



**Universidad Nacional del Sur**



**Departamento de química**



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA**

Pirólisis de biomasa residual abundante en la región sur de la Provincia de Buenos Aires para la obtención de productos de alto valor agregado

Andrés Iván Casoni

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

**2017**

## Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 01/10/2013 y el 07/03/2018 bajo la dirección de la Dra. María Alicia Volpe.

Andrés Iván Casoni



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación  
Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ..../..../....., mereciendo  
la calificación de ..... (...).

*A mi familia, por el apoyo incondicional  
que siempre me brindaron*

## **Agradecimientos**

En primer lugar, quisiera agradecer especialmente a mi directora María Alicia Volpe por dedicarme el tiempo necesario para poder llevar a cabo este trabajo, por tener siempre en cuenta mis ideas y sugerencias, por estar siempre presente durante mi formación y sobre todo por ser una buena persona para conmigo.

A Victoria Gutierrez con quien, durante estos dos últimos años, he compartido el día a día en el laboratorio y me ha ayudado numerosas veces con sus consejos.

A Matías Méndez y a Andrea Eberhardt por ayudarme incontables veces con el equipamiento y con sus sugerencias.

A Mariana Dennehy que en los comienzos de la tesis me brindó una ayuda invaluable.

Al Eduardo Lopez que siempre tuvo la amabilidad tanto de aconsejarme como de facilitarme equipamiento.

A todos mis compañeros de oficina, con los que compartimos tantos momentos en este tiempo. Y a todas las personas que de alguna u otra forma han contribuido a que logre realizar este trabajo.

Finalmente quisiera agradecer a CONICET por el apoyo financiero durante el doctorado.

## Resumen

En el Capítulo 1 se realiza una contextualización de la importancia y necesidad de realizar una conversión de residuos biomásicos a productos de valor agregado, en el marco de la biorrefinería integral. Se describen los tipos de transformaciones para su valorización, priorizando el proceso de pirólisis. Se describen los productos de este proceso y se analizan sus posibles aplicaciones y usos. En base a este análisis se plantean objetivos y la metodología correspondiente.

En el Capítulo 2, como una aproximación simplificada a la pirólisis de biomasa residual real, se realizan pirólisis de celulosa en un reactor a escala laboratorio. Se analizan los líquidos pirolíticos, estudiando el efecto de la presencia de catalizadores de la familia MCM-41 en contacto con la celulosa. Se establecen las relaciones entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y los rendimientos a los productos. Se destaca el catalizador Al-MCM-41 que produce 60 % de líquido con 89 % de levoglucosenona. Se determina la influencia de pre lavados con soluciones con ácido fosfórico de la celulosa sobre el rendimiento a los distintos productos.

En el Capítulo 3 se detalla la composición química, el análisis elemental, el contenido de metales, el comportamiento térmico y se presentan micrografías SEM de las cáscaras de girasol. Se realizan pirólisis en un reactor en flujo de N<sub>2</sub> a 400°C, cuantificándose e identificándose mediante cromatografía gaseosa acoplada a detección por masas los productos que genera esta biomasa. Se determina la influencia de pretratamientos químicos y de la presencia de catalizadores heterogéneos junto con las cáscaras, sobre los rendimientos a los distintos productos y sobre la composición química de los mismos. Se concluye que los pretratamientos ácidos llevan a líquidos ricos en furfural, en particular el tratamiento con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 15 % produce furfural al 100%.

En el Capítulo 4 se caracteriza la macroalga *Rhizoclonium* sp. Se realizan pirólisis catalíticas con SBA-15, Cu-SBA-15 y Al-Fe-MCM-41, determinándose una fuerte influencia de los mismos sobre la composición del bio-líquido. Las características ácidas y las propiedades redox de los catalizadores son responsables de la modificación química de los líquidos algales. Se concluye

que la pirólisis de este alga, de acuerdo a las condiciones, lleva a fitol (13,4%), acetol (46,9%) y aminas, todos de elevado valor económico.

En el Capítulo 5 se analiza el co-producto de pirólisis: el bio-carbón. La caracterización muestra que poseen áreas BET en el 4-100 m<sup>2</sup>/g. Se emplea el bio-carbón como soporte para catalizadores de Paladio (Pd/BCs). Se estudia la hidrogenación de furfural empleando Pd/BCs en un reactor Batch, en condiciones suaves de reacción, no solamente en soluciones modelo, sino también en el bio-líquido real proveniente de la pirólisis de la cáscara de girasol. Se propone un proceso alternativo sustentable para la producción industrial de furfural alcohol.

En el Capítulo 6 se concluye que es posible valorizar cáscara de girasol y *Rhizoclonium sp.* mediante la pirólisis, generando productos de alto valor agregado. Se plantean trabajos a futuro que se avizoran a partir del presente estudio.

## Abstract

In Chapter 1 it is presented a contextualization of the importance of carrying out biomass conversion into valuable products. Different biomass transformations are described centering the attention on pyrolysis and also describing the products and the application of it obtained by this process. Finally, this chapter presents the aims of the study and the correspondent methodology.

Pyrolysis of cellulose as an approximation to real biomass is presented in chapter 2. The reactions were carried out in a lab-scale reactor. This chapter deals with the analysis of pyrolytic liquids obtained using MCM-41 heterogeneous catalysts in contact with cellulose. Some physicochemical properties of these catalyst are related to the yields of the different pyrolysis products. It is remarkable that Al-MCM-41 catalyst produces 60 wt.% of bio-liquid with 89 wt.% of levoglucosenone. In addition, it is determined the influence of phosphoric acid washing in the yield of the pyrolytic products.

Chapter 3 presents the chemical content, elemental analysis, metal content, thermal behavior and SEM micrographics of sunflower seed hulls. Pyrolysis reactions are carried out under a N<sub>2</sub> atmosphere at 400 °C quantifying and identifying with GC-MS the product that this biomass generates in this reaction. Besides, it is described the influence of some pretreatment and the presence of heterogeneous catalysts on the yield and composition of the pyrolytic products. It is concluded that acid pretreatments lead to liquids rich in furfural, specifically, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 15 % produce only furfural in the liquid.

Characterization of macro-alga *Rhizoclonium* sp. is described in Chapter 4. Pyrolysis reactions of this biomass are carried out using SBA-15, Cu-SBA-15, and Al-Fe-SBA-15 determining a strong influence of this catalysts on the bio-liquid composition. Redox and acid sites are the main responsible for chemical modification in these liquids. It is concluded that using pyrolysis with this alga lead to phytol (13,4 %), acetol (46,9 %) and amines depending on the reaction parameters.

Bio-char as a side-product of pyrolysis reaction is analyzed in Chapter 5. The characterization showed that this material presented BET areas between 4 and 100 m<sup>2</sup>/g. Specifically, bio-chars are studied as a catalyst support for palladium

(Pd/BCs). The hydrogenation of furfural is carried out employing these catalysts in a Bach reactor at mild conditions not only with commercial furfural but using a real bio-liquid from sunflower seed hull pyrolysis. It is proposed an alternative sustainable process for furfuryl alcohol production.

Finally, in Chapter 6, it is concluded that pyrolysis is an adequate method to valorize sunflower seed hulls and *Rhizclonium* sp., since it generates high added-value products. Besides, future work is described based on the results of this study.



# Índice General

## Capítulo 1. Introducción General

1.1 Aprovechamiento de la biomasa para la obtención de productos en procesos sostenibles	1
1.2 Clasificación de la biomasa	3
1.3 Composición de la biomasa lignocelulósica	5
1.3.1 Celulosa	6
1.3.2 Hemicelulosa	7
1.3.3 Lignina	8
1.3.4 Pectinas	9
1.3.5 Almidón	9
1.3.6 Extractivos	10
1.4 Biomosas residuales aprovechables en Argentina para la producción de energía o de productos químicos	10
1.5 Tipos de Transformaciones de Biomasa	12
1.5.1 Procesos Bioquímicos	13
1.5.2 Procesos Termoquímicos	13
1.5.3 Pirólisis	14
1.5.4 Productos obtenidos durante la pirólisis y sus posibles aplicaciones.	16
1.6 Metodologías para obtener productos con alto rendimiento a partir de biomasa: pretratamientos químicos	18
1.7 La Bioeconomía, biocombustibles y productos químicos obtenidos de biomasa. Concepto de Biorrefinería.	20
1.8 Estudios previos del grupo de investigación donde se desarrolló la	21

presente tesis	
1.9 Objetivos e hipótesis	22
Referencias	24

## **Capítulo 2. Pirólisis de celulosa utilizando catalizadores de la familia MCM-41**

2.1 Introducción y objetivos	26
2.2 Metodología	28
2.2.1 Catalizadores heterogéneos	28
2.2.2 Pirólisis catalíticas	30
2.3 Resultados y Discusión	31
2.3.1 Caracterización de los catalizadores	31
2.3.2 Pirólisis Catalítica de Celulosa	37
2.3.3 Re-uso de los catalizadores	41
2.3.4 Pirólisis de celulosa prelavada con ácido fosfórico	42
2.4. Conclusiones parciales	43
Referencias	44

## **Capítulo 3. Valorización del residuo agro-industrial de cáscara de girasol mediante pirólisis**

3.1. Introducción	46
3.2. Metodología	49
3.2.1 Caracterización de la Cáscara de girasol	49
3.2.2 Pre-tratamientos	50

3.2.3 Pirólisis y pirólisis catalíticas	50
3.2.4 Análisis de los bio-líquidos de pirólisis	52
3.3 Resultados y Discusión	53
3.3.1 Caracterización de la cáscara de girasol	53
3.3.2 Parámetros de la Pirólisis	56
3.3.3 Productos de pirólisis obtenidos a partir de cáscara de girasol	59
3.3.4 Pre-tratamientos de la biomasa	61
3.3.5 Pirólisis de las cáscaras pre-tratadas	66
3.3.6 Pirólisis catalíticas	71
3.4. Conclusiones parciales	73
Referencias	74

## **Capítulo 4. Valorización de la macroalga *Rhizoclonium* sp. mediante pirólisis y pirólisis catalítica**

4.1. Introducción y objetivos	77
4.2. Metodología	80
4.2.1 Caracterización del alga <i>Rhizoclonium</i> sp.	80
4.2.2 Pirólisis	82
4.2.3 Catalizadores mesoporosos empleados en la pirólisis	82
4.2.4 Caracterización de los bio-líquidos	83
4.3. Resultados y Discusión	84
4.3.1 Caracterización de <i>Rhizoclonium</i> sp.	84
4.3.2 Caracterización de los bio-líquidos	89
4.3.3 Pirólisis Catalítica de <i>Rhizoclonium</i> sp.	93

4.4. Conclusiones parciales	98
Referencias	99

## **Capítulo 5. Bio-carbones de pirólisis de cáscaras de girasol. Sus aplicaciones como soporte de catalizadores metálicos para reacciones de Química Fina**

5.1 Introducción	102
5.2 Bio-carbones provenientes de cáscara de girasol como soporte de catalizadores de Pd. Aplicación en la hidrogenación de furfural a furfural alcohol	102
5.3 Metodología	104
5.3.1 Síntesis y caracterización de catalizadores de paladio soportado en bio-carbones	104
5.3.2 Hidrogenación de Furfural empleando los catalizadores Pd/BCs	105
5.4 Resultados y Discusión	106
5.4.1 Caracterización de los bio-carbones	106
5.4.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores Pd/BCs	108
5.4.3 Hidrogenación de Furfural	111
5.4.4. Otras aplicaciones del catalizador Pd/BCH	116
5.5 Conclusiones parciales	117
Referencias	118

## **Capítulo 6. Conclusiones y trabajo futuro**

6.1 Conclusiones generales	121
6.2 Trabajo Futuro	123

## **Apéndice 1**

Producción industrial de Furfural y Furfuril Alcohol en Argentina	125
Propuesta de proceso alternativo de obtención de furfuril alcohol mediante pirólisis	127
Referencias	130

## Capítulo 1

### Introducción General

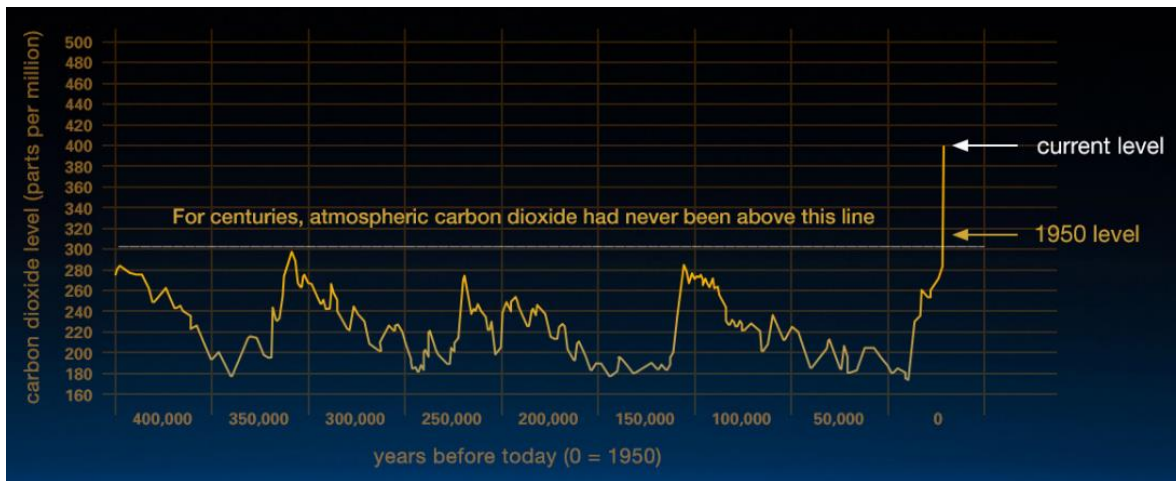
#### 1.1 Aprovechamiento de la biomasa para la obtención de productos en procesos sostenibles

La biomasa es el material orgánico de origen vegetal o animal que en ocasiones es resultante de procesos o actividades desarrolladas por el ser humano (p.e. subproductos agrícolas, ganaderos, urbanos o industriales).

En los últimos años, la biomasa ha recobrado importancia como fuente de energía y de productos químicos alternativos debido al agotamiento que están sufriendo las reservas fósiles no renovables en el mundo (principalmente petróleo, carbón y gas natural). Además, el incremento de la población mundial generó un aumento exponencial de la demanda energética y de las actividades que resultan de su actividad. Como consecuencia, por un lado, se intensificó el uso de los recursos fósiles desde sus fuentes naturales y por otro, se incrementó la cantidad de biomasa derivada de sus actividades. A partir de entonces surgió una incertidumbre sobre el futuro de la provisión de energía, la disponibilidad de productos originalmente obtenidos del petróleo y la acumulación de residuos o desechos derivados.

Asimismo, el uso indiscriminado de los combustibles fósiles aumentó las cantidades de CO<sub>2</sub> en la atmosfera afectando al ambiente. La **Fig. 1.1** presenta las variaciones temporales de los niveles de CO<sub>2</sub> atmosféricos en los últimos 400.000 años. El nivel de 300 ppm sólo fue sobrepasado en 1950 marcando el pico más alto de toda la serie (400 ppm) [1]. En este contexto se destaca que el empleo de la biomasa en el lugar de recursos fósiles podría atenuar el aumento de CO<sub>2</sub> atmosférico. Esto se debe a que el balance de este gas generalmente es neutro,

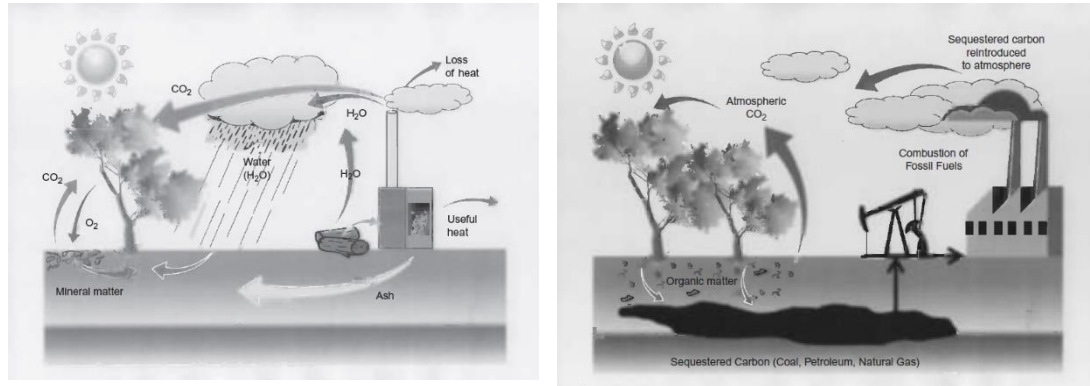
ya que previamente fue captado del ambiente y posteriormente, mediante fotosíntesis, transformado en biomasa.



**Figura 1.1.** Variaciones temporales del CO<sub>2</sub> en la atmósfera [1].

Debido a las cualidades descritas anteriormente, se destaca la importancia de la biomasa como una fuente de energía renovable alternativa y de productos químicos obtenidos originalmente a partir de recursos fósiles. Su interés recae en las siguientes características:

- A diferencia de los recursos fósiles, su utilización generalmente no afecta el ciclo natural del CO<sub>2</sub> (**Fig. 1.2**);
- Su implementación podría mitigar el efecto invernadero;
- No compite con otras fuentes de alimentación;
- Presenta una elevada disponibilidad mundial de aproximadamente 220 billones de toneladas secas al año [2];
- La biomasa es la única fuente renovable de productos de química fina y de biocombustibles.



**Figura 1.2** Ciclo natural del dióxido de carbono. [3]

Estas características favorecen su implementación dentro de procesos sostenibles, es decir, que satisfagan las necesidades actuales de la población sin comprometer las de las generaciones futuras. Para esto, la biomasa debería cumplir con ciertos requisitos como poseer bajo valor económico y abundante, ser de fácil acceso para evitar el transporte de grandes cantidades, requerir un procesamiento sencillo, que la separación de sus productos sea fácil y no genere residuos. Sin embargo, el empleo de la biomasa en diferentes procesos presenta, actualmente, desventajas que habría que resolver para su utilización como materia prima. Entre ellas se destaca la dificultad de almacenar grandes cantidades, su disponibilidad estacional (ligada a la forma de producción), la oscilación del precio de mercado que genera una fluctuación en la cantidad y calidad del producto disponible y la gran variedad de tipos de biomásas existentes.

## 1.2 Clasificación de la biomasa

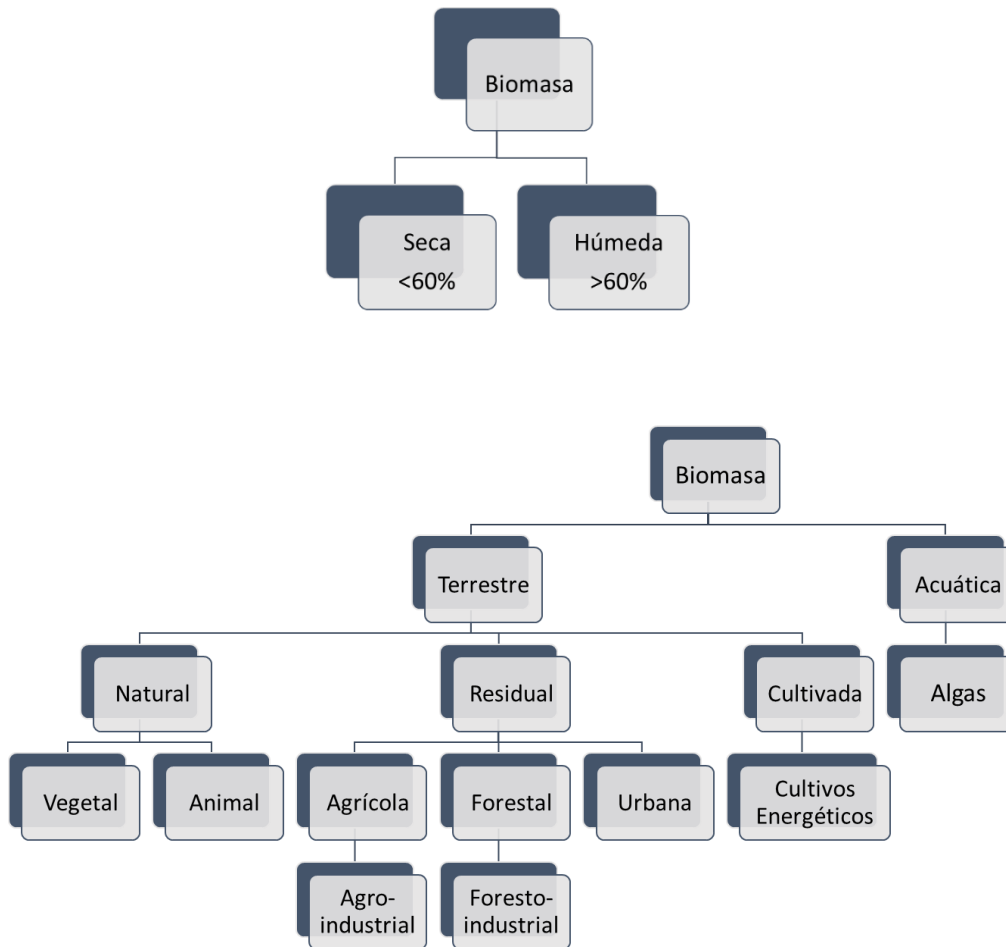
Existen diferentes tipos de clasificación de la biomasa según se basen en su composición, su contenido de humedad, su origen, y varios otros aspectos.

En cuanto a la primera clasificación, la biomasa se divide en Seca y Húmeda: se considera biomasa seca cuando el contenido de agua es inferior al 60 %.

Por otra parte, según su origen puede ser clasificada en terrestre o acuática. A su vez cada uno de estos dos grandes grupos se pueden clasificar en otros menores,



tal como lo describe la **Fig. 1.3**. La Biomasa Natural es obtenida directamente de la naturaleza sin intervención del ser humano, mientras que la Biomasa Residual es aquella resultante de actividades humanas como la agricultura, la ganadería, o la generada por el propio ser humano. La Biomasa Cultivada es la biomasa que es cultivada expresamente, con el propósito de ser transformada, ya sea para obtener energía y/o productos químicos.



**Figura 1.3.** Clasificación de la biomasa

Dentro de la biomasa terrestre, la lignocelulósica es la más económica y la que mayor potencial tiene para convertirse en energía o bio-productos. Sin embargo, plantea un gran desafío, ya que su conversión presenta mayor dificultad debido a su compleja estructura química y a la presencia de lignina que la torna muy refractaria.

Por otro lado, en el caso de la biomasa acuática, las algas representan un material prometedor debido a su rápido crecimiento, alto rendimiento por área, gran eficiencia en la captura de CO<sub>2</sub> y a que no compiten con la agricultura de alimentos. Las mismas pueden ser clasificadas de acuerdo a su tamaño en:

- Microalgas
- Mesoalgas
- Macroalgas

Estos organismos, presentan la ventaja de estar formados principalmente por proteínas, carbohidratos y lípidos, por lo que contienen muy poca lignina lo que facilitaría significativamente los métodos de transformación necesarios, ya que esta, representa el componente más refractario de la biomasa terrestre. Por otro lado, presenta la desventaja del elevado costo que conlleva su crecimiento y cosecha. Un estudio económico revela que este tipo de material no resulta económicamente favorable para ser empleado en la producción de combustibles, pero sí en la fabricación de productos de química fina [4].

### **1.3 Composición de la biomasa lignocelulósica**

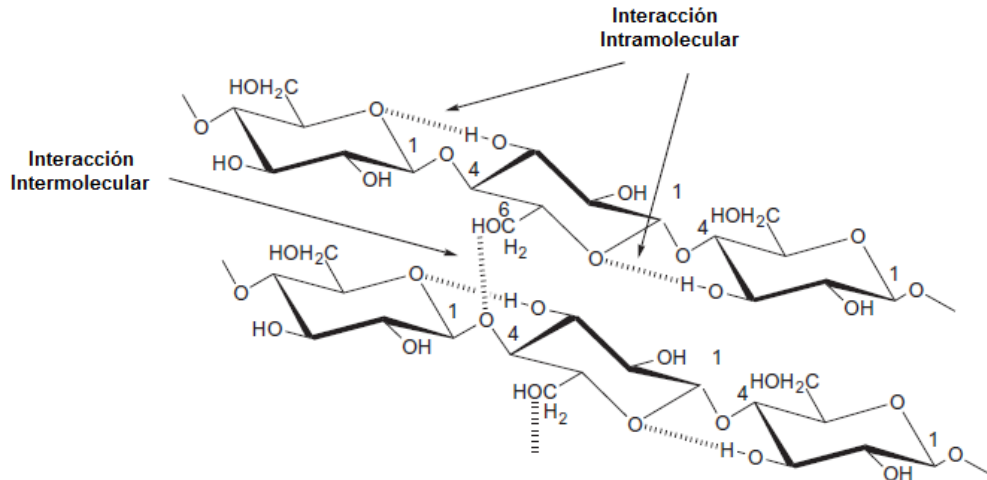
Este tipo de material está conformado por una matriz compleja formada principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina. Además, este tipo de material presenta en su composición pequeñas cantidades de almidón, pectinas y extractivos. En la **Tabla 1.1** se muestran las proporciones de estos componentes en algunos cultivos lignocelulósicos comunes. El conocimiento de la proporción de cada uno de estos compuestos resulta de interés para seleccionar el tipo de conversión que se les podría aplicar para obtener determinados productos finales.

<b>Cultivo</b>	<b>Hemicelulosa %</b>	<b>Celulosa %</b>	<b>Lignina %</b>	<b>Extraíbles %</b>	<b>Cenizas %</b>
Bagazo de caña de azúcar	27,	39,01	23,09	3,78	3,66
Rastrojo de Maíz	25,28	37,69	18,59	5,61	10,06
Paja de Trigo	24,87	32,64	16,85	12,95	10,22
Pino ( <i>Pinus radiata</i> )	23,10	41,7	25,9	2,70	0,3
Álamo híbrido	20,96	39,23	25,18	6,89	2,03
Eucaliptus	16,76	48,07	26,91	4,15	1,22
Álamo	25,55	30,97	17,56	16,99	5,76
Sorgo dulce	17,58	34,01	16,09	22,03	5,04

**Tabla 1.1.** Composición química de diversos materiales lignocelulósicos [5].

### 1.3.1 Celulosa

Este polisacárido formado por unidades de D-glucopiranosas unidas por enlace glucosídico  $\beta$  1-4 es el mayor componente en peso de la mayoría de las especies lignocelulósicas. Además, es el bio-polímero más abundante del planeta Tierra alcanzando una cifra disponible de  $3,24 \times 10^{11}$  m<sup>3</sup> y con una producción anual de  $1 \times 10^{11}$  toneladas. Esta molécula presenta interacciones intra e intermoleculares (**Fig. 1.4**).

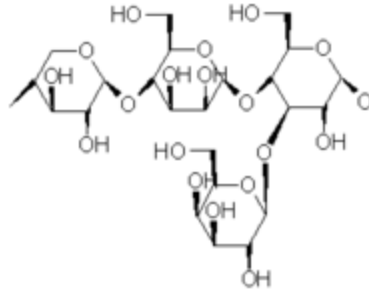


**Figura 1.4.** Interacciones inter e intramoleculares en la celulosa.

Estas interacciones hacen que la molécula adquiera una forma de cinta aplastada y angosta. Por otro lado, la celulosa forma microfibrillas densamente empaquetadas debido a las uniones puente hidrógeno. A su vez estas microfibrillas forman fibrillas y las que al asociarse generan las fibras de celulosa. Su fórmula empírica es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  con un  $n$  no menor a 200. Además, este biopolímero presenta dos regiones diferentes, una de celulosa cristalina en donde las moléculas están altamente ordenadas y otra que se conoce como celulosa amorfa menos ordenada. Dependiendo del origen de la biomasa, se puede encontrar mayor proporción de una que de otra, por ejemplo, la celulosa del algodón es más cristalina que la que se encuentra en la madera.

### 1.3.2 Hemicelulosa

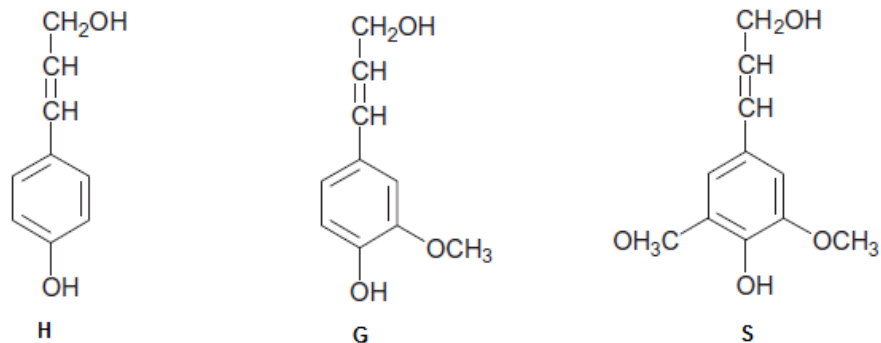
La hemicelulosa es un heteropolisacárido de alrededor de 100-200 unidades construido principalmente por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa). En menor medida tiene L-ramnosa, ácido D-glucurónico, ácido 4-o-metil-D-glucurónico y ácido D-galacturónico (**Fig. 1.5**). Su composición al igual que en la celulosa, varía con el origen de la biomasa, pero generalmente tiende a estar constituida por pentosas.



**Figura 1.5.** Algunos ejemplos de azúcares que conforman la hemicelulosa

### 1.3.3 Lignina

La lignina es un polímero de unidades metoxiladas e hidroxiladas de fenilpropanos con un arreglo irregular. Sus unidades estructurales son alcohol p-cumarílico (H), coniferil alcohol (G) y sinapil alcohol (S) (**Fig. 1.6**). La proporción de estas subunidades varía entre especies, por ejemplo, en maderas duras las formas S y G dominan, mientras que en maderas blandas la lignina está formada únicamente por unidades G. Estos fenilpropanos están unidos de varias formas, entre anillos, entre unidades de propano y a través de uniones éter y carbono - carbono. Las uniones a partir de los anillos permiten que el polímero adquiera una forma tridimensional. Además, las uniones éter le confieren una alta resistencia a la degradación y protege a la biomasa de ataques microbianos.



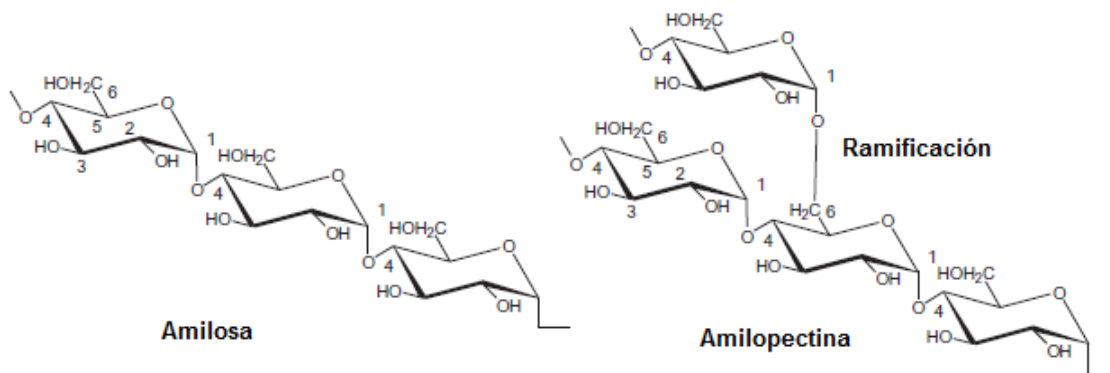
**Figura 1.6.** Unidades estructurales de la lignina.

### 1.3.4 Pectinas

Son polisacáridos que pueden ser extraídos con agua caliente, están presentes en paredes celulares y recubrimientos de semillas de plantas. Son considerados los polisacáridos más ramificados y están presentes principalmente en frutas y vegetales.

### 1.3.5 Almidón

Es un polisacárido que tiene la función de almacenar azúcar en muchas plantas. Está constituido por dos polisacáridos: amilosa y amilopectina (**Fig. 1.7**). Ambos están formados por unidades de D-glucopiranososa unidas por enlace  $\alpha$  1-4. La amilosa es generalmente el menor componente de los almidones y está formado por alrededor de 2000 unidades constituyendo una estructura helicoidal. La amilopectina también está formada por uniones  $\alpha$  1-4. Además, presenta uniones  $\alpha$  1-6 cada 25-30 unidades, lo que hace que este polisacárido presente ramificaciones. En comparación con la amilosa es un polímero de mayor tamaño alcanzando por ejemplo las 200.000 unidades en el almidón de la papa.



**Figura 1.7.** Polisacáridos que constituyen el almidón.

### **1.3.6 Extractivos**

Los extractivos son componentes que pueden ser separados de la pared celular debido a su solubilidad en agua o solventes orgánicos neutros. Pueden ser clasificados dependiendo del tipo de solvente que se utilice para extraerlos. Dentro de este grupo se encuentran aceites volátiles, terpenos, ácidos grasos, ceras, compuestos aromáticos, etc.

### **1.4 Biomásas residuales aprovechables en Argentina para la producción de energía o de productos químicos**

En Argentina existen abundantes y diversos recursos de biomasa. En la actualidad se aprovecha biomasa para la obtención de bioetanol a partir de granos o caña de azúcar expresamente cultivados a tal fin. También se encuentran las plantaciones de Eucaliptus para la producción de carbón vegetal utilizado ampliamente en la industria siderúrgica [6]. Sin embargo, se destaca que en forma general en la actualidad la biomasa residual no es aprovechada.

Los recursos biomásicos residuales más importantes del país son:

- Forestales y Forestoindustriales
- Agrícolas pecuarios
- Agroindustriales
- Urbanos

Se produce una gran cantidad de residuos a partir de la actividad maderera. La provincia de Misiones genera abundantes cantidades de desechos de actividad forestoindustrial que constituyen un problema ambiental. En dicha provincia se estableció la planta de Santa Ana, que mediante un proceso de pirólisis convertía el aserrín de desecho en aceite piroleñosos y carbón (<http://www.agencia.mincyt.gob.ar/frontend/agencia/post/1250/print>). Sin embargo, para nuestro conocimiento esta planta no funciona en estos momentos.

Actualmente, en la provincia de Buenos Aires también se desarrolla actividad forestoindustrial que arroja gran cantidad de biomasa residual. En la ciudad de Bahía Blanca, se generan aproximadamente 2 toneladas de aserrín anualmente que tienen como destino final el relleno sanitario (información obtenida a partir de encuesta realizada en aserraderos locales por alumnos de ESST 4, de Bahía Blanca).

A su vez, la producción agrícola genera residuos en Argentina. Los mismos están constituidos por la fracción no aprovechable de cultivos empleados para alimentación. Por ejemplo, dentro de esta categoría encontramos: paja de trigo, rastrojo de maíz, cáscara de girasol etc. En Argentina, estos recursos son abundantes, pero presentan la desventaja de ser de difícil recolección y tener altos costos transporte debido a que la explotación agrícola es de tipo extensiva en el territorio nacional [6].

Un caso que se considera relevante es el de los residuos de la producción de aceites vegetales en plantas oleaginosas. En la ciudad de Bahía Blanca (38° 35' Sur, 62° 13' Oeste), la empresa Cargil S.A. se ha constituido como uno de los principales procesadores mundiales de semillas oleaginosas y el mayor exportador de aceites vegetales (soja y girasol) de nuestro país, produciendo 225.000 toneladas de aceite al año. Un residuo abundante de este proceso son las cáscaras de las semillas de girasol, las mismas se generan en una cantidad de 55.000 toneladas por año.

La biomasa derivada de los recursos pecuarios está conformada por las deyecciones de los animales. La misma es también de difícil recolección por lo que este tipo de recurso sería útil solamente en zonas con crías intensivas o feedlots. Estas deyecciones son una materia prima útil para la producción de biogás mediante digestión anaerobia. A su vez también son fertilizantes naturales con la ventaja de que su utilización energética no afecta el equilibrio del ecosistema [6].

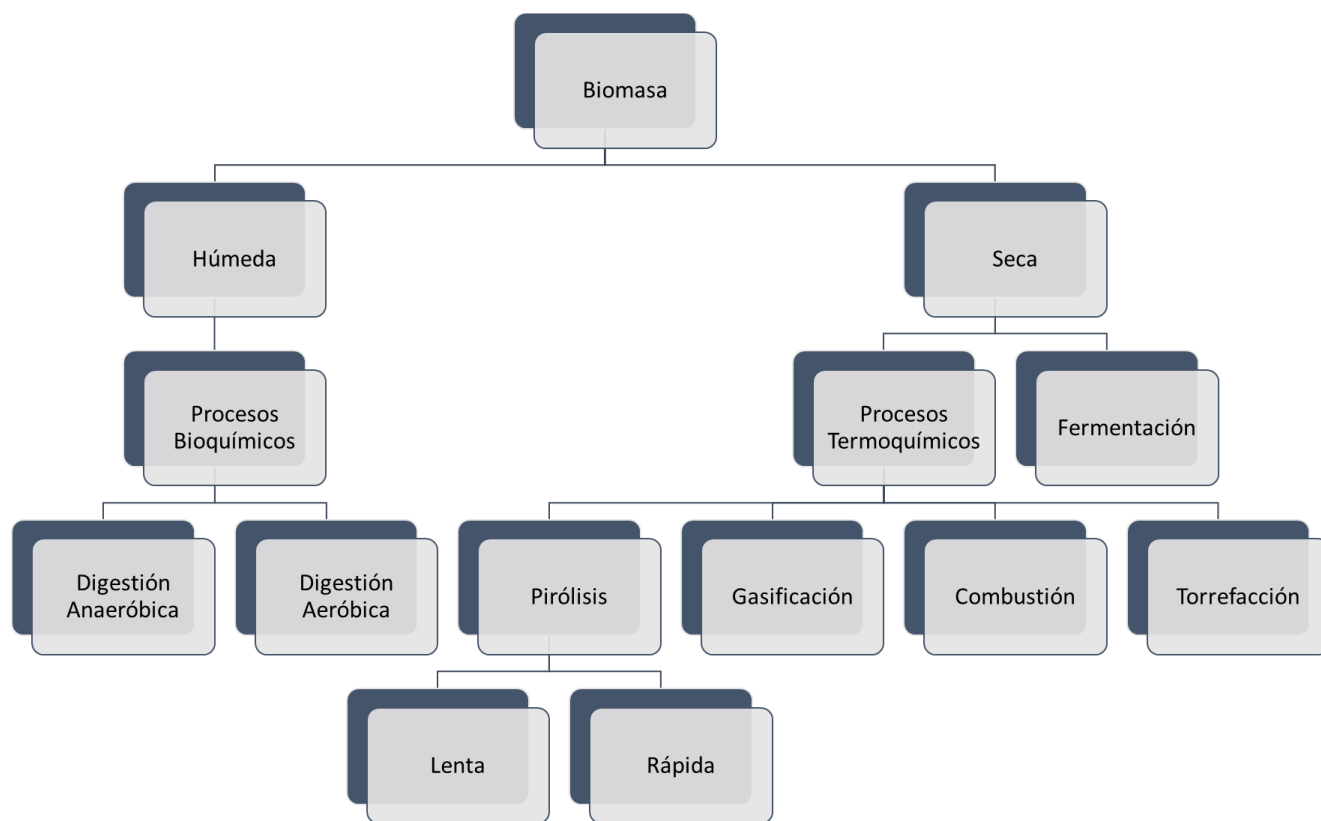
Por último, otro recurso biomásico residual interesante está constituido por las algas que crecen en las lagunas, producto de la eutrofización que estas sufren



como consecuencia de la actividad agrícola. Estas algas afectan el estado trófico de estos cuerpos de agua [7]. Un ejemplo es la laguna de la localidad de Puan (37° 33' 13" Sur, 62° 47' 46" Oeste). En la misma durante los meses de noviembre y diciembre crece un género de macro alga conocida como *Rhizoclonium* sp. que no solo afecta el ambiente, sino que también perjudica las actividades turísticas del lugar ya que modifica el paisaje.

### 1.5 Tipos de Transformaciones de Biomasa

Actualmente existen numerosos procesos de transformación de la biomasa destinados a aprovechar su potencial. Si bien la presente tesis se centrará en un proceso termoquímico en particular (pirólisis) se darán reseñas breves de otros procesos de conversión. En la **Fig. 1.8** se presenta un esquema de los procesos comúnmente empleados para tal fin.



**Figura 1.8.** Procesos de conversión de biomasa

### **1.5.1 Procesos Bioquímicos**

Estos procesos utilizan la acción metabólica de distintos microorganismos para producir determinados productos. Estos tipos de conversión son más eficientes con biomasa húmeda. Entre ellos se encuentran la digestión aerobia como la anaerobia.

La digestión anaeróbica es la degradación de biomasa húmeda en una atmósfera libre de oxígeno. Este proceso genera principalmente una mezcla gaseosa de metano, dióxido de carbono conocido como biogás. Se utiliza con materiales de baja relación C/N. Puede utilizarse para tratar desechos de animales, aguas negras, mieles, etc. Estas son colocadas en un recipiente que se cierra herméticamente denominado digestor [8]. Por otro lado, el producto sólido de este proceso denominado digestato es un excelente fertilizante debido a la gran cantidad de minerales que posee.

Por otro lado, la digestión aeróbica aprovecha biomásas de alto contenido de azúcares y almidones para producir etanol. Las materias primas más empleadas son caña de azúcar, mandioca, sorgo dulce y maíz.

### **1.5.2 Procesos Termoquímicos**

En este tipo de procesos se utiliza la temperatura para degradar el material biomásico con el fin de producir energía y productos líquidos que pueden ser empleados como combustibles o fuentes de productos químicos industriales y/o de química fina.

Existen varios métodos termoquímicos para transformar la biomasa, entre ellos podemos encontrar la torrefacción, la pirólisis, la combustión y la gasificación. Por ser el tema central de la presente tesis la pirólisis se describirá en una sección aparte de los demás métodos termoquímicos y se abordará con más detalle.

La torrefacción es un método de pretratamiento llevado a cabo entre 200-300 °C en ausencia de oxígeno. Con este calentamiento la biomasa queda completamente seca y pierde su estructura fibrosa lo que facilita significativamente la molienda. La biomasa sometida a este proceso contiene un 70 % de su peso inicial y un 90 % de su contenido energético. El contenido de humedad está entre 1 y 6 %. Químicamente la biomasa pierde parte de su hemicelulosa y su celulosa queda parcialmente depolimerizada.

La combustión se define como la reacción entre un combustible y un oxidante liberando una cantidad significativa de energía en forma de calor. Específicamente la biomasa actúa como combustible en una atmósfera de aire como oxidante. Esta tecnología es ampliamente usada en biomasa y requiere de un calentamiento superior a 1500 °C. En general, presenta baja eficiencia a escalas pequeñas y problemas de emisiones. Actualmente existe reactores comerciales, entre los más empleados se encuentran los de tipo stoker-fired y los de lecho fluidizado.

Por otro lado, la gasificación es un proceso que se puede definir como la conversión de la biomasa, por oxidación parcial a elevadas temperaturas, en gases permanentes. La gasificación se realiza en un recipiente cerrado, conocido como gasógeno, en el cual se introduce el combustible y una cantidad de aire menor a la que se requeriría para su combustión completa. El gas pobre obtenido puede quemarse luego en un quemador para obtener energía térmica, en una caldera para producir vapor. También se puede enfriar y acondicionar para su uso en un motor de combustión interna que produzca energía mecánica [6].

### **1.5.3 Pirólisis**

La pirólisis puede ser definida como la degradación térmica de un material determinado en ausencia de oxígeno [9]. Como productos de este proceso se obtienen un sólido llamado bio-carbón, un líquido denominado bio-aceite o bio-líquido y un producto gaseoso compuesto por gases no condensables. Existen principalmente dos tipos de pirólisis: la rápida y la lenta. Dependiendo del producto que se quiera obtener se podrá emplear una o la otra.

Otro tipo de pirólisis puede llevarse a cabo introduciendo un catalizador heterogéneo para que modifique químicamente los vapores producidos por la reacción.

La pirolisis rápida es un proceso a temperaturas moderadas (300-600 °C) en el cual la biomasa es rápidamente calentada (300 °C/min) en ausencia de oxígeno. Los vapores formados deben tener tiempos de residencias muy cortos en el reactor (menor a 2 s) para no producir productos secundarios y además deber ser rápidamente enfriados para obtener el bio-líquido. Este tipo de pirolisis se utiliza para obtener mayoritariamente la fracción líquida del proceso con un rendimiento de los productos de 60-75 % en peso de líquido, 10-15 % en peso de gases y 15-25 % en peso de sólido [10]. Las condiciones óptimas para este proceso son [9]:

- Temperaturas moderadas (alrededor de 500 °C);
- Calentamiento rápido de las partículas;
- Cortos tiempos de residencia de los vapores en el reactor;
- Rápido enfriamiento de los vapores para condensarse en el bio-líquido.

Por el contrario, la pirólisis lenta promueve la obtención del bio-carbón. Comúnmente se utilizan partículas grandes de biomasa (> 2 mm), velocidades de calentamiento lentas y los vapores tienden a permanecer en el reactor hasta 30 min. El rendimiento a sólido puede alcanzar el 45 % en peso [10].

Por último, en las pirólisis catalíticas los vapores generados en la reacción atraviesan un lecho catalítico con el fin de modificarlos químicamente. Usualmente, son utilizados catalizadores ácidos como zeolitas o mesoporosos que facilitan la ruptura de los enlaces C-O y C-C. Durante este tipo de proceso ocurren varias reacciones como deshidrataciones, desoxigenaciones, decarboxilaciones, decarbonilaciones, polimerizaciones y aromatizaciones [9]. La principal desventaja que presenta este método es la rápida desactivación que presentan los catalizadores por la formación de coque en su superficie. Mediante este tipo de

reacción se busca lograr bio-líquidos mejorados que no presenten las desventajas típicas de los mismos (descriptas en la siguiente sección).

#### **1.5.4 Productos obtenidos durante la pirólisis y sus posibles aplicaciones.**

EL bio-aceite o bio-líquido es un producto líquido generado por la degradación térmica del material orgánico de la biomasa en moléculas de menor tamaño que luego son condensadas en un baño frío usualmente de hielo/agua. El mismo generalmente es de color marrón-negrusco, está formado por una mezcla compleja de ácidos, esterres, alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, azúcares, fenoles, entre otros productos oxigenados [11,12]. Este líquido presenta agua en su composición proveniente de reacciones de deshidratación como de la humedad de la biomasa utilizada. Además, presenta ciertas características desfavorables como su elevada acidez, su inestabilidad debido a reacciones de condensación y polimerización entre sus componentes y un fuerte olor. Debido a que la biomasa presenta una baja densidad, el transporte se encarece enormemente. Por este motivo, una de las principales ventajas que presenta este producto líquido es la densificación de la biomasa lo que permite reducir los costos de transporte al lugar donde se lo utilice. Estos líquidos presentan una aplicación como combustible (para lo cual deben cumplir ciertos requisitos) y otra como fuente de productos químicos de valor industrial y/o química fina que es objeto de estudio de la presente tesis.

Las principales características de este producto se resumen en la **Tabla 1.2** [13].

<b>Propiedad</b>	
Contenido de agua	15-30 % en peso
pH	2,5
Composición elemental % en peso	
C	54-58
H	5.5-7
O	35-40
N	0-0,2

---

HHV	16-19
Viscosidad (50°C)	40-100 cP
Sólidos	0,2 % en peso
Cenizas	0-0,2 % en peso

---

**Tabla 1.2.** Principales propiedades del bio-aceite lignocelulósico [13]

Otro de los productos obtenidos mediante pirólisis de biomasa es el bio-carbón. El mismo puede ser definido como el material sólido que se obtiene luego de someter la biomasa a pirólisis, difiriendo de la biomasa original en que posee mayor porcentaje de carbono y menor contenido de oxígeno mientras que el hidrógeno se mantiene casi constante [9]. Generalmente se ha estudiado en profundidad el producto líquido de la reacción, considerando este material en muchas ocasiones como un residuo. Sin embargo, el bio-carbón posee importantes aplicaciones ambientales y químicas, tales como:

- Acondicionamiento y remediación de suelos;
- Remediación de Aguas;
- Soporte para catalizadores heterogéneos;
- Secuestro de carbono atmosférico;
- Combustión.

Una de las posibles aplicaciones de este sólido se detalla en el Capítulo 5 de la presente tesis.

Finalmente, el producto gaseoso de la pirolisis está constituido por los gases permanentes, que no resultan condensables en el baño frío. Usualmente esta constituido por una mezcla de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, metano entre otros hidrocarburos. Generalmente, el rendimiento a este producto ronda el 20 % dependiendo del tipo de pirólisis utilizada. [9].

## **1.6 Metodologías para obtener productos con alto rendimiento a partir de biomasa: pretratamientos químicos**

Los pretratamientos químicos son utilizados para generar una destrucción inicial de la estructura de la biomasa y una depolimerización completa o parcial de la hemicelulosa, celulosa y lignina en sus respectivos monómeros. Normalmente, tienen como objetivo aumentar el rendimiento a un producto en particular durante la pirólisis que presente un valor agregado. Este es el caso del furfural, este aldehído se puede obtener mediante pirólisis de biomasa lignocelulósica pero su concentración en el bio-aceite es baja. Sin embargo, si se pretrata la biomasa con ácidos inorgánicos diluidos, el rendimiento aumenta significativamente.

Los pretratamientos, además de aumentar el rendimiento a un producto en particular, simplifican la composición de los bio-aceites obtenidos. Dependiendo del tipo de pretratamiento realizado, se modificará la estructura lignocelulósica de distintas maneras (**Tabla 1. 3**)

Pretratamiento	Compuesto	Efecto
Ácidos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Hidrólisis de hemicelulosa, hidrólisis parcial de celulosa y lignina,
Alcalino	NaOH, KOH y Ca(OH) <sub>2</sub>	Ruptura de los enlaces entre lignina y hemicelulosa, extracción de la lignina
Hidrotermal	H <sub>2</sub> O + calor	Hidrólisis de hemicelulosa, hidrólisis parcial de celulosa
Combinación de físico y químico ácido	Explosión de vapor catalizada por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mejorar la remoción de hemicelulosa
	Explosión por vapor catalizada por SO <sub>2</sub>	Mejorar la hidrólisis enzimática de la celulosa
	CO <sub>2</sub> supercrítico	Reducir la cristalinidad de la celulosa
Combinación de físico y químico básico	Explosión de fibras por amoníaco (EXFA)	Decristalización de la celulosa, alteración en la lignina,
Oxidativos	Ozonización	Remoción de lignina
	Peróxido	Remoción de lignina y hemicelulosa
	Oxidación húmeda	Solubilización de la hemicelulosa y la lignina
	Ácido paracético	Remoción selectiva de lignina
	Enzimático (lacasas)	Deslignificación
Sal Ácida	ZnCl <sub>2</sub>	Deshidratación de celulosa y hemicelulosa

**Tabla 1.3.** Principales pretratamientos de biomasa lignocelulósica.



### **1.7 La Bioeconomía, biocombustibles y productos químicos obtenidos de biomasa. Concepto de Biorrefinería.**

Alrededor del mundo está surgiendo una tendencia que apunta a reemplazar una economía basada en productos fósiles por una más sustentable basada en recursos renovables. Esta transición se debe a múltiples causas entre las que se podrían mencionar una sobre-dependencia de muchos países a la importación de productos fósiles, la necesidad de diversificar las fuentes de energía, así como también la problemática del cambio climático global y la necesidad de reducir los gases de efecto invernadero [14,15].

Si bien los químicos obtenidos a partir de biomasa pueden ser producidos por procesos individuales, probablemente el enfoque más eficiente recaiga en las biorrefinerías como una forma sustentable de valorizar estos recursos teniendo en cuenta el objetivo de fomentar una economía basada en recursos renovables [16,17]. Sin embargo, el principal inconveniente en este desarrollo lo presenta el sector de transporte. Por ejemplo, son necesarias cantidades significativas de combustibles si se tiene en mente un proceso descentralizado como es el caso de una biorrefinería basada en pirólisis. La biomasa debería ser convertida en bio-líquido en diferentes puntos y luego ser transportados a la biorrefinería para producir los compuestos químicos de interés. Esta necesidad de combustibles debería ser subsanada mediante biocombustibles como biodiesel, metanol lignocelulósico, etanol, butanol, etc., los cuales actualmente no pueden competir con el precio del petróleo. Esto implica que debe existir una regulación gubernamental o un apoyo financiero como la reducción de impuestos. Este mercado artificial no sería a largo plazo por lo que se requiere que el costo de producción de los biocombustibles baje significativamente para de esta manera poder crear un mercado sustentable. Una posible solución estaría dada por una biorrefinería integral, en la cual se produzcan tanto compuestos químicos a partir de biomasa como biocombustibles [18].

## **1.8 Estudios previos del grupo de investigación donde se desarrolló la presente tesis**

Previamente, en el grupo donde se desarrolla el presente trabajo, se llevó a cabo por el Dr. Pablo Amar, la tesis denominada “Empleo de Catalizadores Heterogéneos para el Aprovechamiento de Biomasa Lignocelulósica Mediante Pirólisis”. En la misma se estudió la pirólisis de diversas biomásas mediante el empleo de catalizadores heterogéneos. En dicho estudio, se sentaron las bases para establecer si era posible emplear la cáscara de girasol en procesos de pirólisis para diseñar posibilidades de aprovechamiento, ya que en ella no se focalizó en la obtención de ningún producto en particular.

Por otro lado, también se realizó por parte de la Dra. M.L. Nievas la tesis “Pirólisis Catalítica de Materiales Celulósicos para la Obtención de Compuestos de Alto Valor Agregado”. En este trabajo se estudió la pirólisis la celulosa, para la obtención de líquidos enriquecidos en azúcares de elevado valor.

De estos antecedentes y de los comentado en la introducción surge la necesidad de realizar un estudio de las biomásas disponibles para la obtención de productos de elevado valor agregado a partir de cáscaras de girasol.

## 1.9 Objetivos e hipótesis

Basándose en la problemática expuesta anteriormente se definen el siguiente objetivo general y los específicos

Objetivo general: Estudiar el aprovechamiento de biomasa residual disponible en la región de Bahía Blanca en procesos de pirólisis para obtener productos de valor agregado, en un marco de sustentabilidad, encuadrándose en el concepto de la biorrefinería integral.

### Objetivos específicos

Los objetivos específicos fueron:

- Emplear biomasas residuales disponibles en la región de Bahía Blanca (cáscara de girasol y algas) para obtener bio-líquidos mediante pirólisis.
- Analizar diferentes metodologías para obtener un alto rendimiento a productos químicos de interés industrial a partir de cáscara de girasol.
- Determinar el efecto de los catalizadores de la familia MCM-41 y SBA-15 para llevar a cabo pirólisis empleándolos en contacto con la biomasa y con celulosa.
- Realizar pirólisis empleando otros catalizadores heterogéneos.
- Vincular las propiedades morfológicas (tamaño de poro, área BET, tamaño de partícula) y químicas (propiedades redox y ácido base) de los catalizadores preparados con las características químicas de los bio-líquidos obtenidos de la pirolisis utilizando dichos catalizadores.
- Emplear biomasa modelo (celulosa) para llevar a cabo pirólisis catalítica como una aproximación a la biomasa real.
- Evaluar posibles usos del bio-carbón obtenido en la pirólisis.
- Evaluar el bio-carbón para su empleo como posible soporte para catalizadores metálicos a ser utilizados en reacciones de hidrogenación.

Las hipótesis de trabajo que guiaron esta investigación fueron:

1. La cáscara de girasol es un residuo agroindustrial abundante en la región de Bahía Blanca que podría tener un valor agregado por la implementación de procesos de pirólisis.
2. El empleo de catalizadores heterogéneos en la pirólisis modifica la composición química de los bio-líquidos de pirólisis tornándolos una fuente concreta de productos químicos.
3. El análisis de los resultados de la pirólisis de celulosa permite comprender de forma más simple los complejos mecanismos de interacción catalizador/biomasa y así establecer conclusiones en cuanto al efecto del empleo del catalizador sobre la composición química de los bio-líquidos.
4. El bio-carbón obtenido se puede emplear como soporte en la preparación de catalizadores útiles en la reacción de hidrogenación.
5. La pirólisis es un proceso que permite obtener productos químicos de las macroalgas presentes en las lagunas localizadas en el sudoeste de la región pampeana y con ello podría reducir los efectos negativos que la eutrofización produce sobre los ecosistemas lacustres.
6. Los pretratamientos al modificar la estructura de la biomasa lignocelulósica cambian la composición de los bio-líquidos y la estructura de los bio-carbones.
7. Los pretratamientos ácidos de la biomasa generan mayor concentración de furfural en los bio-líquidos de pirólisis.

## Referencias

1. Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.M., Basile I., Bender M., Chppellaz J., Davis J., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E., Stievenard M., 1999, Climate and Atmospheric History of the Past 420,000 years from the Vostok Ice Core, Antarctica, Nature, 399, pp.429-436.
2. Lopez Gonzalez, Diego, 2013. Valorización de biomasa de origen vegetal mediante procesos térmicos y termoquímicos. Universidad de Castilla-La Mancha. Facultad de ciencias y tecnologías químicas. Departamento de Ingeniería Química.
3. O'Connor Paul, 2013. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Biochemicals. in: K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, M. Stocker M. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, pp 4-5.
4. O'Connor Paul, 2013. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Biochemicals. in: K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, M. Stocker M. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p 22.
5. Pepijn Prinsen, 2010. Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y AGROBIOLOGIA DE SEVILLA. Tesis de Magister.
6. Energías Renovables 2008 - Energía Biomasa. Secretaría de Energía. Argentina
7. Casoni A. I., Zunino J., Piccolo M.C, Volpe M.A, 2016. Valorization of *Rhizoclonium* sp. algae via pyrolysis and catalytic pyrolysis. Bioresource Technology 216 302–307.
8. <http://www.energiza.org/index.php/biomasa-2/56-procesos-de-conversion-de-biomasa-en-energia>

9. Aho Atte, Salmi Tapio, Murzin Dmitry Yu. 2013. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Biochemicals. in: K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, M. Stocker M. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p 137.
10. Brennan Pecha, Manuel Garcia-Perez, 2015. Chapter 26 – Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: Oil, Char, and Gas. *Bioenergy* pp 413-442.
11. G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, 2006. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering Chem. Rev. 106 4044-4098.
12. D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy Fuel* 20 848-889
13. S. Czernik and A. V. Bridgwater, 2004. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* 18, 590-598.
14. <http://www.oecd.org/futures/bioeconomy/2030>
15. Langeveld H., Sanders J., Meeusen M., 2010. The bio-based economy. London: Earthscan. ISBN 978-1-84407-770-0.
16. Kamm B., Gruber P., Kamm M., 2006. Biorefineries insutrial processes and products. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 13 978-3-527-31027-2
17. World Economic Forum 2010. The future of industrial Biorefineries.
18. <http://www.ieabioenergy.com>

## Capítulo 2

### **Pirólisis de celulosa utilizando catalizadores de la familia MCM-41**

#### **2.1 Introducción y objetivos**

La pirólisis de biomasa lignocelulósica para obtener bio-líquidos es una posible ruta para producir combustibles líquidos y químicos renovables [1]. Sin embargo, las tecnologías actuales para la valorización de biomasa a partir de pirólisis están aún en desarrollo y no pueden competir con los procesos tradicionales desde el punto de vista económico. La razón principal es que los bio-líquidos requieren tratamientos, conversiones y separaciones para ser convertidos en bio-productos o bio-combustibles. Esto se debe a que muestran muchas desventajas: los líquidos son corrosivos y altamente oxigenados, lo que dificulta su empleo como combustibles [2]. Además, aunque contienen muchos productos químicos valiosos, los procesos de separación y purificación son costosos debido a la naturaleza compleja del bio-líquido y a la inestabilidad que presentan estas muestras [2].

La pirólisis catalítica es una metodología que ha sido empleada para la obtención de bio-líquidos con propiedades mejoradas. Esta metodología consiste en poner en contacto catalizadores heterogéneos sólidos con la biomasa necesaria para llevar a cabo la pirólisis, con el objetivo de que las moléculas provenientes de la descomposición primaria de la biomasa sufran conversiones al entrar en contacto con la superficie catalítica. Se ha concluido que la acidez de los catalizadores heterogéneos juega un papel crucial en esta transformación primaria de la biomasa [3,4]. Un ejemplo es el empleo de HZSM-5 como catalizador ácido durante la pirólisis de una biomasa lignocelulósica comercial (Lignocel HBS 150-500) que conlleva a bio-líquidos con alto contenido de compuestos fenólicos [5]. Sin embargo, aunque se obtiene un bio-líquido relativamente simple que podría ser utilizado como combustible, el rendimiento es pobre. Además, suele

observarse un fenómeno de desactivación fuerte de los catalizadores heterogéneos empleados.

La celulosa es el principal componente de la biomasa lignocelulósica y por pirólisis de la misma se pueden obtener bio-líquidos de composición relativamente más simple que con la biomasa lignocelulósica. En general la pirólisis de celulosa se lleva a cabo para la producción levoglucosenona (LGO) o levoglucosan (LG), azúcares con propiedades particulares para ser empleados en la síntesis de una gran variedad de productos tales como pesticidas, fármacos y en síntesis orgánica como un inductores quirales [6,7]. Es importante mencionar que, en Argentina, en el Instituto de Química Rosario (IQUIR), se desarrolló una patente para la obtención de LGO mediante pirólisis de celulosa por la Dra. Alejandra Suarez (<http://vinculacion.conicet.gov.ar/?caccion=printPDF&tcid=470>). Como se mencionó, estos bio-líquidos obtenidos de celulosa contienen elevadas concentraciones LG y LGO, compuestos de alto valor agregado. Sin embargo, la separación de LG es un proceso complicado mientras que para el LGO resulta más simple. Por este motivo, es deseable obtener líquidos ricos en LGO en lugar de en LG [6]. Los líquidos iónicos y el ácido fosfórico han sido utilizados como catalizadores para aumentar el rendimiento a LGO [7,8,9]. Además, algunos estudios han reportado que el empleo de catalizadores heterogéneos, como por ejemplo como la circonia sulfatada en contacto con la celulosa incrementa la producción de LGO durante pirólisis [6, 10].

En el estudio de Nieva Lobos y col [6] se emplean, entre otros, catalizadores mesoporosos de la familia MCM para llevar a cabo la pirólisis de celulosa. En algunos casos se obtienen elevados rendimientos a LG y LGO, dependiendo del catalizador empleado. Sin embargo, en ese trabajo no se establece un claro vínculo entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores empleados y el rendimiento a los diferentes azúcares o productos en el bio-líquido de pirólisis.

En este capítulo, se analiza la pirólisis catalítica de celulosa debido a que esta constituye una materia prima de menor complejidad. El objetivo es llevar a cabo pirólisis de celulosa en presencia de catalizadores heterogéneos de manera de



poder correlacionar su actividad de forma más sencilla que para el caso biomasa lignocelulósica real y de esta forma poder establecer vínculos claros entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y las reacciones que ocurren durante la pirólisis. Por otra parte, por lo anteriormente mencionado otro de los objetivos es obtener bio-líquidos con altos contenido de LGO. A su vez se analiza el empleo de catalizadores mesoporosos de la familia MCM-41, que como se ha estudiado anteriormente en pirólisis catalítica [11], llevan a rendimientos aceptables a bio-líquido. Se intentará correlacionar las propiedades físico-químicas de los catalizadores con los rendimientos a los diferentes productos obtenidos en el bio-líquido.

## 2.2 Metodología

### 2.2.1 Catalizadores heterogéneos

Con el objetivo de llevar a cabo la pirólisis de celulosa se sintetizó un catalizador Al-MCM-41 en colaboración con el grupo de Química Inorgánica del Dpto. de Química de UNS. Otros catalizadores empleados han sido previamente sintetizados por dicho grupo y fueron aportados para llevar a cabo el presente estudio.

Dado que se pretende establecer cuál es la influencia de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores en el rendimiento a los diferentes productos de pirólisis, se llevó a cabo una caracterización de los primeros lo más exhaustiva posible. En algunos casos las caracterizaciones ya se habían realizado en estudios previos, mientras que para otros catalizadores las mismas se realizaron en el contexto de esta tesis

Los catalizadores estudiados en la presente tesis se presentan en la **Tabla 2.1**.

La serie MCM-41 fue preparada por síntesis hidrotermal clásica [12,13]. Para la forma silíceo pura, MCM-41, el direccionador orgánico de la estructura, CTAB, fue mezclado con silicato de sodio, en una relación molar de  $3.4 \text{ SiO}_2:1\text{CTAB}:286\text{H}_2\text{O}$ . El gel fue tratado bajo condiciones hidrotermales a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h en un

autoclave de acero/teflón. Finalmente, el precursor del MCM-41 fue lavado con agua de calidad miliQ y secado a temperatura ambiente. Para quitar el CTAB restante, el sólido fue calentado bajo atmosfera inerte a hasta 400 °C y luego se mantuvo a esta temperatura por 6 horas en aire.

Las muestras de MCM-41 substituidas fueron preparadas agregando nitrato de Al, Cu o Fe (Merck 99%) a la mezcla de surfactante y la fuente de silicio. El pH se mantuvo en 10 mediante la adición de ácido nítrico 1M en un reactor de teflón a 100 °C. Luego de 8 h el sólido fue filtrado y lavado con agua y finalmente calcinado a 500 °C por 12 h. La relación Si/Me (Me= Fe, Al, Cu) fue de 30. Así se obtuvieron las muestras Al-MCM-41, Fe-MCM-41 y Cu1-MCM-41. Luego se preparó el catalizador bimetálico de Al-Fe-MCM-41, de una manera similar con una relación de Si/(Fe+Al) de 30.

Además, se prepararon dos muestras adicionales soportadas en MCM-41 substituida con cobre. Una de ellas fue preparada de manera similar al Cu1-MCM-41 mencionado en el párrafo anterior, pero con una relación Si/Cu de 15 (Cu3-MCM-41). El otro catalizador de cobre (Cu2-MCM-41) fue preparado por impregnación en el soporte MCM-41 con una solución de Cu(AcAc)<sub>2</sub> (Aldrich 99%) en tolueno antes de remover el surfactante orgánico del sólido mesoporoso. Por otro lado, otros dos catalizadores adicionales fueron utilizados en este estudio: MCM-49 y Cu/SiO<sub>2</sub>. El catalizador zeolítico (MCM-49), con una relación Si/Al de 16,7 fue provisto por el grupo del Dr. J. Ceska, Institut of Physical Chemistry of Prague, en el marco de un convenio bilateral del Mincyt con el grupo de trabajo. El catalizador de Cu/SiO<sub>2</sub> se sintetizó mediante el método de impregnación húmeda utilizando Cu(AcAc)<sub>2</sub> (Aldrich, 99%). La muestra de SiO<sub>2</sub> fue adquirida de Rhône Poulenc (99.7%, Na: 0.1%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 0.1%, otros: 0,1 %) con un área BET de 210 m<sup>2</sup>/g).

La carga de Al, Fe y Cu fue determinada mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

El área superficial específica, fue determinada por el método BET obtenida mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -193 °C empleando un equipo

Quantachrome Nova 1200e. El tamaño de poro se determinó aplicando el método BJH. Las medidas se realizaron después de realizar una evacuación a 120 °C durante 20 h.

Los perfiles DRX fueron obtenidos utilizando un equipo Philips PW1710 BASED equipado con un monocromador de grafito, operando a 45 kV y a 30 mA empleando una radiación CuK $\alpha$ 1 (15.406 nm); el ángulo de paso fue de 0.035 (2 $\theta$ ) y el tiempo de conteo de 1 s.

Además, en algunos casos, se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en un equipo Philips CM200 UT operando a 200 kV, a temperatura ambiente.

Los catalizadores fueron además caracterizados mediante Reducción a Temperatura Programada (RTP). Las muestras fueron calcinadas a 550 °C en una atmósfera de aire cromatográfico durante 30 min, luego se purgó con N<sub>2</sub> a la misma temperatura. Luego las muestras fueron enfriadas a 80 °C y el gas fue sustituido por una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> (10%) con un flujo de 20 cm<sup>3</sup>/min. La concentración de H<sub>2</sub> fue medida con un detector TCD mientras la muestra era calentada a 10°C/min.

Se realizaron titulaciones potenciométricas para medir la acidez de los catalizadores. Para ello se utilizó un titulador automático AT500N Kyoto, provisto con un electrodo de platino, M-272, Kyoto Electronics, KEM. Como titulante se utilizó una solución de *n*-butilamina 0,1 N en acetonitrilo. Antes de la titulación se colocó 0,10 g de catalizador en 90 ml acetonitrilo. El potencial medido luego de 3 horas de agitación, con el previo agregado de 0,05 ml de *n*-butilamina representa la fuerza de los sitios ácidos, mientras que el número de sitios está representado por los equivalentes de *n*-butilamina gastados para alcanzar un potencial constante [14].

### **2.2.2 Pirólisis catalíticas**

Se empleó celulosa microcristalina Biopack como sustrato para las reacciones de pirólisis. Las pirólisis de celulosa fueron realizadas en un reactor de lecho fijo a

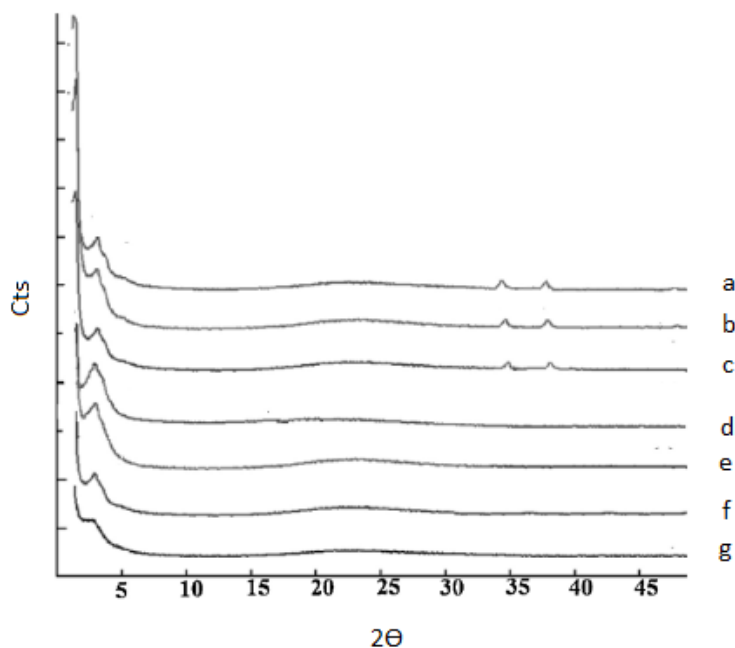
escala laboratorio, el cual está colocado dentro de un horno y está provisto desde la parte superior con un flujo de nitrógeno de 100 ml/min. El reactor posee un disco de vidrio poroso para soportar el material a pirolisar. La celulosa se mezcla con el catalizador correspondiente y se coloca dentro de una malla porosa antes de ser arrojada dentro del reactor previamente calentado a 400 °C. En la parte inferior el reactor se conecta con un vaso condensador sumergido en un baño de agua-hielo a 0°C que condensa los vapores formados durante la reacción. Luego de 20 min de reacción el reactor es retirado del horno y puesto a enfriar, sin suspender la circulación de nitrógeno para que el sólido no combustione. Los experimentos fueron llevados a cabo con masas de celulosa en el rango de 0.2 y 1.2 g con una relación celulosa/catalizador de 10. Las experiencias se hicieron por triplicado para corroborar la reproducibilidad.

La composición química de los bio-líquidos de pirólisis fue determinada utilizando cromatografía gaseosa con detector de masas en un equipo Perkin Elmer CLARUS 500. La cuantificación de los compuestos fue llevada a cabo considerando que el área de los picos es directamente proporcional a la concentración de cada compuesto. Por otro lado, para la corroborar la presencia de levoglucosenona en los líquidos se empleó resonancia magnética nuclear en un equipo BrukerARX-300 utilizando cloroformo/acetato de etilo 80:20 para la elución.

## **2.3 Resultados y Discusión**

### **2.3.1 Caracterización de los catalizadores**

Los patrones de DRX de los catalizadores de la familia MCM-41 (**Fig. 2.1**) exhiben un pico de difracción a  $2\Theta = 2.1^\circ$  correspondiente al plano (1 0 0) y otros dos de menor intensidad debido a los planos (1 1 0) y (2 1 0) respectivamente, todos ellos debidos a la mesoestructura bidimensional del material [15]. Las muestras sustituidas con los correspondientes metales exhibieron el mismo patrón de difracción que MCM-41, por lo que se pudo concluir que la estructura mesoporosa se mantuvo luego de la incorporación de Al, Fe o Cu.



**Figura 1.** Difractograma DRX de los catalizadores de la familia MCM-41 empleados en la pirólisis de celulosa. Cu<sub>12</sub>-MCM-41 (a), Cu<sub>3</sub>-MCM-41 (b), Cu<sub>1</sub>-MCM-41 (c), Al-Fe-MCM-41 (d), Fe-MCM-41 (e), Al-MCM-41 (f) y MCM-41 (g).

Las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno para todos los catalizadores de la familia MCM-41 fueron de tipo IV correspondientes a estructuras mesoporosas (de acuerdo a la convención de la IUPAC). Los valores de área superficial, tamaño y volumen de poro son presentados en la Tabla 1. Se puede observar que las áreas disminuyeron ligeramente con la incorporación de los metales mientras que el tamaño de poro se mantuvo en el rango de los mesoporos para todas las muestras.

En la **Fig. 2.2** se muestra una micrografía HRMET en la cual se pueden apreciar claramente los canales del catalizador Al-MCM-41.

Catalizador	% Me <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>poro</sub> <sup>c</sup> (nm)	Vol <sub>poro</sub> <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	H <sub>2</sub> :Me <sup>e</sup>	E <sub>0</sub> <sup>f</sup> (mV)	F <sub>ac</sub> <sup>g</sup>
MCM-41	-	1145	4.2	0.98	0	38	D
Al-MCM-41	3.4	848	3.8	0.93	0	98	F
Fe-MCM-41	4.3	1009	4.1	0.90	0.57	76	D
Cu1-MCM-41	1.6	876	4.3	0.89	0.60	43	D
Cu3-MCM-41	3.0	807	4.6	0.85	0.98	24	D
Cu12-MCM-41	12.2	810	4.8	0.86	0.97	17	D
Al-Fe-MCM-41	2.3-1.6	893	4.2	0.83	0.43	96	D
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	140	< 2	0.58	0	138	MF
MCM-49	-	499	6.3	0.46	0	198	MF
Cu/SiO <sub>2</sub>	8.1	210	1.5	0.55	1.08	-11	MD

<sup>a</sup> Concentración porcentual metálica determinada por EAA,

<sup>b</sup> Área superficial específica medida por método BET,

<sup>c</sup> Diámetro de poro determinado por método BHJ,

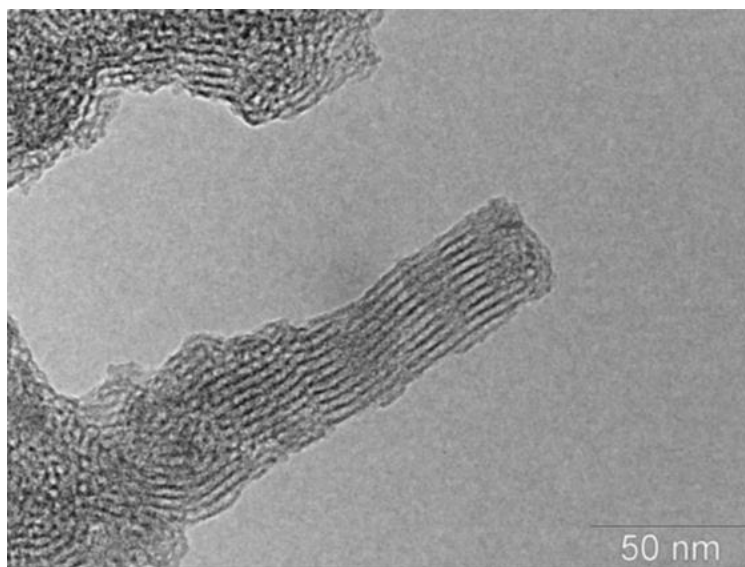
<sup>d</sup> Volumen de poro calculado por método BET,

<sup>e</sup> Hidrógeno consumido, expresado como mol de gas por mol del correspondiente metal (hierro o cobre) medio mediante RTP

<sup>f</sup> Potencial inicial determinado en titulación potenciométrica,

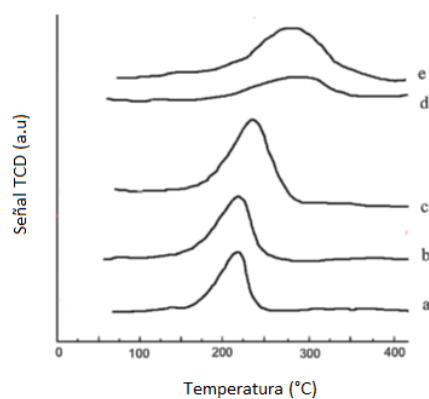
<sup>g</sup> Fuerza ácida según [14]. MD: muy débil; D:débil; F:fuerte; MF: muy fuerte.

**Tabla 2.1.** Algunas propiedades fisicoquímicas de los catalizadores empleados en las reacciones de pirólisis.



**Figura 2.2** Micrografía HRMET del catalizador Al-MCM-41

Con el objetivo de estudiar las propiedades redox de los catalizadores se analizaron las muestras mediante RTP. Los perfiles de los catalizadores Al-Fe-MCM-41, Fe-MCM-41 y los Cu-MCM-41 se muestran en la **Fig. 2.3**. Para las muestras MCM-41 y Al-MCM-41 no se observó consumo de hidrógeno (no se muestran en la correspondiente figura). La reducción de las especies de cobre en los catalizadores Cu1, Cu3 y Cu12-MCM-41 originó picos con máximos entre los 220 °C y los 230 °C.

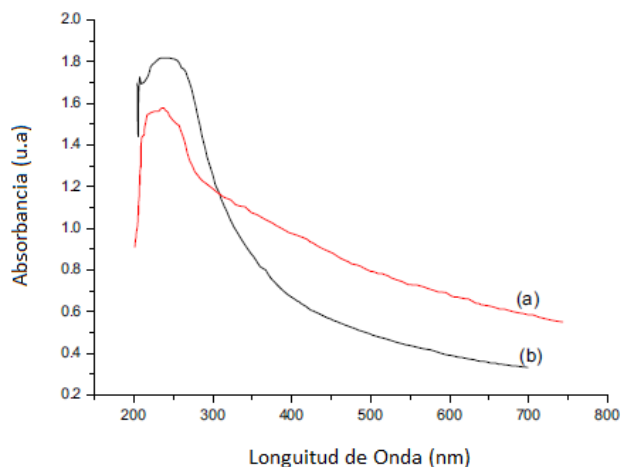


**Figura 2.3.** Perfil de TPR a) Cu1-MCM-41, b) Cu3-MCM-41, c) Cu12-MCM-41, d) Fe-MCM-41 y e) Al-Fe-MCM-41

En el caso del Fe-MCM-41 y el Al-MCM-41 la reducción se produjo a temperaturas más elevadas (aproximadamente entre 270°C y 300 °C).

La cantidad específica de hidrógeno consumido, expresado como mol de gas por mol de metal (hierro o cobre), se reporta en la **Tabla 2.1**, como H<sub>2</sub>:Me. Cu1-MCM-41, Fe-MCM-41 y Al-Fe-MCM-41 mostraron un consumo de hidrógeno específico relativamente bajo. Este resultado indica que cierta cantidad de hierro o cobre no se reduce en el proceso, lo que probablemente se deba a que estas especies están incorporadas dentro de la pared del MCM-41 [16]. Por otro lado, Cu3 y Cu12-CMC-41 mostraron un consumo mayor de hidrógeno, que sugeriría la presencia de Cu(I) que corresponde a la reducción del CuO a Cu<sup>0</sup>.

Los espectros de UV-visible de los catalizadores de Al-Fe-MCM-41 y Fe-MCM-41 se muestran en la **Fig. 2.4**. Ambas muestras presentaron una banda de absorción en el rango de 200-350 nm con un máximo a 240 nm. Esta banda se asignó a los iones Fe(III) y se origina por una transferencia de carga desde el ligando oxígeno asociado hacia especies de hierro en sitios de coordinación tetrahédrica.



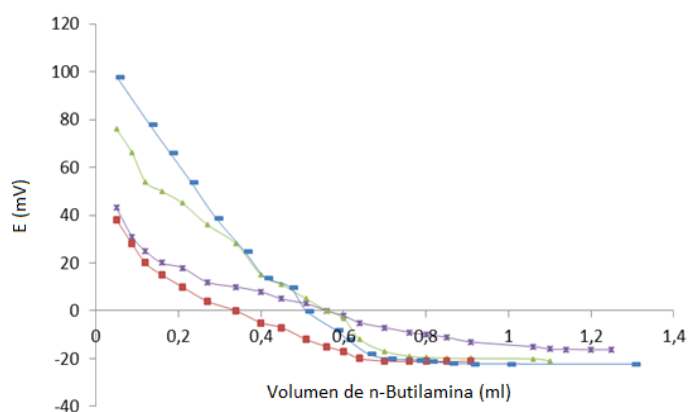
**Figura 2.4.** Espectro UV-Vis de a) Al-Fe-MCM-41 y b) Fe-MCM-41



Las propiedades ácidas de los catalizadores fueron analizadas mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina. La acidez total, que corresponde a la cantidad total de sitios ácidos por gramo de catalizador, fue calculada utilizando las curvas de titulación (**Fig. 2.5**), mientras que la fuerza de acidez de cada sitio fue estimada con el valor de  $E_0$ . En la **Tabla 2.1** se informa la fuerza de los sitios ( $F$ ) y los valores de  $E_0$ . Se puede observar que todas las muestras presentaron un carácter ácido, sin embargo, la muestra MCM-41 y las MCM-41 sustituidas con Cu presentaron una acidez media. Por otro lado, Fe-MCM-41, Fe-Al-MCM-41 y Al-MCM-41 mostraron una acidez superior al MCM-41. Por lo que se estableció el siguiente orden creciente de fuerza de acidez: MCM-41  $\cong$  Cu-MCM-41 < Al-Fe-MCM-41 < Fe-MCM-41 < Al-MCM-41.

En cuanto a la concentración de sitios ácidos por gramo de catalizador se encontró que varió en el rango 0,6-1,1mEq/g. Se determinó el siguiente orden creciente de número de sitios ácidos por gramo de catalizador: Fe-MCM-41, MCM-41, Al-MCM-41 y Cu-MCM-41

A fines comparativos se caracterizaron otras dos muestras mediante la titulación con *n*-butilamina: MCM-49 y Cu/SiO<sub>2</sub>. MCM-49 presentó un carácter fuertemente ácido, con un valor de  $E_0$  de 198mV, mientras que Cu/SiO<sub>2</sub> fue débilmente ácido (valor de  $E_0$  de -11mV).



**Figura 2.5.** Titulación potenciométrica con *n*-Butilamina. Las curvas corresponden a los catalizadores Al-MCM-41 (azul), Fe-MCM-41 (verde), Cu-MCM-41 (violeta) y MCM-41 (rojo)

### 2.3.2 Pirólisis Catalítica de Celulosa

En la **Tabla 2.2** se reportan los porcentajes en peso de los bio-líquidos obtenidos en las diferentes reacciones de pirólisis. En las reacciones en las que se utilizaron catalizadores mesoporosos el porcentaje a bio-líquido se vio incrementado significativamente. Por el contrario, cuando se empleó como catalizador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu/SiO}_2$  o MCM-49 se obtuvieron bajos rendimientos del producto líquido. El tamaño de poro y el volumen de poro de los sólidos mesoporosos permite la libre difusión de las moléculas de descomposición primaria de la celulosa, las que se condensan en el producto líquido. Por otro lado,  $\text{Cu/SiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presentan microporosidad, lo que impone una barrera difusiva a las moléculas que se forman en la pirólisis. Por tal motivo, se produce menor cantidad de líquido y mayor cantidad del producto sólido (22 % en peso) ya que los pequeños poros favorecen la permanencia de los anhidro-azúcares en fase gas llevando a un repolimerización y concomitantemente a una producción más elevada de carbón. La pirólisis empleando el MCM-49 produjo mayor cantidad de gases no condensables. Este resultado se adjudica a la elevada acidez del catalizador.

	Líquido	LG	LGO	DGP	LAC	Otros% <sup>a</sup>
-	52	85,2	0,80	0	0	14,0
MCM-41	55	21,1	29,2	40,3	0	9,4
Al-MCM-41	60	2,5	88,9	6,8	0	1,8
RAI-MCM-41 <sup>b</sup>	51	4,2	88,0	3,5	1	3,3
RRAI-MCM-41 <sup>b</sup>	47	25,2	27,8	35,6	0	11,4
Fe-MCM-41	57	7,5	77,9	1,1	10,0	3,5
Cu1-MCM-41	52	17,6	31,9	44,8	0	5,7
Cu3-MCM-41	51	14,1	26,5	12,5	39,6	7,3
Cu12-MCM-41	49	14,4	25,6	9,1	43,8	7,1
Al-Fe-MCM-41	55	5,1	84,5	7,8	2,2	0,4

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40	35,4	23,9	1,1	-	39,6 <sup>c</sup>
MCM-49	38	0	0	0	-	100 <sup>c</sup>
Cu/SiO <sub>2</sub>	39	81,4	2,5	0	-	16,1
Tratamiento Ácido <sup>d</sup>	9	6,2	81,2	5,6	4,4	2,6

<sup>a</sup> Mayoritariamente furanos

<sup>b</sup> R: regenerado una vez; RR: regenerado dos veces

<sup>c</sup> Solo hidroxiacetona

<sup>d</sup> Pirólisis de celulosa lavada con ácido fosfórico

**Tabla 2.2.** Porcentajes en peso de bio-líquidos y de los productos obtenidos en los mismos

La composición química de los bio-líquidos se muestra en la **Tabla 2.2** como porcentaje en peso de los diferentes productos. El bio-líquido obtenido en la pirólisis no catalítica presentó una concentración de LG elevada, junto con furanos (principalmente 5-metil-furan-2-ona, 5-metil-furacarboxaldehído y 4-hidrox-5,6-dihidropirano-2-ona) los que se produjeron en menor concentración. En el líquido no se observaron oligómeros de celulosa ya que a la temperatura de la pirólisis (400 °C) la descomposición de la celulosa es completa.

Teniendo en cuenta las pirólisis catalíticas, se puede observar un efecto notable de los catalizadores en la composición química de los bio-líquido (ver **Tabla 2.2**). La serie de catalizadores mesoporosos condujo a una baja concentración de LG, mientras incrementó otros anhidroazúcares como LGO, DGP (1,4:3,6-dianhidro-β-d-glucopiranos) y LAC ((1S,5R)-5-hidroxi-3,7-dioxibiciclo[3.2.1]-octan-4-one), los cuales son productos de la deshidratación del LG.

No es posible encontrar una relación entre el número de sitios ácidos de los catalizadores y la composición de los bio-líquido. Sin embargo, existiría una correlación entre la fuerza ácida de los catalizadores (medida mediante E<sub>o</sub>) y dicha composición. Así, la acidez de media a fuerte de las muestras mesoporosas

favorecería la deshidratación del LG, aumentando la producción de LGO, DGP y LAC. EL bio-líquido obtenido de la pirólisis con Al-MCM-41 presentó la concentración más alta de LGO, debido a que este material favorece la deshidratación del LG. Esta mayor eficiencia de Al-MCM-41 se relacionaría con el hecho de que este catalizador presenta la acidez más elevada dentro de la serie de catalizadores mesoporosos. El análisis elemental del líquido obtenido indicó para el mismo una concentración de C, H y O en línea con la correspondiente de LGO (**Tabla 2.3**). Además, ya que el porcentaje en peso del bio-líquido obtenido empleando Al-MCM-41 es el más elevado, lo es también el rendimiento al LGO. Aproximadamente la misma tendencia fue observada para Al-Fe-MCM-41 y Fe-MCM-41. Por otro lado, MCM-41 y Cu-MCM-41 favorecieron la formación de DGP y LAC catalizando así la pérdida de una sola molécula de agua. Esto se vincularía con la menor acidez de estos catalizadores (ver valores de  $E_o$ ) con respecto a Al, Al-Fe y Fe-MCM-41.

	%C	%H	%O <sup>e</sup>
Celulosa	44.21	6.26	49.53
Celulosa Ácido <sup>a</sup>	45.80	6.19	48.01
Bio-líquido <sup>b</sup>	47.37	6.01	46.62
Bio-líquido (Al-MCM-41) <sup>c</sup>	56.33	4.73	38.94
Bio-líquido (MCM-41) <sup>d</sup>	52.32	5.23	42.45

<sup>a</sup> Celulosa lavada con ácido fosfórico

<sup>b</sup> Líquido de celulosa sin catalizador

<sup>c</sup> Líquido utilizando Al-MCM-41

<sup>d</sup> Líquido utilizando MCM-41

<sup>e</sup> calculado por diferencia

**Tabla 2.3.** Análisis Elemental de celulosa y de bio-líquido de pirólisis de celulosa

Para determinar el efecto que pudiesen llegar a producir los sitios redox de un catalizador en la composición de los bio-líquido, es interesante analizar los resultados de los catalizadores Cu1, Cu3 y Cu12-MCM-41 en comparación con el catalizador MCM-41. En esta serie, los catalizadores de cobre presentaron propiedades ácidas similares a la muestra MCM-41, pero no son similares las propiedades redox asociadas a las especies de cobre dada la variación en la concentración de este metal.

La composición de los bio-líquido producidos utilizando Cu1-MCM-41 y MCM-41 fueron casi idénticas, probablemente la cantidad de Cu en la estructura de este catalizador no fue suficiente para generar propiedades redox significativas para provocar cambios en la reacción. Por el contrario, los catalizadores Cu3 y Cu12-MCM-41 produjeron líquidos con cantidades mayores de LAC que el MCM-41. Es posible que los sitios redox asociados al cobre de estas muestras promuevan la isomerización del DGP para formar LAC.

La composición de los bio-líquidos obtenidos con Fe-MCM-41 y Al-Fe-MCM-41 son similares a los obtenidos empleando Al-MCM-41. Este resultado es llamativo ya que los catalizadores con Fe presentan sitios redox asociados a este metal (presentan consumo de hidrógeno en TPR), mientras que Al-MCM-41 carece de propiedades redox (no presentó consumo de hidrógeno en TPR). Esto se puede explicar considerando que los sitios redox del hierro no estuvieron involucrados en las reacciones de conversión catalítica de los anhidrozucres, probablemente por su baja concentración. Cabe aclarar que no es posible aumentar la cantidad de hierro más allá del 4 % en peso sin que la estructura mesoporosa colapse. Por este motivo no se pudo analizar la influencia de la concentración de hierro de los catalizadores en esta reacción de producción de azúcares.

El uso de Cu/SiO<sub>2</sub> produjo un rendimiento a bio-líquido muy bajo, lo cual está asociado al tamaño de poro, en el rango de la microporosidad, que presenta este catalizador. Por otro lado, la composición química del bio-líquido obtenido fue igual a la obtenida en la pirolisis no catalítica.

Por otro lado, los catalizadores  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y MCM-49, originaron una profunda degradación de la celulosa debido a su carácter fuertemente ácido. Los productos primarios de la pirólisis fueron transformados sobre la superficie de la MCM-49, la que catalizó la ruptura de enlaces C-C originando un bio-líquido con hidroxiacetona como único componente en su composición. También fue observado que la cantidad de gas producida por la pirólisis sobre este catalizador fue superior (50%) a la producida por los catalizadores mesoporosos (30% aproximadamente). La misma tendencia se observó para el catalizador de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , aunque en menor medida.

### 2.3.3 Re-uso de los catalizadores

La posibilidad de reutilizar los catalizadores es un aspecto de suma importancia para cualquier proceso desde un punto de vista económico/ambiental. Para estudiar este aspecto se seleccionaron los catalizadores Al-MCM-41, Fe-MCM-41 y Al-Fe-MCM-41. El material carbonoso obtenido como subproducto de la pirólisis de celulosa, contiene además del carbón el catalizador empleado, este material fue retirado del reactor, lavado con agua destilada y posteriormente calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  en mufla. Con esta práctica se logra combustionar el carbono, dejando el catalizador.

Para los tres casos, los catalizadores se tornaron levemente más oscuros que su color original. Además, se comprobó que las áreas específicas de las muestras tratadas fueron similares a las que presentaron los catalizadores frescos.

Las pirólisis realizadas con los catalizadores regenerados produjeron un menor rendimiento a bio-líquido (**Tabla 2.2**). Además, la composición de estos fue diferente. Para el Al-MCM-41 las diferencias fueron leves, sin embargo, con los otros dos catalizadores la concentración de LGO disminuyó notablemente. Estos cambios no pueden ser atribuidos a modificaciones morfológicas del catalizador, ya que la caracterización por sorptometría no mostró diferencias entre los catalizadores regenerados y frescos, ni en lo que respecta al área superficial específica, ni con lo que tiene que ver con el tamaño de poros. La concentración de hierro en los catalizadores usados fue menor que en los catalizadores frescos

(medida por Espectroscopía AA). Por lo tanto, se pudo concluir que los catalizadores Al-Fe-MCM-41 y Fe-MCM-41 no pueden ser reutilizados.

Al regenerar el catalizador de Al-MCM-41 por segunda vez se observó una disminución en su área específica desde 848 a 720 m<sup>2</sup>/g. Además, también disminuyó la fuerza de los sitios ácidos desde 98 a 75 mV. Estas modificaciones en las propiedades fisicoquímicas podrían ser atribuidas a la formación de productos de material carbonoso fuertemente adsorbidos sobre el catalizador. Estas especies podrían haber sido formadas durante el tratamiento de regeneración. La variación en las propiedades fisicoquímicas del Al-MCM-41 luego de la segunda reactivación condujeron a una notable disminución en la concentración de LGO en el correspondiente bio-líquido.

#### **2.3.4 Pirólisis de celulosa prelavada con ácido fosfórico**

En trabajos de investigación anteriores se ha reportado que el lavado con ácido fosfórico incrementa la concentración de LGO en los líquidos de pirólisis [7]. En base a estos resultados, se llevó a cabo una pirólisis de celulosa previamente lavada con ácido fosfórico sin la presencia de catalizadores.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 2.2**. Inicialmente, se observó que el tratamiento ácido disminuyó el rendimiento a bio-líquido de un 45 % a un 9 %, lo que puede ser atribuido a que el ácido protege las fibras de celulosa del ataque térmico. Este efecto ha sido observado previamente [17]. Por otro lado, la concentración de LGO se vio aumentada para el líquido obtenido mediante el tratamiento ácido, pero al disminuir la cantidad del producto líquido el rendimiento fue mucho menor (7%). Finalmente, se puso en contacto la celulosa lavada con el catalizador de Al-MCM-41, lo que no produjo ningún efecto apreciable en el bio-líquido probablemente debido a la protección que les confiere el tratamiento ácido a las fibras.

## 2.4. Conclusiones parciales

El estudio de la pirólisis de celulosa empleando catalizadores heterogéneos permite determinar algunas tendencias en las relaciones que existen entre algunas propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y los productos de pirólisis obtenidos.

Los catalizadores heterogéneos estudiados afectan notablemente la composición de los bio-líquidos. La pirólisis catalítica de celulosa a 400°C empleando los catalizadores MCM-41, Al-MCM-41, Fe-MCM-41, Al-Fe-MCM-41 o Cu-MCM-41 incrementaron notablemente la producción de bio-líquido durante el proceso. La acidez relativamente suave de los catalizadores promueve las reacciones de deshidratación disminuyendo a su vez la concentración de LG e incrementando otros anhidro-azúcares en el líquido. El mayor rendimiento a LGO se obtuvo empleando Al-MCM-41 como catalizador.

Los sitios ácidos del catalizador serían los responsables de favorecer la deshidratación del levoglucosan.

Los sistemas Cu-MCM-41 con concentraciones de cobre de 3 o 12 % en peso presentan sitios redox que promueven reacciones de isomerización de azúcares, obteniéndose (1S,5R)-5-hidroxi-3,7-dioxabicyclo-[3.2.1]-octan-4-ona.

El catalizador Al-MCM-41 puede ser reutilizado luego de un tratamiento de calcinación a alta temperatura, mostrando las mismas propiedades que el original. Sin embargo, un segundo ciclo de pirólisis usando este catalizador condujo a menores concentraciones de LGO.



## Referencias

1. Bridgwater A., Biomass pyrolysis, in: A.V. Bridgwater, H. Hofbauer, S. van Loo(Eds.), Thermal Biomass Conversion, CPL Press, 2009, 37–78, 423–429.
2. Oasmaa A., Czernik S., 1999. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis OilsState of the Art for the End Users. Energy Fuel 13 914–921.
3. Carlson T., Tompsett G., Conner W., Hub G., 2009. Heterogeneous Catalysis at Nanoscale for Energy Applications. Top. Catal. 52 241–252.
4. Nilsen M., Antonakou E., Bouzga A., Lappas A., Mathisen K., Stocker M., 2007. Investigation of the effect of metal sites in Me–Al-MCM-41 (Me=Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass. Microporous Mesoporous Mater. 105 189–203.
5. Iliopoulou E., Stefanidis S., Kalogiannisa K., Delimitia A., Lappas A., Triantafyllidis K., 2012. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. Appl. Catal. B: Environ. 127 281–290.
6. Torri C., Lesci I.G., Fabbri D., 2009. Analytical study on the pyrolytic behaviour of cellulose in the presence of MCM-41 mesoporous materials. J. Anal. Appl. Pyrolysis 85 192–196.
7. Dobele G., Rossinskaja G., Dizhbite T., Telysheva G., Meier D., Faix O., 2005. Application of catalysts for obtaining 1,6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis. J. Anal. Appl. Pyrolysis 74 401–405.
8. Kudo S., Zhenwei Z., Norinaga K., Hayashi J., 2011. Efficient levoglucosenone production by catalytic pyrolysis of cellulose mixed with ionic liquid. Green Chem. 13 3306–3311.
9. Shaik S., Sharratt P., Tan R., 2013. Influence of selected mineral acids and alkalis on cellulose pyrolysis pathways and anhydrosaccharide formation. J. Anal. Appl. Pyrol. 104 234–242.

10. Wang Z., Lu Q., Zhu X.F., Zhang Y., 2011. Catalytic fast pyrolysis of cellulose to prepare levoglucosenone using sulfated zirconia," *Chem. Sus. Chem*, 4, nº. 1, 79–84.
11. Amar P. 2016. Empleo de catalizadores heterogéneos para el aprovechamiento de biomasa lignocelulósica mediante pirólisis (Tesis Doctoral). Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
12. McNall M., Laurence R., Conner W., 2001. An experimental approach to test sorption mechanisms in MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater.* 44 709–716.
13. Gutiérrez V., Diez A., Dennehy M., Volpe M., 2011. Cu incorporated MCM-48 for the liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde. *Microporous Mesoporous Mater.* 141 207–213.
14. Covarrubias C., Quijada R., Rojas R., 2009. Synthesis of nanosized ZSM-2 zeolite with potential acid catalytic properties *Microporous Mesoporous Mater.* 117 118–125.
15. Shu Y., Shao Y., Wei X., Wang X., Sun Q., Hng Q., Li L., 2015. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 214 88–94.
16. Gutierrez V., Alvarez M., Volpe M., 2012. Liquid phase selective hydrogenation of cinnamaldehyde over copper supported catalysts *Appl. Catal. A: Gen.* 413 358–365.
17. Nieva M., Volpe M., Moyano E., 2014. Catalytic and catalytic free process for cellulose conversion: fast pyrolysis and microwave induced pyrolysis studies. *Cellulose* 22 1–20.

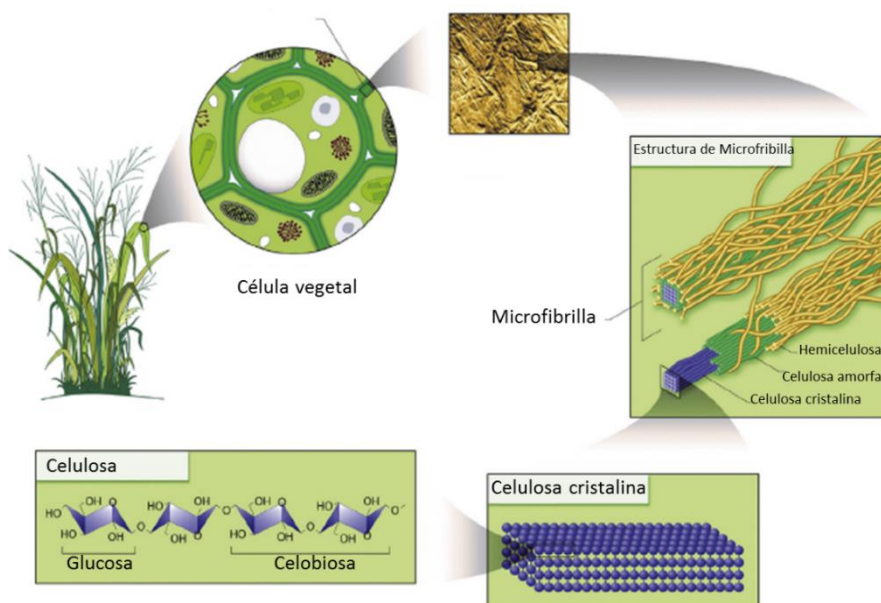
## Capítulo 3

### Valorización del residuo agro-industrial de cáscara de girasol mediante pirólisis

#### 3.1. Introducción

Los residuos agroindustriales lignocelulósicos representan en la actualidad una fuente de biomasa considerable para ser aprovechada. Entre ellos uno de los más abundantes en Argentina son las cáscaras de girasol, las cáscaras de maní, el bagazo de caña de azúcar, las cáscaras de arroz.

Estos residuos lignocelulósicos nombrados en el párrafo anterior están conformados principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina, formando una matriz compleja como se muestra en la **Fig. 3.1**. Además, este tipo de material presenta en su composición pequeñas cantidades de almidón, pectinas y extractivos tal como se describió en el Capítulo 1.



**Figura 3.1** Composición de material lignocelulósico.

Fuente: The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Biochemicals (2013).

Una problemática importante que surge al considerar cualquier transformación de la biomasa lignocelulósica es su transporte, ya que generalmente presenta una muy baja densidad, que lo encarece enormemente y dificulta cualquier tipo de tratamiento que se lleve a cabo lejano a su lugar de origen. De esta manera es importante que el aprovechamiento de este tipo de residuos se realice localmente. De esta forma, la cáscara de girasol resulta un material interesante debido a que en la industria aceitera local de Bahía Blanca se generan aproximadamente 22 mil toneladas al año que actualmente son quemadas en calderas para producir energía. Esta combustión desaprovecha el potencial que presenta este material para producir diferentes químicos renovables de interés industrial o de química fina. Por este motivo, la tecnología de pirólisis puede ser empleada para que las cáscaras puedan ser aprovechadas transformándolas en productos con valor agregado. Como se mencionó en el Capítulo 1, a partir de esta reacción de pirólisis se obtienen tres productos: un bio-líquido, un bio-carbón y gases. El producto líquido si bien presenta diferentes compuestos valiosos, tiene una composición química compleja ya que puede contener más de cien compuestos dispersados en agua. Lo que implica que la separación de los compuestos de interés resulte extremadamente difícil. Por otra parte, la presencia de lignina en los residuos a transformar dificulta este tipo de conversión termoquímica, no solo debido a que es el compuesto más refractario en pirólisis, sino que también da origen a metoxifenoles en los bio-líquidos que condensan y precipitan contribuyendo a la inestabilidad.

En este sentido, encontrar una forma de acotar la composición de estos líquidos y reducir la presencia de compuestos que generan inestabilidad resulta imperiosa, para el aprovechamiento práctico de los mismos. Una manera de lograr este cometido es colocar catalizadores heterogéneos en contacto con la biomasa, estos sólidos catalizan los vapores generados en el reactor pirolítico modificándolos químicamente produciendo bio-líquidos con composiciones diferentes. Por ejemplo, las zeolitas y los sólidos mesoporosos de la familia MCM-41 o de SBA-15 reducen el contenido de oxígeno de este producto [1]. Además, son utilizados ya que permiten que la mayoría de las moléculas que se forman

durante la pirólisis de material lignocelulósico puedan acceder a las superficie interna de los poros relativamente espaciosos de este tipo de materiales, y así reaccionen con la superficie catalítica de los mismos [2]. Cuando se usa MCM-41 o SBA-15 se espera que los compuestos primarios de la descomposición térmica formados difundan fácilmente dentro de los poros del catalizador lo que promueve reacciones de craqueo y que disminuye significativamente los compuestos de alto peso molecular que se generan. De esta forma, la pirólisis se vuelve selectiva a una determinada clase de productos dependiendo del catalizador utilizado. Las conclusiones del Capítulo 2, muestran que los catalizadores heterogéneos empleados en procesos de pirólisis de biomasa aumentan el rendimiento a bio-líquidos cuando presentan mesoporos en su estructura. Por el contrario, si presentan microporos, aumentan la fracción sólida de la reacción desfavoreciendo así la producción del producto líquido. Además, una acides media produce una degradación que favorece la producción de líquido, sin degradarlo profundamente a gases no condensables. De esta manera, los catalizadores de la familia del SBA-15 serían útiles en el estudio pirolítico de la cáscara de girasol.

Otra forma de obtener mayor selectividad a determinados productos en el bio-líquido, sería llevar a cabo tratamientos a la biomasa antes de ser pirolisada. Como se mencionó en el Capítulo 1 estos pre-tratamientos pueden ser de distintos tipos, dependiendo en gran medida de la parte de la estructura de la biomasa que se pretenda modificar. Los pre-tratamientos ácidos conducen una disminución del contenido de hemicelulosa y una depolimerización parcial de la celulosa, sin afectar mayormente a la lignina. Dentro de los más estudiados están los pre-tratamientos con ácido sulfúrico y fosfórico. Por el contrario, los pre-tratamientos alcalinos tienen como objetivo romper los enlaces presentes en la lignina dentro de la biomasa para aumentar la termolabilidad de este material [3]. En esta tesis se estudiaron particularmente los tratamientos ácidos de la cáscara de girasol. Asimismo, se llevaron a cabo pruebas con tratamientos alcalinos (hidróxido de sodio) y con sales ácidas (cloruro de zinc y de magnesio).

El objetivo principal del presente capítulo es estudiar formas de valorizar el residuo agro-industrial de cáscara de girasol mediante pirólisis para la obtención de bio-líquidos de composición relativamente sencilla, para aprovecharlos como fuente de productos químicos. Además, se plantea analizar la influencia de catalizadores heterogéneos y de pre-tratamientos químicos de la biomasa en la composición de la fracción líquida de la reacción. Adicionalmente, se pretende analizar la extracción de compuestos de interés industrial desde bio-líquido, aplicando técnicas sencillas y prácticas.

## **3.2. Metodología**

### **3.2.1 Caracterización de la Cáscara de girasol**

Se llevó a cabo una completa caracterización de las mismas.

Las cáscaras fueron secadas a 110°C en una balanza infrarroja OHAUS MB45 con la cual se determinó el contenido de humedad. Luego fueron molidas en un molinillo y el tamaño de las partículas fue medido mediante un equipo de difracción laser en medio húmedo HORIBA LA-950. El contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina fue determinado siguiendo el método de Van Soest [4], en un equipo ANKON 200/220 FIBER ANALYZER. La concentración de metales fue determinada mediante Espectroscopía de Plasma Inducido en un equipo Shimadzu Simultaneous 9000 siguiendo el estándar EPA 200.7. El análisis elemental se realizó un equipo Exeter Analytical CE-400. Además, se estudió el comportamiento térmico de las cáscaras aplicando termogravimetría y termogravimetría diferencial en un equipo Discovery TGA. Previo al análisis, la balanza se purgó con nitrógeno para asegurar una atmósfera libre de oxígeno. Luego aproximadamente 20 mg de muestra se colocaron en el equipo con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 900°C. Después de alcanzar esta temperatura, el gas se cambió a aire para poder determinar el contenido de cenizas del material.

### 3.2.2 Pre-tratamientos

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  15 % m/v

Para este pre-tratamiento aproximadamente 10 g de cáscara de girasol se pusieron en contacto con 500 ml de ácido sulfúrico 15 %. Se dejaron con agitación magnética durante 24 h a temperatura ambiente. Luego se filtraron, se secaron y se molieron para su uso en las reacciones de pirólisis.

- Hidrolítico

Este tratamiento consistió en colocar 2 g de cáscara de girasol con 30 ml de agua tri-destilada en un reactor batch (Parr modelo 4545) a 180 °C durante 1 h. Luego se secaron las cáscaras a temperatura ambiente y se molieron.

- $\text{H}_3\text{PO}_4$  15 % y 5 % m/v

Se realizaron dos pre-tratamientos con dos concentraciones diferentes de ácido fosfórico. Aproximadamente 10 g de cáscaras de girasol se pusieron en contacto con soluciones al 15 y al 5 % m/v respectivamente, durante 24 h con agitación constante. Luego se filtraron y se secaron.

- $\text{ZnCl}_2$  15 % y 5 % m/v

Para el caso de esta sal ácida también se llevaron a cabo dos pretratamientos con soluciones al 5 y al 15 %. En las cuales se trataron 10 g de cáscaras de girasol hasta sequedad.

- $\text{NaOH}$  15 % m/v

Este tratamiento alcalino se llevó a cabo colocando aproximadamente 10 g de cáscaras de girasol con una solución de hidróxido de sodio 15 % durante 24 h. Luego se filtraron las cáscaras y se secaron.

### 3.2.3 Pirólisis y pirólisis catalíticas

Las reacciones de pirólisis se llevaron a cabo a 400 °C bajo flujo de nitrógeno de manera de asegurar la atmósfera libre de oxígeno. El flujo de nitrógeno se controló con un caudalímetro (New Flow TLFC SERIES), que permite variar y controlar el

caudal de este gas. Se utilizó un reactor de vidrio de flujo descendente colocado dentro de un horno previamente calentado a la temperatura deseada (**Fig 3.2**). Para medir la temperatura dentro del reactor se colocó una termocupla. En la parte inferior del mismo se conectó con un vaso condensador sumergido en un baño de agua/hielo a 0°C, que además está provisto de una salida para que los gases no condensables salgan a ventilación o puedan ser recolectados en bolsas para gases para su posterior análisis.



**Figura 3.2** Reactor de pirólisis



Para el caso de las pirólisis catalíticas, se colocó junto con la biomasa aproximadamente 200 mg de los catalizadores heterogéneos que figuran en la **Tabla 3.1**.

<b>Catalizador</b>	<b>Característica Preponderante</b>
Niobia	Sitios ácidos
SBA-15	Mesoporos
Cu-SBA-15	Mesoporos y sitios redox
CeO <sub>2</sub>	Sitios ácidos y básicos
MgO	Sitios básicos
SiO <sub>2</sub>	Microporos
Cu-SiO <sub>2</sub>	Microporos y sitios redox
ZnO	Sitios ácidos

**Tabla 3.1.** Catalizadores empleados en las pirólisis de cáscara de girasol y las características principales por las cuales fueron seleccionados.

### 3.2.4 Análisis de los bio-líquidos de pirólisis

El análisis cuantitativo de este producto se llevó a cabo mediante un balance de masa (tomando en cuenta la masa inicial de la biomasa y las masas del bio-carbón y el bio-líquido obtenidos luego de la reacción) y se informa como porcentaje con respecto a la cantidad de biomasa inicial. El porcentaje de gas se obtiene por diferencia.

El análisis químico de los bio-líquidos se llevó a cabo mediante cromatografía gaseosa con detector de masas GC-MS en un equipo Perkin Elmer CLARUS 500. La columna utilizada fue una columna capilar MS Elite-5 MS (60 m, 0.25 mm ID and 0.25  $\mu$ m df). Se consideró que la concentración de cada compuesto es directamente proporcional al área de los picos cromatográficos.

### 3.3 Resultados y Discusión

#### 3.3.1 Caracterización de la cáscara de girasol

La caracterización de esta biomasa se muestra en la **Tabla 3.2** Como características a destacar presenta casi un 80 % de materia volátil y poco contenido de cenizas lo que hace que este material sea útil para pirólisis. Además, el relativamente bajo contenido de metales alcalinos también favorece que esta biomasa pueda producir bio-líquidos ya que como se conoce ampliamente estos metales presentan una marcada influencia en el mecanismo de reacción [1]. Por ejemplo, calcio y potasio incrementan el rendimiento a bio-carbón y a gases disminuyendo el rendimiento a líquido [5]. Por otro lado, el contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina es similar al de otras biomásas lignocelulósicas, mostrando un 60 % de holocelulosa y un 20 % de lignina.

#### **Cáscara de Girasol**

---

##### **Análisis proximal % (base seca)**

Humedad	6.1
Materia Volátil	79.8
Carbón fijo	18.1
Cenizas	2.1

---

##### **Metales (g %)**

Na <sup>+</sup>	0,01
K <sup>+</sup>	10,4
Ca <sup>++</sup>	0,32
Mg <sup>++</sup>	0,19

---

##### **Composición %**

Hemicelulosa	18.4
Celulosa	39.1
Lignina	20.4
Otros <sup>a</sup>	22.1

---

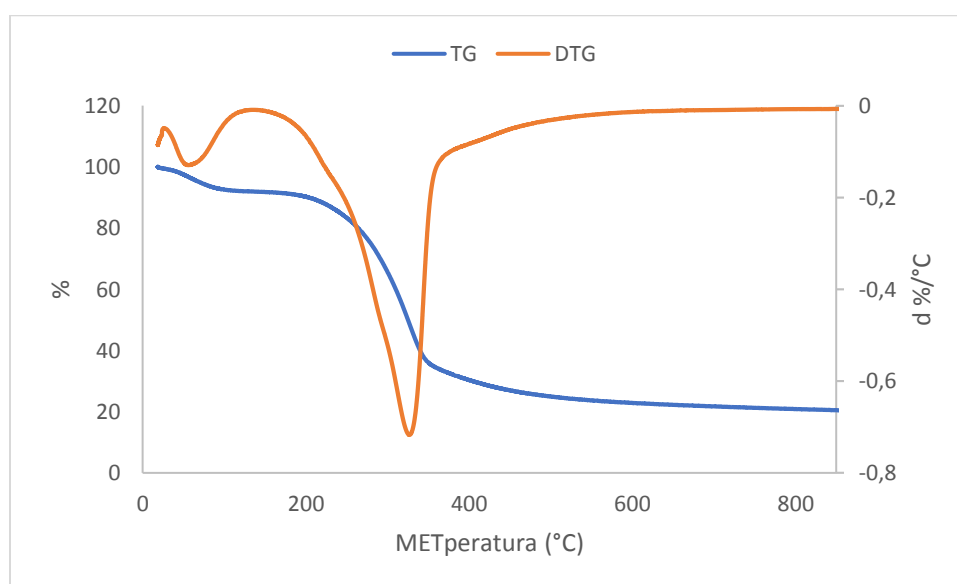
Análisis Elemental %	
C	46.5
H	6,3
O <sup>b</sup>	46.3
N	0,7

<sup>a</sup> Pectinas, resinas, extractivos, etc.

<sup>b</sup> Calculado por diferencia

**Tabla 3.2.** Caracterización de la cáscara de girasol.

El comportamiento térmico de la cáscara de girasol se estudió mediante análisis termogravimétrico (TG) y análisis termogravimétrico diferencial (DTG). En la **Fig. 3.3** se muestran los perfiles correspondientes.

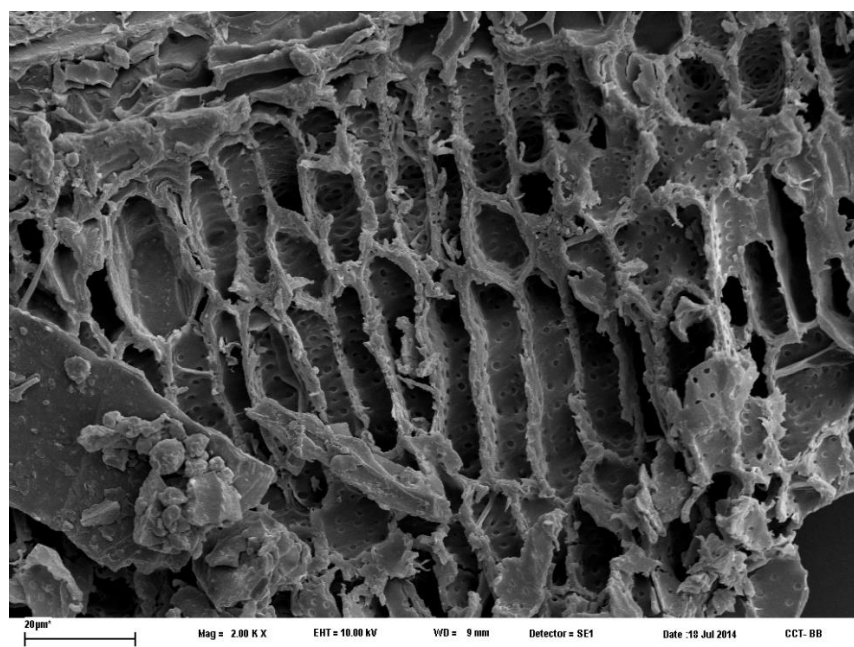


**Figura 3.3.** Análisis termogravimétrico (TG) y termogravimétrico diferencial (DTG) para la cáscara de girasol

La primera pérdida de masa está asociada al contenido de humedad que presenta este material a aproximadamente 80-90 °C. A 200 °C empieza la degradación del material, evidenciando a 340 °C la mayor pérdida de masa atribuida a la descomposición de la celulosa (su componente mayoritario). La lignina, la

celulosa y la hemicelulosa presentan un comportamiento térmico característico, pero al estar sus estructuras estrechamente relacionados se observa único pico. Individualmente, la degradación de la hemicelulosa comienza a los 200 °C y termina a los 350 °C mientras que la lignina se degrada en un amplio rango de temperatura entre 200°C y 550°C. Más aun, la lignina es el componente más refractario durante las pirólisis constituyendo la mayor parte del residuo sólido [6]. Conocer esta información es de suma importancia ya que permite conocer la temperatura óptima de pirólisis de cáscara de girasol. Por ejemplo, si empleamos temperaturas por debajo de los 340 °C no se degradará completamente la celulosa. A la temperatura de 400 °C la celulosa se degrada un 94,5 %.

Para determinar la morfología de las cáscaras, se les realizó microscopía electrónica de barrido (SEM). La **Fig. 3.4** muestra una de las imágenes obtenidas. Se puede observar la presencia de perforaciones en la matriz vegetal lo que podría indicar un área superficial relativamente alta y una de las causas de la baja densidad del material.



**Figura 3.4** Micrografía SEM de la cáscara de girasol. 2000x

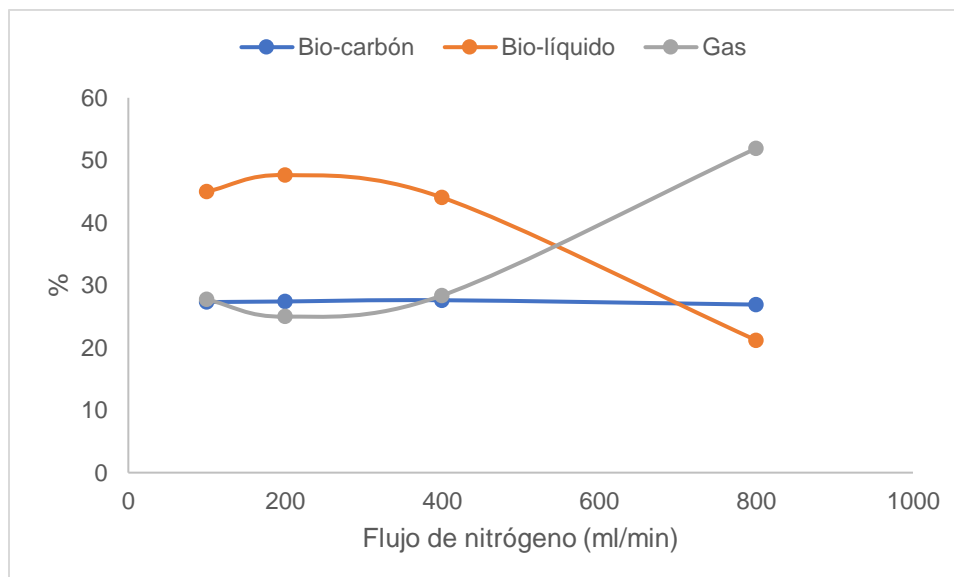
### 3.3.2 Parámetros de la Pirólisis

La reacción de pirólisis está controlada por determinados factores que afectan el rendimiento y la composición de los diferentes productos. Entre ellos podemos mencionar:

- temperatura
- Flujo de nitrógeno
- Tamaño de partícula
- Rápida salida de los vapores del reactor
- Rápido enfriamiento de los vapores generados

En cuanto al parámetro de la temperatura, para las reacciones se decidió realizarlas a 400 °C. Esto es debido a que a menores valores de este parámetro la degradación de la biomasa no es completa y a valores superiores de 500 °C se requieren reactores de materiales resistentes como el cuarzo lo que encarece el proceso. De esta manera se seleccionó una temperatura de 400 °C, ya que se produce la degradación completa de esta biomasa y se pueden emplear reactores de vidrio que son muy económicos.

El flujo de nitrógeno es un parámetro importante a controlar, debido a que es el responsable de transferir los vapores generados del reactor al vaso condensador, alejándolos de la zona de elevada temperatura del reactor y por lo tanto evitando degradaciones profundas de las moléculas que forman este vapor. Además, en el caso de las pirólisis catalíticas la interacción de estos vapores con el sólido provoca reacciones secundarias de condensaciones y polimerizaciones exotérmicas que llevan a la formación de bio-carbón [7]. Por ello, es necesario que los vapores salgan rápidamente del reactor para favorecer el rendimiento al producto líquido [8]. Para estudiar cómo afecta este parámetro a la reacción, se hicieron pirólisis a distintos caudales de flujos. La **Fig. 3.5** muestra los resultados del rendimiento de a los productos con los distintos flujos empleados.

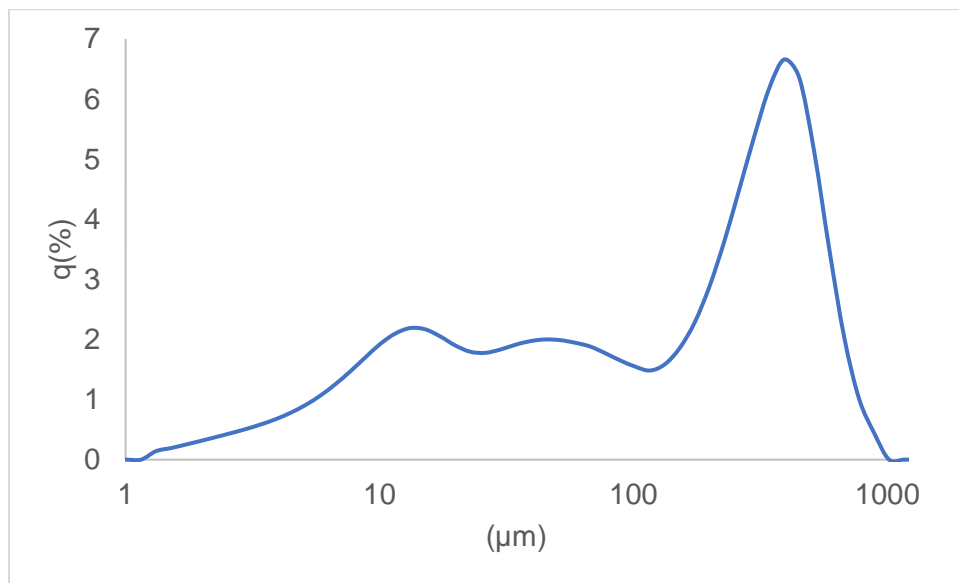


**Figura 3.5.** Dependencia de los rendimientos a los productos de pirólisis con el flujo del gas portador (nitrógeno)

Como se puede ver la velocidad de flujo no afectó sustancialmente el rendimiento a bio-líquido entre 100 y 400 ml/min, aunque la máxima cantidad se registró a los 200 ml/min. Recién a 800 ml/min se observa una caída abrupta en el rendimiento a bio-líquido probablemente debido a que los vapores generados no permanecen el tiempo suficiente en el vaso condensador y son venteados haciendo que la condensación no sea efectiva. Esto también se puede corroborar debido a que el rendimiento del bio-carbón se mantuvo casi constante a lo largo de todos los caudales estudiados. Usualmente caudales lentos (50-200 ml/min) son suficientes para obtener la máxima cantidad de bio-líquido [9]. Además, varios autores han demostrado que las variaciones entre 50-200 ml/min en el flujo del gas portador no afecta significativamente el rendimiento al bio-líquido. Este solo varía alrededor de un 3 % [10, 11 y 12].

El tamaño de partícula de la biomasa también es un factor que influye significativamente en las reacciones de pirólisis. Esto es debido a que la biomasa lignocelulósica no es buena conductora del calor, provocando que se formen gradientes de temperatura. Por lo tanto, disminuir el tamaño de partícula mejora

este problema, la biomasa se calienta uniformemente dentro del reactor y se minimizan los problemas de transferencia de calor [7]. Además, las partículas grandes ( $> 1400 \mu\text{m}$ ) presentan una energía de activación aparente mayor a las partículas más pequeñas [13]. Por este motivo, en pirólisis rápida se prefieren tamaños de partículas pequeños ( $< 600 \mu\text{m}$ ). En la **Fig. 3.6** se presentan las mediciones de la distribución del tamaño de las partículas de cáscara de girasol empleadas en pirólisis.

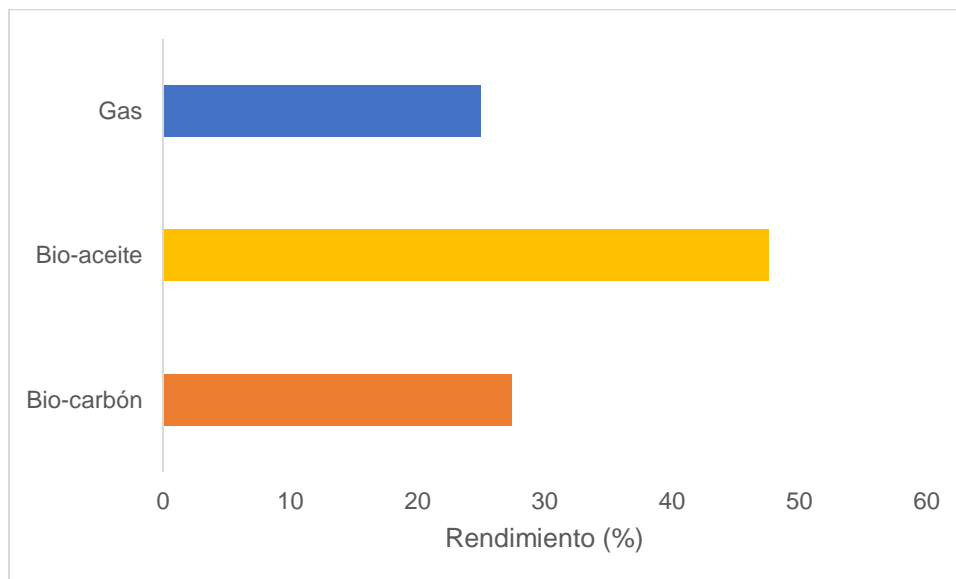


**Figura 3.6.** Distribución del tamaño de partícula de la cáscara de girasol usada para las reacciones de pirólisis.

A pesar de que la totalidad de las partículas presentaron un rango amplio de medidas, el 90 % presentó un tamaño de aproximadamente  $550 \mu\text{m}$ . Si bien el empleo de partículas pequeñas tiene sus ventajas en pirólisis rápida ya que disminuye el rendimiento al producto sólido debido a que las partículas tienen la suficiente área para interactuar adecuadamente con el medio pirolítico [13], el costo de molienda representa una desventaja por lo que debe existir un balance entre el tamaño a utilizar con el costo que requiere lograrlo.

### 3.3.3 Productos de pirólisis obtenidos a partir de cáscara de girasol

A partir de la pirólisis de esta biomasa, empleando un caudal de 200 mL/min de nitrógeno y a una temperatura de 400°C se obtienen los rendimientos que se presentan en la **Fig. 3.7**.

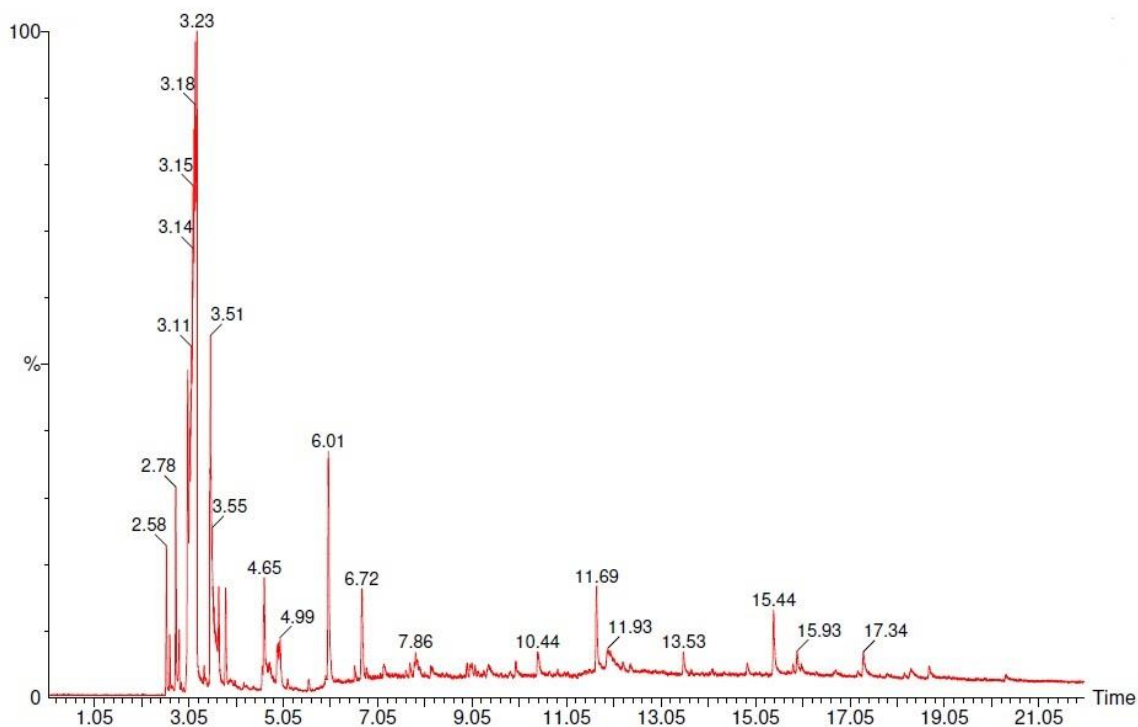


**Figura 3.7.** Rendimientos a los productos de pirólisis obtenidos a partir de cáscara de girasol

Como se mencionó anteriormente, las condiciones experimentales fueron seleccionadas para maximizar el porcentaje de bio-líquido obtenido.

El líquido presenta una composición variada (**Fig. 3.8**) que abarca desde ácidos de cadena corta y larga, metoxifenoles, furanos, aldehídos, cetonas, etc. En la **Tabla 3.3** se detalla la composición del bio-líquido.





**Figura 3.8.** Cromatograma del bio-líquido de cáscara de girasol

<b>Compuestos</b>	<b>(%)</b>
Ácido acético	43,0
1-Hidroxi-2-propanona (Acetol)	3,0
Furfural	12,0
2-Metil-4-propanol	6,0
1,2-Etanodiol diacetato	6,0
2,3-Butanodiona	4,0
1-Acetiloxi 2-propanona,	3,0
2-Hidroxi 3-metil 2-ciclopenten-1ona	2,0
2-Metoxifenol (guayacol)	4,0
2-Metoxi 4-metilfenol	2,0
2-Metoxi 4-vinilfenol	2,0
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	1,0

1-(4-metoxi 3- metoxifenil) 2-propanona	2,0
Ácido Henanodioico bis(2-etilhexil) ester	2
Ácido Oleico	6
Lactosido de Vainillina	2

---

**Tabla 3.3** Composición del líquido obtenido mediante pirólisis de la cáscara de girasol. Porcentajes en peso calculados a partir de áreas cromatográficas

Este producto presenta una amplia variedad de compuestos, algunos pueden ser considerados de interés industrial como son los casos del ácido acético y del furfural. Estos productos provienen de la degradación de la celulosa y de la hemicelulosa respectivamente. Los productos fenólicos, en especial el guayacol provienen de la degradación térmica de la lignina.

Los productos gaseosos obtenidos de la pirólisis se recolectaron utilizando una bolsa Tedlar para gases. Se analizó la composición de los mismos mediante cromatografía gaseosa. Se determinó que la pirólisis de la cáscara de girasol produce los siguientes gases (%v/v):

- H<sub>2</sub> (2,9 %)
- CO<sub>2</sub> (43,4 %)
- H<sub>2</sub>O (42,3 %)
- CO (11,4 %)

El producto sólido de la reacción será analizado en detalle en el Capítulo 5 junto con el estudio de una posible aplicación para su aprovechamiento.

### 3.3.4 Pre-tratamientos de la biomasa

Se llevaron a cabo distintos pre-tratamientos a la cáscara de girasol con el objetivo de simplificar la composición del bio-líquido y dirigirla hacia algún producto determinado intentando obtener compuestos de interés industrial o de química

fina. En la **Tabla 3.4** se detallan los pre-tratamientos realizados y su principal objetivo.

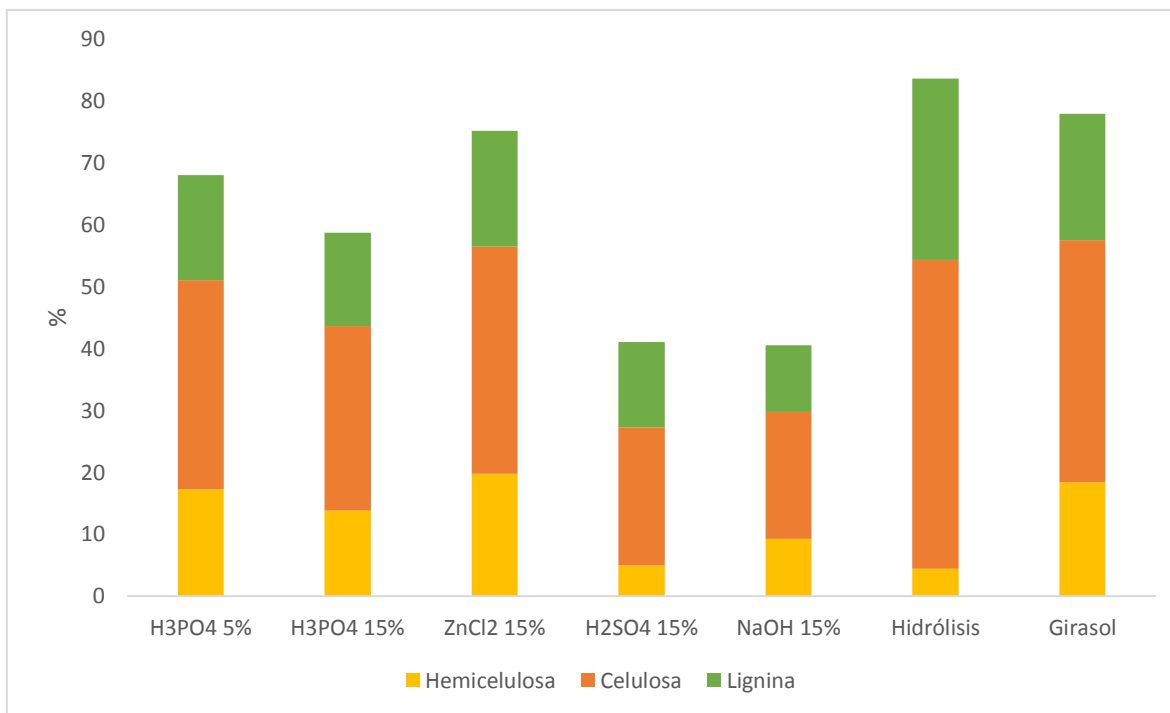
Pre-tratamiento	Objetivo
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (15% <i>m/v</i> )	Hidrolizar parcialmente la holocelulosa
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (5% <i>m/v</i> )	Hidrolizar parcialmente la holocelulosa y aumentar el área superficial del bio-carbón obtenido.
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (15% <i>m/v</i> )	Hidrolizar parcialmente la holocelulosa y aumentar el área superficial del bio-carbón obtenido.
ZnCl <sub>2</sub> (15% <i>m/v</i> )	Promover reacciones de deshidratación y aumentar el área superficial del bio-carbón obtenido.
NaOH (15% <i>m/v</i> )	Hidrolizar parcialmente la lignina.
Hidrólisis 180 °C (Batch)	Extraer la hemicelulosa y de-polimerizar parcialmente la celulosa.

**Tabla 3.4.** Pre-tratamientos realizados a la cáscara de girasol

En una primera instancia para estudiar como afectaron los pre-tratamientos a la composición de la biomasa se llevó a cabo un análisis de Van Soest para determinar la cantidad de hemicelulosa, celulosa y lignina (**Tabla 3.5 y Fig. 3.9**).

Muestras	FDN %	FDA %	LDA %	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5%	68,04	50,74	16,96	17,30	33,78	16,96
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 15%	58,75	44,91	15,12	13,84	29,79	15,12
ZnCl <sub>2</sub> 15%	75,23	55,44	18,74	19,79	36,70	18,74
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15%	41,03	36,06	13,74	4,97	22,32	13,74
NaOH 15%	40,54	31,27	10,73	9,27	20,54	10,73
Hidrólisis	83,63	79,22	29,32	4,41	49,90	29,32
Cáscara de Girasol				18,39	39,14	20,39

**Tabla 3.5.** Resultados del análisis de Van Soest para los pre-tratamientos realizados a la cáscara de girasol.



**Figura 3.9.** Porcentajes de hemicelulosa, celulosa y lignina para la cáscara de girasol y para las cáscaras pre-tratadas.

Para su análisis, los pre-tratamientos se dividieron en ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), con sal ácida ( $\text{ZnCl}_2$ ), básicos ( $\text{NaOH}$ ) y tratamiento hidrolítico.

Los tratamientos ácidos produjeron una disminución en la cantidad de hemicelulosa, siendo el más significativo el ácido sulfúrico que prácticamente la extrajo en su totalidad. El ácido fosfórico redujo ligeramente la cantidad de hemicelulosa para las dos concentraciones empleadas 5 y 15 %, siendo la de mayor concentración la que más extrajo este compuesto. Esto es debido a que los ácidos disuelven parcialmente la hemicelulosa, pero el ácido sulfúrico parecería ser más eficiente si se quiere eliminar esta fracción de la biomasa. En cuanto a la celulosa, si bien ambos pre-tratamientos la redujeron, el ácido sulfúrico presentó nuevamente un efecto más marcado.

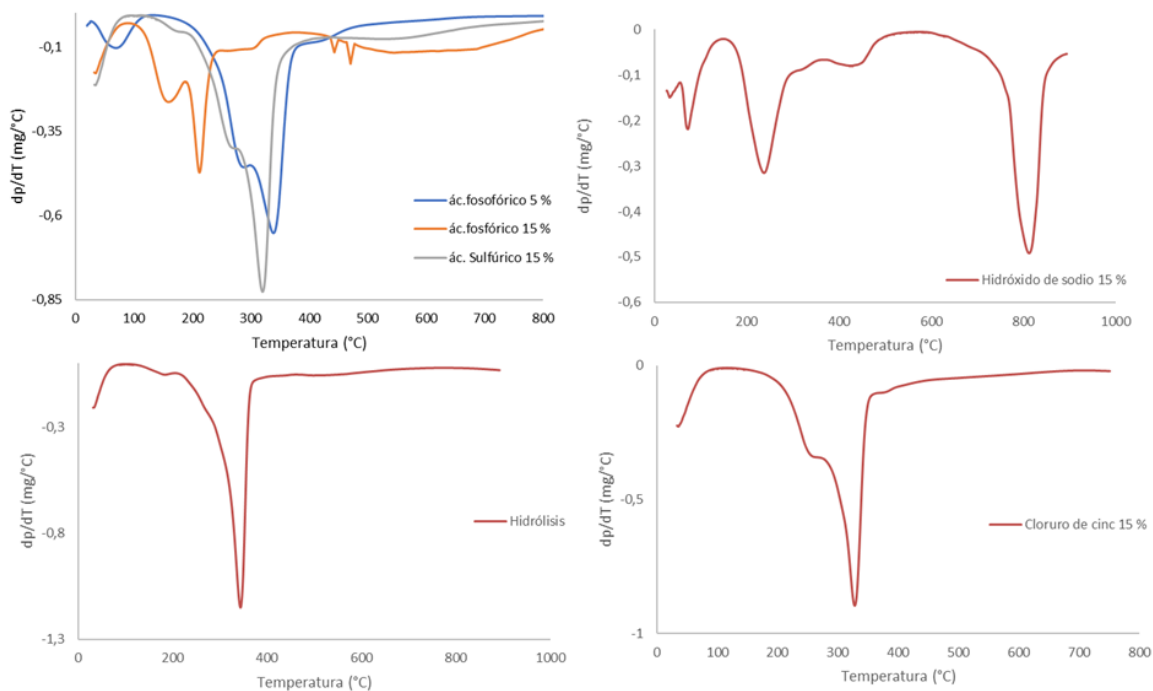
Por otro lado, el tratamiento básico redujo el contenido de lignina como se esperaba, aunque también redujo el contenido de holocelulosa sustancialmente.

Este tratamiento no es efectivo ya que produce una degradación muy profunda de la biomasa, lo que disminuye significativamente la cantidad de bio-líquido obtenido de la pirólisis.

Por otro lado, el cloruro de cinc disminuyó ligeramente la celulosa, sin afectar a la hemicelulosa por lo que se esperaría obtener líquidos ricos en productos provenientes de estos constituyentes como el ácido acético y los furanos.

Por último, el tratamiento hidrolítico sólo disminuyó el contenido de hemicelulosa, razón por la cual los otros dos constituyentes están aumentados en este material. Ya que la hidrólisis conlleva a una depolimerización parcial de la celulosa, el líquido producido sería rico en azúcares como levoglucosan (LG).

Previo a realizar las pirólisis de las cáscaras pre-tratadas se estudió su comportamiento térmico con análisis termogravimétrico en flujo de nitrógeno. En la **Fig. 3.10** se muestran los perfiles obtenidos para todas las muestras pre-tratadas.



**Figura 3.10.** Análisis termogravimétrico diferencial (DTG) de las cáscaras de girasol pre-tratadas.

Para el tratamiento con ácido  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5 % y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15 %, los perfiles correspondientes presentan un pico adjudicado a la descomposición térmica de la holcelulosa. Este pico presenta un hombro a aproximadamente 260 °C y un máximo a aproximadamente 330 °C. Podría asignarse el hombro a la descomposición de la hemicelulosa, mientras que el consumo principal se debe a la celulosa. Este discernimiento es posible en las cáscaras tratadas (no así en las sin tratar) dado que, por la hidrólisis de la holocelulosa, la hemicelulosa y la celulosa no están tan intrínsecamente unidas en este material a comparación de la cáscara de girasol original. En el caso del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  15 % se observa que el perfil está desplazado hacia temperaturas mucho menores, presentando el pico de mayor pérdida de masa a aproximadamente 220 °C. Este desplazamiento hacia menores temperaturas podría estar relacionado con una degradación más profunda del material, debido a una disminución de su termolabilidad. Además, para esta muestra la pérdida de masa correspondiente a la hemicelulosa es mayor que para las otras muestras lo que reafirma que el material se degrada más profundamente que los correspondientes a los otros tratamientos ácidos.

Para el caso del NaOH 15 %, la primera señal de pérdida de masa se atribuye a la humedad de la muestra. El pico en aproximadamente 230 °C, junto con la ausencia de la señal a 340 °C, que corresponde a la descomposición térmica de la celulosa, sugiere que el material está intensamente degradado. El pico a 230 °C se podría atribuir a la descomposición de la holocelulosa hidrolizada, junto con restos de lignina. Mientras que la pérdida de masa a temperaturas superiores a 800 °C corresponde a sales de sodio que queda en la muestra luego del pre tratamiento.

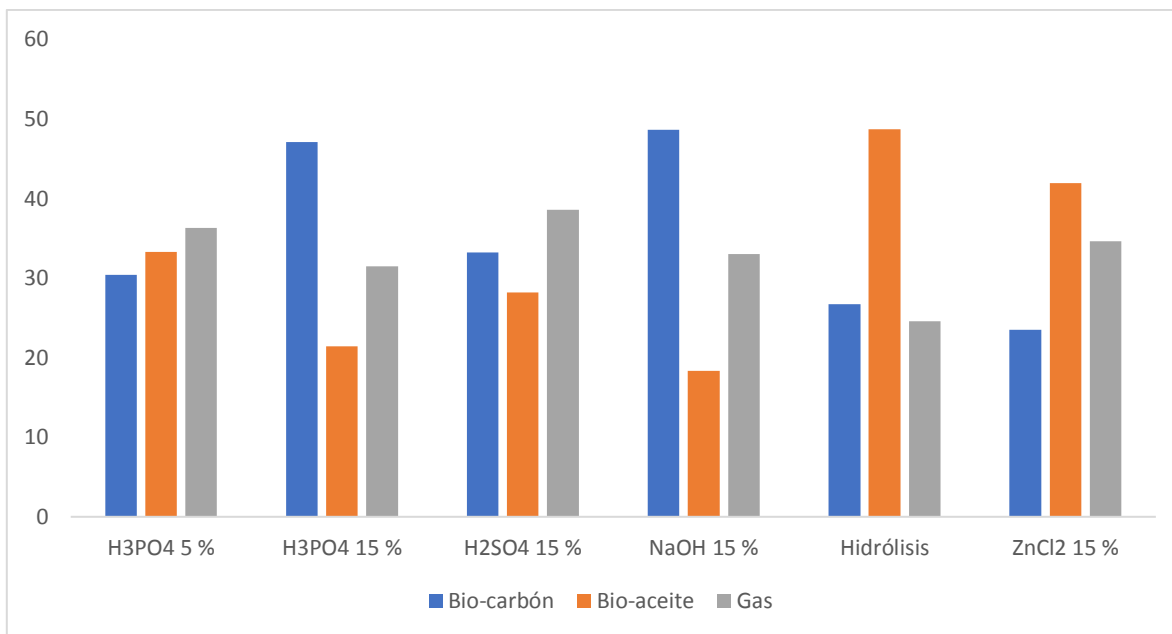
Por otro lado, el pre-tratamiento hidrolítico a 180 °C produjo un material rico en celulosa tal como se puede observar en la **Tabla 3.5**. El pico de mayor pérdida de masa se corresponde con el de la descomposición térmica de la celulosa a 340 °C y además no presenta el hombro correspondiente a la hemicelulosa lo que reafirma que la misma está en menor concentración con respecto a las cáscaras sin pre-tratar.

Por último, el pre-tratamiento con el  $ZnCl_2$  presentó un efecto similar a los pre-tratamientos ácidos, aunque no tan marcado. Esta sal podría hidrolizar parcialmente la hemicelulosa y celulosa, promoviendo reacciones de deshidratación durante la pirólisis lo que conduciría a un bio-líquido rico en furanos y azúcares. El perfil presenta un corrimiento hacia menores temperaturas si se lo compara con el perfil de las cáscaras de girasol sin pre-tratamiento lo que indica que este tratamiento conduce a un material más termolábil.

### **3.3.5 Pirólisis de las cáscaras pre-tratadas**

Las pirólisis de las cáscaras pre-tratadas condujeron a bio-líquidos con composiciones variadas. Los rendimientos a los diferentes productos de pirólisis se muestran en la **Fig. 3.11**. Como puede observarse, el tratamiento con cloruro de cinc y el tratamiento hidrolítico produjeron las mayores cantidades de bio-líquido mientras que el tratamiento con hidróxido de sodio fue el que condujo a un menor rendimiento a este producto. Probablemente este pre-tratamiento provoque una degradación muy profunda del material disminuyendo la cantidad de materia a pirolisar, ya que además el principal compuesto que se obtiene es el bio-carbón.

Los tratamientos ácidos realizados (fosfórico y sulfúrico) presentaron rendimientos similares a los productos siendo, el ácido fosfórico al 5 % el que mayor cantidad de bio-líquido produjo. Al 15 % este ácido produjo una menor cantidad de bio-líquido y una mayor cantidad de bio-carbón. Este aumento en el rendimiento a bio-carbón con los pre-tratamientos ácidos se puede deber a que los mismos promueven reacciones de entrecruzamiento [14].



**Figura 3.11.** Rendimientos a las fracciones de pirólisis para las cáscaras pre-tratadas.

En cuanto a la composición de los líquidos (ver **Tabla 3.6**), los tratamientos ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 5 %) presentaron bio-líquidos similares, de composición sencilla. Ambos líquidos tienen al furfural como compuesto mayoritario. El tratamiento con ácido fosfórico al 15 % condujo a un bio-líquido compuesto solamente por furfural, siendo la metodología más efectiva si se desea obtener este aldehído. Esto probablemente se deba a la mayor degradación que produce el ácido al 15 %, ya que reduce marcadamente la concentración de hemicelulosa en este material. Además, ataca los enlaces entre la hemicelulosa, la celulosa y la lignina, hidrolizando los carbohidratos, aunque por otro lado remueve parcialmente la lignina [15]. Estos resultados se explican teniendo en cuenta que en los procesos pirolíticos de biomasa lignocelulósica los tratamientos ácidos estimulan las reacciones de deshidratación e hidrólisis lo que conlleva a bio-líquidos más simples. Se ha demostrado que los ácidos, en particular el fosfórico, juega dos roles diferentes en las reacciones de pirólisis. A bajas temperaturas (menor a  $300^\circ\text{C}$ ) actúa como un catalizador ácido que provoca rupturas de enlace, hidrólisis y deshidratación [14]. Mientras que a temperaturas superiores forma enlaces con los biopolímeros del material lignocelulósico uniendo este compuesto con las



fracciones hidrolizadas de los biopolímeros (hemicelulosa, celulosa y lignina) [16,17]. Cuando estos enlaces se rompen se forman huecos en el material lo que sería la causa del aumento en la superficie específica que muestran los bio-carbones luego de la pirólisis [17].

Por otro lado, el tratamiento básico produjo un bio-líquido constituido por furanos, pentosas y principalmente por 2-metoxifenol. Esto es probablemente debido a que el tratamiento con una base fuerte al 15 % es muy agresivo y degrada las cáscaras de girasol a un punto en donde quedaba principalmente lignina para pirolizar. Este pretratamiento produce una deslignificación de la biomasa (Ver **Tabla 3.5**) al romper los enlaces entre la hemicelulosa y la lignina [18]. Se ha propuesto que el mecanismo consiste en la saponificación de los enlaces ester intermoleculares que entrecruzan xilanos que unen la hemicelulosa con la lignina [18]. Esto produce un descenso en el grado de polimerización, en la cristalinidad y rupturas en enlaces intramoleculares de la lignina [19]. A su vez se afecta la holocelulosa, reduciéndose su concentración en el material lo que queda evidenciado en la calidad del bio-líquido ya que como se comentó anteriormente el mismo solo contiene bajas concentraciones de furanos y pentosas.

El tratamiento hidrolítico produjo un líquido que presentó una gran cantidad de levoglucosan (LG) (54,82 %) que también es un compuesto de valor agregado. Aunque debido a la gran cantidad de compuestos que presenta, el líquido es complejo y sería muy difícil obtener LG. En su mayoría en el bio-líquido se encuentran compuestos derivados de la celulosa como azúcares y furanos. También presenta ácido acético en un 6 % y metoxifenoles en menor medida. Esto es debido a que el pretratamiento incrementa la cantidad de carbohidratos en el material de partida, lo que conlleva un líquido con grandes cantidades de anhidroazúcares (LG) y furanos [20].

Por último, los pretratamientos con  $ZnCl_2$ , condujeron a un bio-líquido rico en furfural y ácido acético. Siendo el pretratamiento al 15 % más efectivo debido a que formó un líquido de composición más simple que al 5 %. La presencia de esta sal en la reacción de pirólisis promueve la formación de furanos y anhidroazúcares

ya que inhibe las vías tradicionales de formación del producto líquido estimulando las reacciones de deshidratación y depolimerización de la holocelulosa [21]. Además, reduce la temperatura de descomposición de la biomasa y evita reacciones de ruptura de anillo de la holocelulosa así como la de-volatilización de la lignina.

Composición	Hidrolisis	ZnCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaOH
		15 %	15 %	15 %	15 %
2-propen-1-ol	-	-	-	-	0,7
Ácido acético	6,7	21,3	5,9	-	0,5
1,3-dioxol-2-ona	-	-	-	-	2,7
2,3-dehidrofurano	-	0,7	-	-	-
1-hidroxi-2-propanona	0,9	0,9	-	-	-
2,3-dihidro-1,4-dioxina	0,4	-	-	-	-
1-hidroxi-2-butanona	1,7	-	-	-	-
Propanal	0,9	-	-	-	-
5-metil- furancarboxaldehído	0,4	1,8	3,6	-	-
Furfural	4,8	-	90,5	100	8,3
2-metil-4-propanol	-	-	-	-	-
Furfuril alcohol	0,8	0,0	-	-	-
1,2-Etanodiol diacetato	-	-	-	-	-
2,3- butanodiona	-	-	-	-	-
1-acetiloxi-2- Propanona	-	-	-	-	-
2-hidroxi-3-metil-2- ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-
Ciclopentanona	-	-	-	-	3,1
2-metil-2-ciclopenten- 1-ona	-	-	-	-	10,7
3-metil-2-ciclopenten- 1-ona					5,6

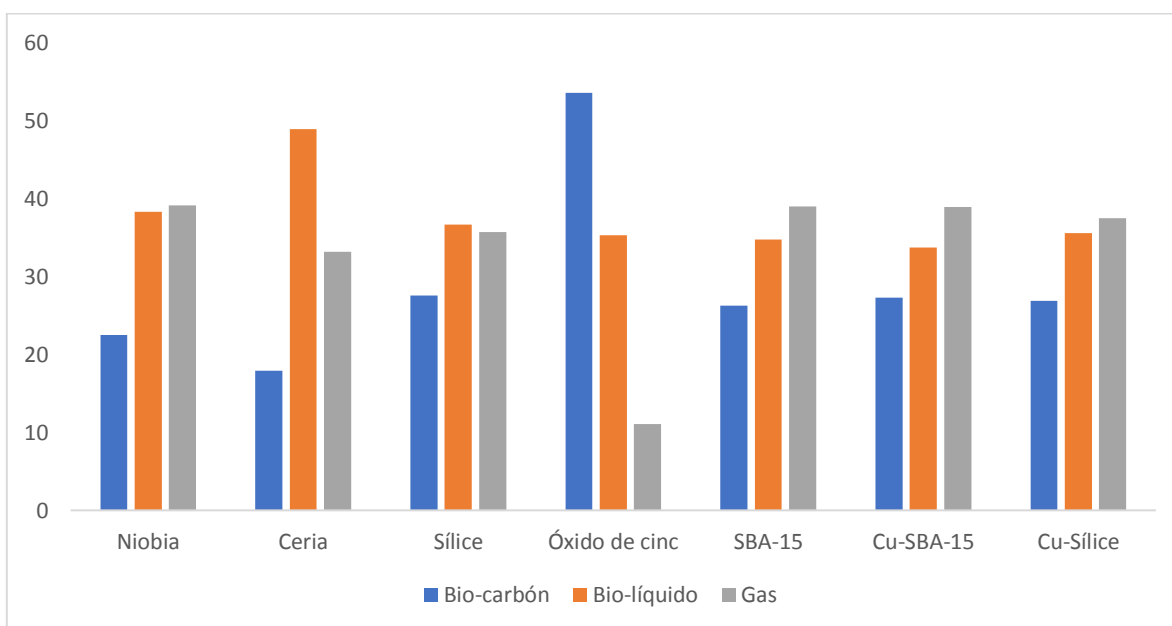
3.4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona					12,8
2(5H)furanona	2,2	-	-	-	-
1,2-ciclopentanodiona	3,1	-	-	-	-
Fenol	0,7	-	-	-	-
2.4-hexanodiona	1,7	-	-	-	-
3metil-1,2ciclopentanodiona	1,9	-	-	-	-
2-metoxifenol (guayacol)	3,5	2,1	-	-	55,6
9-oxabicyclo-(3.3.1)nonan-2-ona-5-hidroxi	1,1	-	-	-	-
3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	0,3	-	-	-	-
1-octen-3-ol	1,1	-	-	-	-
4-metil 2-metoxifenol	3,2	3,7	-	-	-
4-etil-2-metoxifenol	0,9	-	-	-	-
2-metoxi-4-vinilfenol	2,1	-	-	-	-
2.6-dimetoxi-fenol	1,3	-	-	-	-
Lactósido de vainillina	1,7	-	-	-	-
4-metoxi-3-(metoximetil) fenol	1,4	-	-	-	-
1-(4-metoxi 3-metoxifenil)-2-propanona	-	-	-	-	-
2-metoxi-4-(1propenil)-fenol	2,3	-	-	-	-
Levoglucosan	54,8	69,6	-	-	-
Acido Bis-2-etilhexil-ester hexadecanoico	-	-	-	-	-

**Tabla 3.6.** Composición de los bio-líquidos para las cáscaras pretratadas.

### 3.3.6 Pirólisis catalíticas

Las pirólisis catalíticas al igual que los pre-tratamientos tienen como objetivo conducir a la formación de bio-líquidos de composición más sencilla que el original. Ya se determinó en el Capítulo 2 la gran influencia de los sitios ácidos y los sitios redox de los catalizadores heterogéneos en la composición de los líquidos de pirólisis.

En la **Fig. 3.12** se muestran los diferentes rendimientos a los tres productos de las pirólisis para los diferentes catalizadores utilizados.



**Figura 3.12** Rendimientos a las fracciones de pirólisis para los catalizadores empleados

Todos los catalizadores redujeron la proporción de bio-líquido en las pirólisis si se los compara con el proveniente de la pirólisis libre de catalizador. Este hecho podría estar asociado a que algunos compuestos (principalmente la lignina) son expulsados en forma de niebla durante la reacción de pirólisis [22,23], lo que cubre la superficie del catalizador envenenándola. Si bien el óxido de cerio fue el catalizador que presentó la mayor proporción de bio-líquido, su composición fue

idéntica al bio-líquido proveniente de la pirólisis de la cáscara de girasol original por lo que se puede concluir que este catalizador no produjo ningún efecto en la composición química del mismo. En cuanto a la sílice, los dos catalizadores empleados ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{Cu/SiO}_2$ ) presentaron microporos en su estructura. Esta razón explicaría la reducción en el rendimiento a bio-líquido, debido a que los microporos dificultan el pasaje y la modificación química de las moléculas que se forman durante la reacción. La presencia del metal produjo una reducción de la cantidad de compuestos fenólicos que se producen en la reacción. El óxido cinc condujo a un bio-líquido únicamente con compuestos fenólicos en muy baja concentración siendo el principal componente en 2-metoxifenol. Por otro lado, los catalizadores mesoporosos redujeron la cantidad de ácido acético en los bio-líquidos mientras que el que presenta cobre también redujo la cantidad de compuestos fenólicos como en el caso del  $\text{Cu-sílice}$ . Por último, el catalizador de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , al igual que el SBA-15 redujo la cantidad de ácido acético y aumentó la concentración de compuestos fenólicos en comparación con el bio-líquido original (sin catalizador).

### 3.4. Conclusiones parciales

El bio-líquido obtenido mediante la pirólisis de cáscara de girasol es un producto de composición compleja pero que presenta algunos químicos que pueden ser aprovechados. La separación de los mismos del bio-líquido crudo sería una tarea extremadamente compleja debido a la diversidad en la composición.

Los diferentes pre-tratamientos modificaron la composición de las cáscaras de girasol llevando a la producción de líquidos pirolíticos de composición más sencilla que el bio-líquido original. Alguno de ellos como en el caso del ácido fosfórico al 15 % solo presentó un compuesto en su composición, el furfural, que es un resultado muy importante desde el punto de vista tecnológico, ya que indica la posibilidad de emplear las cáscaras para la producción industrial de furfural.

El tratamiento básico produjo derivados mayoritariamente de la lignina. El tratamiento hidrolítico produjo azúcares con el LG en un 54 %. Finalmente, el cloruro de cinc llevo a un bio-líquido rico en LG y furanos, así como también en ácido acético.

Todos los catalizadores empleados redujeron la cantidad de bio-líquido en las reacciones de pirólisis. Se destaca que todos los líquidos obtenidos empleando pirólisis catalítica son complejos debido a la variedad de compuestos que presentan. Por estos motivos, el empleo de catalizadores heterogéneos en pirólisis de cáscara de girasol no es recomendado cuando el objetivo de la reacción es simplificar los líquidos para obtener productos de interés industrial o de química fina. Para cumplir este cometido es más eficiente el empleo de pre-tratamientos químicos de la biomasa.

## Referencias

1. Huber G.W., Iborra S., Corma A., 2006. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* 106 4044-4098.
2. Aho A, Salmi T, Murzin D, 2013. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Biochemicals; in: K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, M. Stocker, M. (Eds.). Elsevier, Amsterdam, p. 150
3. Nitsos C. K., Mihailof C. M., Matis K. A., Lappas A. A., Triantafyllidis K. S. 2013. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Biochemicals. in: K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, M. Stocker M. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 229.
4. Van Soest P.J., Robertson J.B., Lewis B.A., 1991. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. *J. Dairy Sci.* 74 3583-3597
5. Wang Z., Wang F., Cao J., Wang J., 2010. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Process. Technol.* 91 942–950.
6. Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C, 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86 1781–1788.
7. Javaid A. and NorAishah S. A. 2012. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 5101–5109.
8. Uzun B.B., Pütün A.E., Pütün E. 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 97 569–576.
9. Ekinci E, Citiroglu M, Putun E, Love G. D, Lafferty C. J, Snapet C.E. 1992. Effect of lignite addition and steam on the pyrolysis of turkish oil shales. *Fuel* 71 1511–1514.

10. Acikgoz C, Onay O, Kockar O.M. 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 417–429.
11. Pütün A.E, Apaydin E, Pütün E, 2004. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy* 29 2171–2180.
12. Demiral I. and Sensöz S., 2006. Fixed-bed pyrolysis of hazelnut (*Corylus avellane* L) bagasse: Influence of pyrolysis parameters on product yields. *Energy Sources, Part A*, 28 1149–1158.
13. Haykiri-Acma H., 2006. The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75 211–216.
14. Dobele G, Rossinskaja G, Telysheva G, Meier D, Faix O, 1999. Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 49 307–317
15. Mussatto S.I., 2016. Biomass Pretreatment with Acids in: *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Delft University of Technology, Delft, Netherlands. 169-185.
16. Jagtoyen M., Derbyshire F.J., 1998. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, *Carbon* 36 1085–1097
17. Jagtoyen M., Derbyshire F., 1993. Some consideration of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. *Carbon* 31 1185–1192.
18. Sun Y., Cheng J.Y., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review *Bioresour. Technol.* 83 1–11.
19. Fan T, Gharpuray M.M, Le Y.-H, 1987. *Cellulose Hydrolysis Biotechnology Monographs*, Springer, Berlin, 57
20. Zhongliang Y, Xiaoqian M, 2018. Effects of hydrothermal treatment on the pyrolysis behavior of Chinese fan palm. *Bioresource Technology* 247 504-512



21. Lu Q., Wang Z., Dong C., Zhang Z., Zhang Y., Yang Y., Zhu X., 2011. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl<sub>2</sub>: Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 273–279
22. Montoya J., Pecha B., Janna F.C., Garcia-Perez M., 2016. Micro-explosion of liquid intermediates during the fast pyrolysis of sucrose and organosolv lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 122 106–121.
23. Zhou S., Pecha B., van Kuppevelt M., McDonald A. G., Garcia-Perez M., 2014. Slow and fast pyrolysis of Douglas-fir lignin: Importance of liquid-intermediate formation on the distribution of products. *Biomass and Bioenergy* 66 398-409

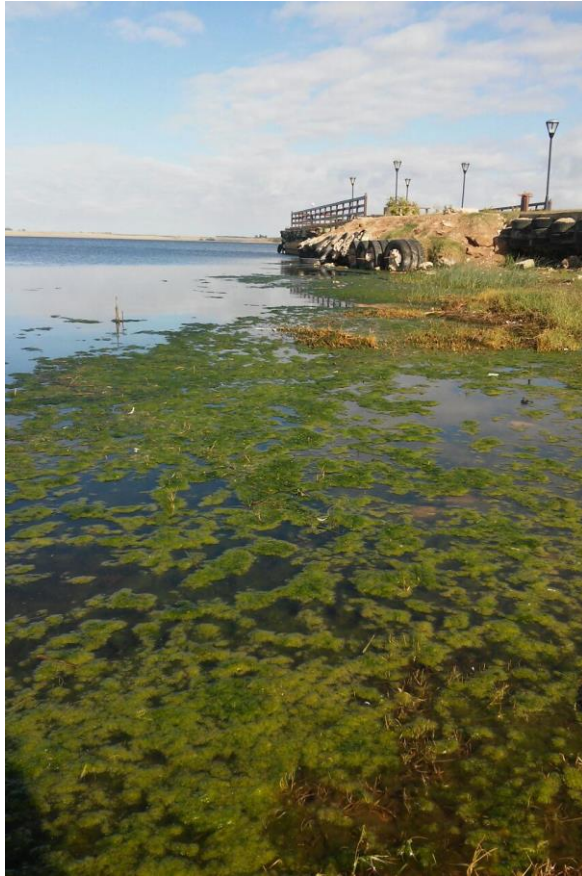
## Capítulo 4

### Valorización de la macroalga *Rhizoclonium* sp. mediante pirólisis y pirólisis catalítica

#### 4.1. Introducción y objetivos

Como se ha detallado en la introducción de esta tesis, la pirólisis de biomasa representa una opción prometedora para transformar diversas materias primas en bio-líquidos, los cuales pueden ser empleados directamente como combustibles o ser considerados como una fuente de productos químicos valiosos [1,2]. En el último tiempo se ha estudiado en profundidad la pirólisis de material lignocelulósico, que si bien emplea biomasa que no compite con fuentes de alimentación (al contrario de los bio-líquidos de primera generación) requiere disponibilidad de suelo y agua para su cultivo. Actualmente, las algas están tomando relevancia como otro tipo de material biomásico de partida para diferentes transformaciones termoquímicas.

En los últimos años, el aumento de la producción agrícola llevó a niveles crecientes de nitrato y fosfato en los lagos pampeanos de Argentina, causando la eutrofización del agua. Este fenómeno actúa como desencadenante de una serie de procesos que resultan en condiciones cambiantes y la eventual sustitución de organismos autóctonos [3,4]. Este hecho podría ser el responsable del considerable crecimiento de *Rhizoclonium* sp. (**Fig. 4.1**) observada durante los meses de noviembre y diciembre en una laguna somera situada en la localidad de Puan (SO de la provincia de Buenos Aires, Argentina) (**Fig. 4.2**).



**Figura 4.1.** Acumulación de *Rhizoclonium* sp. en la laguna de la localidad de Puan

Durante estos meses en este cuerpo de agua, matas de *Rhizoclonium* sp. flotan en la zona costera de la laguna. La aparición masiva de estas algas altera el ciclo de los nutrientes y la química de los sedimentos, ya que toma grandes cantidades de nitrógeno [5, 6].



**Figura 4.2.** Localización geográfica de la laguna de Puan.

El estudio de la valorización de algas ha desencadenado varios trabajos de investigación, algunos de los cuales se refieren a la pirólisis de estos materiales [7, 8, 9, 10]. La composición de las algas (proteínas, lípidos e hidratos de carbono) difiere de la correspondiente a la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina). Por lo tanto, la composición de los bio-líquidos de pirólisis de las algas es diferente de la clásica correspondiente al material lignocelulósico. Por ejemplo, los bio-líquidos lignocelulósicos presentan una marcada acidez, lo que los torna altamente corrosivos. Las algas, por el contrario, al tener una concentración de proteínas relativamente elevada en su composición producen compuestos nitrogenados que elevan el pH de los correspondientes líquidos pirolíticos. Además, la ausencia de lignina conduciría a líquidos exentos de compuestos fenólicos, que son responsables de las reacciones de repolimerización que conducen a la formación de gomas no deseadas [11]. Por lo tanto, los bio-líquidos de algas serían más estables que los correspondientes a la biomasa terrestre [12] y podrían presentar menos dificultades técnicas en su almacenamiento.

El objetivo general del estudio presentado en este capítulo es el de valorizar *Rhizoclonium* sp. mediante pirólisis para la obtención de bio-líquidos. Es importante señalar que, en lo que concierne a nuestro conocimiento, *Rhizoclonium*

sp. no ha sido estudiada hasta el momento como biomasa de partida para pirólisis o cualquier otra transformación termoquímica.

Específicamente, se estudiará si existen compuestos de alto valor agregado en el bio-líquido de la pirólisis del alga. Otro de los objetivos específicos es determinar la influencia de tres catalizadores sólidos (SBA-15, Cu-SBA-15 y Al-Fe-MCM-41) en la pirólisis sobre la composición química de los líquidos. Si bien la mayor parte de los estudios sobre la pirólisis catalítica de algas se han centrado principalmente en la obtención de bio-líquidos en el contexto de su empleo como biocombustibles [7, 13, 14], en el presente capítulo el bio-líquido de algas se considera como una fuente de productos químicos valiosos.

Finalmente, otro de los objetivos específicos es comparar las propiedades químicas de los bio-líquidos obtenidos de *Rhizoclonium* sp. con los correspondientes a la biomasa lignocelulósica (cascaras de girasol).

## **4.2. Metodología**

### **4.2.1 Caracterización del alga *Rhizoclonium* sp.**

Se consideró muy importante obtener datos de caracterización de la biomasa algal de partida, ya que en la literatura no se encuentran disponibles. Para ello se llevaron a cabo análisis de su termolabilidad, así como también se determinó la energía de activación asociada a estas macro algas. Este parámetro permite realizar comparaciones con estudios de la literatura realizado para otras biombras algales. Con el mismo objetivo se llevó a cabo una determinación de parámetros del alga indispensables para estudiar una biomasa destinada a ser pirolizada: análisis proximal (material volátil, carbón fijo y cenizas) y elemental (C, H, N y O).

*Rhizoclonium* sp. fue extraída en los meses de noviembre y diciembre de 2015 en la laguna de Puan (con una superficie de 8,9 km<sup>2</sup>). La biomasa extraída se secó a 50 °C hasta peso constante y se molió en partículas con tamaños en el rango de 10-100 µm. El tamaño de partícula se determinó en un equipo de difracción láser Horiba LA-950.

*Rhizoclonium* sp. se caracterizó por Análisis Termogravimétrico (TGA) y por Análisis Termogravimétrico Diferencial (DTG), empleando un equipo TA Instruments - SDT Q600. En primer lugar, la balanza se purgó con N<sub>2</sub> durante 20 minutos para asegurar una atmósfera libre de oxígeno. A continuación, se calentaron 20 mg de la muestra a 5 °C, 10 °C y 20 °C min<sup>-1</sup>, variando desde temperatura ambiente hasta 800 °C. Este equipo también se utilizó para realizar el análisis proximal de *Rhizoclonium* sp. La conversión, X, calculada por TGA se definió como:

$$X = \frac{P_0 - P}{P_0 - P_f} \quad (1),$$

donde P<sub>0</sub> es la masa inicial de *Rhizoclonium* sp., P es la masa pirolizada y P<sub>f</sub> es la masa medida después del análisis termo-gravimétrico. A partir de los datos correspondientes a TGA, a las diferentes velocidades de calentamiento, se calculó la variación de la conversión con respecto al tiempo, dX / dt. Los parámetros cinéticos se calcularon a partir de la ecuación de Arrhenius (2) siguiendo la metodología expuesta por Kim *et al.* [12].

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln(AX^n) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

La energía de activación, E<sub>a</sub>, basada en la ecuación (2) se determinó mediante la pendiente (-E<sub>a</sub>/R) del gráfico de ln(dX/dt) vs 1/T para cada valor de conversión. El factor pre-exponencial, A, se obtuvo mediante la ecuación (3)

$$\ln(AX^n) = \ln A + n \ln(X) \quad (3)$$

donde ln(AX<sup>n</sup>) se obtiene de la ordenada al origen del gráfico de de ln(dX/dt) vs 1/T.

Por otro lado, con el fin de determinar las cenizas, el alga se calentó desde la temperatura ambiente a 900 °C bajo flujo de gas O<sub>2</sub>. El valor del porcentaje de cenizas corresponde a la cantidad de material que queda luego del análisis con respecto al peso inicial.

El análisis elemental se realizó en un analizador CHNS / O Perkin Elmer 2400.

La concentración de Na, K, Ca, Mg, S y P se midió mediante Plasma de Acoplamiento Inductivo con un equipo simultáneo 9000 Shimadzu siguiendo la norma EPA 200.7.

#### **4.2.2 Pirólisis**

Las pirólisis se llevaron a cabo en un reactor de vidrio vertical, que se colocó en un horno previamente calentado a 400 °C. Aproximadamente 2 g de biomasa se colocaron en una canasta, suspendida a mitad del horno. El flujo de N<sub>2</sub> (200 ml/min) se alimentó desde la parte superior del reactor creando una atmósfera inerte. Los vapores fueron condensados en un baño de agua / hielo a 0 °C. Las condiciones experimentales se seleccionaron con el fin de maximizar el rendimiento a los líquidos.

#### **4.2.3 Catalizadores mesoporosos empleados en la pirólisis**

Como se concluyó en el Capítulo 2, la acidez suave de los catalizadores cataliza reacciones de degradación de las moléculas de la biomasa, modificando las características químicas del líquido pirolítico. También se determinó que la presencia de mesoporos en el catalizador es primordial para elevar el rendimiento a bio-líquidos.

Con el objetivo de modificar los bio-líquidos obtenidos de pirólisis algales se llevaron a cabo experimentos poniendo en contacto la biomasa a pirolizar con aproximadamente 100 mg de cada uno de los siguientes catalizadores mesoporosos: Al-Fe / MCM-41, SBA-15 y Cu / SBA-15.

Dado que se pretende establecer relaciones entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y la composición química de los líquidos, es de suma importancia contar con un conocimiento lo más detallado posible de los materiales catalíticos.

Las características del catalizador Al-Fe-MCM-41 ya fueron comentadas en el Capítulo 2 (**Tabla 2.2**)

El material SBA-15 también se obtuvo por síntesis hidrotermal clásica usando P123 como tensioactivo y tetraortosilicato (TEOS) como fuente de silicio en medio ácido. El catalizador de Cu / SBA-15 presentó 10% de cobre, que se introdujo en SBA-15 por impregnación de humedad incipiente a partir de una solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

El estudio de difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en un aparato Philips PW1710 BASED equipado con un monocromador de grafito, funcionando a 45 kV y 30 mA y empleando radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  (15,406 nm). El paso de ángulo fue de 0,035 ( $2^\circ$ ) y el tiempo de recuento fue de 1 s.

Las isothermas de adsorción / desorción de nitrógeno a 77 K se obtuvieron con un instrumento de la serie Quantachrome NOVA 1200e. Antes del análisis, todas las muestras se evacuaron a 120 °C durante 24 h. El área superficial específica se calculó según el método de Barrett-Emmett-Teller (BET). Los volúmenes de poros y la distribución del tamaño de poro se determinaron mediante la aproximación de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir de la rama de adsorción de la isoterma.

La acidez de los catalizadores se midió mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina. El sólido se dispersó en 100 ml de acetonitrilo y la mezcla se agitó durante 3 h. Posteriormente se tituló con una solución 0,1 N de butilamina empleando un Titulador Potenciométrico Automático AT500N. La acidez superficial total se evaluó a partir de la cantidad de base añadida para alcanzar el plateau en la curva de titulación, mientras que se utilizó el primer punto de la titulación ( $E_0$ , mV) para analizar la fuerza de la acidez [15].

#### **4.2.4 Caracterización de los bio-líquidos**

Los bio-líquidos de pirólisis se estudiaron usando Cromatografía Gaseosa acoplada con Espectroscopia de Masas, empleando un cromatógrafo CLARUS 500 de Perkin Elmer, equipado con una columna Elite-5 MS (60 metros, 0,25 mm ID y 0,25  $\mu\text{m}$  df). El método de separación cromatográfico aplicado consistió en una temperatura inicial de 65 °C durante 5 min, seguida por una rampa de 30 °C / min hasta 280 °C y finalmente mantenida durante 0,83 min.



En todos los casos la identificación de los picos cromatográficos se logró de acuerdo con la biblioteca de NIST MS con coincidencias globales superiores a 800, mientras que para el caso de los compuestos mayoritarios (acetol y fitol), las coincidencias correspondientes fueron superiores a 900.

### 4.3. Resultados y Discusión

#### 4.3.1 Caracterización de *Rhizoclonium* sp.

El análisis proximal y el elemental de *Rhizoclonium* sp. se presentan en la **Tabla 4.1**, así como la concentración de metales en esta biomasa. A modo de comparación, también se muestran los resultados correspondientes a la cascara de girasol presentados anteriormente en el Capítulo 3.

La concentración de metales alcalinos en las algas es mucho mayor que la correspondiente a la biomasa lignocelulósica. La presencia de estos elementos en la biomasa es un parámetro significativo ya que es sabido que los metales alcalinos conducen a una menor producción de bio-líquidos y a una mayor producción de carbón [16].

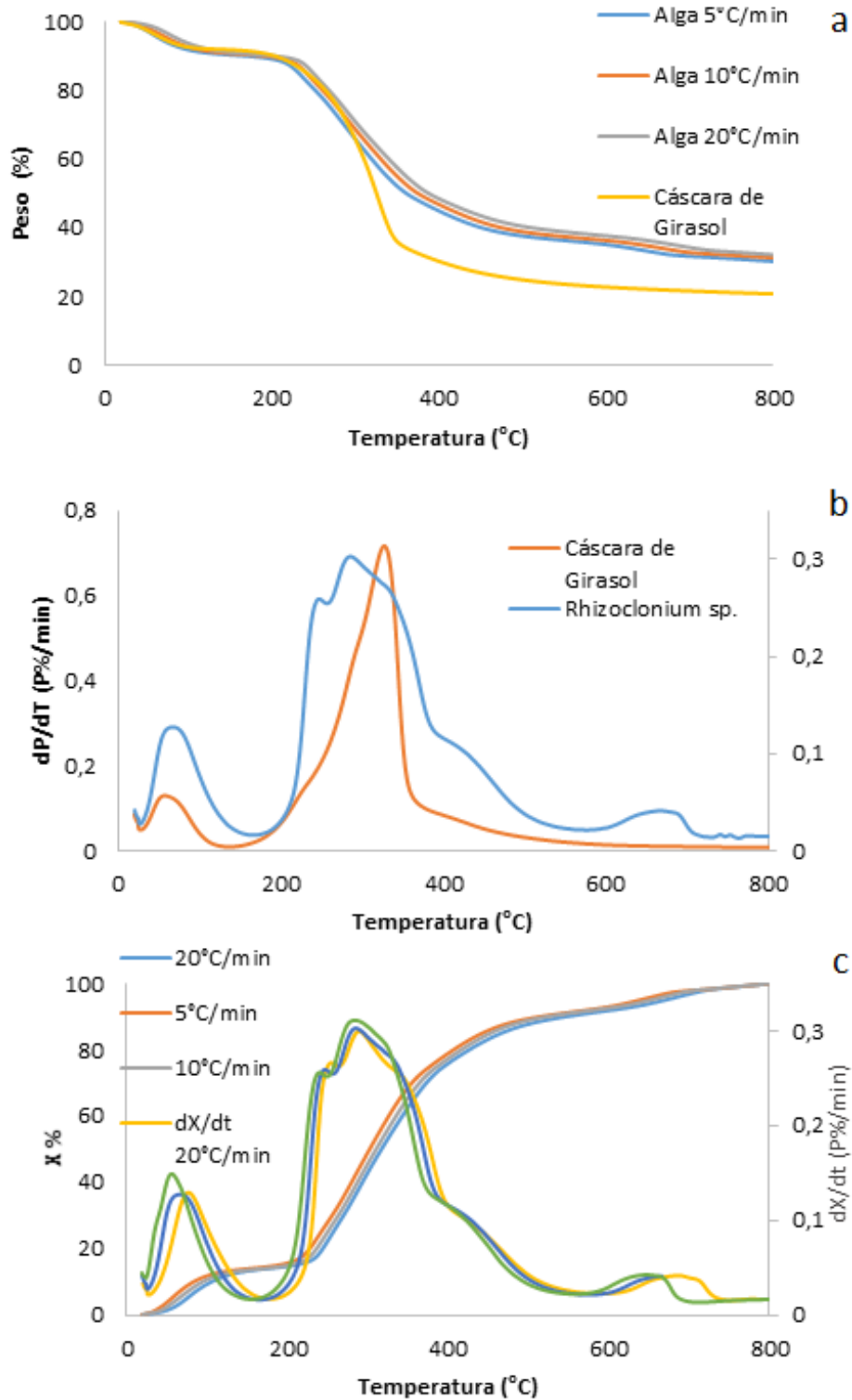
<b>Análisis</b>	<b>Alga</b>	<b>Cáscara de Girasol</b>
<b>Análisis Proximal(%)</b>		
<b>(base seca)</b>		
Cenizas	16,5	2,1
Material Volátil	75,5	79,8
Carbón Fijado	8,0	18,1
Humedad	11,2	6,1
<b>Análisis Elemental (%)</b>		
C	38,1	46,5
H	5,9	6,3
N	4,2	0,7

O <sup>a</sup>	51,8	46,3
<b>Metales (%)</b>		
Na	3,32	0,01
K	1,48	1,04
Ca	0,39	0,19
Mg	1,42	0,32
P	0,35	-
S	1,17	-

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

**Tabla 4.1.** Caracterización de la biomasa *Rhizoclonium* sp. y comparación con Cáscara de Girasol

Por otro lado, los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron a diferentes velocidades de calentamiento para poder calcular los parámetros cinéticos como se comentó anteriormente. Los resultados se muestran en la **Fig. 4.3** el perfil correspondiente a las algas presenta tres picos en DTG. El primero (por debajo de 100 °C) se atribuye a la humedad, mientras que la pérdida de masa a 110 °C se asigna al agua, de acuerdo con los resultados de Kim *et al.* [12]. La pérdida de masa entre 200 y 270 °C correspondería a la descomposición de los carbohidratos, mientras que entre 270 °C y 350 °C indicaría la descomposición de la fracción proteica [8,17]. La mayor pérdida de masa se produce entre 200 °C y 350 °C, como se ha observado para otras macroalgas [12,18,19]. La pérdida de masa a temperaturas superiores a 600 °C, estaría relacionada con la degradación de los lípidos.



**Figura 4.3.** a), b) y c) Análisis Termogravimétrico y Análisis Termogravimétrico Diferencial para *Rhizoclonium sp.* y para Cáscara de Girasol.

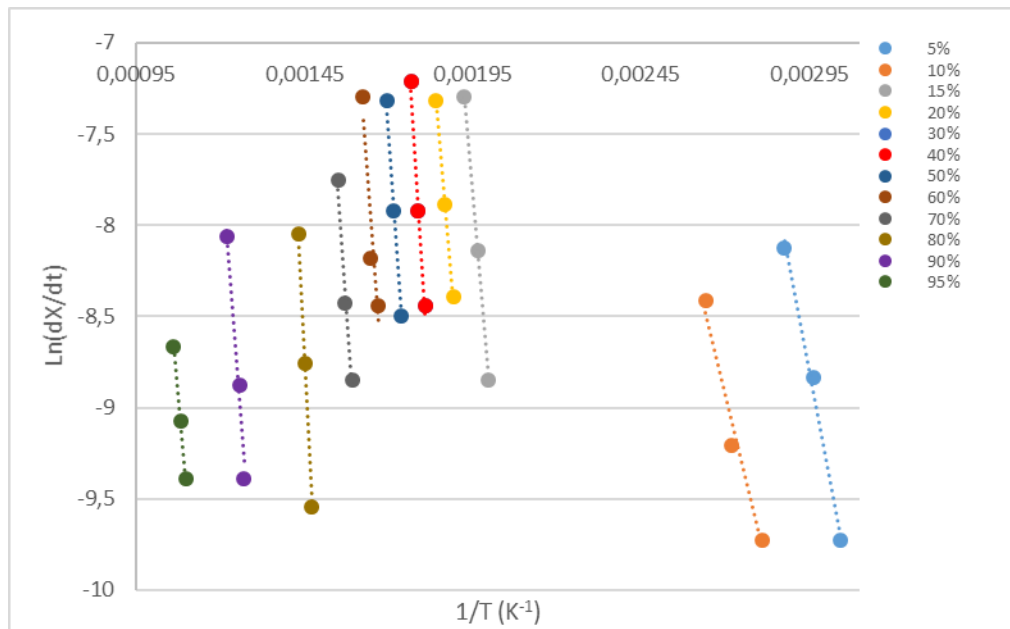
Las energías de activación,  $E_a$ , globales, difieren entre las diferentes especies de algas. La degradación de *Rhizoclonium* sp. presenta valores de  $E_a$  similares a *Saccharina japónica* e inferiores que las de *Sargassum* sp. (Ver **Tabla 4.2** y **Fig. 4.4**) [12,18]. *Sargassum* sp. y *Saccharina japónica* son algas pardas marinas. *Saccharina japónica* es utilizada ampliamente en Corea y Japón como alimento y es cultivada extensamente en esta región del mundo. Si bien estas macroalgas son marinas y su localización no es argentina, es importante mencionar que no se dispone de información acerca de este tipo de material para pirólisis en nuestro país.

Si bien el origen marino de estas algas conlleva a que podrían presentar mayor cantidad de metales alcalinos, *Saccharina japonica* presenta una concentración similar a *Rhizoclonium* sp mientras que *Sargassum* sp. duplica la concentración de metales de estas dos algas. Esto posiblemente podría explicar por qué se requieren mayores energías de activación para la descomposición de este material a los distintos valores de conversión, mientras que *Rhizoclonium* sp y *Saccharina japonica* presentan valores similares. Por ejemplo, *Sargassum* sp. a un 60 % de conversión requiere una energía de activación de 525 KJ/mol mientras que *Rhizoclonium* sp. presentó al mismo valor de conversión 186 KJ/mol.

La energía de activación calculada entre el 20-40 % de la conversión para *Rhizoclonium* sp. fue de 178,7 y 235,3 kJ / mol, lo que se correspondería a la degradación de los carbohidratos (ver Fig. 1c). Entre 40 y 80 % correspondería a la degradación de proteínas y entre 80 y 100 % de conversión estaría representada por la degradación de los lípidos.

X%	Ea (KJ/mol)	Orden		
		A (0)	A (1er)	A (2do)
5	80,2	3,56E+08	7,12E+07	1,42E+07
10	64,1	1,50E+05	1,50E+04	1,50E+03
20	178,7	6,48E+14	3,24E+13	1,62E+12
30	175,1	4,56E+13	1,52E+12	5,06E+10
40	235,3	3,71E+18	9,27E+16	2,32E+15
50	224,5	4,97E+16	9,94E+14	1,99E+13
60	200,9	6,52E+13	1,09E+12	1,81E+10
70	213,6	7,94E+13	1,13E+12	1,62E+10
80	305,1	2,11E+19	2,64E+17	3,29E+15
90	207,9	5,63E+09	6,26E+07	6,95E+05
95	161,0	1,43E+05	1,51E+03	1,59E+01

**Tabla 4.2.** Parametros cinéticos calculados para la pirólisis de *Rhizoclonium* sp.



**Figura 4.4.** Gráfico de  $\ln(dx/dt)$  vs  $1/T$  empleado para calcular las energías de activación a los distintos valores de conversión adoptados correspondientes a *Rhizoclonium* sp.

A modo comparativo, en la **Fig.4.3b** también se muestra el análisis TGA / DTA de la cascara de girasol. Aparte del primer pico atribuido a la humedad, la degradación térmica de algas comienza aproximadamente 50°C antes del proceso correspondiente a las cáscaras, mostrando que *Rhizoclonium* sp. es más propensa al ataque térmico que ese material lignocelulósico. Esto puede ocurrir principalmente debido a la ausencia de lignina. Otra diferencia es la ausencia de pérdida de masa a altas temperaturas debido a los lípidos, que se encuentran presentes en baja concentración en la biomasa terrestre. La pérdida de masa detectada por TGA / DTA a 400 °C (la misma temperatura que la correspondiente a los experimentos de pirólisis) es de 51,5 % y 70,0 % para las algas y para las cáscaras respectivamente. La menor degradación térmica del alga estaría en línea con el mayor contenido de metales alcalinos refractarios.

#### **4.3.2 Caracterización de los bio-líquidos**

El rendimiento para el bio-líquido fue de 35 % en peso para la pirólisis libre de catalizador, lo que podría considerarse relativamente alto teniendo en cuenta el elevado contenido de cenizas en la biomasa de algas. Este resultado indicaría que el alga *Rhizoclonium* sp. puede considerarse una biomasa apta para llevar a cabo procesos de pirólisis.

La **Tabla 4.3** presenta la composición de los bio-líquidos para las pirólisis catalíticas y la pirólisis libre de catalizador. Para simplificar el análisis, se realizó la siguiente clasificación: compuestos nitrogenados, furanos, ácidos - cetonas - aldehídos de bajo peso molecular ( $C < 4$ ), alcoholes grasos, ésteres y olefinas (**Fig. 4.5**). Se observaron características particulares en la composición de bio-líquidos del alga *Rhizoclonium* sp. ya que se detectaron compuestos nitrogenados y alcoholes grasos en concentraciones relativamente altas.

Otra característica es que el líquido de *Rhizoclonium* sp. está libre de compuestos fenólicos. Este es un resultado esperado ya que tales compuestos se originan en la degradación de la lignina, que está totalmente ausente en algas [8]. Como se

mencionó anteriormente, los compuestos fenólicos, principalmente los metoxifenoles, son responsables de la inestabilidad de los líquidos pirolíticos de la biomasa terrestre, ya que estos compuestos tienden a re-polimerizar. En este sentido, el bio-líquido de algas presentaría una gran ventaja desde un punto de vista práctico, puesto que el almacenamiento podría llevarse a cabo sin formación de precipitados.

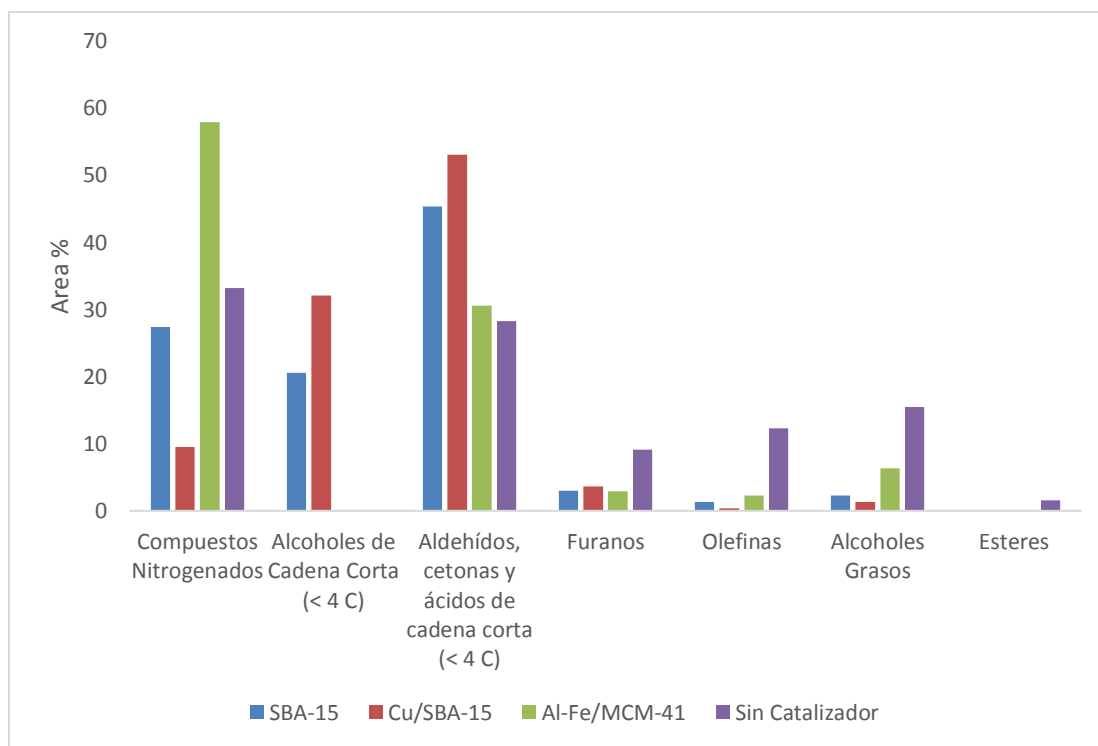
<b>Compuesto</b>	<b>Sin catalizador</b>	<b>SBA-15</b>	<b>Cu/SBA-15</b>	<b>Al-Fe/MCM-41</b>
<b>Dimetilamina</b>	4,9	23,5	7,3	23,5
<b>(aminocarbonil)animooxo-ácido acético</b>	9,5	-	-	-
<b>Trimetilamina</b>	3,4	-	-	14,9
<b>Acetaldehído</b>	3,2	-	-	-
<b>Ácido acético</b>	8,5	5,1	6,2	13
<b>1-hidroxi-2-propanona</b>	166	40,3	46,9	17,6
<b>2-propanodiol</b>	-	20,6	32,1	-
<b>2-hidroxiopropanonitrilo</b>	-	3,9	2,2	-
<b>Pirrol</b>	3,2	-	-	5,2
<b>Dimetilformamida</b>	5,1	-	-	3
<b>1-H-imidazol-4-propanamina</b>	2,2	-	-	-
<b>4,5-dihidro-4,5-dimetil-1H-pirazol</b>	-	-	-	3,6
<b>3-metil-1H-Pirrol</b>	-	-	-	4,6

<b>2-Furanmetanol</b>	4,9	3	3,6	2,9
<b>5-metil-2-furancarboxaldehído</b>	4,2	-	-	-
<b>Indolizina</b>	4,8	-	-	-
<b>5H-1-Piridina</b>	-	-	-	3,1
<b>8-heptadeceno</b>	8,6	-	-	0,4
<b>3,7,11-trimetil-1-dodecanol</b>	2,1	0,8	0,2	1,2
<b>3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecanol (Fitol)</b>	13,4	1,5	1,1	5,1
<b>3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno</b>	3,7	1,3	0,4	1,9
<b>Ácido 14-metilpentadecanoico-metil-ester</b>	1,7	-	-	-

---

**Tabla 4.3.** Composición química (Área %) de los bio-líquidos obtenidos por pirólisis de *Rhizoclonium* sp. con y sin catalizadores.





**Figura 4.5.** Distribución de productos de los distintos bio-líquidos obtenidos a partir de la pirólisis *Rhizoclonium sp.*

Por otra parte, la presencia de fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol) en este líquido es relevante, ya que es un producto de química fina que se utiliza principalmente en la industria de la fragancia [20] y en la síntesis de las vitaminas K1 y E [21]. Posee un elevado valor comercial y el presente estudio indicaría que sería posible un proceso a base de *Rhizoclonium sp.* para obtener este alcohol graso.

Otro aspecto a considerar es la presencia de aminas, como dimetil-amina y trimetil-amina, que se originan a partir de la degradación de proteínas. La naturaleza básica de estos compuestos neutraliza parcialmente la acidez del bio-líquido conduciendo a un líquido con un pH de 5,3. Esta acidez relativamente baja es otra propiedad ventajosa. En este punto, es importante considerar que los líquidos de materiales lignocelulósicos muestran valores de pH altamente ácidos, por lo que son corrosivos [22]. Además, las aminas son productos también muy

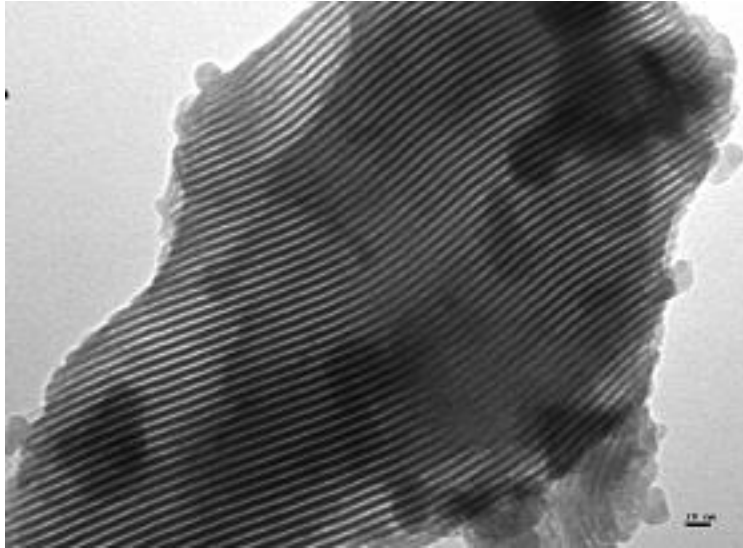
valiosos, con variadas aplicaciones industriales. El bio-líquido producido por la cáscara de girasol presenta concentración de alcohol graso, olefinas y aminas nula, mientras que estos compuestos son bastante abundantes en el líquido algal, como ya se comentó. Así, el líquido procedente de pirólisis de *Rhizoclonium* sp. es menos complejo que el obtenido a partir de la biomasa terrestre. Otra diferencia entre ambos bio-líquidos pirolíticos es que el rendimiento correspondiente a algas es aproximadamente 35 %, mientras que el de la biomasa terrestre es aproximadamente 45 % bajo las mismas condiciones de reacción. Si bien en forma absoluta podría concluirse que el rendimiento al producto líquido es mayor para la cáscara que para las algas, debe considerarse que a pesar de la alta concentración de metales alcalinos que presenta el alga, el rendimiento no es despreciable.

#### 4.3.3 Pirólisis Catalítica de *Rhizoclonium* sp.

Con el fin de modificar la composición química del bio-líquido obtenido a partir de *Rhizoclonium* sp., se estudió el uso de catalizadores sólidos en contacto con las algas durante la pirólisis. Los catalizadores seleccionados fueron de estructura mesoporosa, SBA-15, Cu / SBA-15 y Al-Fe / MCM-41.

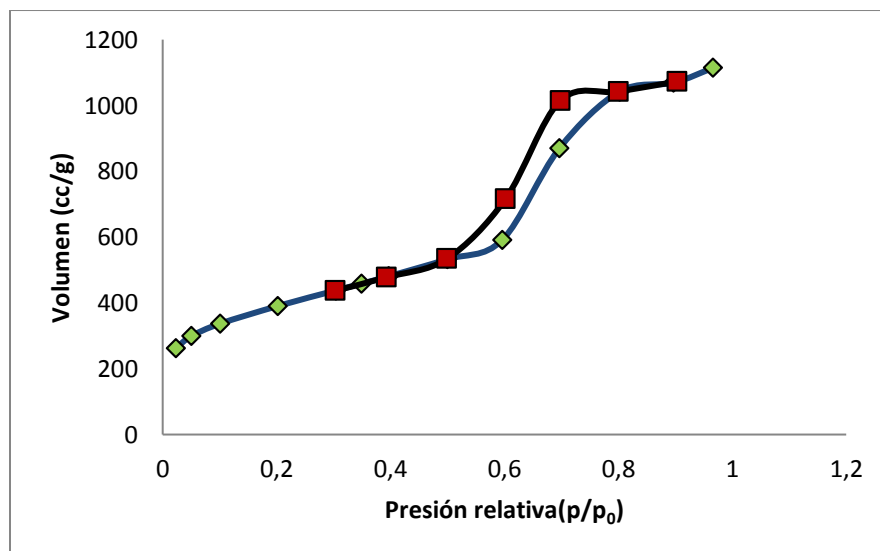
Los sólidos mesoporosos se emplearon previamente para llevar a cabo la pirólisis catalítica de la celulosa y se concluyó que la dimensión de los poros de estos sistemas, así como las grandes superficies específicas, promueven un rendimiento al líquido aceptable durante la reacción (Ver Capítulo 2) [23]. Por otra parte, los catalizadores con dimensiones de poro menores (como en el caso de catalizadores sólidos microporosos como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) dieron lugar a una baja producción de bio-líquido, promoviendo la formación de sólidos [24].

La estructura de Cu-SBA-15 y SBA-15 se confirmó por medio de análisis MET (**Fig. 4.6**) y DRX, para este último se detectaron tres picos a (100), (110) y (200) en el intervalo de  $2\theta = 0,5-2,5^\circ$ . Para el caso de Al-Fe-MCM-41, se observó un pico intenso a  $2\theta: 2,5^\circ$ , asignado a la difracción del plano (100) de MCM-41 además de otros picos menores en ángulos más pequeños que se observan típicamente para la familia MCM-41.



**Figura 4.6.** Micrografía MET para el catalizador Cu-SBA-15.

En la **Tabla 4.4** se muestran algunas propiedades fisicoquímicas de los catalizadores mesoporosos utilizados en el presente capítulo. Los tres casos presentan áreas superficiales específicas mayores a  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ . Respecto al volumen de poros y tamaño de poro, los valores son típicos de los sistemas mesoporosos [25]. La isoterma de SBA-15 se muestra en la **Fig. 4.7**.



**Figura 4.7.** Isotherma de adsorción (en azul)-desorción (en negro) de nitrógeno para el catalizador SBA-15.

Catalizador	Me ( %) <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Dp <sup>c</sup> . (nm)	V <sub>p</sub> <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	mEq <sup>e</sup>
Al-Fe-MCM-41	1,6 <sup>f</sup> - 2,3 <sup>g</sup>	883	4,2	0,83	0,83
SBA-15	-	1323	7,2	1,43	1,25
Cu/SBA-15	9,8 <sup>h</sup>	1174	5,6	1,55	1,45

a) Porcentaje en peso metálico determinado por espectroscopía de AA,

b) área superficial específica determinada por método BET,

c) diámetro de poro calculado de la rama de desorción de la isoterma BET,

d) volumen de poro,

e) miliequivalentes de base por gramo de catalizador medidas en titulación potenciométrica,

f) concentración porcentual en peso de Al.

g) concentración porcentual en peso de Fe.

h) concentración porcentual en peso de Cu.

**Tabla 4.4.** Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores empleados en pirólisis de *Rhizoclonium* sp.

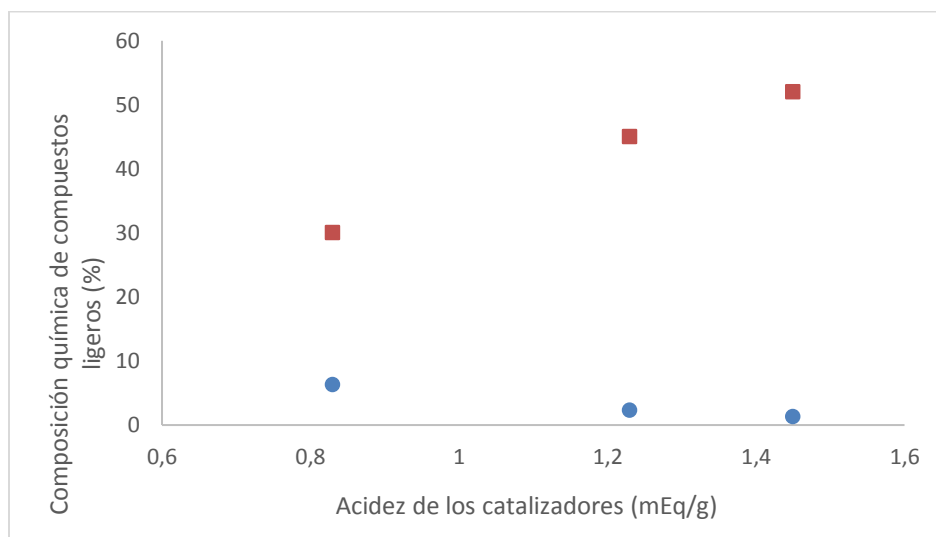
Las propiedades ácidas de los catalizadores se investigaron por titulación con *n*-butilamina. Como se explicó anteriormente, esta técnica determina tanto la intensidad como la concentración de la acidez superficial de los sólidos. Los tres catalizadores mostraron acidez leve (que corresponde a E<sub>0</sub> en el intervalo de 0-100 mV). En base a estos resultados se estableció el orden creciente de acidez: Al-Fe-MCM-41 <SBA-15 <Cu-SBA-15.

La presencia de los catalizadores sólidos en el reactor de pirólisis modificó fuertemente la composición de bio-líquidos de *Rhizoclonium* sp. Este efecto se puede observar claramente en la **Fig. 4.5** y la **Tabla 4.4**, donde se muestran los porcentajes de los diferentes productos de los bio-líquidos correspondientes a las pirólisis catalíticas. El principal efecto de los catalizadores fue reducir la concentración de los productos de elevado peso molecular. Por ejemplo, la concentración de fitol fue 14,0% en la pirólisis libre de catalizador y este valor

disminuyó un orden de magnitud para SBA-15 y Cu-SBA-15 y a valores de aproximadamente 5% para Al-Fe-MCM-41. En el caso de las olefinas (por ejemplo 8-heptadeceno), la concentración disminuyó del 13% (proceso libre de catalizador) a valores inferiores al 1% para las pirólisis catalíticas.

Por otro lado, se observó un notable incremento en la concentración de compuestos más ligeros para todos los procesos catalíticos. La concentración de alcoholes grasos, olefinas y furanos disminuye marcadamente con el uso de catalizadores, mientras que la correspondiente a aldehídos, cetonas y alcoholes de bajo peso aumenta. Por lo tanto, la tendencia general es que la presencia de catalizadores mesoporosos promueve el craqueo de moléculas de alto peso molecular, aumentando la concentración de compuestos ligeros.

La acidez de los catalizadores es un parámetro de suma importancia, ya que los sitios ácidos promueven una amplia variedad de reacciones. En la **Fig. 4.8** se muestra la dependencia de la concentración de compuestos ligeros, así como la correspondiente a los pesados, con la cantidad específica de sitios ácidos de los catalizadores. Las tendencias de esta figura sugieren que los compuestos ligeros (como el acetol, por ejemplo) se originan de la degradación de las moléculas de mayor peso molecular.



**Figura 4.8.** Dependencia de sitios ácidos con la concentración de compuestos ligeros (■) y pesados (●) en los bio-líquidos.

Es importante señalar que la concentración de 1-hidroxi-2-propanona (acetol) es mayor en los bio-líquidos de provenientes de pirólisis catalítica. La concentración de este compuesto es superior al 40 % para los bio-líquidos originados en la pirólisis con Cu-SBA-15 y SBA-15. El acetol es un intermediario de alto valor en la producción de polioles, acroleína, y se emplea en la industria textil y cosmética [26].

En forma general, debido a la naturaleza compleja de los bio-líquidos y las reacciones de craqueo catalítico (que implican deshidratación, descarboxilación, descarbonilación y reordenamiento), el escenario de la pirólisis catalítica no puede describirse completamente en detalle y solo pueden establecerse grandes tendencias.

#### 4.4. Conclusiones parciales

A pesar de su alto contenido de cenizas *Rhizoclonium* sp. produce, mediante pirólisis, un rendimiento aceptable de bio-líquido del 35 %. Este producto contiene compuestos de alto valor agregado que pueden ser aprovechados tal como el fitol. Además, estos bio-líquidos están libres de compuestos fenólicos, con lo que se convierten en un producto más estable para el almacenamiento que la clásica contraparte pirolítica correspondiente a los materiales lignocelulósicos.

La pirólisis catalítica de *Rhizoclonium* sp., llevada a cabo utilizando catalizadores mesoporosos, conduce a una fuerte modificación, disminuyendo notablemente la concentración de compuestos de alto peso molecular en el bio-líquido, y aumentando los correspondientes productos ligeros, como por ejemplo acetol que tiene gran importancia tecnológica. Los sitios ácidos de los catalizadores presentan una relación directa con la producción de compuestos de bajo peso molecular en los bio-líquidos obtenidos.

## Referencias

1. Duan, P., Savage, P.E., 2011. Upgrading of crude algal bio-oil in supercritical water. *Bioresource Technol.* 102 (2), 1899–1906
2. Elliott, D.C., 2007. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy & Fuels* 21 (3), 1792–1815.
3. Diovisalvi, N., Bohn, V. Y., Piccolo, M. C., Perillo, G. M., Baigún, C., Zagarese, H. E., 2015. Shallow lakes from the Central Plains of Argentina: an overview and worldwide comparative analysis of their basic limnological features. *Hydrobiologia*, 752 (1), 5-20.
4. Rennella, A. M., Quirós, R., 2006. The effects of hydrology on plankton biomass in shallow lakes of the Pampa Plain. *Hydrobiologia*, 556 (1), 181-191.
5. Baron, J. S., Hall, E. K., Nolan, B. T., Finlay, J. C., Bernhardt, E. S., Harrison, J. A., and Boyer, E. W., 2013. The interactive effects of excess reactive nitrogen and climate change on aquatic ecosystems and water resources of the United States. *Biogeochemistry.* , 114 (1-3), 71-92.
6. Lagomarsino, L., G. Perez, R. Escaray, J. Bustingorry, H. Zagarese, 2011. Weather variables as drivers of seasonal phosphorus dynamics in a shallow hypertrophic lake (Laguna Chascomus, Argentina). *Fund. Appl. Limnology* 178, 191–201.
7. Hu Zhiquan, Zheng Yang, Yan Feng, Xiao Bo, Liu Shiming, 2013. Bio-oil production through pyrolysis of blue-green algae blooms (BGAB): Product distribution and bio-oil characterization. *Energy* 52, 119-125.
8. Ross A.B., Jones J.M., Kubacki, M.L., Bridgeman T., 2008. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behavior. *Bioresource Technol.* 99, 6494–6504.
9. Yanik Jale, Stahl Ralph, Troeger Nicole, Sinag Ali, 2013. Pyrolysis of algal biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 134–141.
10. Plis, A, Lasek, J. Skawinska, A. Zuwała, J. 2015. Thermochemical and kinetic analysis of the pyrolysis process in *Cladophora glomerata* algae. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 115, 166–174.



11. Diebold JP, Czernik S., 1997. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oil during storage. *Energy Fuel* 1 (11) 1081–91.
12. Kim Seung-Soo, Ly Hoang Vu, Kim Jinsoo, Choi Jae Hyung, Woo Hee Chul. 2013. Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of Alga *Sagarssum* sp. biomass. *Bioresource Technol.*, 139, 242-248
13. Suchithra Thangalazhy-Gopakumara, Sushil Adhikaria, Chattanathana Shyamsundar Ayalur, Ram B Guptab., 2012. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H+ZSM-5 catalyst. *Bioresource Technol.* 118, 150-157.
14. Aysu Tefvik and Sanna Aimaro, 2015. Nannochloropsis algae pyrolysis with ceria-based catalysts for production of high-quality bio-oils. *Bioresource Technol.* 194, 108-116.
15. Covarrubias C, Quijada R, Rojas R, 2009. Synthesis of nanosized ZSM-2 zeolite with potential acid catalytic properties. *Mic. Mat.* 117, 118-125.
16. Ramirez-Corredores, M.M., 2013. Pathways and mechanisms of fast pyrolysis: impact on catalyst research. In: Triantafyllidis, K.S., Lappas, A.A., Stocker, M. (Eds.), *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Biochem.* Elsevier, Amsterdam, pp. 186–191.
17. Bae, Y. J., Ryu, C., Jeon, J. K., Park, J., Suh, D. J., Suh, Y. W., Park, Y. K., 2011. The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae. *Bioresource Technol.*, 102 (3), 3512-3520.
18. Kim, S.-S., Ly, H.V., Choi, G.-H., Kim, J., Woo, H.C., 2012. Pyrolysis characteristics and kinetics of alga *Saccharina japonica*. *Bioresource Technol.* 123, 445–451.
19. Li, D., Chen, L., Zhang, X., Ye, N., Xing, F., 2011. Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae. *Biomass & Bioenergy* 35, 1765–1772.
20. McGinty, C.S., Letizia, A.M., 2010. Fragrance material review on phytol. *Food Chem. Toxicol.* 48, 59–63.
21. <https://en.wikipedia.org/wiki/Phytol>

22. Jacobson, K., Maheria, K.C., Kumar Dalai, A., 2013. Bio-oil valorization: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 23, 91–106.
23. Casoni, A.I., Nievas, M.L., Moyano, E.L., Álvarez, M., Diez, A., Dennehy, M., Volpe, M.A., 2016. Catalytic pyrolysis of cellulose using MCM-41 type catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 514, 235–240.
24. Nieva, M.L., Volpe, M.A., Moyano, E.L., 2015. Catalytic and catalytic free process for cellulose conversion: fast pyrolysis and microwave induced pyrolysis studies. *Cellulose* 22 (1), 215–228.
25. Majdaa, D., Korzeniowskaa, A., Makowskia, W., Michalik-Zymb, A., Napruszewskab, B.D., Zimowskab, M., Serwickab, E.M., 2016. Thermoporosimetry of n-alkanes for characterization of mesoporous SBA-15 silicas – refinement of methodology. *Microporous Mater.* 222, 33–45.
26. Zhu, Hongliang, Yi, Xianyang, Liu, Yi, Hu, Hongbo, Wood, Thomas K., Zhang, Xuehong, 2013. Production of acetol from glycerol using engineered *Escherichia coli*. *Bioresour. Technol.* 149, 238–243.

## Capítulo 5

### **Bio-carbones de pirólisis de cáscaras de girasol. Sus aplicaciones como soporte de catalizadores metálicos para reacciones de Química Fina**

#### **5.1 Introducción**

En el contexto de la biorefinería integrada, en la pirólisis de material lignocelulósico se producirían grandes cantidades de bio-carbón como co-producto, que podría emplearse ya sea como combustible o para enmienda de suelos, ya que estas aplicaciones requieren grandes volúmenes de material.

Por otro lado, en el marco de esta tesis, se estudiaron aplicaciones que requieren cantidades relativamente pequeñas, como las que se obtienen en el reactor usado en este estudio. Como se vio en el Capítulo 3, el rendimiento al producto sólido de pirólisis es de aproximadamente 27 %.

La experiencia del grupo donde se desarrolló esta tesis es de larga trayectoria en cuanto a la síntesis, preparación y caracterización catalizadores metálicos soportados, y a su evaluación, principalmente en reacciones de hidrogenación y oxidación en fase líquida, más precisamente en el campo de la Química Fina. Por esta razón se estableció que se llevaría a cabo un estudio del empleo de los bio-carbones como soportes de metales nobles a ser empleados en el campo mencionado anteriormente.

#### **5.2 Bio-carbones provenientes de cáscara de girasol como soporte de catalizadores de Pd. Aplicación en la hidrogenación de furfural a furfural alcohol.**

Como se comentó detalladamente en capítulos anteriores, La biomasa lignocelulósica es uno de los recursos de carbono no fósil más económico y

abundante que puede utilizarse para producir productos químicos y combustibles mediante la aplicación de procesos termoquímicos, específicamente pirólisis, que generan menores emisiones gaseosas de efecto invernadero [1].

Si bien el bio-líquido de pirólisis constituye una plataforma a partir de la cual pueden obtenerse diversos productos químicos, el co-producto sólido de la pirólisis también puede ser aprovechado ya que presenta diversas aplicaciones. Estos bio-carbones de pirólisis presentan superficies funcionalizadas que podrían anclar metales y si bien las áreas superficiales son relativamente bajas, las mismas pueden ser aumentadas significativamente mediante diversos métodos de activación.

Basándose en las características comentadas en el párrafo anterior, principalmente la que se refiere a la superficie de estos materiales, se avizora que los bio-carbones podrían ser empleados como soportes de catalizadores metálicos, dándole a estos materiales un uso similar a lo que se llevan a cabo con los carbones activados tradicionales. Debido a su superficie altamente funcionalizada este producto de pirólisis tendría la capacidad de anclar metales como el Pd, Pt, Ru etc. [2], que son activos para diversas reacciones.

En el Capítulo 3, se presentó la obtención de un bio-líquido enriquecido en furfural, obtenido al pre-tratar las cáscaras de girasol con ácido fosfórico, sulfúrico y con cloruro de cinc. En un contexto mundial, aproximadamente el 62% de la producción de furfural se convierte en alcohol furfurílico mediante una reacción de hidrogenación [3]. Como se explicará en el Anexo 1, este alcohol es un producto de alto interés comercial en nuestro país.

Por lo antes expuesto, el objetivo de este capítulo fue analizar la conversión catalítica del furfural proveniente de la cáscara de girasol en alcohol furfurílico empleando como soporte del catalizador de hidrogenación el bio-carbón obtenido como co-producto de la reacción de pirólisis. Valorizando de esta manera no solo el producto líquido sino también el producto sólido proveniente de la reacción de pirólisis.

### 5.3 Metodología

La biomasa empleada fue cáscara de girasol caracterizada y las reacciones de pirólisis que se llevaron a cabo están descritas en el Capítulo 3. En forma resumida, puede decirse que se obtuvieron tres muestras de bio-carbones (BCs): uno como subproducto de la pirólisis de la cáscara de girasol, llamado BC, y dos más obtenidos de las cáscaras pre-tratadas con ácido fosfórico y con cloruro de zinc denominados BCH y BCZ respectivamente. Los BCs pirolíticos se calentaron a 500 °C durante 2 h bajo flujo de N<sub>2</sub> para completar la activación.

Los grupos ácidos superficiales de los bio-carbones se determinaron mediante la titulación de Boehm [4,5]. Para esto, 0,1 g de cada uno de los BCs fueron suspendidos en 30 ml de soluciones acuosas de NaHCO<sub>3</sub> 0,05 M, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,025 M, NaOH 0,05 M y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Na 0,05 M y se agitó durante 24 h. A continuación, se tituló 10 ml de la suspensión correspondiente usando HCl, aproximadamente 0,05 M, en un Titulador Automático KEM AT500N. Los análisis elementales de las muestras se realizaron en un instrumento Exeter Analytical CE-400.

#### 5.3.1 Síntesis y caracterización de catalizadores de paladio soportado en bio-carbones

Se prepararon catalizadores de paladio soportados sobre bio-carbón (Pd/BCs) siguiendo un método sencillo y reproducible, como lo es el método de precipitación-reducción empleando PdCl<sub>2</sub> como precursor de metal [6]. El porcentaje nominal en peso del paladio fue del 5% para todos los catalizadores sintetizados.

Inicialmente, los BCs fueron pre-tratados con una solución de ácido nítrico al 10% a temperatura ambiente durante 2 h. Luego, aproximadamente 1 g de cada una de las muestras se puso en contacto con una solución acuosa de cloruro de paladio en HCl a 80 °C bajo agitación. Posteriormente, se añadió una solución de formaldehído al 37% para reducir Pd<sup>2+</sup> a Pd<sup>0</sup>, que finalmente se hizo precipitar sobre el soporte añadiendo gota a gota una solución de NaOH al 30% hasta pH básico. El sólido resultante se filtró y se lavó exhaustivamente con agua

desionizada para separar el cloruro. Finalmente, el precursor del catalizador se secó a 100 ° C durante 2 h. A partir de este procedimiento de preparación detallado, se obtuvieron tres catalizadores denominados: Pd / BC, Pd / BCH y Pd / BCZ. Se adquirió una muestra adicional de un catalizador comercial de paladio soportado en carbón marca Sigma-Aldrich denominada Pd / Ccom.

La carga de paladio de los catalizadores se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica en un equipo Perkin Elmer AAnalyst 700. Antes del análisis, los catalizadores se pre-trataron de acuerdo con la norma EPA 200.7. Los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) se registraron en un difractómetro Philips PW1710 BASED, funcionando a 45 kV y 30 mA, equipado con un monocromador de grafito con una radiación de Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

Por otro lado, las muestras también se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET), empleando un equipo Joel 100 CX2 (Tokio, Japón). Se midieron aproximadamente 100 partículas de paladio para realizar la distribución del tamaño de partícula con el fin de obtener el tamaño medio de partícula ( $d$ ). El porcentaje de dispersión de paladio (D%) correspondiente a la relación (superficie Pd / Pd total), se calculó a partir de  $d$ , siguiendo la ecuación de Schölten [7].

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C se obtuvieron con un instrumento Nova 1000e Quantachrome. Las áreas superficiales específicas se midieron siguiendo el método de Barrett-Emmett-Teller (BET). Previo al análisis, las muestras se evacuaron durante 20 h a 110 °C.

Los espectros FTIR de los BCs se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet 6700. Se prepararon discos de muestras mezclando los soportes con KBr (Sigma-Aldrich, > 99%).

### **5.3.2 Hidrogenación de Furfural empleando los catalizadores Pd/BCs**

Para determinar si los catalizadores eran funcionales para hidrogenar este aldehído se llevaron a cabo mezclas modelo de furfural comercial (Sigma- Aldrich, 99,5%) en alcohol isopropílico con una concentración similar a la del furfural en el bio-líquido real. De acuerdo a la performance catalítica de los Pd/BCs se

seleccionó el mejor catalizador, entre los tres preparados, para luego ser empleado en la hidrogenación del bio-líquido real obtenido de la cáscara de girasol.

Para esta reacción se preparó una solución del bio-líquido en alcohol isopropílico a una concentración final 0,01 M de furfural corroborada por cromatografía de gases empleando una curva de calibración.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Batch de 50 ml (Parr Model 4545) equipado con una camisa de calentamiento eléctrica y un agitador mecánico de cabeza. La mezcla reactiva se introdujo en el reactor con 0,10 g del catalizador. El reactor se conectó a un cilindro de hidrógeno para mantener una presión de 0,4 MPa. Antes de cada ensayo, el reactor se purgó cinco veces con hidrógeno para eliminar el aire. La temperatura se ajustó a 110 °C y la velocidad de agitación fue de 620 rpm durante la reacción. La conversión de furfural y la selectividad a los diferentes productos se siguieron tomando muestras de la mezcla reactiva a lo largo del tiempo. Los números de TOF ( $s^{-1}$ ), que corresponden a moles de furfural convertidos por mol de Pd superficial por segundo, se calcularon usando tiempos de reacción tempranos y considerando la dispersión de metal D. Las concentraciones de furfural y de productos de reacción fueron medidas por cromatografía GC-FID empleando una columna capilar Elite-WAX. La mezcla de reacción se analizó también en un cromatógrafo Perkin Elmer CLARUS 500 GC-MS, provisto de un detector de espectrometría de masa. El balance de carbono se comprobó en cada corrida y fue superior al 95% en todos los casos.

## 5.4 Resultados y Discusión

### 5.4.1 Caracterización de los bio-carbones

Las áreas superficiales específicas se presentan en la **Tabla 5.1**. La superficie más baja corresponde al material obtenido de las cáscaras no pretratadas (BC), mientras que el tratamiento con  $ZnCl_2$  condujo a un bio-carbón con la superficie más alta ( $100 m^2/g$ ). El ácido fosfórico y el cloruro de zinc promueven la porosidad

de las muestras y es razón principal de los incrementos en las áreas correspondientes [8].

### Titulación de Bohem

	Carbonilo mEq/g	Fenol mEq/g	Lactona mEq/g	Carboxilo mEq/g	Area m <sup>2</sup> /g	Total mEq/g	Total mEq/m <sup>2</sup>
BC	0.02	13.89	0.31	0.31	4	14.53	2.90
BCH	0.02	13.97	0.30	0.29	68	14.58	0.21
BCZ	0.01	14.13	0.31	0.32	100	14.77	0.15

### Análisis Elemental (% en peso)

	C	H	O <sup>a</sup>	N
BC	76.0	3.1	19.4	1.5
BCH	58.9	2.2	37.8	1.1
BCZ	79.0	2.8	16.9	1.3
Cáscara de girasol	46.5	6.3	46.3	0.7

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

**Tabla 5.1.** Titulación de Bohem y análisis elemental para los bio-carbones provenientes de cáscara de girasol

La información obtenida de la caracterización FTIR reveló que los diferentes grupos funcionales de superficie se produjeron por los diferentes pretratamientos. En todos los casos, las bandas de absorción características principales estaban presentes en: 3353 cm<sup>-1</sup>, 1702 cm<sup>-1</sup>, 1560 cm<sup>-1</sup> y 1230 cm<sup>-1</sup>. El primero se atribuye a las vibraciones de estiramiento de grupos -OH de los fenoles y de los carboxílos. A 1702 cm<sup>-1</sup> los espectros mostraron una banda debido a la vibración de estiramiento de los grupos C=O, mientras que la banda a 1560 cm<sup>-1</sup> se relacionó con la vibración de estirado de C=C en el anillo aromático. Finalmente, la señal a 1230 cm<sup>-1</sup> se asignó a la vibración de C-O en fenol.



Las muestras de bio-carbones se caracterizaron mediante titulación de Bohem, con el fin de llevar a cabo una cuantificación de los diferentes grupos funcionales normalmente presentes en la superficie de este tipo de material. Los resultados cualitativos de Bohem estuvieron en línea con la identificación del grupo funcional FTIR, ya que se detectaron grupos carbonilos, fenoles, lactonas y carboxilos. La acidez se asoció principalmente con grupos fenólicos en las tres muestras. Además, todas las muestras de bio-carbones presentaron concentraciones similares del total de los grupos funcionales expresados en masa. Por otra parte, si la concentración de los grupos ácidos se expresa por  $m^2$ , la medida de la acidez arroja diferentes valores para cada soporte (Tabla 1). El BC mostró la mayor concentración de grupo oxigenados totales, expresado como  $mEq/m^2$ . Bohem indicó que la acidez por  $m^2$  aumentó siguiendo el orden: BC >> BCH > BCZ.

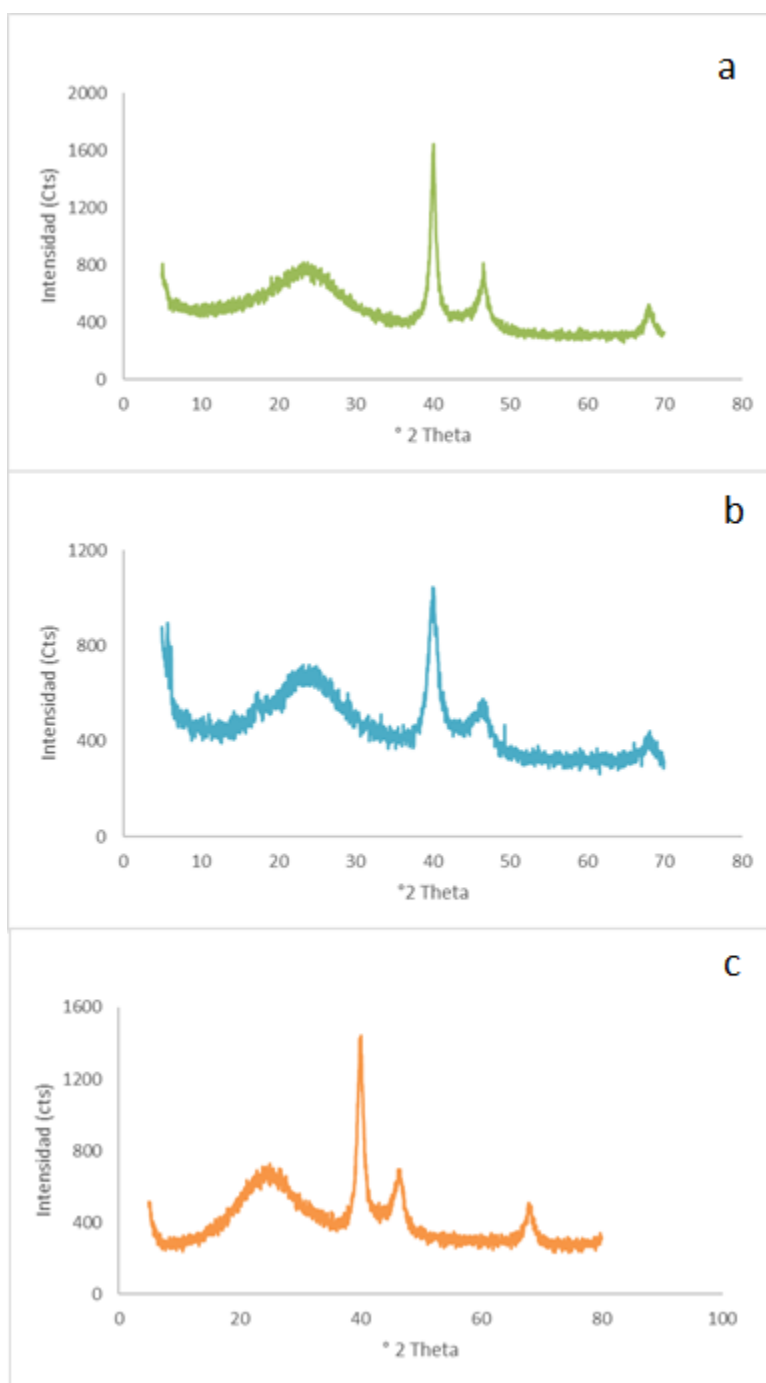
Con respecto a la composición elemental (**Tabla 1**), se observa que los BCs presentan un menor porcentaje de O que la biomasa de partida, como era de esperar. Cuando se comparan los BCs, la concentración de O más alta corresponde al BCH, lo que podría atribuirse a la funcionalización generada por el ácido fosfórico.

#### **5.4.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores Pd/BCs**

Las concentraciones de paladio en los catalizadores Pd / BC, Pd / BCH y Pd / BCZ se presentan en la **Tabla 5.2**. Todos los valores fueron inferiores a la carga nominal del 5% en peso, mostrando que los iones  $Pd^{2+}$  no fueron totalmente precipitados por hidróxido de sodio o que fueron eliminados durante el procedimiento de lavado del catalizador. De todas formas, se considera aceptable la cantidad de metal noble retenida por el soporte carbonoso.

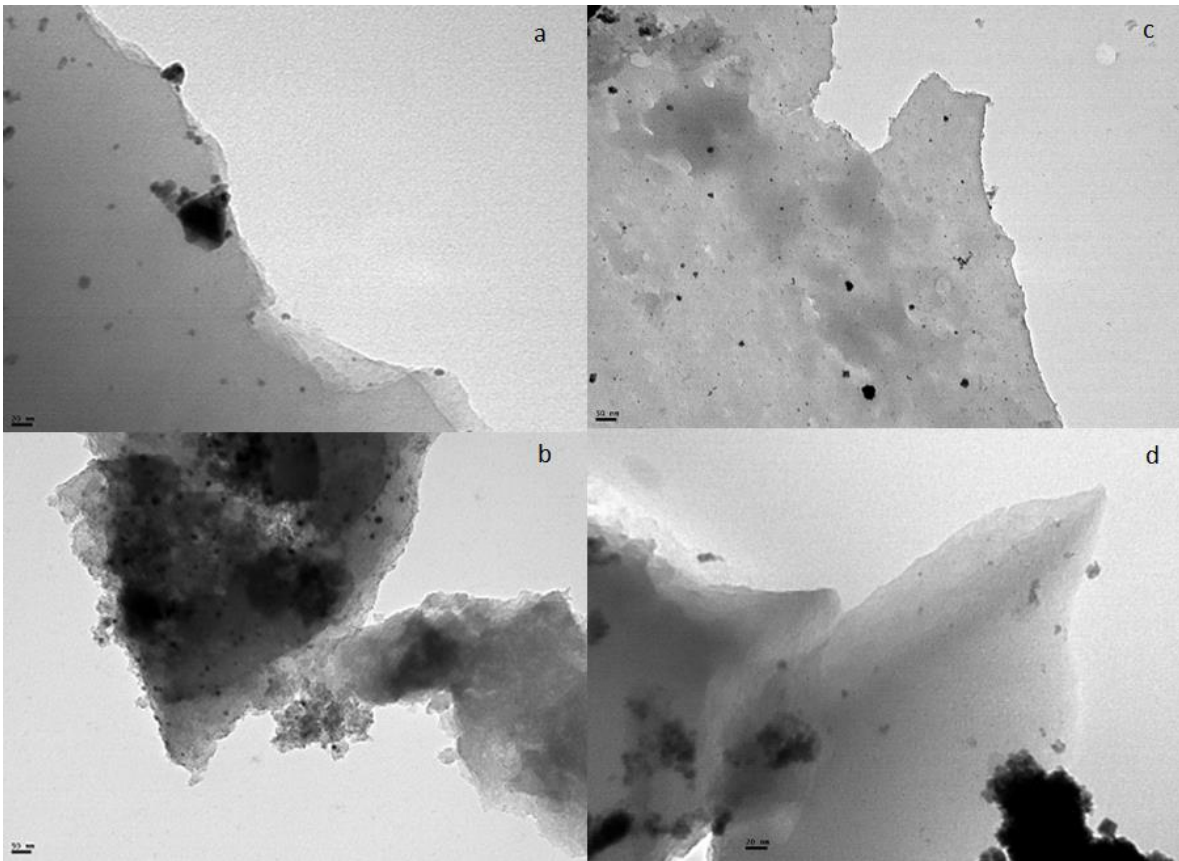
Los patrones de difracción de rayos X de los Pd / BC, Pd / BCZ y Pd / BCH mostraron cuatro picos a aprox.  $40,0^\circ$ ,  $46,6^\circ$ ,  $68,0^\circ$  y  $82,0^\circ$ , que se atribuyeron a los planos de cristal de (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) de Pd metálico (**Fig. 5.1**). Además, todos los catalizadores mostraron un amplio pico alrededor de  $2\Theta = 26,5^\circ$  indicativo de la estructura amorfa de los bio-carbones. No se observaron

picos de óxido de Pd, lo que demuestra que las especies de Pd son principalmente metálicas después de la reducción con formaldehído.



**Figura 5.1.** Patrones de difracción para los tres catalizadores sintetizados  
a) Pd/BC, b) Pd/BCZ y c) Pd/BCH.

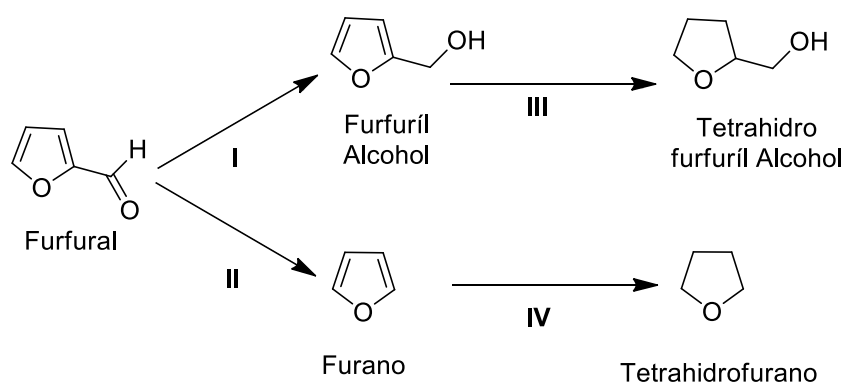
Se emplearon imágenes MET para obtener la distribución de tamaño de partícula de los tres catalizadores preparados a partir de los bio-carbones y la muestra comercial (**Fig. 5.2**). Las imágenes demostraron que el tamaño de partícula de paladio depende fuertemente de la naturaleza de los soportes. Particularmente, el Pd / BCH mostró las partículas más pequeñas con un diámetro medio de 2 nm (**Fig. 5.2 c**), mostrando que el bio-carbón obtenido de las cascaras pre-tratadas con ácido sería el mejor soporte para dispersar este metal noble. El soporte BCH es incluso mejor que el catalizador comercial, el cual exhibe una gran superficie específica. Este es un resultado realmente importante, ya que en la preparación de catalizadores que contienen metales nobles, que son materiales de costos elevados, se espera que se obtengan partículas metálicas altamente dispersas.



**Figura 5.2.** Micrografías MET para todos los catalizadores empleados en el estudio. a) Pd/BC, b) Pd/Ccom, c) Pd/BCH y d) Pd/BCZ

### 5.4.3 Hidrogenación de Furfural

La hidrogenación catalítica de furfural (FF) puede conducir a diversos productos (**Fig. 5.3**). El producto deseado en este trabajo fue el alcohol furfurílico (FA) (vía I en la **Fig. 5.3**) por la reducción del grupo carbonilo del aldehído. Sin embargo, podrían producirse otros productos mediante la reducción de los enlaces dobles (vía II) o mediante reacciones de descarbonilación (vía III en la **Fig. 5.3**).



**Figura 5.3.** Posibles caminos de reacción para la hidrogenación de furfural empleando los catalizadores Pd/BCs.

Para llevar a cabo la reacción se seleccionaron dos solventes: agua e isopropanol. El agua no fue un solvente adecuado ya que dificultó la cuantificación por cromatografía gaseosa. Por otro lado, los resultados más promisorios en las reacciones de hidrogenación en fase líquida suelen estar relacionados con una elevada polaridad del disolvente. La polaridad del disolvente aumenta las tasas de hidrogenación [9]. Estudios previos demostraron que la actividad catalítica, y especialmente la selectividad hacia los diversos productos, se ven afectadas principalmente por el disolvente [10,11]. En particular, los disolventes orgánicos, tales como los alcoholes polares, producen principalmente FA, alcohol tetrahydrofurfurílico y metil furano [10,11,12]. Merlo *et al.*, [13] informaron que el isopropanol es un disolvente adecuado para la hidrogenación de furfural debido a que no se han observado productos de reacción indeseables, tales como los

provenientes de la hidrogenólisis o la descarbonilación. Además, produce una disminución en el envenenamiento de los sitios de superficiales del metal en el soporte [14]. Por otra parte, Villaverde *et al.* [15] encontró que el isopropanol aumenta la selectividad de FA.

Los valores de conversión de FF, la selectividad a FA, así como los números de TOF, correspondientes a los diferentes catalizadores de Pd / BCs, se enumeran en la **Tabla 5.2**. La conversión medida a 30 min de reacción y los números de TOF son relativamente altos para todas muestras. Sin embargo, la selectividad del producto deseado, FA, varía para los diferentes catalizadores. El THF fue el principal producto obtenido usando Pd/Ccom, mostrando que ocurre una descarbonilación y una hidrogenación de forma consecutiva sobre la superficie de este catalizador. Por el contrario, los otros catalizadores probados sintetizados con los bio-carbones (Pd /BCH, Pd/BCZ y Pd/BC) produjeron solamente productos de hidrogenación. Pd/BCZ y Pd/BCH mostraron una alta selectividad de FA (**Fig. 5.3**).

<b>Catalizador</b>	<b>Pd<sup>a</sup> (wt%)</b>	<b>S<sub>BET</sub><sup>b</sup> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>d<sup>c</sup> (nm)</b>	<b>D<sup>d</sup></b>	<b>X<sup>e</sup></b>	<b>S<sup>f</sup></b>	<b>TOF (s<sup>-1</sup>)</b>
Pd/BC	3,5	4	5	22	45	41	100
Pd/BCZ	3,4	100	4	27	48	65	100
Pd/BCH	3,4	65	2	54	82	74	120
Pd/Ccom	2,6	700	10	11	94	0	140

**a** Concentración de paladio en % en peso medida por AA.

**b** Área superficial específica obtenida por sorptometría de nitrógeno

**c** Tamaño medio de partículas a partir de MET

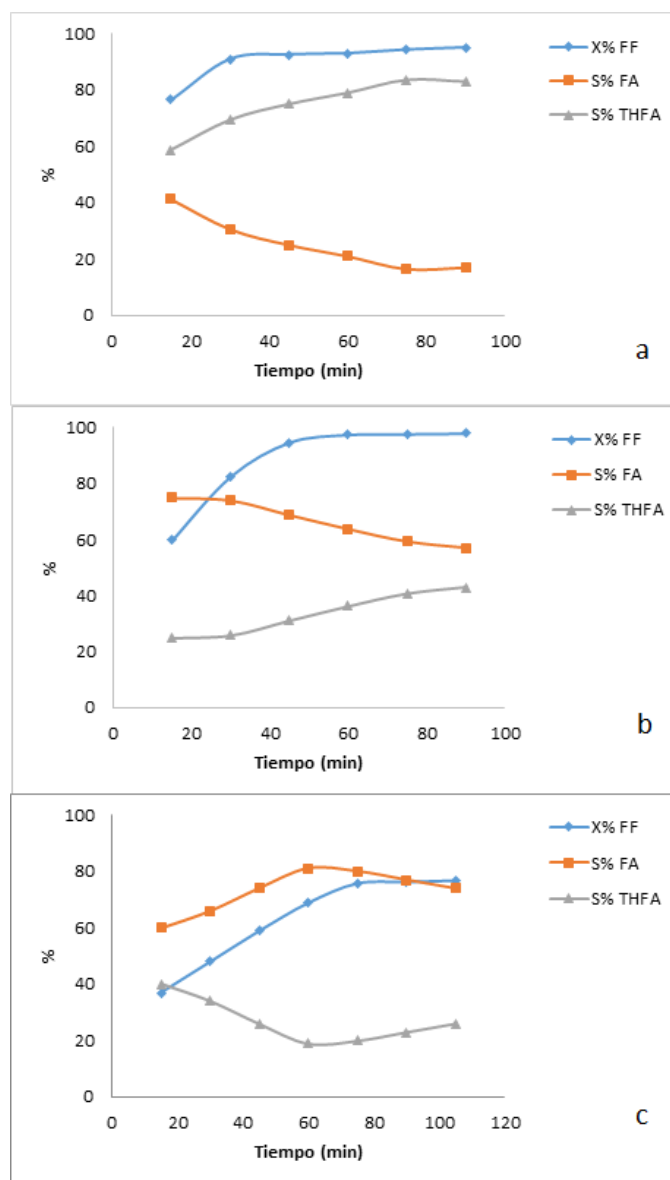
**d** Dispersión % del paladio calculado siguiendo la ecuación de Schölten

**e** Conversión del furfural a 30 min de reacción

**f** Selectividad al furfural alcohol a 80 % de conversión.

**Tabla 5.2.** Propiedades catalíticas y físico-químicas para los catalizadores Pd/BCs

La dependencia del patrón catalítico en el tiempo se muestra en la **Fig. 5.4** para todos los catalizadores. El mayor nivel de conversión alcanzado por Pd/BCH estaría relacionado con su menor tamaño de partícula Pd (2nm) con respecto a Pd/BCZ (4nm). La selectividad de FA fue bastante similar para ambos catalizadores, Pd/BCZ y Pd/BCH (80%), medida en condiciones de isoconversión (al 60%). Además, el rendimiento a FA muestra un valor próximo al 50% tanto para Pd/BCH como para Pd/BCZ, alcanzándose este valor a tiempos de reacción más cortos para los otros catalizadores.



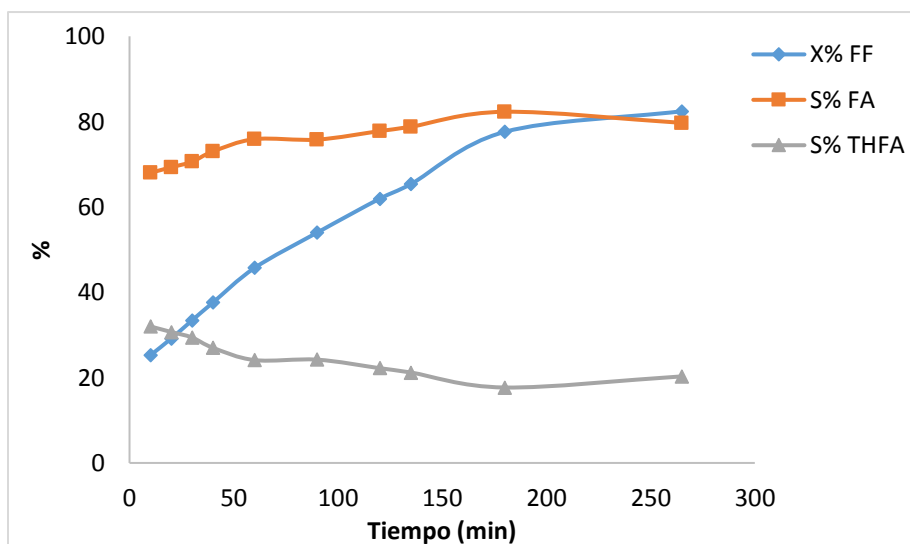
**Figura 5.4.** Perfiles catalíticos para A) Pd/BC, B) Pd/BCH y C) Pd/BCZ

Normalmente, la hidrogenación catalítica del furfural requiere condiciones severas. Como se comentará en secciones próximas de esta tesis en Argentina este compuesto se obtiene hidrogenando el furfural a elevadas presiones. Por ejemplo, Bhogeswararao y Srinivas emplearon Pd (5 % en peso)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 25°C en alcohol isopropílico a altas presiones de hidrógeno (2,0 MPa y 6,0 MPa) y largos tiempos de reacción (8h) [16]. Los autores informaron un TOF de 0,4 s<sup>-1</sup> y una selectividad al alcohol furfúrico de aproximadamente el 21 % como su mejor resultado con este metal. Además, Sitthisa y Resasco emplearon un reactor continuo para hidrogenar furfural en fase vapor sobre Pd (1% en peso)/SiO<sub>2</sub> a presión atmosférica de hidrógeno a 290 °C [17]. Si bien obtuvieron un TOF mayor (265.8 s<sup>-1</sup>) que los observados en nuestro estudio, la selectividad de FA fue bastante baja (14 %). Mironenko *et al.* [2] han empleado Pd/CNT a 90 °C y 2,0 MPa de H<sub>2</sub> usando agua como disolvente. Estos autores observaron un alto valor de conversión del 95 % con una selectividad relativamente alta hacia FA del 52 %. El rendimiento catalítico de Pd/CNT podría explicarse teniendo en cuenta que el soporte carbonáceo podría ser un promotor catalítico de la disociación del hidrógeno [18]. El rendimiento catalítico de Pd/CNT es mejor que el observado con los Pd/BCs del presente estudio, aunque debe señalarse que el soporte del anterior catalizador es comercial, mientras que los BCs son materiales obtenidos a partir de un residuo agroindustrial.

El catalizador Pd/BCH se seleccionó para llevar a cabo la hidrogenación de un bio-líquido real enriquecido en furfural. De este modo, se seleccionó el bio-líquido obtenido de la cáscara pre-tratadas con ácido para llevar a cabo esta transformación catalítica.

El desempeño catalítico de Pd/BCH en esta reacción se muestra en la **Fig. 5.5** Aunque la conversión alcanzada por Pd/BCH fue inferior a la correspondiente al mismo catalizador cuando se emplea la mezcla sintética (**Fig. 5.4**) para todos los tiempos de reacción, es importante destacar que el catalizador fue activo. La menor conversión alcanzada estaría relacionada con la naturaleza compleja del bio-líquido real, que posee moléculas altamente reactivas que podrían envenenar

parcialmente la superficie catalítica [19]. Aunque este hecho no sería totalmente perjudicial ya que el envenenamiento de sitios activos también produjo un incremento en la selectividad al alcohol furfurílico debido a que se redujo la sobre-hidrogenación al tetrahydrofurfuril alcohol (Ver Fig. 5.4).



**Figura 5.5.** Perfil catalítico de Pd/BCH para la hidrogenación de un bio-líquido real.

Teniendo en cuenta el rendimiento del producto deseado (selectividad por conversión) en el caso de la mezcla sintética, se observó un valor aceptable de 48 % de rendimiento. Este es un resultado importante que demuestra que los catalizadores basados en Pd soportados en bio-carbones obtenidos de la pirólisis de cáscaras de semillas de girasol son funcionales para llevar a cabo la transformación de furfural en alcohol furfurílico en un bio-líquido real. Para calcular el rendimiento del FA a partir de las cáscaras, se debe considerar que se obtienen aproximadamente 2 ml de bio-líquido durante la pirólisis de 3 g de esta biomasa y para este caso la concentración de furfural en el bio-líquido es del 73%. Así el rendimiento del alcohol furfurílico obtenido por hidrogenación catalítica del bio-líquido es del 50%. Por lo que el rendimiento final de alcohol furfurílico es 0,24 ml por g de cáscara de girasol.

Estos resultados promisorios obtenidos a escala laboratorio indicarían que las cáscaras de girasol son una fuente alternativa para la producción de furfuril alcohol



que en la actualidad se obtiene a escala industrial con un proceso no sustentable (ver Anexo 1). En un estudio de escalado industrial que se presenta en el Apendice 1 se muestra en detalle dicho proceso.

Finalmente, es importante observar que la biomasa previamente lavada con ácido fosfórico es al mismo tiempo la fuente de alcohol furfurílico y la fuente del catalizador empleado para la producción de alcohol furfurílico.

#### **5.4.4. Otras aplicaciones del catalizador Pd/BCH**

El catalizador de Pd/BCH fue además evaluado exitosamente para síntesis one-pot de Xantonas en el grupo de química orgánica del Dr. Gerbino (INQUISUR-UNS) [20]. Así se concluye que es posible la aplicación del catalizador Pd/BCH en otras reacciones del campo de la Química.

Dada las potencialidades del catalizador Pd/BCH, se consideró que un problema recurrente que surge del empleo de catalizadores heterogéneos en reacciones de fase líquida es la separación del mismo del medio de reacción. Este procedimiento generalmente requiere filtración, centrifugación entre otras operaciones que lo tornan engorroso, caros y terminan por ser una pérdida de tiempo [21]. En vistas de mejorar la separación del catalizador de Pd del medio de reacción, se estudió la posibilidad de llevar a cabo una magnetización del bio-carbón. De esta manera el catalizador podría ser extraído del medio de reacción sencillamente aplicando un campo magnético externo. Así se estudió un método para lograr magnetizar los carbones pirolíticos. Si bien la descripción de la técnica de magnetización y la caracterización de los carbones magnéticos queda fuera del alcance de esta tesis, se considera importante comentar que se logró la magnetización de estos materiales, con soluciones acuosas de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

## 5.5 Conclusiones parciales

El bio-carbón obtenido mediante pirólisis de cáscara de girasol puede ser empleado eficientemente como soporte de catalizadores. La funcionalización que presentan estos materiales permite la fijación de metales como el paladio a la superficie en forma altamente dispersa.

El empleo de estos catalizadores en la hidrogenación del furfural comercial para obtener el alcohol furfurílico produjeron conversiones superiores al 80 % para todos los casos. Además, Pd/BCH y Pd/BCZ, presentaron altas selectividades al respectivo alcohol en condiciones que no son severas comparadas con las altas presiones utilizadas por la industria nacional para lograr dicha reacción.

Pd/BCH fue efectivo en la hidrogenación de un bio-líquido real obtenido de cáscara de girasol. La selectividad al alcohol furfurílico fue superior a la de la hidrogenación del furfural comercial probablemente debido que el bio-líquido real envenena sitios muy activos del catalizador lo que reduce la sobrehidrogenación del furfural al tetrahidrofurfuril alcohol.

Finalmente, el alcohol furfurílico puede ser obtenido empleando cáscaras de girasol como materia prima que como se ha comentado con anterioridad representan un residuo agro-industrial abundante en Bahía Blanca. A partir de estos resultados se puede plantear un escalado industrial para la producción de furfuril alcohol.

Estos resultados preliminares demuestran que el sólido de la pirólisis de cáscara de girasol puede ser magnetizado lo que facilitaría la separación de este soporte del medio de reacción.

## Referencias

1. Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A., Durán-Martín D., Moreno-Tost R., Santamaría-González J., Mérida-Robles J., Mariscal R., Maireles-Torres P., 2016. Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts. *J. of Catal.* 336 107-115.
2. Mironenko R.M., Belskayaa O.B., Gulyaeva T.I., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V., Likhobolov V.A., 2015. Effect of the nature of carbon support on the formation of active sites in Pd/C and Ru/C catalysts for hydrogenation of furfural. *Catal. Today.* 249 145-152.
3. Mandalika A., Qin L., Sato T.K., Runge T., 2014. Integrated biorefinery model based on production of furans using open-ended high yield processes, *Green Chem.*, 16(5) 2480-2489.
4. Boehm H. P., 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon.* 40(2) 145-149.
5. Boehm H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon.* 32(5) 759-769.
6. Mozingo R., 1955. Palladium Catalysts. *Organic Synthesis.* 3 685-686.
7. Schölten J.F., Pijpers A.P., Hustings M.L., 1985. Surface Characterization of Supported and Nonsupported Hydrogenation Catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 151-206.
8. Wiśniewski M., Pacholczyk A., Terzyk A.P., Rychlicki G., 2001. New phosphorus-containing spherical carbon adsorbents as promising materials in drug adsorption and release. *J. Colloid Interface Sc.* 354 891-894
9. von Arx M., Mallat T., Baiker A., Mol J. 1999. Unprecedented selectivity behavior in the hydrogenation of an  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone: hydrogenation of ketoisophorone over alumina-supported Pt and Pd. *Catal. A: Chem.* 148 275-283
10. Hronec M. and Fulajtarová K. 2012. Selective transformation of furfural to cyclopentanone. *Catal. Commun.* 24 (2012)100–104.

11. Ordonsky V.V., Schouten J.C., van der Schaaf J., Nijhuis T.A., 2013. Biphasic single-reactor process for dehydration of xylose and hydrogenation of produced furfural. *Appl. Catal. A: Gen.* 451 6-13
12. Hronec M. and Fulajtarová K. 2012. Selective transformation of furfural to cyclopentanone. *Catal. Commun.* 24 (2012)100–104.
13. Merlo AB, Vetere V, Ruggera JF, Casella ML, 2009. Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase. *Catal. Comm.* 10 1665-1669.
14. Mañki-Arvela P. Hájek J, Salmi T., Murzin D.Y. 2005. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 292 1-49.
15. Villaverde M.M., Bertero N.M., Garetto T.F., Marchi A.J. 2013. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalyst. *Catal. Today.* 213 87-92.
16. Bhogeswararao S. and Srinivas D., 2015. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts. *J. of Catal.* 327 65-77.
17. Sitthisa S. and Resasco D.E., 2011. Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: a comparative study of Cu, Pd and Ni. *Catal. Lett.* 141 784-791.
18. Lam E. and Luong J.H.T., 2014. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals, *ACS catal.*, 4 3393-3410.
19. Yu W., Tang Y. Mo Y., Chen P., Lou H., Zheng H., 2011. One-step hydrogenation–esterification of furfural and acetic acid over bifunctional Pd catalysts for bio-oil upgrading. *Bioresour. Technol.* 102 8241-8246.
20. Steingruber H. S., Scoccia J., Gerbino D.C. Síntesis one-pot de xantonas empleando un novedoso catalizador de paladio soportado sobre biocarbón. XXI Simposio Nacional de Química Orgánica (SINAQO)
21. Xiaohong Hua, Jianying Xu, Mingshan Wu, Jianxiong Xing, Wensi Bi, Kun Wang, Jianfeng Ma, Xing'e Liu., 2017. Effects of biomass pre-pyrolysis and

pyrolysis temperature on magnetic biochar properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 127 196–202

## Capítulo 6

### Conclusiones y trabajo futuro

#### 6.1 Conclusiones generales

El concepto de Biorefinería Integrada contempla la obtención de diferentes productos químicos a partir de biomasa de diversa naturaleza. La posible instalación de una biorefinería en la zona de Bahía Blanca, implicaría que la biomasa abundante en la región sea aprovechada. En este contexto y en base a los resultados de la presente tesis, el aprovechamiento de cáscara de girasol para la obtención de productos de valor agregado es posible, así como también el de algas del tipo *Rhizoclonium* sp.

Concretamente no debería llevarse a cabo pirólisis utilizando las cáscaras directamente en la reacción. Esto es debido a que los líquidos así obtenidos presentan una composición química muy compleja, haciendo que la separación de los compuestos de interés a partir de esta matriz resulte extremadamente complicada. Así mismo, presenta compuestos como los metoxifenoles provenientes de la lignina que reaccionan formando productos de condensación que precipitan, lo que resulta en una alta inestabilidad para estos bio-líquidos.

Por el contrario, el empleo de pre-tratamientos químicos de las cáscaras, conduce a bio-líquidos de composición simple. Algunos pre-tratamientos condujeron a bio-líquidos con prácticamente un solo componente. Es de destacar el caso del ácido fosfórico, que en una concentración del 15 %, condujo a un líquido que puede considerarse prácticamente constituido por furfural. A partir de esta conclusión se sientan las bases para la elaboración de un proceso de obtención de furfural alternativo al actual (ver Apéndice 1).

Por otro lado, se vio que el pre-tratamiento con cloruro de cinc al 15% provocó una activación de los bio-carbones llegando a un área superficial específica de hasta

100 m<sup>2</sup>/g. Esta característica confiere al co-producto la posibilidad de emplearlo como material adsorbente o como material soporte. En este último aspecto se destaca la síntesis de un catalizador de hidrogenación eficiente. Además, el bio-líquido que se genera en la pirólisis de este material genera LG (un producto de alto valor agregado).

El tratamiento hidrolítico condujo a un líquido de pirólisis que presentaba LG como producto mayoritario. Sin embargo, no sería un tratamiento de elección para producir este compuesto ya que el líquido obtenido presentó una gran cantidad de otros compuestos en su composición. Esto dificultaría enormemente la separación y la purificación de este anhidroazúcar.

Teniendo en cuenta las pirólisis empleando catalizadores heterogéneos, el rendimiento al bio-líquido se vio disminuido para todos los catalizadores utilizados. Además, la composición química de esta fracción no se modificó sustancialmente en ninguno de los casos obteniéndose bio-líquidos complejos. Por estos motivos, no es recomendado el empleo de catalizadores si el objetivo que se persigue es obtener líquidos de composición sencilla para aprovechar los químicos generados durante la reacción. Para este caso los pre-tratamientos ácidos y con cloruro de cinc arrojaron los mejores resultados ya que generaron bio-líquidos ricos en furfural de composición sencilla y aumentaron el área superficial específica del producto sólido de la reacción aprovechando completamente el residuo de cáscara de girasol.

Una vez obtenido el furfural mediante pre-tratamientos químicos de la cáscara, este aldehído es factible de ser hidrogenado catalíticamente a furfuril alcohol (un compuesto de interés industrial). Nuevamente este resultado implica la posibilidad de plantear una ruta alternativa a la tradicional para la obtención de este producto (ver Anexo 1)

El alga *Rhizoclonium* sp. representa una biomasa regional que puede ser aprovechada para la producción de un compuesto de alto valor agregado: el fitol. Las pirólisis catalíticas empleando catalizadores con sitios ácidos y redox no se recomiendan si se desea obtener este último producto ya que disminuyeron la

concentración del mismo desde un 15 % a un 2 %. Sin embargo, el empleo de catalizadores Cu-SBA permite obtener líquidos que presentan compuestos livianos como el acetol, aminas y alcoholes.

Por otro lado, el bio-líquido que se obtiene utilizando esta biomasa presenta un pH superior al que se obtiene con cáscara de girasol debido principalmente a que el líquido algal presenta aminas que neutralizan parcialmente los ácidos, aunque el rendimiento a este producto cae un 10 % comparado con la biomasa lignocelulósica.

Finalmente, en forma general el proceso de pirólisis mostró ser una opción para aprovechar distintos tipos de biomasa residual, tanto terrestre como acuática generando compuestos que de interés industrial como el caso del furfural o de alto valor agregado como el caso del fitol. Para todos los casos dichas producciones se vinculan a tecnologías disruptivas, que se encuadran en un marco bio-económico.

## **6.2 Trabajo Futuro**

Las conclusiones de esta tesis abren la posibilidad a numerosas líneas de investigación como lo son:

- Las reacciones de pirólisis llevadas a cabo en esta tesis se desarrollaron a escala laboratorio por lo que sería interesante poder realizarlas a mayor escala para obtener mayor cantidad de bio-líquido o de bio-carbón.
- Estudiar en detalle la reacción de pirólisis empleando macroalgas y estudiar la posible separación y purificación del fitol.
- Analizar el bio-carbón como soporte de catalizadores en diferentes reacciones y diseñar un reactor que permita obtener cantidades mayores de este producto.
- Estudiar el bio-carbón como posible material adsorbente



- Llevar a cabo estudios de factibilidad técnico económica para la producción a partir de residuos biomásicos de la región de los siguientes productos: furfural alcohol, furfural, levoglucosenona, fitol, acetol.

## Apéndice 1

### Producción Industrial de Furfural y Furfuril Alcohol en Argentina

En nuestro país el furfural es producido por la empresa Silvateam en su planta argentina de La Escondida. Es un líquido límpido amarillento, de olor característico, obtenido como subproducto de la producción de extracto de quebracho. La madera agotada, rica en pentosanos, se somete a hidrólisis ácida a una presión y temperatura dada, obteniendo furfural que luego se destila hasta alcanzar una pureza del 98,5% [1]. Internacionalmente se utiliza el producto con una pureza +/-1% a la anteriormente mencionada debido a que menores valores resultarían antieconómicos [2].

Los principales usos del furfural en Argentina son [2]:

- Como componente para la producción de resinas anticorrosivas para pisos en industrias lácticas
- Hidrogenación catalítica del grupo aldehído para su transformación en el correspondiente alcohol.
- Líquido de extracción para separar componentes parafínicos de no parafínicos del crudo en la producción de aceites lubricantes.
- Intermediario en la síntesis de butadieno para la obtención de goma sintética.
- Como componente en la síntesis de di-acetaldehído para la producción de esencia de manteca
- Como componente en la fabricación de herbicidas.

La empresa Silvateam comercializa el furfural en camión-cisterna de 28 tn, tambores metálicos de 250 kg, cisternas de 1.000 kg, isotanques de 21 tn. y en buques cisterna (300 - 400 t). El packaging utilizado es realizado en acero y en

una atmosfera de gas inerte de nitrógeno ( $N_2$ ), libre de oxígeno, para impedir la oxidación durante el transporte [1].

Por otro lado, el alcohol furfurílico, es un líquido incoloro, con un olor característico, soluble en agua que adquiere una coloración marrón cuando se somete a la luz y al aire.

El alcohol furfurílico, producido en Argentina, es obtenido mediante un proceso de hidrogenación catalítica a alta presión empleando cromita de cobre, partiendo del furfural como materia prima. El alcohol furfurílico así obtenido presenta una pureza mínima de 98,5%. Si bien el proceso lleva a un alto rendimiento del producto, es muy cuestionado por consideraciones medioambientalistas, principalmente por el uso del catalizador basado en cromo. Sería muy importante encontrar un proceso alternativo.

Este compuesto reacciona con el formaldehído y determina la formación de productos de condensación resínicos que se emplean ampliamente en la producción de resinas termoendurecidas, particularmente resistentes a los agentes químicos y a los solventes [1]. Es además usado en:

- Fabricación de resinas para fundición, caracterizadas por una baja viscosidad, buena resistencia mecánica a la temperatura de fusión del metal, bajo desarrollo de gas
- Producción de resinas de bajo precio, resistentes a la corrosión
- Producción de muelas abrasivas y de adhesivos en base a resina urea / formaldehído gracias a sus propiedades de impregnante - dispersante
- Producción de alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) utilizado como solvente en la industria farmacéutica

El alcohol furfurílico se comercializa en camión cisterna, tambores metálicos de 240 kg, cisternas de 1.000 kg, isotank respectivamente de 21 a 25 tn y a granel en buques (300/400 tn). El packaging utilizado es realizado en acero y en una

atmósfera de gas inerte de nitrógeno ( $N_2$ ), en ausencia de oxígeno, para impedir la oxidación durante el transporte.

Es importante mencionar que actualmente no existen sustitutos para ninguno de los dos productos.

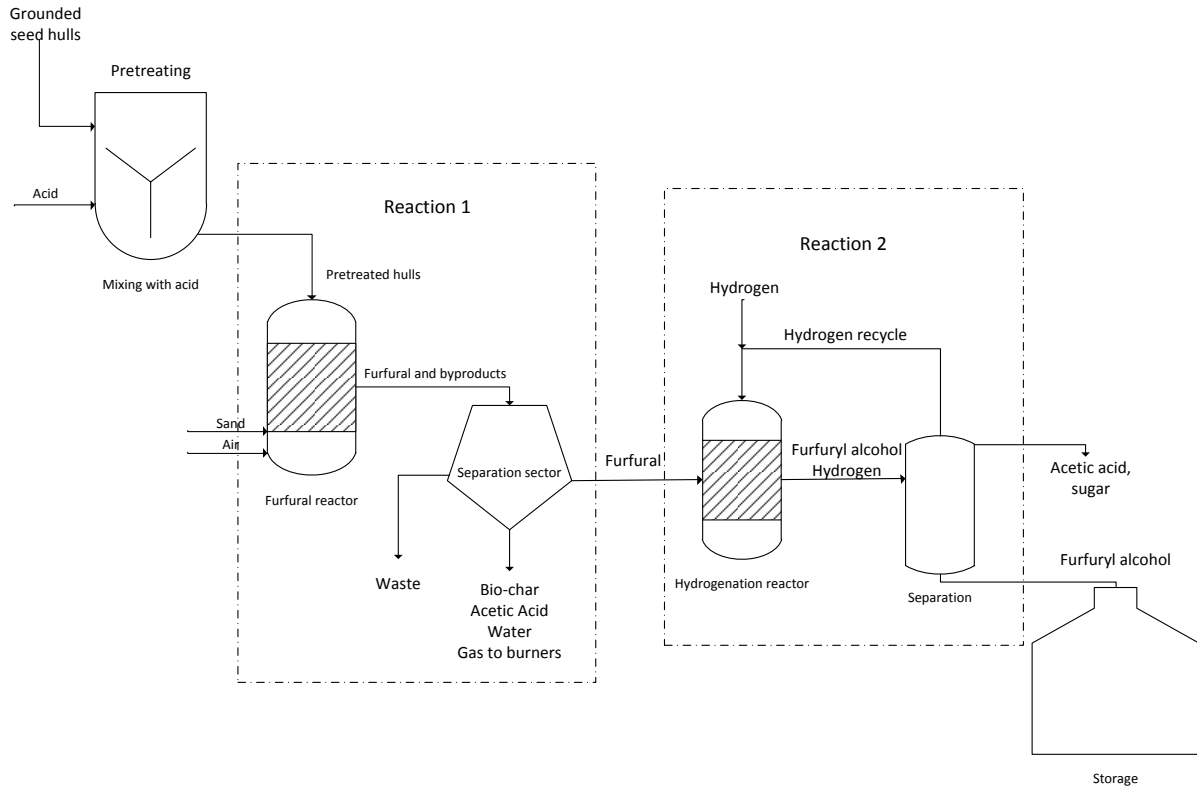
## **Propuesta de proceso alternativo de obtención de furfuril alcohol mediante pirólisis**

Como se comentó se busca reemplazar el proceso tradicional ya que el uso de cromita de cobre esta desaconsejado medioambientalmente. En este contexto los alumnos de la carrera de Ing. Química de UNS, junto con la profesora P. Hoch y basándose en los datos experimentales de esta tesis, llevaron a cabo una simulación industrial para el proceso de obtención de furfuril alcohol a partir de cáscaras de girasol. Este proceso se realiza en dos etapas, una primera basada en la pirólisis de la cáscara pretratada como se sugiere en el Capítulo 3. Esta primera etapa constituye una tecnología disruptiva, al menos para Argentina. La segunda etapa es una hidrogenación catalítica, basada en tecnología madura.

### **Descripción del proceso**

En esta sección se presenta un estudio preliminar de producción industrial, la **Fig. A.1** muestra un diagrama simplificado del mismo.

En este proceso las cáscaras de girasol serían transportadas en camión hasta la instalación donde son descargadas en contenedores a nivel del suelo. Luego las cáscaras son molidas utilizando molinos a martillo y son almacenadas en contenedores para luego ser transportadas a tanques con agitación para su tratamiento ácido. Con este pretratamiento se logra un bio-líquido más estable al almacenamiento y con alto contenido de furfural. Antes de ser enviadas al reactor de pirólisis las cáscaras deben ser secadas.

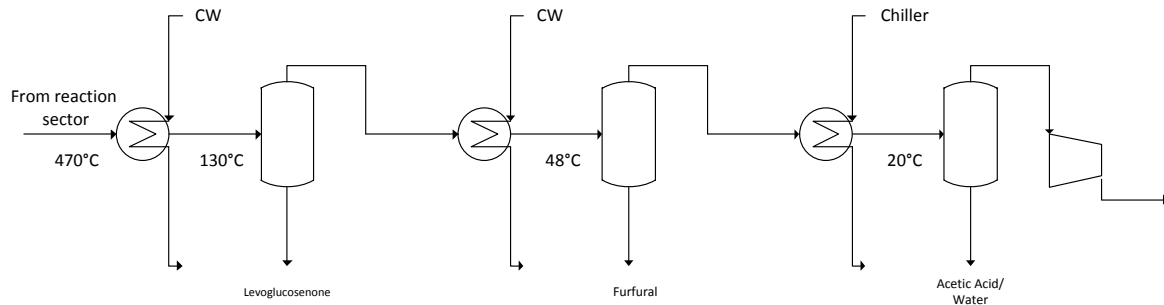


**Figura A.1.** Diagrama del proceso de obtención de furfuril alcohol a partir de cáscaras de girasol.

Una vez secas, se envían al reactor pirolítico, donde se mezclan con arena caliente fluidizada con nitrógeno. La proporción de arena/biomasa debe estar entre 10-20 y la de gas/biomasa 2-9. El producto es luego enviado a través de ciclones donde se separa la arena y el bio-carbón mientras que los vapores se envían a un sistema de enfriamiento en donde se condensan para formar el bio-líquido rico en furfural.

El sistema de enfriamiento consta de tres pasos (**Fig. A.2**). En el primero, se obtiene levoglucosenona junto con un producto que contiene menos del 2 % de furfural. Luego los vapores se dirigen al segundo paso, donde se obtiene un líquido con aproximadamente un 86 % de furfural junto con ácido acético y agua. La tercera condensación, permite obtener un líquido con ácido acético y agua mientras que los vapores no condensables se envían a un quemador. La posibilidad de purificar la levoglucosenona obtenida de la primera condensación

permitiría una mejora en la economía del proceso, ya que es un producto de alto valor agregado.



**Figura A.2.** Sistema de enfriamiento

Luego el furfural se envía al sector de hidrogenación donde se produce el furfural alcohol. El furfural debe ser precalentado y saturado con hidrógeno antes de ingresar al reactor catalítico (no mostrado en el diagrama). El reactor es de lecho fijo y emplea como catalizador Pd/BCH. Opera a 150 °C y a 1 atm. La condensación del producto permite la separación del alcohol y el hidrogeno sin reaccionar el cual es reciclado. Luego se deben tener otros pasos de separación para obtener un producto apto para el laboratorio.

## Referencias

1. <https://www.silvateam.com.ar>
2. Comisión Nacional de Comercio Exterior expediente CNCE N° 42/04.  
Informe técnico previo a la determinación preliminar