de acuerdo con el método BJH (Condon, 2006).

Actividad catalítica

La deshidratación de xilosa fue llevada a cabo en un reactor de acero inoxidable de 50 ml con temperatura controlada y con agitación magnética a 500 rpm (figura 2). En el reactor se adicionaron 0.75 g de D-xilosa, 0.5 g de catalizador, y 25 ml de agua desionizada (Cortés, Piñeros y Campos, 2013). El tiempo de inicio de reacción se registró después de que el sistema alcanzara la temperatura deseada de estudio. Después de dos horas de reacción, la muestra fue extraída y centrifugada. El producto fue analizado por HPLC usando una columna cromatográfica RPC-18 150 4.6 mm. La fase móvil se preparó a partir de la mezcla de 40 ml de metanol y 1 ml de ácido acético glacial y se completó el volumen a 1 L con agua destilada. La columna se mantuvo a 20 °C, y el producto fue detectado por UV a 270 nm. El volumen de inyección fue de 20 μL .

Figura 2. Reactor de alta presión con atmósfera de nitrógeno



La conversión de D-xilosa y la selectividad a furfural fueron estimadas a partir de las ecuaciones 1 y 2, respectivamente. Asimismo, las condiciones óptimas de reacción fueron determinadas en trabajos previos (Cortés *et al.*, 2013).

$$\text{Conversión} = \frac{C_{\text{xilosa, inicial}} - C_{\text{xilosa, final}}}{C_{\text{xilosa, inicial}}}$$

$$\text{Selectividad} = \frac{C_{\text{furfural}}}{C_{\text{xilosa, inicial}} - C_{\text{xilosa, final}}}$$

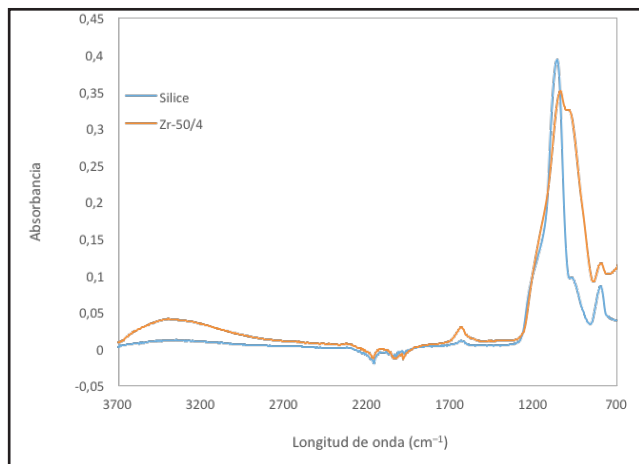
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales

En la figura 3 se presenta una comparación de los espectros IR de la sílice pura y de un catalizador como ejemplo del comportamiento general observado. Las principales diferencias entre dichos sólidos radica en el cambio de algunas bandas características para cada sólido, principalmente la banda que se encuentra localizada en la región entre 1200 y 800 cm^{-1} , en la cual se observa una variación en la altura del pico. Asimismo, el aumento en la absorción de la región de 3600 a 2700 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de nuevos grupos hidroxilo (OH), sitios tipo Bronsted, y en la región de 1900 a 1500 cm^{-1} , la posible existencia de grupos

ácidos tipo Lewis, ambos relacionados con la presencia de grupos ácidos en los catalizadores, importantes en la deshidratación de xilosa.

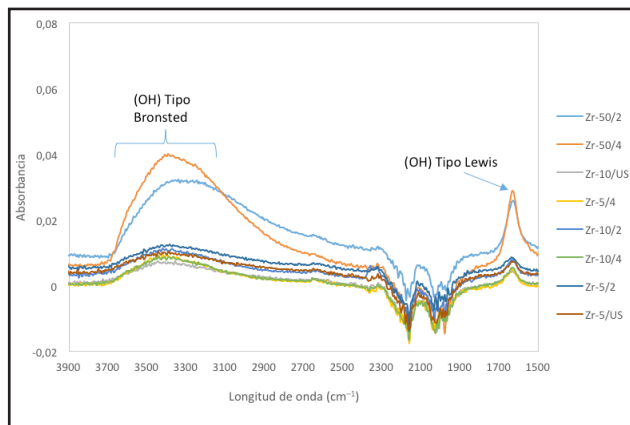
El ensanchamiento de la banda entre 1200 y 800 cm^{-1} está relacionado con la presencia de Zr en las redes de silicio, lo cual afecta la intensidad de esta señal. Por otro lado, podría estar relacionado también con la presencia de quelato formado por el anión sulfato y el zirconio, dado que en la literatura este grupo exhibe señales en 1059, 1129 y 1231 cm^{-1} , debidas a los enlaces S = O y S-O (Heshmatpour y Aghakhanpour, 2012).

Figura 3. Espectro de infrarrojo catalizador Zr-50/4 y de sílice

En las figuras 4 y 5 se presentan los espectros IR de los diferentes catalizadores en la región comprendida entre 650 y 4000 cm^{-1} . En la figura 4, el aumento en la absorción de la región de 3600 a 2700 cm^{-1} , y en la región de 1900 a 1500 cm^{-1} corresponde a las frecuencias de estiramiento y flexión de los grupos hidroxilo. Dado que la temperatura de calcinación fue de 600 $^{\circ}\text{C}$, estas vibraciones están relacionadas con nuevos grupos ácidos OH asociados a los cationes de Si y Zr.

En la figura 5 se evidencia, para los catalizadores de sílice y zirconio, que las señales predominantes se encuentran en un rango de longitud de onda entre 1300 y 750 cm^{-1} . Entre las absorciones asignadas para el soporte catalítico de sílice se encuentran las señales de 800 cm^{-1} , que corresponden a la deformación del enlace Si-O-Si, la señal 1000-1200 cm^{-1} , que hace referencia a la vibración de estiramiento de los enlaces Si-O-Si; de igual forma, pueden coexistir con la vibración tipo estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si, entre las mismas señales. Es importante resaltar que las anteriores absorciones asignadas al soporte catalítico se vuelven más anchas y menos definidas para los catalizadores con respecto al blanco de sílice mostrado en la figura 3, lo cual podría indicar la presencia de Zr en la superficie de sílice por medio de una sustitución isomorfa. Ward y colaboradores muestran, por ejemplo, que sílices con una adición de zirconio exhiben una señal entre 1000 y 920 cm^{-1} , con la aparición de un hombro que es atribuido a una sección

de enlaces Si-O-Zr o Zr-O-Zr (Ward, Pujari, Costanzo, Masters y Maschmeyer, 2011). En este caso, técnicas de caracterización complementarias deben realizarse para probar esta hipótesis.

Figura 4. Espectro infrarrojo de los catalizadores sílice-zirconio ($\lambda = 4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$)

En la figura 6 se presenta el difractograma de rayos x para la sílice pura. La banda amplia centrada en 22.5 $^{\circ}$ es generalmente atribuido a la forma desordenada cristobalita. Sin embargo, las señales agudas en $2\theta = 32^{\circ}, 45^{\circ}, 56^{\circ}, 66^{\circ}, 75^{\circ}$ y 84° indican un elevado orden y cristalinidad en la sílice obtenida (Jiménez Morales *et al.*, 2010).

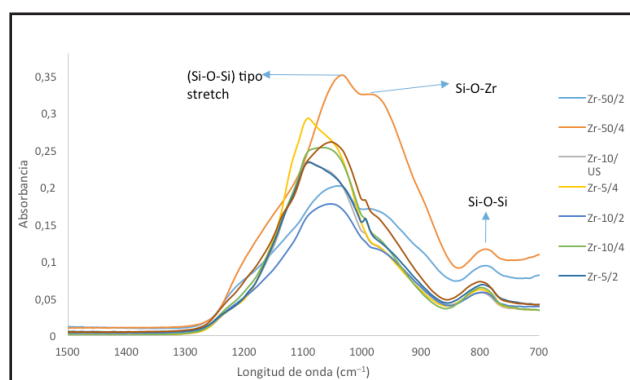
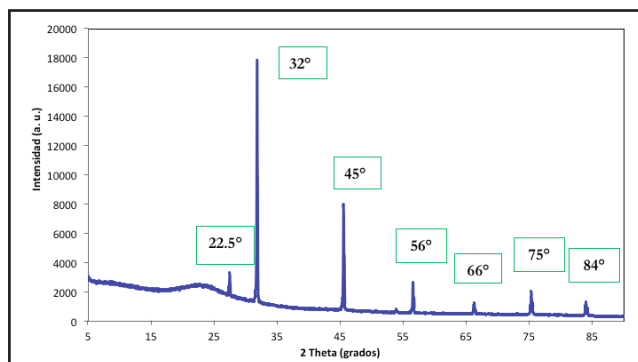
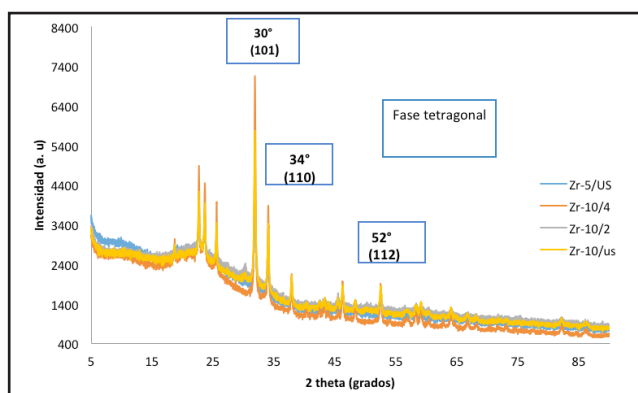
Figura 5. Espectro infrarrojo de los catalizadores sílice-zirconio ($\lambda = 1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$)

Figura 6. Difractograma DRX, soporte catalítico sílice



En la figura 7 se representan los difractogramas de rayos x para los diferentes catalizadores sintetizados de sílice-zirconio. Allí se observa que también son sólidos cristalinos. De acuerdo con la literatura, la principal fase cristalina obtenida fue la tetragonal del óxido de zirconio, con señales en 2θ de 30° , 34.4° , 52° . Sin embargo, las señales alrededor de los 25° están relacionadas con la fase monocíclica del mismo óxido (Jiménez, Santamaría, Maireles y López, 2011). Este sería un indicador de la presencia de óxido de zirconio en la superficie del catalizador.

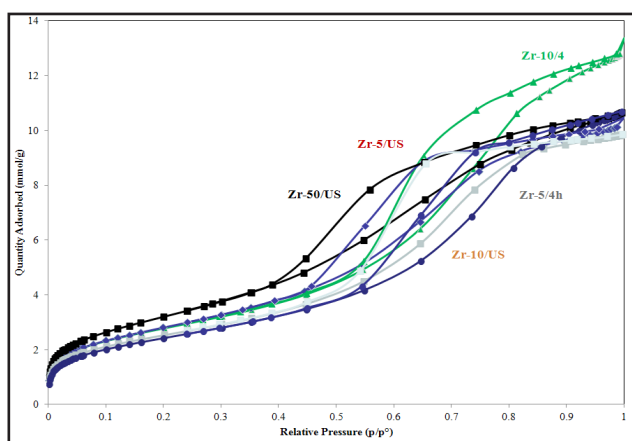
Figura 7. Difractograma DRX catalizadores sílice-zirconio



En relación con las características texturales de los sólidos, en la figura 8 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno en los sólidos. Las isothermas obtenidas en los sólidos exhiben el comportamiento típico de sólidos mesoporosos y corresponden a isothermas tipo IV, siendo el rasgo distintivo

de esta isoterma su lazo de histéresis según la calificación BDDT (Condon, 2006). En la mayoría de los casos las isothermas presentan histéresis tipo H2, que corresponde al tipo de histéresis más común exhibido por la mayoría de óxidos inorgánicos. Este resultado indica un elevado grado de mesoporosidad, y es frecuente en agregados de partículas laminares o en adsorbentes que contienen poros en forma de rendijas entre láminas paralelas.

Figura 8. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno en catalizadores sílice-zirconio



Las áreas superficiales calculadas por el método BET y el tamaño de poro promedio se presenta a continuación, en la tabla 2. Las áreas superficiales de los catalizadores se encuentran entre 138 y $266 \text{ m}^2/\text{g}$, con tamaños de poro promedio entre 32 y 54 (Condon, 2006).

Tabla 2. Características texturales de los catalizadores

Nombre	S BET (m^2/g)	Tamaño de poro (Å)
Zr-5/2	138	32.6
Zr-10/2	166	35.6
Zr-50/2	130	28.2
Zr-5/4	266	41.3
Zr-10/4	226	53.9
Zr-50/4	170	32.5
Zr-5/us	231	43.5
Zr-10/us	198	54.4

Actividad catalítica

Con el objetivo de presentar una nueva alternativa en el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos, es necesario evaluar su eficiencia con respecto a otros procesos. En tal sentido, esta eficiencia será evaluada por medio de la conversión de xilosa y la selectividad hacia la producción de furfural.

En la tabla 3 se presentan los resultados de actividad catalítica en la deshidratación de xilosa para la producción de furfural. El sólido que exhibe el mejor comportamiento, comparado a una temperatura de reacción de 140 °C, fue el Zr-50/4, obtenido con una conversión del 96 % y una selectividad a furfural del 42.7 %, este catalizador será utilizado a continuación en el análisis comparativo para mostrar las mejores propiedades en la actividad catalítica.

Tabla 3. Actividad catalítica en la deshidratación de xilosa para la producción de furfural

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)
	T=140 °C	
Zr-5/2	97	18.5
Zr-10/2	96	22.7
Zr-50/2	98	30.5
Zr-5/4	98	42.7
Zr-10/4	97	29.2
Zr-50/4	96	26.9
Zr-5/US	95	28.8
Zr-10/US	97	26.2

A la luz de la literatura, se examinaron aquellos catalizadores que obtuvieron los mejores rendimientos, y que tuvieran condiciones de reacción similares a las realizadas en este proyecto de investigación. Entre ellos se encuentran los sistemas de solventes agua/tolueno a diferentes temperaturas. En las anteriores condiciones, entre los resultados más relevantes se encuentran: MCM-41-SO₃H a una temperatura de 140 °C y con un rendimiento del 76 %. En una temperatura de 170 °C, propilsulfónico-SBA (180) con un ren-

dimiento del 82 %, con el mismo sistema de solventes y el catalizador arenosulfónico-SBA (180), que alcanza un rendimiento del 86 % a una temperatura de 160 °C. A esta misma temperatura (160 °C), un rendimiento del 78 % es alcanzado con un catalizador de MgF₂-71wt%-perfluorosulfónico, y por último, con un solvente bifásico (SBP/H₂O) a una temperatura de 150 °C, el catalizador Sn-MMT obtenido a partir de una arcilla natural, muestra un rendimiento del 71 % (Campos Molina *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2015; Agirrezábal *et al.*, 2014). Campos y colaboradores muestran el uso de arcillas pilarizadas como catalizadores ácidos en la conversión de xilosa, utilizando como solvente agua; en su procedimiento encontraron una selectividad a furfural del 35 % en una temperatura de 140 °C (Cortés *et al.*, 2013).

Teniendo en cuenta lo anterior, si bien con el uso de algunos catalizadores el rendimiento para la obtención de furfural es superior en comparación con los catalizadores obtenidos a partir de la CA, dicha variación en los resultados se puede explicar por el tipo de solvente usado en la reacción, dado que en la presente investigación fue utilizado como solvente solamente agua. Para evitar reacciones secundarias del furfural se recomienda reducir el tiempo de residencia del producto de interés en fase acuosa. El uso de dichos solventes orgánicos ayuda a realizar una extracción del furfural a una fase inmiscible con el agua, lo cual evita su contacto con xilosa y los intermedios. En el proyecto de investigación se usó un sistema que solo utilizaba agua, con el fin de trabajar bajo los principios de química verde, lo cual redujo el rendimiento de la operación.

El rendimiento de furfural se ve afectado por las reacciones secundarias que existen en el proceso de obtención. Por un lado, la xilosa puede degradarse, y por medio de fragmentación formar formaldehído, ácido fórmico, acetaldehído, dihidroxiacetona, gliceraldehído, glicolaldehído, ácido láctico, acetol y piruvaldehído. De igual forma, el furfural formado puede reaccionar con los productos intermedios de la deshidratación o consigo mismo para polimerizarse (Zubiri, 2012).

La temperatura de operación resulta importante en la comparación. Dicha variable de proceso pudo afectar la selectividad en el proyecto de investigación, redu-

ciendo su selectividad (Zubiri, 2012). Sin embargo, los catalizadores sintetizados a partir de la CA muestran una actividad comparable con reportes de la literatura, con los sistemas de reacción expuestos en el presente análisis, lo que afirma el potencial de este tipo de catalizadores y la disminución del impacto ambiental que se puede generar en este tipo de reacción al reemplazar un ácido mineral fuerte por un sólido ácido.

CONCLUSIONES

La zirconia sulfatada obtenida a partir de residuos de cascarilla de arroz es un catalizador promisorio para la deshidratación de pentosas utilizando agua como solvente, dado que a 140 °C alcanza una selectividad del 43 % en una conversión del 98 %.

Durante la síntesis, el empleo de ultrasonido durante la etapa de envejecimiento disminuye el tiempo de síntesis sin afectar de manera significativa las características estructurales de los sólidos; sin embargo, no tiene un efecto significativo en la actividad catalítica.

La conversión de xilosa a furfural en presencia de catalizadores sólidos ácidos muestra un nuevo camino para desarrollar diferentes tecnologías limpias enfocadas en el uso de monosacáridos como materia prima, con el fin de extrapolar estas reacciones a residuos agrícolas, especialmente lingnocelulósicos, materiales con altos contenidos de pentosas.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue posible gracias a la financiación de la Dirección de Investigaciones de la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, donde se realizó el trabajo experimental. Dicha dirección también apoyó la presentación de este trabajo en diferentes eventos nacionales e internacionales.

Los autores expresan un agradecimiento especial a los doctores Rafael Alberto Molina y Sonia Moreno, directores del Grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA) de la Universidad Nacional de Colombia, quienes nos permitieron la realización de las isotermas de nitrógeno en su laboratorio.

REFERENCIAS

- Adam, F., Appaturi, J. N., e Iqbal, A. (2012). The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress. *Catalysis Today*, 190(1), 2-14, doi: <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.056>
- Agirrezábal Tellería, I., Gandarias, I. y Arias, P. L. (2014). Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review. *Catalysis Today*, 234, 42-58, doi: <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.027>
- Campos Molina, M. J., Manuel, L. G., Antonella, G., y Paolo, C. (2015). Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. *Catalysis Today*, 254, 90-98.
- Chen, K.-T., Wang, J.-X., Dai, Y.-M., Wang, P.-H., Liou, C.-Y., Nien, C.-W., Chen, C.-C. (2013). Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(4), 622-629, doi: <http://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.006>
- Condon, J. B. (2006). *Surface area and porosity determinations by physisorption measurements and theory*. Amsterdam: Elsevier B. V.
- Cortés, W., Piñeros, Y. y Campos, A. (2013). Conversion of D-xylose into furfural with aluminum and hafnium pillared clays as catalyst (Conversion de D-xilosa a furfural con arcillas pilarizadas con aluminio y hafnio como catalizadores). *Dyna*, 80(180), 105-112.
- Federación Nacional de Arroceros (2005). Fedearroz. Disponible en: <http://www.fedearroz.com.co/new/index.php>
- Fernandes I., Calheiro D., Kielling A., Moraes C. Rocha T., Brehm F. y Modolo R. (2016). Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. *Fuel*, 165, 351-359, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.086>

- FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M. F. y Whitney, R. A. (2010). A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology*, 101(23), 8915-22, doi: <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.125>
- Heshmatpour, F. y Aghakhanpour, R. B. (2012). Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route. *Advanced Powder Technology*, 23(1), 80-87, doi: <http://doi.org/10.1016/j.apt.2010.12.012>
- Jiménez Morales, J., Santamaría González, P., Maireles Torres, A. (2010) Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 91-98.
- Jiménez Morales, J., Santamaría González, P., Maireles Torres, A. y López, J. (2011). Applied catalysis B : Environmental calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 91-98, doi: <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.014>
- Kaur, M., Sharma, S. y Bedi, P. M. S. (2015). Silica supported Brønsted acids as catalyst in organic transformations: A comprehensive review. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(4), 520-549, doi: [http://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60299-0](http://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60299-0)
- Kondo, J. N., Yoda, E., Ishikawa, H., Wakabayashi, F. y Domen, K. (2000). Acid property of silanol groups on zeolites assessed by reaction probe IR Study. *Journal of Catalysis*, 191(2), 275-281, doi: <http://doi.org/10.1006/jcat.1999.2807>
- Molina, M. J. C., Granados, M. L., Gervasini, A. y Carniti, P. (2015). Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. *Catalysis Today*, 254, 90-98, doi: <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.018>
- Morales, W. G., Sequeira, A., Chamorro, E., Braga, M., Sobral, A. y Sousa, H. (2012). Catálisis heterogénea en la obtención de biodiésel, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 16, 15-22.
- Prasad, R. y Pandey, M. (2012). Rice husk ash as a renewable source for the production of value added silica gel and its application: An overview. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 7(1), 1-25, doi: <http://doi.org/10.9767/bcrec.7.1.1216.1-25>
- Quiceno Villada, D. y Gutiérrez Mosquera, M. Y. (2010). Alternativas tecnológicas para el uso de la cascarilla de arroz como combustible (trabajo de grado, Universidad Autónoma de Occidente, Facultad de Ingeniería, Cali, Colombia). 108.
- Rodríguez Avendaño, R. G., De los Reyes, J. A., Viveros, T. y Montoya, A. (2012). Efecto del soporte en la hidrogenación selectiva de citral sobre catalizadores de platino soportados en sílice circonia y sílice-titania. *ACI*, 3(1), 55-69.
- Sierra Aguilar, J. (2009). Alternativas de aprovechamiento de la cascarilla de arroz en Colombia (trabajo de grado, Universidad de Sucre, Facultad de Ingeniería, Sincelejo, Colombia). 1-94.
- Vansant, E. F., Van der Voort, P. y Vrancken, K. C. (1995). Characterization and chemical modification of the silica surface. *Studies in Surface Science and Catalysis* (93). Elsevier, doi: [http://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81513-2](http://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81513-2)
- Ward, A. J., Pujari, A., Costanzo, L., Masters, A. F., y Maschmeyer, T. (2011). The one-pot synthesis, characterization and catalytic behavior of mesoporous silica-sulfated zirconia solids. *Catalysis Today*, 178(1), 187-196, doi: <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.003>
- Zubiri, I. S. (2012). Catalizadores para biorrefinería: obtención de furfural y su transformación a productos de condensación aldólica (tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Madrid, España).