

Preparación de carbones sulfonados y su utilización en la eterificación de glicerol con alcohol bencílico.

Chiosso, M. Eugenia; Faroppa, M. Laura; Casella, Mónica L.; Merlo, Andrea B.

mechiosso@comunidad.unnoba.edu.ar

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA)

UNLP- Facultad de Ciencias Exactas.

Universidad Nacional del Noroeste Buenos Aires. UNNOBA

Resumen

Los catalizadores a base de carbón se presentan como una alternativa para la reacción de eterificación de glicerol, ya que pueden ser preparados a partir de precursores de bajo costo, resultan estables en condiciones de reacción no oxidantes, y ofrecen la posibilidad de ser funcionalizados y recuperados para su reutilización. En el presente trabajo se estudió la obtención de materiales carbonosos (Cst: con “template” y Csc: carbonización directa) funcionalizados con diferentes grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{PhSO}_3\text{H}$) para emplearlos como catalizadores heterogéneos en la reacción de eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA). Los resultados obtenidos fueron comparados con el desempeño catalítico (conversión y selectividad) de un carbón comercial (Cc), sulfonado en las mismas condiciones. A todos los sistemas ensayados (con y sin tratamiento de funcionalización) se les realizó el análisis superficial, microscopía SEM-EDAX y se les determinó la concentración de sitios ácidos. Para estudiar la estabilidad, se evaluó la reutilización de dichos materiales manteniendo las condiciones de reacción.

El método de carbonización con template de sílicato resultó el más adecuado para conseguir un material carbonoso con características superficiales apropiadas para su posterior sulfonación (Cst- SO_3H y Cst- PhSO_3H). Con estos sistemas se consiguieron buenos resultados de conversión de BA (próximos al 100%) y de selectividad hacia dos de los productos de interés (mayor al 85% para la suma del mono y diéter). Además, estos catalizadores mostraron un desempeño aceptable luego de tres ciclos consecutivos de reacción. Sin embargo, la conversión obtenida fue menor ciclo tras ciclo, producto del bloqueo y lixiviado de los sitios ácidos.

Palabras clave: glicerol, alcohol bencílico, carbón sulfonado, eterificación.

Introducción

Son cada vez mayores los esfuerzos a nivel nacional como mundial para reducir la utilización de combustibles fósiles y lograr un mejor control de la contaminación. Esto requiere el desarrollo de recursos energéticos alternativos como los biocombustibles. Dado que los recursos energéticos tradicionales tienen un impacto negativo en el medio ambiente y en los patrones climáticos, la necesidad de centrarse en el desarrollo de energías alternativas es indispensable en una sociedad moderna. De esta manera la utilización de suministros de energía provenientes de recursos renovables, baratos y con bajo impacto ambiental, es el enfoque innovador para la resolución de estos problemas (Saxena et al. 2009; Stephen y Periyasamy 2018).

Los biocombustibles brindan energía en todas las formas en que se necesitan para el desarrollo normal de las actividades humanas, pueden reemplazar los combustibles tradicionales de manera directa o indirecta y se pueden integrar fácilmente a los sistemas que funcionan en la actualidad (Demirbas et al. 2009; Escobar et al. 2009).

El biodiesel se posiciona como una opción mundialmente competitiva frente al diesel tradicional a base de petróleo (González et al. 2013). Es un combustible líquido derivado de la biomasa, resulta eficiente,

no es inflamable ni tóxico y ofrece el mismo rendimiento y durabilidad en los motores convencionales (Pico et al. 2013). Puede producirse a partir de grasas y aceites de origen animal o vegetal, grasas de desechos, aceites comestibles usados, etc.

La forma más común de obtener biodiesel es mediante la reacción de transesterificación de triacilglicérols con alcohol en presencia de un catalizador alcalino o ácido (Ayoub y Abdullah 2012). Como subproducto de esta reacción se separa el glicerol de la fase lipídica de la reacción, el cual representa aproximadamente un 10% en peso de la producción de biodiesel (Marx 2016). Considerando el auge de este sector industrial, la oferta de glicerol se incrementó considerablemente en los últimos años, generando una caída de su precio en el mercado (Živković et al. 2017).

Químicamente el glicerol es un triol (1,2,3 propanotriol) (García et al. 2014) de importante reactividad, lo que convierte a esta molécula particularmente atractiva para la síntesis de productos con mayor valor agregado (Ayoub y Abdullah 2012). Mediante diferentes reacciones (hidrogenólisis, reducción, acetalización, deshidratación, pirólisis, oxidación, steam reforming, eterificación, etc) se pueden ampliar las oportunidades del

aprovechamiento de este en productos de interés para diferentes industrias, como la cosmética, farmacéutica, alimenticia, de energía, etc.

Mediante la reacción de eterificación es posible obtener compuestos de menor viscosidad y mayor volatilidad que el glicerol, que funcionan como aditivos oxigenados para combustibles diesel donde ayudan en la reducción de humos y la emisión de material particulado. (Klepacova et al. 2003).

En este trabajo, estudiamos la eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA). En la Figura 1 se pueden ver los productos de eterificación esperados: ME (3-benciloxi-1,2-propanodiol y 2-benciloxi-1,3-propanodiol), DE (1,2-dibenciloxi-3-propanol y 1,3-dibenciloxi-2-propanol) y/o TE (1,2,3-tri propano benciloxi).

La reacción de eterificación se ve favorecida por la presencia de catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos. La actividad de estos últimos resulta de una combinación de la cantidad de sitios ácidos y una adecuada

estructura de poros. Se ha reportado que los más adecuados hasta el momento resultan las resinas comerciales de intercambio iónicas sulfónicas, Amberlyst (15 y 35), sin embargo, su aplicación tiene limitaciones en cuanto a las condiciones de temperatura de trabajo, con lo cual se busca desarrollar otros sistemas catalíticos para tal fin (Goncalves et al. 2013).

Los materiales de carbón poroso se presentan como una alternativa, ya que pueden ser preparados a partir de una amplia variedad de precursores económicos, resultan estables en condiciones de reacción no oxidantes, ofrecen la posibilidad de ser funcionalizados fácilmente y recuperados para su reutilización. Según lo reportado en bibliografía, se han logrado obtener catalizadores porosos a base de carbono utilizando diferentes tipos de materiales de sílice nanoestructurados como templates o mediante la carbonización directa de azúcares, materiales residuales de la producción de café, maíz, madera, etc. (Goncalves et al. 2014).

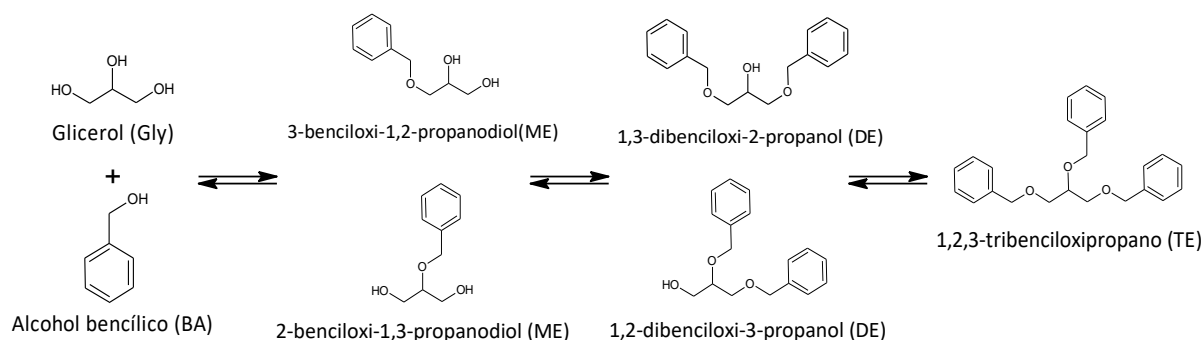


Figura 1: Productos de eterificación de glicerol con alcohol bencílico.

Objetivos

En el presente trabajo se estudiarán diferentes métodos de obtención de carbón y su funcionalización con grupos sulfónicos, para ser empleados como catalizadores en la reacción de eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA). El objetivo será analizar el comportamiento catalítico de dichos materiales carbonosos (actividad y/o selectividad), compararlos con un sistema de carbón comercial (funcionalizado en las mismas condiciones) y analizar la estabilidad de los sistemas ensayando su reutilización.

Materiales y Métodos

Preparación de sistemas carbonosos:

Para conseguir los materiales carbonosos se implementaron dos métodos de síntesis y se utilizó dextrosa anhidra como fuente de carbono.

En el primero, se siguió el procedimiento de síntesis publicado por Han *et al*, (2003) para obtener el sólido que llamaremos Cst (carbón sintetizado con template). Se partió de una relación molar entre el monosacárido y el silicato de sodio (template) de 0,65 y se adicionó agua para facilitar la disolución. La reacción se llevó a cabo a 70°C. Luego se agregó HCl según la relación molar dextrosa/HCl de 0,3 y se mantuvo a la misma temperatura para evaporar parte del agua residual. El material obtenido se carbonizó en un reactor tubular de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno en dos etapas: una a 200°C y la

siguiente a 450°C, ambas durante 5h. El material resultante se agitó con una solución de NaOH 3M durante 5h para remover el template, se recuperó por filtración y se secó en estufa a 105°C.

El otro método empleado para conseguir el carbón que denominaremos Csc (carbón sintetizado por carbonización) consistió en la carbonización directa de dextrosa anhidra, bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo descriptas en el párrafo anterior.

El desempeño catalítico de estos materiales se comparó con los catalizadores obtenidos a partir de carbón comercial (Cc). Se trabajó con C NORIT (GAC 1240 PLUS) molido y tamizado hasta un tamaño de partícula entre 100 y 60 mesh.

Funcionalización:

Para generar los sitios ácidos necesarios para la reacción de eterificación, los materiales se sometieron a dos procesos de funcionalización.

En uno de los procedimientos, se puso en contacto una masa determinada de carbón con H₂SO₄ concentrado (15ml de H₂SO₄(c) por gramo de sólido) a 150°C y bajo corriente de nitrógeno durante 15h. Luego se lavó el material resultante con agua destilada hasta obtener prueba de sulfatos negativa. Finalmente se filtró el sólido C-SO₃H (C: Cst, Csc o Cc) y se secó en estufa durante 2h a 105°C.

En el otro proceso de funcionalización, se procedió a la reacción entre 4-

bencendiazonio y el material carbonoso, utilizando como agente reductor ácido hipofosforoso (H_3PO_2). Para ello, se sintetizó el sulfato de 4-bencendiazonio por diazotación del ácido 4-aminobencenosulfónico en HCl 1M y con el agregado gota a gota de KNO_2 1M. Se mantuvo el balón de reacción entre 0 y 5°C y con agitación continua durante 50 min. Se filtró antes de proceder a la funcionalización de 2g de sólido y se mantuvo 1h más en las mismas condiciones antes de lavarlo y recuperar el material funcionalizado, C-PhSO₃H (C: Cst, Csc o Cc).

Caracterización:

Se determinó la densidad de sitios ácidos mediante una titulación por retorno. En dicho procedimiento se tomó una masa de muestra seca a la cual se le adicionó NaOH (0,01M) y se mantuvo con agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, el exceso de base se valoró con una solución de HCl (0,01M), hasta visualización del punto final. El análisis de acidez fue realizado sobre muestras de carbón con y sin funcionalización.

Las propiedades superficiales y porosidad de los materiales carbonosos fueron analizadas mediante las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a -196°C , en un equipo Micromeritics Accusorb 2100E, la microscopía electrónica de barrido de los sólidos se realizó en un microscopio Philips SEM 505 y la presencia de azufre

en los sistemas funcionalizados se confirmó mediante análisis EDAX.

Ensayo catalítico:

La reacción de eterificación de Gly con BA se realizó utilizando una relación molar 3:1 entre los reactivos y 10% de catalizador en función de la masa de Gly. Se llevó a cabo en un reactor batch de vidrio de 100ml, en corriente de nitrógeno (presión atmosférica), a 120°C y manteniendo agitación constante durante 360 min.

Para realizar el seguimiento de la reacción, se tomaron micromuestras, se filtraron y se analizaron por cromatografía gaseosa utilizando alcohol butílico como patrón interno. Los análisis se realizaron mediante cromatografía gaseosa en un equipo Varian CG-3800 provisto de una columna capilar CP WAX 52 CB (30m y 0,53mm d.i.) y un detector FID. Los productos de reacción fueron identificados utilizando un equipo Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra acoplado a una columna SH-Rtx-5Sil MS (30m y 0,25mm d.i.).

Para estudiar la estabilidad del catalizador, el sólido se filtró del medio de reacción, se lavó con agua destilada, se secó en estufa a 105°C durante 24h. Se reutilizó en un nuevo ensayo catalítico en las mismas condiciones, 120°C , 10% de catalizador y relación molar Gly: BA 3: 1.

Lixiviado del catalizador:

Debido a que una posible causa de la desactivación del catalizador es la lixiviación de especies activas (grupos

sulfónicos) en la solución, investigamos el grado de lixiviación de estos sitios de la siguiente forma: por un lado, se puso en contacto una muestra del catalizador fresco con un exceso de BA a temperatura ambiente y se mantuvo bajo agitación constante durante 24h. La solución resultante se filtró para eliminar el catalizador sólido y se utilizó para el ensayo de eterificación de Gly en las condiciones experimentales descritas anteriormente (120°C, 10% de Cst-sulfonado y relación molar Gly: BA 3: 1); y, por otra parte, se analizó la acidez del sólido recuperado por medio de una titulación por retorno con NaOH y HCl (Suwannakarn et al. 2008).

Resultados y Discusión

Caracterizaciones:

Los sitios ácidos son determinantes para la reacción de eterificación de glicerol con alcohol bencílico. En particular los grupos sulfónicos son los principales

responsables de la actividad catalítica de los materiales carbonosos ensayados.

En la Tabla 1 podemos ver que la cantidad de sitios ácidos se incrementa luego de los tratamientos de funcionalización, obteniéndose valores más elevados para el Cst (entre 5 y 10 veces más que el material de partida), lo cual puede asociarse al método de síntesis empleado para obtener el carbón. Por un lado, la presencia del template de silicato de sodio y por otro, el tratamiento de carbonización relativamente suave (450°C), lo cual produce una superficie amorfa pero más activa hacia la sulfonación, además de que la carbonización incompleta del monosacárido generaría otros grupos funcionales (-COOH y -OH) que también contribuirían a la acidez del material (Sánchez et al. 2011).

En cuanto a la síntesis de carbón mediante la carbonización directa de la dextrosa, puede observarse en la Tabla 1

Tabla 1: Resultados de la determinación de sitios ácidos, área BET y volumen de poro.

Catalizador	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)
Cst	0,4	523	0,315
Cst-SO ₃ H	4,3	34	0,028
Cst-PhSO ₃ H	2,75	10	0,011
Csc	0,2	<1	0,004
Csc-SO ₃ H	1,7	<1	0,001
Csc-PhSO ₃ H	0,35	<1	0,004
Cc	0,05	1011	0,533
Cc-SO ₃ H	0,5	975	0,513
Cc-PhSO ₃ H	0,6	793	0,408

que el material obtenido presenta un área superficial muy pequeña ($S_{BET} < 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), lo cual condicionaría la adsorción de los diferentes grupos sulfónicos (Mo et al. 2008).

La eficiencia de la funcionalización en los materiales carbonosos se puede comprobar en la Tabla 1, con la disminución del área superficial y el volumen de poro. Estos valores indicarían la presencia de los grupos sulfónicos adsorbidos exitosamente en el Cst y el Cc. La presencia de los grupos sulfónicos también se pudo evidenciar en los diagramas EDAX, que se muestran en la Figura 2. Para los carbones sintetizados y tratados con $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$, se puede apreciar el pico correspondiente al S, mientras que el tratamiento con 4-bencendiazonio, sólo

fue efectivo sobre el Cst. En el carbón obtenido por carbonización directa (Csc) este método de funcionalización no resultó adecuado para aumentar la densidad de sitios ácidos y se obtuvieron valores similares al de material sin tratar (Csc: $0,16 \text{ mmolH}^+\text{g}^{-1}$ y Csc- PhSO_3H : $0,35 \text{ mmolH}^+\text{g}^{-1}$). Este resultado se podría asociar al mayor tamaño del grupo fenilsulfónico ($-\text{PhSO}_3\text{H}$) y las características superficiales del material: baja área superficial y estrecho volumen de poro (Tao et al. 2015).

Ensayo catalítico:

El presente trabajo se comenzó estudiando el desempeño catalítico de los sistemas carbonosos ácidos sintetizados en el laboratorio para la eterificación de

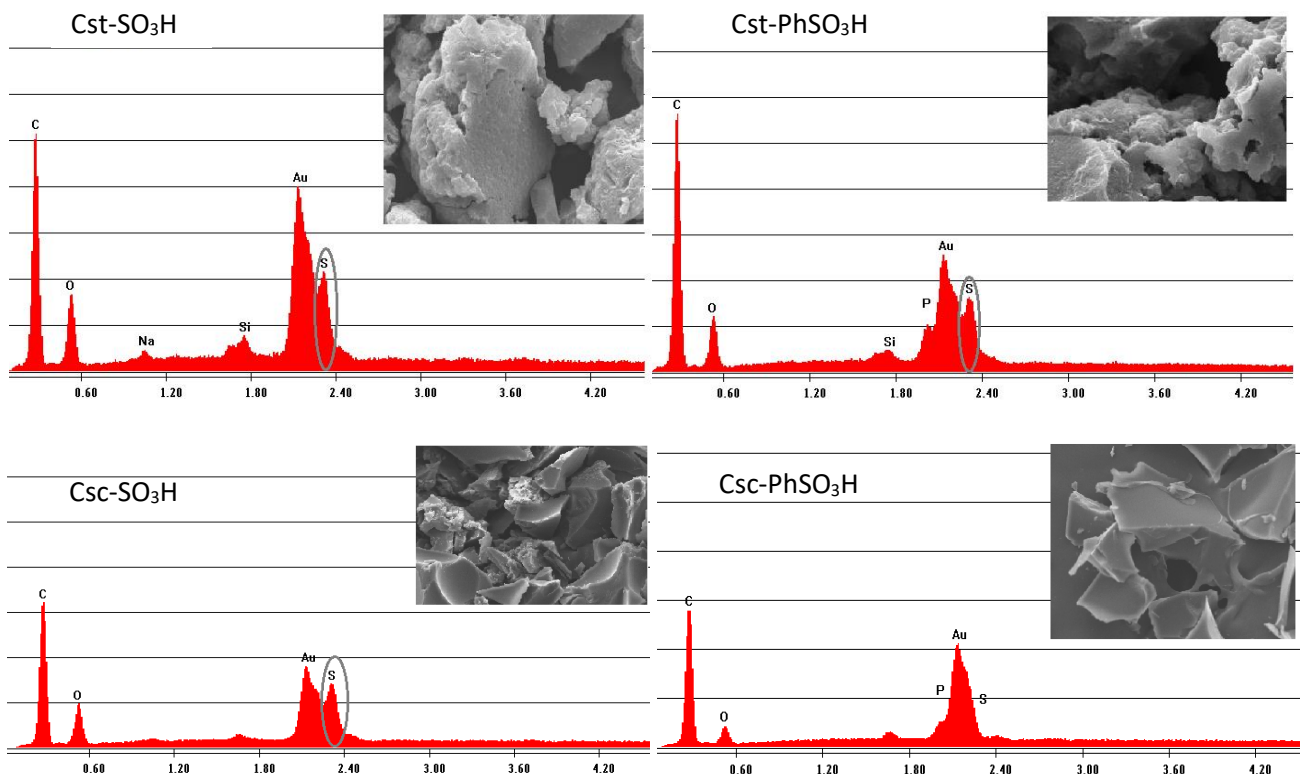


Figura 2: Diagramas EDAX y micrografías SEM de los materiales Cst y Csc funcionalizados

Gly con BA, y comparándolos con los catalizadores obtenidos a partir de carbón comercial funcionalizado en las mismas condiciones (Cc-SO₃H y Cc-PhSO₃H). Los resultados obtenidos después de 360 min de reacción se muestran en la Tabla 2. En la misma puede verse la influencia de la densidad de sitios ácidos de los materiales en la conversión y selectividad obtenida. Los sistemas con mayor acidez (Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H) muestran valores de conversión cercanos al 100%, selectividad superior al 85% hacia dos de los productos deseados (ME y DE) y alrededor de 10% para el producto de dimerización del BA, éter bencílico (EB) que resulta un subproducto no deseado.

Tabla 2: Resultados de eterificación de Gly con BA luego de 360min.

Catalizador	Conv. BA	Selectividad			
		ME	DE	EB	Otros
Cst-SO ₃ H	97	79	7	11	2
Cst-PhSO ₃ H	95	87	6	5	2
Csc-SO ₃ H	16	65	3	32	1
Csc-PhSO ₃ H	nd	--	--	--	--
Cc-SO ₃ H	23	60	2	37	1
Cc-PhSO ₃ H	66	84	6	10	--

Condiciones de reacción: relación molar Gly: BA (3:1), 10% catalizador, T: 120°C.

Por otra parte, para los sistemas de menor acidez (Cc y Csc funcionalizados) la

conversión alcanzada no superó el 65% y la formación de EB de 37% para Csc-SO₃H y Cc-SO₃H respectivamente, 10% para Cc-PhSO₃H. Sin embargo, los resultados muestran que el cambio en el método de funcionalización de carbono, Cc-SO₃H frente a Cc PhSO₃H, produce un aumento considerable en la conversión (23 frente a 66%, respectivamente) después de 360 min de reacción. Aunque la diferencia en la acidez de los dos sistemas catalíticos (0,4 y 0,6 mmolH⁺g⁻¹, respectivamente) no es significativa, es evidente que los sitios ácidos del catalizador Cc-PhSO₃H son más eficientes que los generados a partir del tratamiento con ácido sulfúrico concentrado (Cc-SO₃H). La distribución de productos también muestra diferencias entre los dos catalizadores. La selectividad a ME + DE aumentó de 62% a 90% y la selectividad a EB disminuyó. Por lo tanto, se puede decir que este grupo funcional proporciona sitios ácidos más activos para la protonación de los -OH del BA y favorece la reacción (Jaworski et al. 2015).

Como ya lo confirmaran los ensayos de caracterización para el sistema Csc-PhSO₃H, la ausencia de grupos sulfónicos adsorbidos en el material se evidenció también en el ensayo catalítico donde no se obtuvo reacción de eterificación.

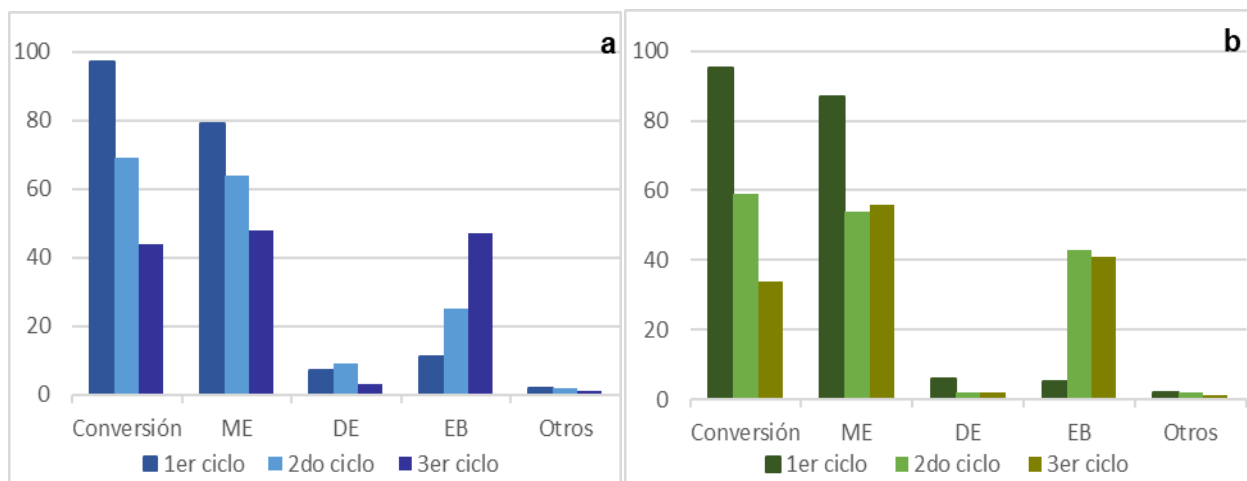


Figura 3: Resultados de reutilización de Cst-SO₃H (a) y Cst-PhSO₃H (b) después de 360min.

Condiciones de reacción: relación molar Gly: BA (3:1), 10% catalizador, T: 120°C.

La formación de agua en la reacción desplaza el equilibrio hacia los reactivos. Debido a esto, en el sistema de reacción utilizado se incluyó una trampa que permita recolectar el agua que se forma. Sin embargo, esto no resultó totalmente eficiente, ya que sólo detectamos la formación de dos (ME y DE) de los tres productos de interés (Goncalves et al. 2013).

Por otra parte, en este trabajo se estudió la reutilización de los sistemas catalíticos. Para esto se recuperó el material y se lo utilizó en un nuevo ciclo de reacción sin aplicarle ningún tratamiento de activación. En los resultados obtenidos se observó nuevamente que los materiales carbonosos sintetizados con template mostraron mayor estabilidad, (Figura 3a y 3b) pudiendo aplicarse en tres ciclos de reacción consecutivos. En ambos sistemas (Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H) se presentó la misma situación, una caída de

la conversión entre cada ciclo, 28 y 25% en el caso del Cst-SO₃H, y de 36 y 25% para el Cst-PhSO₃H. Este resultado indica una pérdida de la actividad catalítica del material, ya sea por bloqueo de los sitios ácidos con los productos de reacción que quedan adsorbidos en la superficie de este y/o por el lixiviado de los grupos sulfónicos.

En cuanto a las selectividades, se presentaron diferencias entre los sistemas. Por un lado, en el Cst-SO₃H la disminución de selectividad fue gradual entre cada ciclo, al mismo tiempo que se incrementó la formación de EB (Figura 3a). Mientras que para el sistema Cst-PhSO₃H se observó una disminución más marcada entre el primer y el segundo ciclo, pero estos valores se conservaron estables entre el segundo y tercer ciclo catalítico (Figura 3b).

Para los demás materiales ácidos que presentaron actividad en un primer ensayo

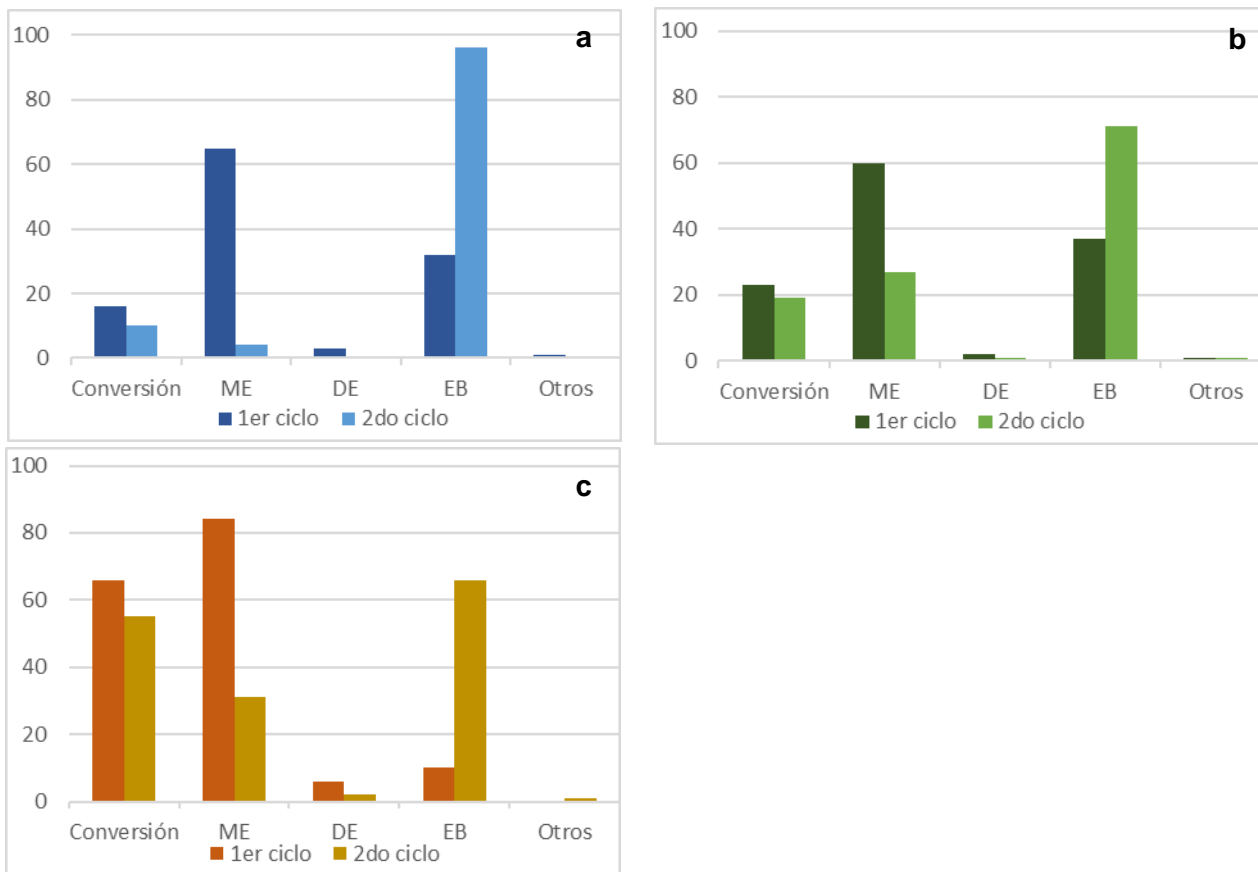


Figura 4: Resultados de reutilización de Csc-SO₃H (a), Cc-SO₃H (b) y Cc-PhSO₃H (c) luego de 360min.

Condiciones de reacción: relación molar Gly: BA (3:1), 10% catalizador, T: 120°C.

catalítico también se analizó la posibilidad del reuso. Sin embargo, los resultados no fueron favorables, y no sólo se obtuvo menor conversión sino también una elevada formación de EB (Figura 4).

Para finalizar, se estudió el efecto del lixiviado de los sitios activos de los

catalizadores Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H, luego de ponerlos en contacto con BA durante 24h.

En la Tabla 3 podemos ver, en primer lugar, la acidez inicial y final (luego del tratamiento) que se obtuvo para ambos materiales carbonosos. Los dos

Tabla 3: Resultados del ensayo de lixiviado con Cst- funcionalizado.

Catalizador	δ sitios ácidos (mmol H ⁺ g ⁻¹)		Conversión BA	Selectividad			
	Inicial	Final		ME	DE	EB	Otros
Cst-SO ₃ H	4,3	2,35	38	21	3	73	3
Cst-PhSO ₃ H	2,75	0,89	22	17	2	81	--

Condiciones de reacción: relación molar Gly: BA (3:1), 10% catalizador, T: 120°C.

catalizadores mostraron pérdida de sitios ácidos. En segundo lugar, los resultados de reacción luego de utilizar el BA (tratado 24h) para la eterificación de Gly a 120°C durante 360 min. Los valores de conversión obtenidos fueron 38 y 22% (Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H, respectivamente), y la formación de EB como principal producto de reacción. Con estos resultados podemos concluir que parte de la pérdida de la actividad catalítica de estos sistemas es producto del lixiviado de las especies activas en el medio de reacción.

Conclusiones

Se consiguió sintetizar en el laboratorio un material carbonoso mediante la carbonización de dextrosa junto a un template de silicato de sodio (Cst) que le otorgó una elevada área superficial y volumen de poro. Estas características superficiales permitieron su eficiente funcionalización con los diferentes grupos sulfónicos (-SO₃H y -PhSO₃H).

Los catalizadores Cst-SO₃H y Cst-PhSO₃H resultaron los más activos (cerca al 100% de conversión de BA) y selectivos (superior al 85% en ME + DE) en la reacción de eterificación del Gly.

Estos mismos materiales pudieron ser reutilizados en tres ensayos catalíticos con resultados aceptables, aunque se apreció una caída en su actividad y selectividad, aumentando la formación del producto de dimerización de BA. La caída en la actividad catalítica se debe a la

pérdida de grupos ácidos por lixiviado y al bloque de dichos sitios por productos de reacción que se quedan adsorbidos sobre la superficie del material carbonoso.

Mediante la carbonización directa del monosacárido no se consiguió un material adecuado (Csc) para este estudio catalítico, lo cual evidencia la importancia de las características superficiales del sólido para la funcionalización del mismo.

Bibliografía

- Ayoub, M., Abdullah, A. Z., 2012. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 2671–2686.
- Demirbas, M. F., Balat, M. Balat, H., 2009. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Convers. Manage.* 50, 1746–1760.
- Escobar, C. J., Lora, E. S., Venturini, O. J., Yáñez, E. E., Castillo, E. F., Almazan, O., 2009. Biofuels: Environment, technology and food security. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 1275–1287.
- García, J. I., García-Marín, H., Pires, E., 2014. Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications. *Green Chem.* 16, 1007-1033.
- Goncalves, M., Mantovan, M., Carvalho, W. A., Rodrigues, R., Mandelli, D., Albero, J. S., 2014. Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for

- utilization in etherification reaction. *Chem. Eng. J.* 256, 468-474.
- Gonçalves, M., Souza, V. C., Galhardo, T. S., Mantovani, M., Figueiredo, F. C. A., 2013. Glycerol Conversion Catalyzed by Carbons Prepared from Agroindustrial Wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 2832-2839.
- González, M. D., Salagre, P., Taboada, E., Llorca, J., Cesteros, Y., 2013. Microwave-assisted synthesis of sulfonic acid-functionalized microporous materials for the catalytic etherification of glycerol with isobutene. *Green Chem.* 15, 2230-2239.
- Han, S., Kim, M., Hyeon, T., 2003. Direct fabrication of mesoporous carbons using in-situ polymerized silica gel networks as a template. *Carbon.* 41, 1525-1532.
- Jaworski, M. A., Rodríguez Vega, S., Siri, G. S., Casella, M. L., Romero Salvador, A., Santos López, A., 2015. Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts. *Appl. Catal. A. Gen.* 505, 36-43.
- Klepáčová, K., Mravec, D., Hájeková, E., Bajus, M., 2003. Etherification of glycerol. *Petroleum and Coal*, 45, 54-57.
- Marx, S., 2016. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. *Fuel Process. Technol.* 151, 139-147.
- Mo, X., López, D. E., Suwannakarn, K., Liu, Y., Lotero, E., Godwin Jr, J. G., Lu, C., 2008. Activation and deactivation characteristic of sulfonated carbon catalysts. *J. Catal.* 254, 332-338.
- Pico, M. P., Rodríguez, S., Santos, A., Romero, A., 2013. Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 14545-14555.
- Sánchez, J. A., Hernández, D. L., Moreno, J. A., Mondragón, F., Fernández, J. J., 2011. Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylglycerols. *Appl. Catal. A: Gen.* 405, 55- 60.
- Saxena, R. C., Adhikari, D. K., Goyal, H. B., 2009. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13,167-178.
- Stephen, J. L., Periyasamy, B., 2018. Innovative developments in biofuels production from organic waste materials: A review. *Fuel.* 214, 623-633.
- Suwannakarn, K., Lotero, E., Goodwin Jr., J. G., Lu, C., 2008. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. *J. Catal.* 255, 279-286.
- Tao, M. L., Guan, H. Y., Wang, X. H., Liu, Y. C., Louh, R. F., 2015. Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. *Fuel Process. Technol.* 138, 355-360.
- Živković, S. B., Veljković, M. V., Banković-Ilić, I. B., Krstić, I. M., Konstantinović, S. S., Ilić, S. B., Avramović, J. M., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., 2017. Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of

biodiesel production and use. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79, 222–247.

Agradecimientos

Los autores agradecen los técnicos del CINDECA, Pablo Fetsis, por el análisis BET y Mariela Theiller por el análisis SEM-EDAX de los materiales.

Financiamiento

Este trabajo fue financiado por la Universidad Nacional del Noroeste de Buenos Aires (UNNOBA) a través del proyecto SIB 0167/2017 y de la Universidad Nacional de La Plata (Proyecto X757).