



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

EMPLEO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA EL APROVECHAMIENTO

DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA MEDIANTE PIRÓLISIS

Pablo Amar

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería 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 de la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, durante el periodo comprendido entre diciembre del 2009 y diciembre de 2015, bajo la dirección de la Dra. María A. Volpe, Profesora Adjunta en el Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Principal del CONICET y la co-dirección de Elizabeth L. Moyano, Profesora Adjunta de la Universidad Nacional de Córdoba e Investigadora Independiente del CONICET.

Pablo Amar.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 9/5/2016 , mereciendo la calificación de 10(sobresaliente)

Agradecimientos

Comienzo agradeciendo a Dios por haberme dado la vida y la posibilidad de disfrutarla.

Agradezco profundamente a mi esposa Adriana y mis hijas Berenice y Mailen por creer en mí, por su enorme, vital y constante apoyo y paciencia, los cuales me permitieron levantarme cada vez que caía. Perdieron mucho para que hoy este donde estoy y sea lo que soy, la pena fue muy grande. Espero ser digno.

A mi abuelo, que fue, es y será un ejemplo, que desde su nueva casa me sigue guiando en esta vida, esto también es de él. "Sigo intentando andar el camino para el cual me formaste, aunque sin vos se ha tornado muy duro, no me dejaré vencer, No te fallaré. Que el viento lleve estas palabras a tus oídos salvando distancias, y que desde tu estrella observes que aún sigo de pie, Es mi esperanza!!"

A mi querida abuela, que siempre nos esperaba con una sonrisa y nos despedía con una lágrima.

A todos los que nos ayudaron a salir adelante cuando llegamos a Bahía Blanca.

A Plapiqui y la Universidad Nacional del Sur por darme la posibilidad de realizar mis estudios de posgrado que alguna vez quise hacer y no se dieron las condiciones.

A mis padres y hermanos, por supuesto, que me apoyaron en todo momento para continuar mis estudios universitarios, a pesar de las inclemencias de la vida.

A mis compañeros de oficina, Diego, Nacho, Jhon y Martín que siempre tuvieron una palabra de aliento y jamás se negaron a ayudarme o a darme un consejo.

A Vicky por haberme dado una mano con la tesis.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y la Universidad Nacional de Córdoba, por la beca asignada.

A mis directores, en especial a Mara por su tiempo en corregir la tesis una y otra vez.

Resumen

Se presenta un estudio de la pirólisis de biomasa lignocelulósica para la obtención de biolíquidos. Específicamente se estudia la cáscara de girasol, biomasa abundante en la región de Bahía Blanca. También se estudian: orujo de aceituna, aserrín de pino y cáscara de maní.

En el Capítulo 1 se describe el estado del aprovechamiento de biomasa. Se describen los componentes principales de la biomasa y los procesos de aprovechamiento de biomasa para obtener biolíquidos. Se plantean los objetivos de la tesis.

En el Capítulo 2 se analiza la composición de las biomásas que se emplearán en el estudio. Se determinan las concentraciones de celulosa, hemicelulosa y lignina, y de metales alcalinos. Se realiza un estudio TGA y se estudia el efecto de pre-tratamientos, como el lavado con ácidos fuertes y con álcali.

En el Capítulo 3 se realizan pirólisis en dos reactores diferentes y se cuantifican las tres fases, líquida, sólida y gaseosa. Se estudia mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopia de masas, la composición de los biolíquidos obtenidos. Se finaliza con un análisis de la inestabilidad del líquido pirolítico, concluyendo que espontáneamente se forman gomas como una segunda fase sólida.

En el Capítulo 4 se detalla la preparación y caracterización de catalizadores heterogéneos que se emplean en las pirólisis: óxido de cerio, óxido de niobio y MCM-41 en su forma silíceo pura y con la presencia de Fe y Al. La caracterización se lleva a cabo mediante TPR, sortimetría de N_2 a 77K, TEM, FTIR, medidas de acidez potenciométricas y TPD de NH_3 .

En el Capítulo 5 se detalla la pirólisis en presencia de los catalizadores. Se evalúan las cantidades relativas de las tres fases, gaseosa, líquida y sólida y la influencia de las limitaciones difusionales de calor y materia que surgen en las condiciones elegidas. Se lleva a cabo un análisis químico de los biolíquidos de las diferentes pirólisis. Se establece una tendencia general entre las características fisicoquímicas de los catalizadores y la composición de los líquidos. La influencia de la acidez de cada catalizador en la composición del líquido es notoria.

En el Capítulo 6 se evalúa la posibilidad de realizar tratamientos a los biolíquidos, fundamentalmente para elevar su estabilidad durante el almacenamiento. Se siguen tratamientos para disminuir la acidez, como realizar un contacto del biolíquido con sólidos alcalinos. Esto redundaría en una notable disminución del pH, aunque algunos compuestos del biolíquido quedan retenidos en el sólido. Por otro lado, se siguen tratamientos de hidrogenación sobre los biolíquidos, empleando catalizadores heterogéneos en un reactor batch. El objetivo es disminuir la concentración de algunos compuestos que participan en reacciones no deseadas durante el almacenamiento. Solamente es posible tratar catalíticamente el líquido obtenido durante la pirólisis de la cáscara de girasol previamente lavada con ácido sulfúrico, empleando niobia.

En el Capítulo 7 se presentan las conclusiones finales, determinándose que es posible densificar la cáscara de girasol, transformándola en biolíquidos, mediante pirólisis. Sin embargo es inevitable que aparezcan propiedades no deseadas. Dependiendo de la aplicación potencial del bio-líquido deberían seleccionarse las condiciones experimentales para llevar a cabo la pirólisis (pre-tratamiento, catalizador empleado, tratamiento posterior).

Abstract

The present study regards the pyrolysis of lignocellulosic biomass for obtaining bio-oils. Specifically, the sunflower husks (which is an abundant waste in the region of Bahía Blanca city) are studied. In addition other waste materials are considered: pine sawdust, olive pomace and peanut husks.

In Chapter 1, the employment of biomass is analyzed. The components of lignocellulosic biomass are described. The objectives of this work are presented.

In Chapter 2 the composition of the different biomasses are reported. The concentration of cellulose, hemicelluloses and lignin are determined, as well as the one of alkaline metals. A TGA study is carried out. The effects of different pre-treatments on biomass are studied. These treatments are a washing with sulfuric acid and with caustic soda.

In Chapter 3 pyrolysis are carried out in two different reactors and the yield to bioliquids, charcoal like solid and gases is determined. A study employing GC, coupled with mass detection is carried out. A study of the instability of the liquids is performed, showing that spontaneously gums are formed in a separated phase during storage.

In Chapter 4 a description of the preparation and characterization of the heterogeneous catalysts that are employed in contact with biomass during pyrolysis is carried out. The studied catalysts are: ceria, niobia, and MCM-41 type catalysts (in a pure siliceous form and containing Al and Fe). The characterization is performed by means of TPR, sorptometry of N₂ at 77K, TEM, FTIR, NH₃ TPD and potentiometric titration.

In Chapter 5 the catalytic pyrolysis is described. The amount of gas, liquid and solid produced in the different cases is reported, discussing the effect of mass and heat diffusional barriers on the results. The chemical analysis of the composition of the bio-oils is carried out. Some trends regarding the relationship between the physicochemical properties of the catalysts and the composition of the liquids are established. An influence of the acidity of the catalysts on the properties of the bio-oils is observed.

In Chapter 6 the possibility of carrying out upgrading treatments to the bio-oils is evaluated. Some simple treatment of bio-oils are performed in order to decrease their acidity, for example contacting the bio-oils with alkaline solids. This procedure leads to a notable diminution of pH, although certain compounds of the liquids remains retained

in the solid. Besides, a catalytic hydrogenation of the bio-oils is performed using heterogeneous catalysts in a Batch reactor. It is not possible to perform catalytic treatments to the bio-oils sunflower seed husks since the catalysts became deactivated. The only possibility is to upgrade the bio-oil obtained from the pyrolysis of the husks previously washed with sulfuric acid. Such a liquid can be upgraded by a catalytic reduction in a batch reactor using niobia based catalyst.

In Chapter 7 the final conclusions are presented, indicating that it is possible to obtain a densification of sunflower seed husks, obtaining bio-oils from pyrolysis. However it is not possible to avoid all the disadvantages of the bio-oils. The experimental parameters of pyrolysis (pre-treatment, employment of a heterogeneous catalyst, upgrading) should be selected based on the use of the bio-oil.

INDICE

Capitulo 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.-Aprovechamiento de la biomasa	2
2. Diferentes tipo de biomasa disponibles en la Argentina y en la Provincia de Buenos Aires	3
3. Composición de la biomasa de origen lignocelulósico: lignina, celulosa y hemicelulosa. Procesos de la descomposición térmica de la lignina, celulosa y hemicelulosa	5
3.1. Lignina	6
3.2. Celulosa	8
3.3. Hemicelulosa	10
4.Tecnología de conversión de biomasa	11
4.1. Procedimientos químicos-hidrolíticos	12
4.2. Procedimientos bioquímicos	12
4.3. Procedimientos termoquímicos	13
5. Influencia de los factores de operación en los procesos de pirólisis	17
6. Pirólisis para la obtención de biolíquidos	20
6.1. Introducción	20
6.2. Características de los biolíquidos provenientes de pirólisis	22
6.3. Comparación del biolíquido de pirólisis con Combustibles fósiles	24
6.4. Tratamiento de los biolíquidos de pirólisis	25
7. Objetivos de la tesis	28
Referencias	29
Capitulo 2. PIRÓLISIS DE LAS DIFERENTES BIOMASAS	31
1.Biomasa empleada en este estudio y su disponibilidad	32
1.1. Orujo de aceituna	32
1.2. Cáscara de girasol	32

1.3. Cáscara de maní	33
1.4. Aserrín de Pino	33
2. Caracterización de las biomásas empleadas en este estudio	34
2.1. Análisis elemental	34
2.2. Determinación de la cantidad de lignina	35
2.3. Determinación de la concentración de Na, K, Ca y Mg en la biomasa	37
2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	39
3. Pre-tratamientos realizados a la biomasa	41
4. Conclusiones	44
Referencias	45

Capitulo 3. REACTORES DE PIRÓLISIS. ANÁLISIS DE LOS BIOLÍQUIDOS

OBTENIDOS SIN CATALIZADOR	46
1. Reactores de pirólisis empleados en este estudio	47
2. Análisis de los productos de pirólisis	49
2.1. Rendimiento de las tres fracciones	49
2.2. Análisis Químico de los biolíquidos	51
2.3. Determinación del agua pirolítica	51
2.4. Análisis Químico de los biolíquidos por GC	52
3. Pre-tratamientos de las biomásas	59
3.1. Cáscara de maní pre-tratada con H ₂ SO ₄	59
3.2. Cáscara de girasol pre-tratada con H ₂ SO ₄	61
3.3. Cáscara de maní pre-tratada con álcali	62
3.4. Conclusiones del tratamiento con álcalis y ácidos	63
4. Análisis de estabilidad durante el almacenamiento de los biolíq. de la pirólisis de orujo de aceituna y de aserrín de pino	63
4.1. Estabilidad durante el almacenamiento del orujo de aceituna	64
4.2. Estabilidad durante el almacenamiento del aserrín de pino	67
4.3 . Agregado de agua o metanol al biolíquido proveniente De la pirólisis de aserrín	74

Referencias	76
-------------	----

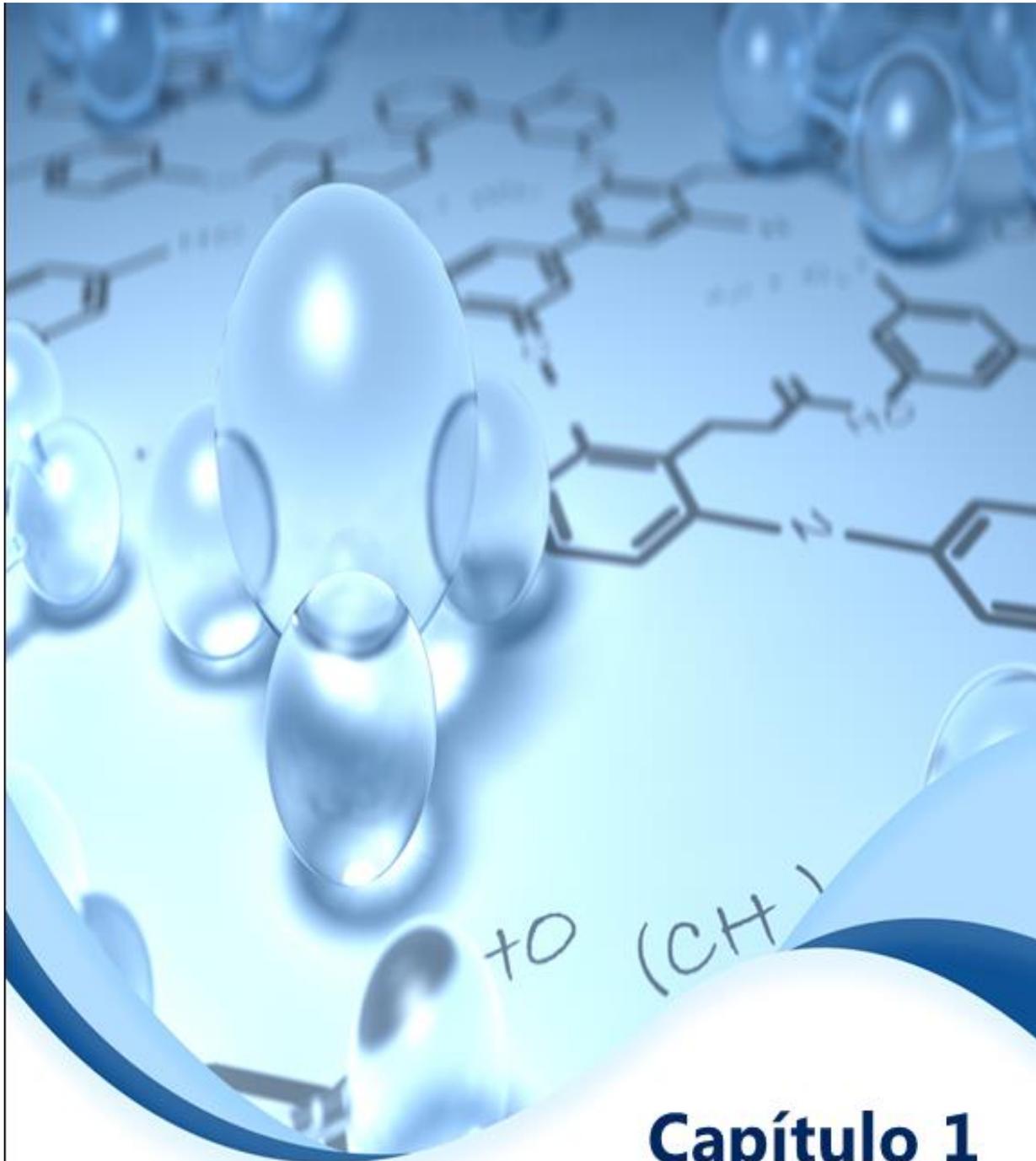
Capítulo 4. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES **77**

1. Introducción	78
2. Catalizadores empleados para pirólisis	78
3. Metodología de la Caracterización de los catalizadores	80
4. Resultados de la caracterización de los catalizadores empleados en contacto con la biomasa para realizar pirólisis	83
4.1. Medidas de Sortometría	83
4.2. Caracterización por TPR	90
4.3. Difracción por Rayos X	92
4.4. Medidas de acidez de las muestras	96
5. Catalizadores a ser empleados en el tratamiento de biolíquidos	97
5.1. Preparación y metodología en caracterización de los cat. a ser empleados en el post-trat. de biolíquidos	98
5.2. Resultados de la caracterización de los catalizadores	100
6. Conclusión de los catalizadores a ser empleados en tratamientos de biolíquidos	110
Referencias	111

Capítulo 5. PIROLISIS DE BIOMASA EN PRESENCIA DE CATALIZADORES HETEROGÈNEOS **112**

1. Introducción	113
2. Objetivos de capítulo	116
3. Resultados	117
3.1. Relación entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y la cantidad de biolíquido obtenido en la pirólisis de orujo de aceituna y cáscara de girasol	117
3.2. Influencia de los catalizadores en la naturaleza química del biolíquido proveniente de la pirólisis del orujo de aceituna y cáscara de Girasol	123

4. Conclusiones en cuanto a la influencia de los catalizadores en la Naturaleza del biolíquido	140
Referencias	142
Capítulo 6 POSTRATAMIENTO DEL BIOLÍQUIDO	143
1.Introducción	144
2. Tratamiento de la acidez de los biolíquidos	145
3. Eliminación de productos reactivos mediante hidrogenación catalítica	147
3.1.Hidrogenación catalítica	147
3.2. Detalle Experimental de la hidrogenación catalítica del bio-Líquido	148
3.3. Resultados de la hidrogenación catalítica del biolíquido Proveniente de la cáscara de girasol previamente lavada con ácido sulfúrico	149
3.4.Resultados de la hidrogenación catalítica de biolíquido Proveniente de la cáscara de girasol sin pre-tratamientos	154
3.5. Resultados de la hidrogenación catalítica de los biolíquidos provenientes de la cáscara de maní	155
4. Conclusiones	157
Referencias	158
Capitulo 7. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	
1.Conclusiones generales	160
2. Trabajo a futuro	161
ANEXOS	162
ANEXO 1 . Utilización de la biomasa en el país su futuro	163
ANEXO 2.Condiciones de operación cromatográficas en el análisis De los biolíquidos y compuestos encontrados en los diferents Biolíquidos	175
ANEXO 3.Hidrogenación catalítica del furfural en una mezcla modelo	185



Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.- Aprovechamiento de la biomasa

La situación imperante de crisis internacional, precios elevados de la energía, seguridad energética precaria y diversos problemas generados por el cambio climático, han facilitado el impulso de políticas energéticas y ambientales favorables al desarrollo de las energías renovables, enmarcadas en la Bioenergía, como pocas veces se ha visto en el pasado.

Esta circunstancia ha permitido a FAO (*Food and Agriculture Organization* de las Naciones Unidas) consolidar una serie de lineamientos, a nivel mundial, que permiten poner en evidencia las distintas oportunidades, ventajas y beneficios que ofrece la Bioenergía. Estos lineamientos condujeron a la realización del informe “Análisis del balance de energía derivada de la biomasa en Argentina” [1]. Para la realizar este informe, se consolidó el grupo de trabajo inicial, con el liderazgo de la Unidad del Instituto de Clima y Agua —del INTA Castelar— y la participación de estamentos representativos del Consejo Asesor de Estrategia Energética de la Secretaría de Energía (SE), la Dirección Nacional de Producción Agropecuaria y Forestal de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos (SAGPyA), la Dirección de Bosques de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SADS) y el Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC).

La biomasa no es solo una fuente disponible localmente y que si se maneja adecuadamente es renovable, sino que además es económica, ambiental y socialmente sostenible. De esta manera se puede reemplazar tanto combustibles como productos químicos derivados del petróleo, por productos obtenidos a partir de biomasa, generando un ahorro considerable, reduciendo la dependencia externa y contribuyendo a la mitigación del cambio climático.

En la actualidad, son pocos los procesos industriales que se siguen para obtener productos químicos de valor económico a partir de biomasa. Un ejemplo entre los pocos que existen es la aplicación comercializada de obtención de aromas para la industria alimentaria, como por ejemplo el humo líquido, producto de alto valor agregado [2]. Otro ejemplo es la obtención de furfural a partir de biomasa. Así, el principal productor mundial de furfural

(Chinese Huaxia Furfural Technology, China) [3], sigue un proceso completamente contaminante, por ello es deseable desarrollar un proceso aceptable desde el punto de vista de la Química Verde, que sea sustentable y ayude a mejorar el medio ambiente.

Del análisis general del aprovechamiento de la biomasa, se deduce que se encuentra pobremente desarrollado. Más información a este respecto se presenta en el Anexo 1.

2.-Diferentes tipos de Biomasa disponibles en la Argentina y en la Provincia de Buenos Aires.

Se entiende por biomasa cualquier material que, directa o indirectamente, se obtiene de los animales o vegetales. Por lo tanto, quedan incluidos dentro del concepto de biomasa los cultivos en general, los residuos agrícolas obtenidos en el campo o en proceso de tratamiento de los vegetales, los residuos de animales y los residuos sólidos urbanos [4,5].

La Argentina posee grandes extensiones de tierras aptas para el desarrollo de cultivos tradicionales (soja, girasol, maíz y sorgo) y no tradicionales (ricino, cártamo, colza, etc.). Al mismo tiempo, es uno de los líderes en la exportación de aceites vegetales. Todo esto se relaciona con la producción de desechos que pueden ser empleados como fuente de biomasa para procesos de pirólisis.

En la Tabla 1.1 pueden apreciarse las cantidades de residuos de biomasa clasificados por actividad y para cada provincia. Todos los valores están expresados en toneladas de biomasa en base seca.

Tabla 1.1: Resumen provincial de las principales categorías del Módulo Oferta, en su variante Media, expresadas como miles de toneladas en base seca [1]

Provincia	Residuos de poda de cítricos	Residuos de poda de vid	Residuos de poda de otros frutales	Residuos de poda de olivo	Residuos de arroz de campo	Residuos agrícolas cañeros (RAC)	Residuos de bagazo no utilizados	Residuos cáscara de maní	Residuos industria arroceras	Residuos desmonte algodón	Residuos de orujo de oliva	Residuos de aserraderos	Total
Valores expresados en toneladas de biomasa en base seca por año													
Bs. As.	16300	78	37658	0	0	0	0	0	0	0	0	17399	71435
C.A.B.A.	0	0	0	0	0	0	0	0	5378	0	0	0	5378
Catamarca	5747	9315	28025	91741	0	62	32003	0	0	0	25448	127	192468
Chaco	232	0	403	0	10765	0	0	0	0	34736	0	16702	62838
Chubut	1	23	2209	0	0	0	0	0	0	0	0	1143	3376
Córdoba	204	711	6377	0	0	0	0	180011	0	319	0	3810	191432
Corrientes	73706	0	663	0	173621	0	0	0	29046	5856	0	516984	799876
Entre Ríos	141850	42	2321	0	144585	0	0	0	84450	0	0	160445	533693
Formosa	3303	0	17	0	12303	0	0	0	0	2172	0	12759	30554
Jujuy	20134	206	4533	0	0	161640	85285	0	0	160	0	7527	279485
La Pampa	0	285	2722	0	0	0	0	0	0	0	0	1397	4404
La Rioja	554	21846	22846	98331	0	0	0	0	0	0	48193	0	191770
Mendoza	0	362502	296597	35785	0	0	0	0	0	0	114399	4572	813855
Misiones	24887	0	1076	0	769	0	2736	0	2648	0	0	840935	873051
Neuquén	0	2130	46776	0	0	0	0	0	0	0	0	2794	51700
Río Negro	0	4768	221828	0	0	0	0	0	0	0	0	3302	229898
Salta	17406	5093	3243	0	0	52609	135089	0	0	2737	0	55021	271198
San Juan	12	113515	26592	16272	0	0	0	0	0	0	45490	2032	203913
San Luis	3	0	193	0	0	0	0	0	0	6342	0	762	7300
Santa Cruz	0	0	1100	0	0	0	0	0	0	0	0	381	1481
Santa Fe	1572	0	3671	0	46907	0	19847	0	6111	1985	0	6350	86443
Santiago del Estero	1986	49	310	0	0	4500	0	0	0	0	0	11742	18587
Tucumán	102872	124	2435	0	0	697359	881011	0	0	0	0	10973	1694774
Tierra del Fuego	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	254	254
Total	410769	520687	711595	242129	388950	916170	1155971	180011	127633	54307	233530	1677411	6619163

Un detalle de la Tabla 1.1 es que no reporta, para la provincia de Buenos Aires, recursos de biomasa que se conoce que son abundantes. Ya que en esta tesis se evaluará el empleo de biomasa de carácter regional se detallarán a continuación otros recursos de biomasa abundantes en la región que no se detallan en la Tabla 1 obtenida de la ref. [1].

- Desecho de la industria oleaginosa. La cáscara de girasol, proveniente de la importante producción de aceites de esta oleaginosa en nuestra región. Oleaginosa Moreno, Cargil generan 22000 tn por año de cáscara de girasol, que en la actualidad solo se destinan a la combustión para calderas. La incineración de estos residuos vegetales implica desaprovechar su potencial y además de traer aparejados problemas ambientales.
- Desechos de la producción de aceite de oliva, que en los últimos años ha crecido notablemente en la provincia .

3.- Composición de la biomasa de origen lignocelulósico: lignina, celulosa y hemicelulosa. Procesos de la descomposición térmica de la lignina, celulosa y hemicelulosa

La biomasa está constituida por distintos tipos de células vivas y muertas, que tienen distinta estructura y composición variable para diferentes partes y especies. La pared celular puede llegar a representar hasta el 95% del material de la planta en los materiales leñosos, y está formada fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina.

En nuestro trabajo se utilizarán como fuente de biomasa cáscara de girasol, cáscara de maní, aserrín de pino y orujo de aceitunas.

Estas cuatro biomásas empleadas se encuadran dentro de lo que se conoce como bio-masa de origen **lignocelulósico**, compuesta mayoritariamente por lignina, hemicelulosa y celulosa.

A continuación se detallará brevemente la naturaleza de estos compuestos.

3.1 .- Lignina

La composición química y estructura de la lignina constituye un problema complejo. La complejidad en el análisis de la lignina se pone de manifiesto en el intenso trabajo realizado en este campo y las diferentes formulaciones básicas propuestas para la misma y recopiladas por García y col. [6].

Un problema importante en el estudio de la lignina, deriva de la imposibilidad práctica, hasta el momento, de extraerla de la madera sin alterar su estructura. La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Como consecuencia de todo esto no existe una estructura definida para la lignina, aunque existen numerosos modelos que representan una estructura media, como por ejemplo, la estructura propuesta por Adler para la lignina tipo coníferas, que se detalla en la Fig. 1.1.

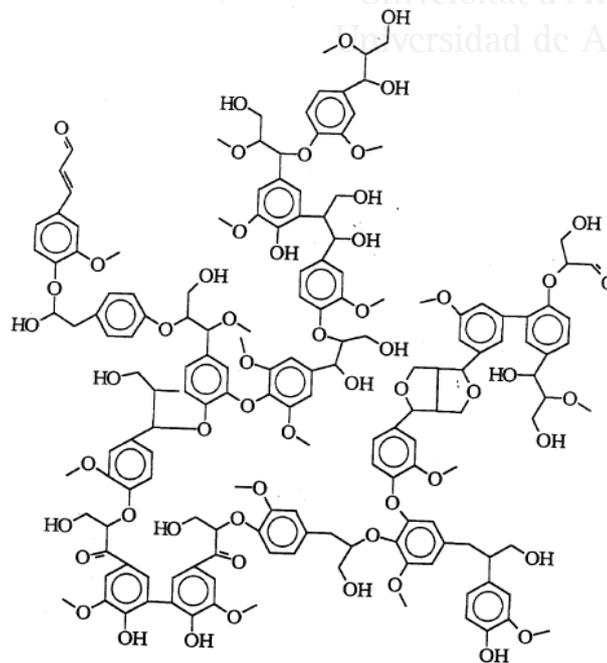


Figura 1.1: Estructura propuesta por Adler para la lignina tipo coníferas.

Los diferentes tipos de enlaces encontrados en la lignina se muestran en la Fig. 1.2. De estos las dos terceras partes de los enlaces entre unidades de fenilpropano son enlaces tipo éter, aproximadamente la mitad, enlaces del tipo β -éter y el resto enlaces C-C [7].

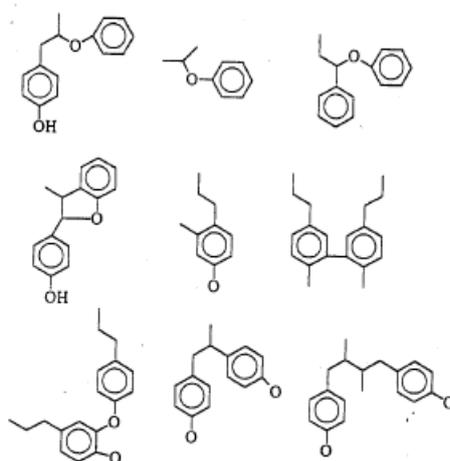


Figura 1.2: Principales enlaces en la estructura de la lignina.

La lignina es el material más refractario de la biomasa en cuanto a su degradación y se suele considerar como el más estable, térmicamente, entre los componentes mayoritarios de la biomasa. Sin embargo, la lignina sufre una descomposición muy lenta a temperaturas muy bajas [8,9]. Se encuentran procesos de aprovechamiento de biomasa en los cuales previamente se separa la lignina por tratamientos con álcalis, obteniéndose un material rico en celulosa y hemicelulosa. Sin embargo, en forma general, no es deseable separarla antes de cualquier proceso efectuado sobre la biomasa ya que se pierde gran parte de masa. Por otra parte, el gran porcentaje de grupos aromáticos que posee aporta características muchas veces buscadas a los productos.

Durante los procesos de degradación térmica de lignina a temperatura moderada (menor de 600°C), que serán las temperaturas empleadas en esta tesis, se forma una gran cantidad de productos gaseosos, gran cantidad de residuo sólido y líquidos condensables.

En la fracción acuosa los principales productos obtenidos son metanol, ácido acético, acetona y acetaldehído, pudiendo llegar a alcanzar valores de hasta el 25% en peso de la lignina original. Dentro de los alquitranes existe una gran variedad de compuestos, todos ellos relacionados con el fenol: 2,6-dimetoxifenol y guayacol. Como se verá en los Capítulos 2 y 5, los metoxifenoles son responsables de la formación de gomas en el biolíquido que llevan a la indeseada precipitación de un residuo sólido.

Con respecto a la fracción gaseosa, aparece CO, CO₂, CH₄, H₂, C₂H₆, C₄H₈, y otros hidrocarburos ligeros cuya proporción depende de la temperatura y del tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente.

3.2 .- Celulosa

La celulosa es un polímero de fórmula (C₆H₁₀O₅)_n, en el que n puede variar entre 1000 y 5000.

Las unidades fundamentales de su estructura son grupos piránicos derivado de la glucosa, unidos entre sí con variaciones alternativas por enlaces 1,4-β-glicosídicos con formación de restos de celobiosa. Fig. 1.3.

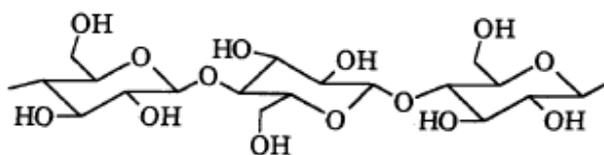


Figura 1.3: Estructura de la celulosa.

Se ha comprobado que, en la madera, las moléculas de celulosa están agrupadas en forma de haces fibrosos, que se unen entre sí en zonas aisladas (ver Fig. 1.4). En estas zonas se crean interacciones por proximidad entre

grupos oxidrilos de moléculas vecinas, originándose núcleos que poseen una verdadera estructura cristalina. Estas zonas, caracterizadas por una resistencias a los agentes solubilizantes muy superior a la celulosa normal, reciben la denominación de “cristalitas” de celulosa [10], y se han logrado aislar del resto en forma totalmente estable.

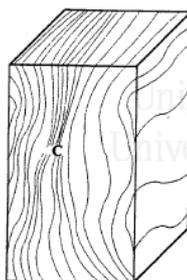
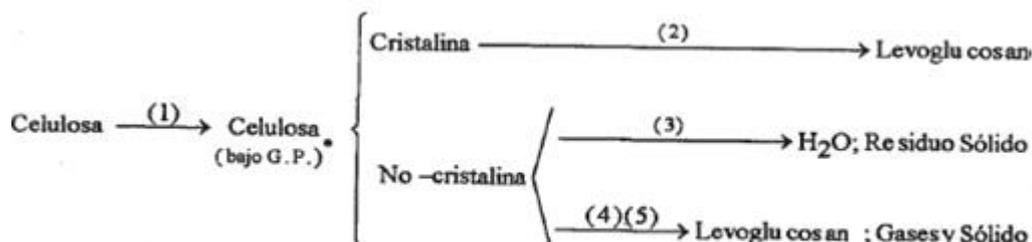


Figura 1.4: Disposición de las fibras celulósicas en la madera.

De los componentes de la biomasa, la celulosa ha sido, sin ninguna duda, el compuesto más estudiado en cuanto a su degradación térmica. Por debajo de 250°C, la descomposición térmica del polímero de celulosa es lenta y su comportamiento está muy afectado por su estructura fina. Por encima de aproximadamente 250°C la celulosa comienza a descomponerse rápidamente formando una gran cantidad de alquitranes junto con abundante CO, CO₂ y agua. A temperaturas superiores a 500°C, los alquitranes comienzan a sufrir reacciones secundarias convirtiéndose en una gran variedad de gases ligeros.

Govola observó que durante las primeras etapas de descomposición se formaba una pequeña cantidad de levoglucosán, (un azúcar de elevado valor agregado) [11]. En una segunda etapa, cuando el grado de polimerización era menor que al inicio, se observaba un aumento espectacular en el rendimiento de este azúcar.

Una amplia información acerca de la descomposición térmica de la celulosa se puede encontrar en la revisión realizada por Antal [12], y que se puede resumir en la Fig. 1.5:



Nota: * G.P. = grado de polimerización. (1) Disminución del grado de polimerización hasta aproximadamente 200. No hay pérdida de peso., (2) Formación de levoglucosán en las regiones cristalinas, (3) Rápida deshidratación y formación de residuos sólido (biocarbón), (4) Paso de iniciación. Reacción en toda la masa de celulosa., (5) Paso de propagación reacción lenta.

Figura 1.5: Descomposición de la celulosa a baja temperatura.

3.3 .- Hemicelulosa

La hemicelulosa está constituida por macromoléculas de gran analogía con la celulosa, pero con diferencias estructurales importantes. Al conjunto de celulosa y hemicelulosa se le llama "holocelulosa".

Las hemicelulosas están formadas, en la mayoría de los casos, por unidades de pentosas y hexosas con grados de polimerización comprendidos entre 100 y 200. La mayor solubilidad y susceptibilidad de hidrólisis es una consecuencia de la estructura amorfa y de los bajos pesos moleculares. Las pentosas son precursoras de furfural en los procesos térmicos de conversión de hemicelulosa.

Al contrario que la celulosa, las hemicelulosas son solubles en álcalis fuertes.

En la Tabla 1.2, se muestran las concentraciones en pentosas en diferentes biomásas

De la comparación de los valores de la Tabla 1.2 puede preverse que la cáscara de girasol puede ser considerada en procesos de producción de furfural.

Tabla 1.2: porcentaje de pentosas en diferentes biomásas [13].

Material	Pentosas (%)
Cáscaras de girasol	25
Residuos de la extracción de olivas	21
Madera de pino	8
Cáscaras de maní	19

4. – Tecnología de conversión de biomasa

Las posibilidades de procesar la biomasa para obtener productos químicos y/o energía son muy amplias. Existen tres grandes grupos de tecnologías a aplicar, que son la químico-hidrolítica, la bioquímica y la térmica.

A continuación se detallará brevemente cada una de ellas, aunque debe tenerse en cuenta que en esta tesis se desarrollará lo referente al ataque térmico de la biomasa.

4.1.– Procedimientos químicos-hidrolíticos

El tratamiento de los residuos lignocelulósicos con diferentes reactivos químicos conduce a la separación de sus constituyentes básicos, que pueden, de esta forma, beneficiarse independientemente a través de las adecuadas transformaciones.

Los métodos propuestos para la realización de estas separaciones son muy diversos y en general constan de tratamientos con ácidos o álcalis [6,14]. Para la separación química de las fracciones celulósicas y lignínica, y que es, en definitiva, la vía que utiliza la industria papelera para la obtención de pastas químicas se siguen los métodos a la sosa, al sulfato, al bisulfito, y oxidantes.

4.2. – Procedimientos bioquímicos

Estos procedimientos utilizan microorganismos (bacterias y levaduras) para la transformación de la biomasa en condiciones de presión y temperatura suaves. Pueden clasificarse en:

- **Procesos aeróbicos:** La descomposición de la materia orgánica tiene lugar por acción de microorganismos que consumen grandes volúmenes de oxígeno y producen cantidades de calor considerables.

La fermentación aeróbica de biomasa de alto contenido de azúcares o almidones, da origen a la formación de alcohol (etanol), que, además de los usos ampliamente conocidos en medicina y licorería, es un combustible líquido de características similares a los que se obtienen por medio de la refinación del petróleo. Las materias primas más comunes utilizadas para la producción de alcohol son la caña de azúcar, mandioca, sorgo dulce y maíz.

En Argentina, esta tecnología se emplea para la producción de bioetanol, como lo hace la empresa BioCuatro, en Rio Cuarto a partir de granos de maíz.

El proceso incluye una etapa de trituración y molienda para obtener una pasta homogénea, una etapa de fermentación y una etapa de destilación y rectificación.

- **Procesos anaeróbicos:** En este caso la descomposición de la materia orgánica se realiza por acción de microorganismos en una atmósfera reductora. Se utilizan materiales con baja relación C/N, se realiza en un reactor llamado digestor y da origen a la producción de un gas combustible llamado biogas. Adicionalmente, la biomasa degradada que queda como residuo del proceso de producción del biogas, constituye un excelente fertilizante para cultivos agrícolas. Las tecnologías disponibles para su producción son muy variadas pero todas ellas tienen como común denominador la simplicidad del diseño y el bajo costo de los materiales necesarios para su construcción. El biogas, constituido básicamente por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), es un combustible que puede ser empleado de la misma forma que el gas natural. También puede comprimirse para su uso en vehículos de transporte, debiéndose eliminar primero su contenido de CO_2 .

4.3.– Procedimientos termoquímicos

El procesado termoquímico de biomásas incluye 4 tipos de procesos diferentes:

- **Combustión:** Es la oxidación total a dióxido de carbono y agua de la materia por el oxígeno del aire. Durante la reacción se libera la energía química del combustible en forma de calor. Da un rendimiento más alto, pero

representa, por supuesto, la destrucción total de la materia orgánica y no se considera aceptable desde el punto de vista ambiental.

La combustión supone la aparición de productos contaminantes en mayor o menor grado, dependiendo de la naturaleza de los reactivos y de las tecnologías utilizadas, con el alto riesgo de que dichos productos sean emitidos al medioambiente. Por otro lado, hay que tener en cuenta que en los diferentes procesos de transformación de la biomasa en otras sustancias combustibles, también se producen sustancias contaminantes que se vierten al medioambiente. Entre ellas, destacan las partículas, el dióxido y monóxido de carbono, los compuestos de azufre, los óxidos de nitrógeno y los residuos sólidos y líquidos.

El riesgo de la biomasa del empleo en la combustión es que, en numerosas ocasiones, se realiza un uso incontrolado como fuente de energía, ya que existen muchos equipos de combustión de pequeño tamaño para uso doméstico que no incorporan sistemas de retención de partículas.

A diferencia de los combustibles fósiles, el dióxido de carbono originado en el proceso de combustión de la biomasa es devuelto a la atmósfera, desde donde fue tomado durante su generación. Según esto, el uso de la biomasa como combustible no hace aumentar el contenido de dióxido de carbono de la atmósfera y, por lo tanto, no atribuye el efecto invernadero. La realidad es que, si el ritmo en dicho uso se hace muy alto, y es superior al ritmo de producción de la biomasa, aumentará la cantidad de dicho compuesto en el aire.

En el caso del monóxido de carbono, las emisiones que se producen al quemar biomasa son superiores que cuando se quema carbón, aunque influye notablemente la tecnología utilizada. La reducción en la formación de este compuesto se consigue cuando el equipo de combustión funciona adecuadamente y se garantiza que ésta sea completa.

La incineración de residuos urbanos puede provocar la emisión de sustancias altamente contaminantes. La presencia de plásticos y de

compuestos con cloro en los residuos da lugar a la formación de algunas muy tóxicas, donde destacan las dioxinas, furanos y el ácido clorhídrico.

La combustión de madera origina emisiones de una gran variedad de compuestos orgánicos, entre los que se incluyen sustancias catalogadas de cancerígenas, como el benzopireno e hidrocarburos aromáticos policíclicos. En el caso de estos últimos, el problema que existe es que, una vez en el exterior y en contacto con el suelo, se transforman en sustancias que contienen nitrógeno y oxígeno, y que presentan mayor poder cancerígeno que las iniciales. Además, la localización de los hidrocarburos de origen es difícil una vez que son emitidos a la atmósfera, pudiendo encontrarse en el agua, en la tierra o en las plantas. La formación de estos hidrocarburos se debe a la combustión incompleta de las materias orgánicas, teniendo que señalar que no sólo están asociadas a la biomasa, sino que también se producen en grandes cantidades en la combustión incompleta del carbón y de los derivados del petróleo, como la gasolina.

- **Gasificación:** Es la reacción de la biomasa, a alta temperatura, en presencia de agentes oxidantes como el H_2O , CO_2 y O_2 . En el caso del oxígeno, se emplea en cantidades inferiores a las estequiométricamente necesarias para la oxidación total. Da lugar a gases de bajo y medio poder calorífico, a partir de los cuales se puede obtener metano, metanol, alcoholes, hidrocarburos líquidos, etc. Se utilizan distintos tipos de catalizadores y condiciones de presión y temperatura con objeto de modificar los rendimientos de los posibles productos.

- **Licuefacción:** Se efectúa fundamentalmente un calentamiento reductor (en hidrógeno), y produce, a altas temperaturas y presiones, líquidos combustibles con bajo contenido en oxígeno.

- **Pirólisis:** Es la descomposición físico-química de la materia orgánica por acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Los productos obtenidos por esta vía son sólidos (carbón vegetal), líquidos pirolíticos o

biolíquidos y gases. Este proceso se describirá en forma detallada, más adelante ya que es la temática que se trata en esta tesis.

La Fig. 1.6, refleja un resumen de los procesos de aprovechamiento de los materiales lignocelulósicos.

Cabe aclarar, que en esta figura, se detalla que los procesos de pirólisis originan gas, biolíquidos y carbón (carbón de pirólisis). Sin embargo, en el concepto actual de pirólisis se entiende a esta como el proceso para obtener biolíquidos.

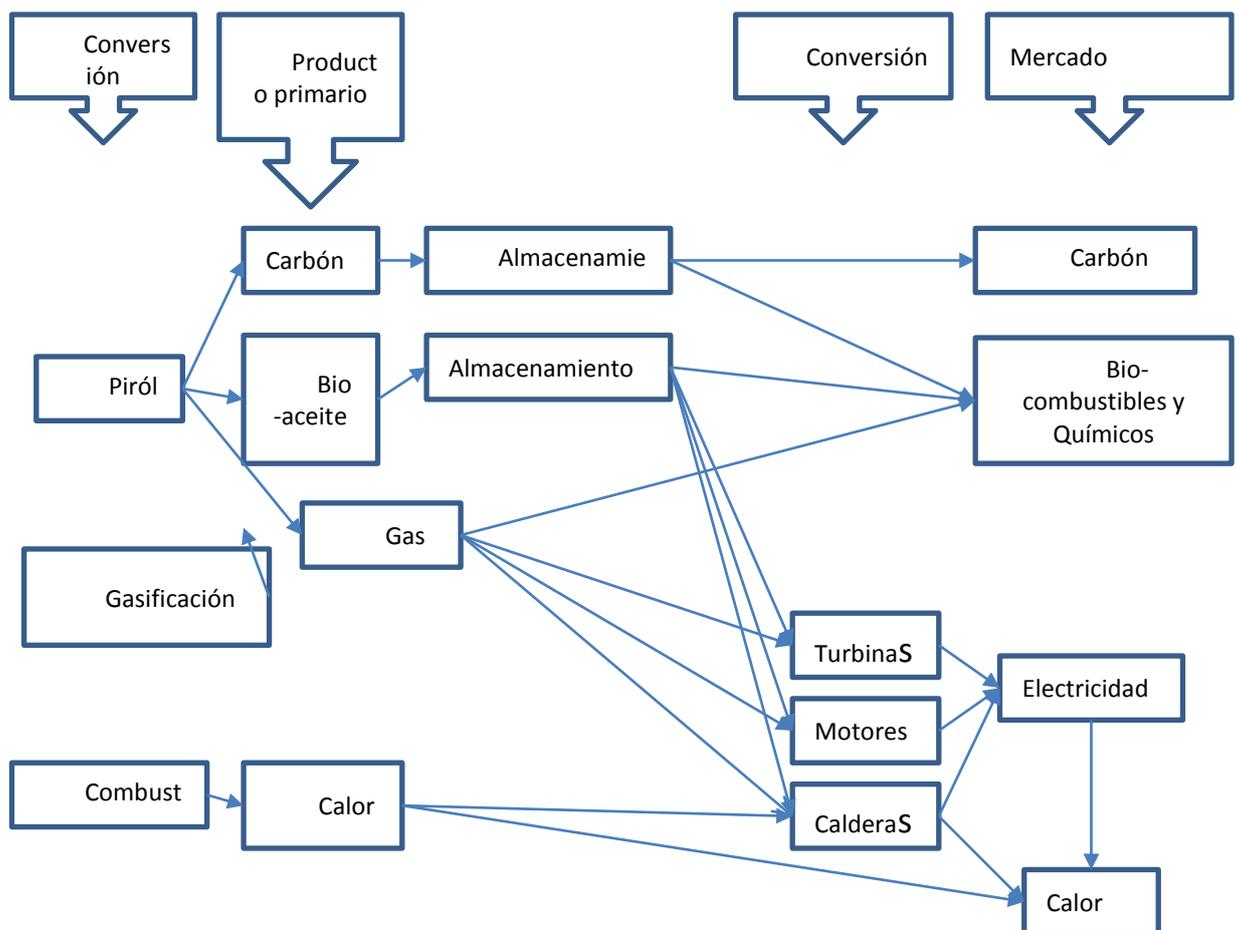


Figura 1.6: Productos de la conversión térmica de la biomasa [15]

Tradicionalmente se emplea el término de "pirólisis" cuando los productos de interés son el carbón vegetal o los líquidos. Sin embargo en los últimos años se emplea el **término pirólisis para referirse a la obtención de biolíquidos, y esa será la acepción empleada en esta tesis.**

Cuando el interés se centra en la obtención de productos gaseosos a alta temperatura en atmósfera inerte, se podría emplear el término de pirólisis (porque la atmósfera es no oxidante), pero el término más usado es el de gasificación (porque el producto con mayor rendimiento es el gas).

5. – Influencia de los factores de operación en los procesos de pirólisis

La pirólisis de la biomasa puede llevarse a cabo en distintas condiciones operativas. Muchos son los parámetros que, influyen en la composición de los productos resultantes en un proceso de pirólisis, y es muy amplia la bibliografía encontrada al respecto.

El primer aspecto a considerar es el esquema de reacciones. **Las reacciones primarias** son las correspondientes a la descomposición del material sólido. Las **reacciones secundarias** son las que sufren los productos obtenidos en la reacción primaria, como por ejemplo, el craqueo de volátiles o alquitranes y, si eventualmente se emplea un catalizador heterogéneo (como será el caso del presente trabajo) las que ocurren en su superficie.

La composición del material de partida influye de manera importante sobre la cantidad de sólidos, líquidos y gases.

La temperatura es, junto con la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia en el reactor, uno de los parámetros más importantes [20]. A partir de estos parámetros se definen los tres tipos de pirólisis que se detallan en la Tabla 1.3, en la que también aparecen las fracciones típicas de cada fase que se obtienen para cada caso.

Tabla 1.3: Distribución de productos de pirólisis de biomasa para diferentes parámetros operacionales [15].

Modo	Condición	Líquido	Sólido	Gas
Rápida	500°C, tiempos de residencia menores a 2 s	hasta 75%	12%	13%
Intermedia	500°C, tiempos de residencia entre 10-30 segundos	50% en 2 fases	25%	25%
Lenta (Carbonización)	400°C, Grandes tiempos de residencia de horas a días	30%	35%	35%

El tiempo de residencia de los volátiles en la zona de reacción es otro de los factores importantes. Font y col [21] han estudiado la influencia de este parámetro sobre los gases producidos en la pirólisis de cáscara de almendra comprobando que tiempos de residencia mayores originan mayores rendimientos de gases puesto que favorecen las reacciones de craqueo de los alquitranes. Por el contrario los rendimientos mayores en líquidos se obtienen a tiempos cortos de residencia. Piskorz y col [22] al pirolizar lodos de aguas residuales a 450°C obtuvieron el máximo rendimiento en alquitranes y líquidos orgánicos a tiempos de residencia de volátiles de 0,30 segundos.

A continuación se detallará la **pirólisis rápida**, ya que este tipo de procedimiento será seguido en nuestro estudio.

En pirólisis rápida, la biomasa descompone rápidamente para generar principalmente vapores y aerosoles, algo de carbón de pirólisis y gas. Las características básicas de un proceso de pirólisis rápida para la producción de líquidos son:

- Muy alta tasa de calentamiento y muy alta transferencia de calor a la interfaz de reacción de la partícula, normalmente requiere una biomasa finamente molida, generalmente inferior a 3 mm ya que la biomasa, generalmente tiene una baja conductividad térmica.
- control cuidadoso de la temperatura de la reacción de la pirólisis de alrededor 500°C para maximizar la fase líquida.

- Tiempos cortos de residencia del vapor caliente, típicamente menos de 2 segundos para minimizar reacciones secundarias.
- Eliminación rápida del carbón para minimizar el craqueo de vapores.
- rápido enfriamiento de los vapores para dar el bioaceite.

Como la pirólisis rápida se produce en unos pocos segundos o menos, los procesos de transferencia de calor y masa y los fenómenos de transición de fase, así como, cinética de reacción química, juegan importantes roles. La cuestión fundamental es llevar a las partículas reaccionantes de biomasa a la temperatura óptima de proceso y minimizar la exposición a bajas temperaturas que favorecen la formación de carbón. Una forma de cumplir este objetivo puede ser mediante el uso de partículas pequeñas, por ejemplo en los procesos de lecho fluidizado. Otra posibilidad es la transferencia de calor muy rápido sólo en la superficie de la partícula en contacto con la fuente de calor. El proceso de pirólisis rápida incluye el secado del material a pirolizar (biomasa) hasta un valor de humedad más bajo que el 10% a fin de reducir al mínimo el agua en el bioaceite líquido producido, molienda del material para obtener partículas suficientemente pequeñas para asegurar la rápida reacción, pirólisis rápida, eficiente y rápida separación de sólidos (carbón de pirólisis) y rápido enfriamiento y colección de producto líquido.

Otro factor de importancia que se debe tener en cuenta en el proceso de pirólisis es el uso de catalizadores. Verdú [4] estudió la pirólisis de cáscara de almendra impregnada de diversas sustancias, a temperaturas de 400 – 500°C. CoCl_2 , NaOH , y MnCl_2 favorecían las reacciones de condensación para la formación del residuo carbonoso y modificaban sensiblemente la composición de la fracción líquida. Gray y col. [23] comprobaron que ciertas especies de calcio disminuían el rendimiento de sólidos (a temperatura bajas, 330-460°C) aumentando la producción de gases y productos acuosos. A la misma conclusión llegaron Piskorz y col. [22] al comprobar que, dejando el residuo carbonoso rico en Na y Ca producido en la pirólisis de lodos dentro del reactor, se producía un aumento en gases y disminución de alquitranes, lo que

corroborar que estos cationes alcalinos y alcalinos térreos son catalizadores de las reacciones de craqueo.

6.-Pirólisis para la obtención de biolíquidos

6.1. Introducción

El aprovechamiento energético de los residuos agrícolas y forestales es casi tan antiguo como el hombre. Se sabe que los egipcios pirolizaban madera para obtener carbón, un alquitrán fluido y ácidos piroleñosos que utilizaban para embalsamar. En la antigua China se usaba la destilación destructiva. Griegos y romanos obtenían carbón vegetal mediante pirólisis, y recogían también líquidos que usaban para bálsamos y para impermeabilizar barcos de madera. En la Inglaterra feudal, el método de obtención de carbón a través de pirólisis fue celosamente guardado y transmitido de padres a hijos.

A partir de mediados de 1800, la industria de fabricación de tintes y la industria orgánica en Estados Unidos, demandaban cantidades crecientes de metanol. En el período de 1870 a 1900 se hicieron avances notables en la pirólisis de madera y en la recuperación del refino del licor obtenido. Se desarrolló también el proceso de obtención de ácido acético, abundante en el licor piroleñoso, y de acetona vía acetato cálcico. En el cambio de siglo, la madera era la única fuente para la obtención de cantidades importantes de ácido acético, metanol y acetona, y el carbón vegetal se convirtió en subproducto. Sin embargo con la 1era. Guerra Mundial, se desarrollaron métodos alternativos para la obtención de metanol, ácido acético y acetona los cuales fueron desplazados, definitivamente por la industria petroquímica. En la II Guerra Mundial, la escasez de combustibles, obligó a Europa, Asia, Latinoamérica y Australia a desarrollar sistemas de gasificación de biomasa, que fueron, en general, abandonados tras la guerra, al abaratare los costes de los combustibles líquidos. La crisis energética de los años 70 promovió, de nuevo, la investigación y desarrollo de los sistemas de conversión termoquímica de la biomasa. La gasificación y la pirólisis aparecieron como

alternativas atractivas, no sólo como generadoras de energía sino también como vía de eliminación de residuos, disminuyendo así la necesidad de encontrar terrenos donde depositarlos.

Una de las ventajas de la pirólisis sobre la combustión, reside en la generación de productos químicos de interés (hidrocarburos, compuestos oxigenados líquidos, carbón vegetal) aunque resulta difícil incrementar la selectividad del proceso. Antal y col. [16] expusieron la idea de que los procesos de pirólisis convencionales transforman la biomasa en una amplia variedad de productos, **siendo posible obtener rendimientos altos de una especie concreta sólo a través de una cuidadosa ingeniería de las reacciones químicas activas durante la pirólisis. Pondremos interés en este detalle, ya que está totalmente relacionado con esta tesis.**

Graham y col. [17] indicaron que el rendimiento de una especie química particular en el líquido proveniente de la pirólisis de la madera es menor del 1% (usando la tecnología existente de pirólisis lenta). A la misma temperatura, una reducción del tiempo de residencia en un factor de nueve, dio un rendimiento del 6%. Una posterior reducción del tiempo de residencia en un factor de 40 dio un rendimiento del 12%, el uso de un catalizador adecuado produjo un rendimiento superior al 25%. Siendo, por lo tanto, el objeto de muchos trabajos de investigación comprender los procesos físico-químicos implicados en la pirólisis, vía experimentación y modelización para que se pueda incrementar el rendimiento de los productos deseados.

Otro aspecto muy importante que se logra mediante los procesos de pirólisis de biomasa lignocelulósica es su **densificación** [18,19]. Si evaluamos que la densidad de los desechos lignocelulósicos es muy baja (aproximadamente 18 kg/m^3), es obvio que su transporte como tal resulta extremadamente oneroso. En este contexto surge el concepto de **densificación de biomasa**, que consta en su pirolización para transformarla en líquidos. Dichos líquidos pueden llegar a ser transportados, fuera del lugar donde abunda el desecho, y procesarse fuera del lugar de origen. Además, el

biolíquido posee propiedades hidrofóbicas, lo que lo hace resistente al ataque de la humedad y por lo tanto facilita su almacenamiento.

Todo esto lleva a pensar en la necesidad de desarrollar eficientemente los procesos de pirólisis.

6.2.- Características de los biolíquidos provenientes de pirólisis

Se han dado diversos nombres al líquido obtenido por pirólisis: bioaceite, bio-oil, líquido pirolítico, crudo. Este producto es de color marrón oscuro y se aproxima a la biomasa en la composición elemental. Se compone de una mezcla muy compleja de compuestos oxigenados, solubles en agua. La cantidad de agua es apreciable y proviene tanto en la humedad original como la generada en la reacción. La generada por reacción lleva el nombre de agua pirolítica. Además se pueden encontrar compuestos no solubles que forman gomas y en ocasiones también puede estar presente carbón.

En la siguiente Tabla se enumeran algunas propiedades de líquidos provenientes de procesos de pirólisis.

Tabla 1.4: Propiedades típicas del bioaceite de la pirólisis de madera [15]

Propiedad Física	Valor Típico
Contenido de humedad	25%
pH	2,5
Gravedad específica	1,2
Análisis Elemental	
C	56%
H	6%
O	38%
N	0-0,1%
Poder Calorífico Bruto	17 KJ/Kg
Viscosidad (40°C, 25% agua)	40-100 mpa.s
Sólidos (Char)	0,10%
Residuo de destilación al vacío	> 50 %

Hay muchas características particulares del bioaceite que requieren una consideración para cualquier aplicación, algunas se resumen en la Tabla 1.5, con las causas, efectos y soluciones.

Tabla 1.5:Características del biolíquido [15].

Características	Causa	Efectos
Bajo pH	Presencia de ácidos orgánicos	Corrosión recipientes y cañerías
Envejecimiento	reacciones secundarias que incluyen polimerización, condensación	Lento aumento de la viscosidad. Separación de fases
Presencia de Metales alcalinos	Metales en biomasa	Envenenamiento de catalizadores de “ <i>upgrading</i> ” .. Erosión y corrosión. Formación es escoria.
Presencia de Carbón	Separación incompleta en proceso.	Envejecimiento del bioaceite. Sedimentación. Bloqueo de filtros. Bloqueo catalítico.
Pobre destilabilidad	Mezclas reactivas de productos de degradación.	No puede ser destilado, es reactivo por debajo de 100°C y se descompone por encima de dicha temperatura.
Alta viscosidad	Compuestos de alto peso molecular provenientes de lignina	caídas de presión costos de bombeo. Atomización pobre.
Baja relación H/C	La biomasa tiene baja relación H/C	<i>Upgrading</i> para obtener hidrocarburos es más difícil.
Incompatibilidad de materiales	Presencia de fenólicos y aromáticos.	Destruye juntas y sellos.
Pobre miscibilidad con hidrocarburos	Naturaleza altamente oxigenada de los bioaceites.	No se mezcla con hidrocarburo y se dificulta integración en las refinerías
Presencia de nitrogenados.	Contaminación en la biomasa alimentada.	Olores . Envenenamiento de catalizadores durante el <i>upgrading</i> . NO _x en la combustión.

Alto contenido de oxígeno	Composición de la biomasa	Inestabilidad. Inmiscibilidad con hidrocarburos.
Separación de fases	Alta cantidad de agua. Alta cantidad de cenizas. Separación de carbón pobre.	Separación parcial o total de fases. Mezclado pobre.
Olor	Compuestos volátiles, provenientes de la hemicelulosa.	Aunque no es tóxico, el mal olor siempre es objetable.
Presencia de Sulfuros	Contaminación de la biomasa alimentada.	Envenamiento del catalizador en el upgrading.
Sensibilidad a la temperatura.	Reacciones incompletas.	Separación del líquido en 2 fases a 100°C. Aumento de viscosidad por encima 60°C..
Toxicidad	Productos de descomposición de bio-polímeros.	Baja toxicidad para personas, despreciable para el medio ambiente.
Contenido de agua	Reacción pirolítica. Agua de alimentación	El contenido de agua baja el poder calorífico, la densidad, la estabilidad y aumenta el pH. Afecta los catalizadores.

6.3.– Comparación del biolíquido de pirólisis con combustibles fósiles.

El empleo de los biolíquidos de pirólisis como combustible tiene numerosas ventajas competitivas sobre los combustibles provenientes de la industria petrolera [24], tales como: 1. Bajas emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), ya que genera 50% menos de emisiones de NO_x que un Fuel-Oil liviano en turbinas de gas y turbinas diesel convencionales. 2. Emisiones nulas de óxidos de azufre (SO_x) debido a que es un combustible proveniente de desperdicios orgánicos se libre de azufrados.

Por su mayor densidad, comparada con la de otros combustibles líquidos, es posible transportarlo en mayor cantidad en una misma unidad de volumen. El bioaceite se puede emplear como sustituto eficaz para diesel, aceite pesado, aceite liviano, gas natural en diferentes equipos y en la industria, tales como:

calderas, rehervidores, hornos, motores estacionarios y metalurgias en donde se utilizan estos combustibles como fuentes de energía y potencia. Aunque para estas aplicaciones se deben tener en cuenta algunas modificaciones, debido a las composiciones químicas complejas presentes en estos combustibles. Por lo tanto algunas propiedades del Bio-oil tienen que ser modificadas para su mejor aprovechamiento.

6.4.- Tratamiento de los biolíquidos de pirólisis (*upgrading*)

El bioaceite se puede mejorar de varias de maneras, física, química y catalíticamente para sus diversos usos. Un resumen de los principales métodos para mejorar el producto de pirólisis rápida y los productos se muestra en la Fig. 1.7

.

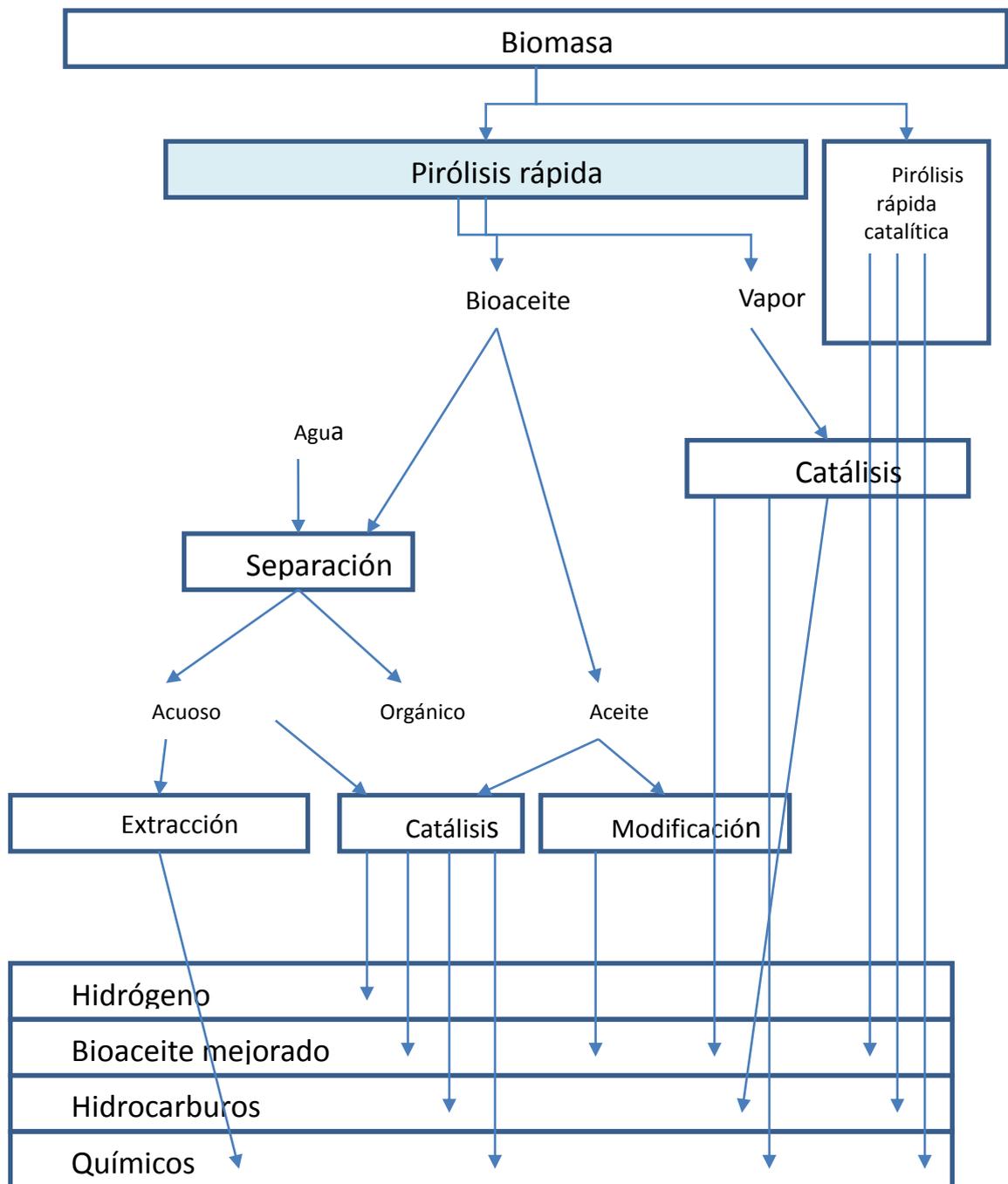


Figura. 1.7: Métodos de mejora para el bioaceite [15]

El *upgrading* del bioaceite para ser usado como combustible para el transporte convencional, tal como diesel, gasolina, queroseno, el metano y el GLP requiere de una completa desoxigenación y refinación convencional, que

puede ser llevada a cabo por pirólisis catalítica integrada o por la operación disociada. También hay interés en el *upgrading* parcial a un producto que es compatible con refinería corriente con el fin de aprovechar las economías de escala y la experiencia en una refinería convencional. La integración en refinerías mediante *upgrading* a través de cracking y/o de hidrotratamiento ha sido revisada por Huber y Corma [25].

El hidro-procesamiento elimina el oxígeno como agua mediante la reacción catalítica con hidrógeno. El proceso es generalmente a alta presión de H₂ (hasta 20 MPa) y temperatura moderada (hasta 400°C) y requiere una fuente de hidrógeno. Los catalizadores originalmente probados en los años 1980 y 1990 fueron basados en sulfuros de CoMo o NiMo soportados sobre alúmina o aluminosilicato. En todos los casos el producto obtenido necesita un refinado convencional para producir productos comercializables y esto sería de esperar que tenga lugar en una refinería convencional.

7.- Objetivos de la tesis

En base a lo presentado en la Introducción se plantearon el **objetivo general**: “Generar conocimiento en cuanto al aprovechamiento de biomasa de origen celulósico abundante en la región de Bahía Blanca a partir de procesos de pirólisis” .

En cuanto a los **objetivos específicos** , los mismo son:

- Realizar pirólisis de cáscara de girasol y de otras biomásas lignocelulósicas para la obtención de biolíquidos a escala laboratorio.
- Analizar las características químicas del biolíquido así obtenido y su estabilidad.
- Realizar pirólisis empleando catalizadores heterogéneos en contacto con la biomasa (CeO_2 , MCM-41, Fe-MCM-41, Al-MCM-41, Nb_2O_5)
- Analizar la calidad del biolíquido obtenido luego de la pirólisis catalítica y compararlo con el obtenido por el proceso libre de catalizador.
- Evaluar postratamientos de biolíquido, a escala laboratorio, para mejorar algunas características no deseadas.
- Evaluar posibles usos de los biolíquidos obtenidos.

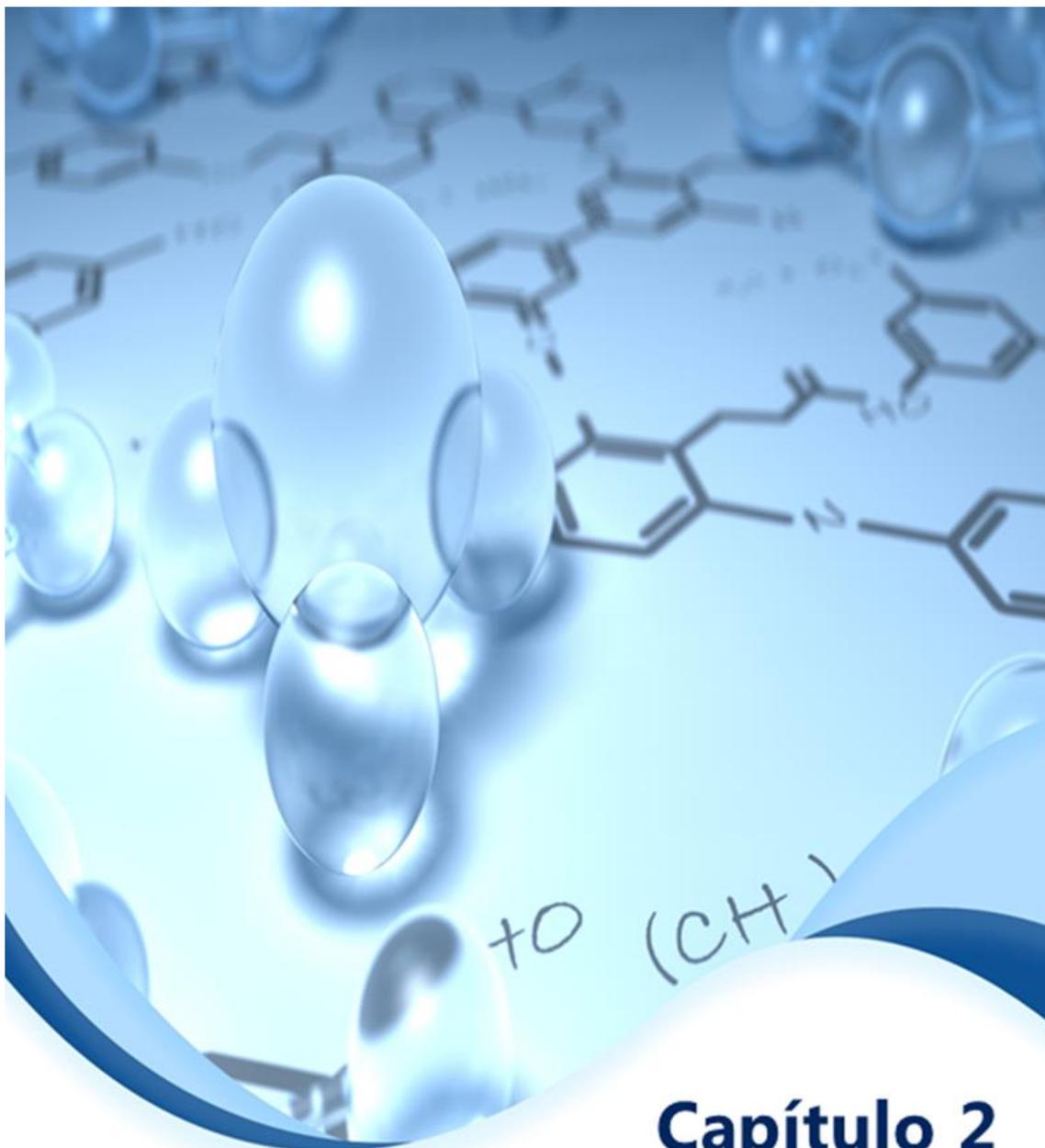
Referencias

- [1] Análisis del balance de energía derivada de la biomasa en Argentina. Informe Final. FAO, INTA, SAGPyA., 2009
- [2] Patente USA Nro 5292441 A (<http://www.google.nl/patents/US5292541>).
- [3] http://www.academia.edu/4635089/Global_And_China_Furfural_Industry_2013_Market_Research_Report
- [4] Verdu, E; "Pirólisis de Cáscara de Almendra"; Tesis Doctoral; Universidad de Alicante (1988).
- [6] García, F; Martín, F; Rodríguez, J.J.; "Posibilidades de Aprovechamiento de la Lignina en la Industria química"; Ing. Quim.; (1994) 249-254.
- [7] Klein, M.T.; Virk, P.S.; "Model pathways in Lignin Thermolysis: Phenethyl phenyl ether"; Ind. Eng. chem. Fundam.; 22 (1983) 35-45.
- [8] Sandermann, W.; Augustin, H. ; Holz, Roh. Werkst. 22 (1964) 337-396. Chem. Abstr 66 (1967) 11994.
- [9] Ramiah, M.V.; Gorin, A. I.; Cellul. Chem. Technol. 1 (1967) 277.
- [10] Meyer, H. K.; Misch, L.; Helv. Chim. Acta; 20 (1937) 232-244.
- [11] Golova, O.P.; Krylova.; Dokl. Akad.Nauk.SSSR 116 (1957) 419.
- [12] Antal, M. J.; "Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature. Part I Carbohydrate Pyrolysis". In Advances in Solar Energy.American Solar Energy Society.Inc.; (1983) 61-111.
- [13] Amaya Juarez y Flores Solano "Estudio de ingeniería sostenible para la obtención de furfural como subproducto de la agroindustria del maíz" Tesis de grado. Universidad del Salvador. 2011.
- [14] Brennan, A.H.; Hoagland, W.; Schell, D.J.Scott, C.Biotechnol. Bioeng.Symp.; (United States); Journal Vol: 17; Conference: 8. symposium on biotechnology for fuels and chemicals, Gatlinburg, TN, USA, 13 May 1986
- [15] Bridgwater A.V.; "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading" biomass and bioenergy 38 (2012) 68 – 94
- [16] Antal M. J. Jr.; Mok, W. S. L.; Roy, J. C.; Raissi T. A.; "Pyrolytic Sources of Hydrocarbons from Biomass"; J. Anal. Appl. Pyrol. 8 (1985) 291-303.
- [17] Graham, R .G.; Freel, B. A.; Huffman, D.R.; Bergougnou, M.A.; "Applications of Rapid Thermal Procesing of Biomass". Presentado en "Advances in Thermochemical Biomass Conversion", Conferencia 11-15 Marzo (1992) Interlaken, Switzerland.
- [18] K. Demirbas, K. A. Sahin-Demirba, *Compacting of biomass for energy densification. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects.* 1556–7230, 31(12), (2009). 1063–1068.]
- [19] <http://www.omafra.gov.on.ca/english/engineer/facts/11-035.htm>
- [20] Beaumont, O.; Schwob, Y.; "Influence of Physical and Chemical Parameters on Wood Pyrolysis". Ing.Eng. Chem. Process Des. Dev. 23 (4) (1984) 637-641.
- [21] Font, R.; Mancilla, A.; Devesa, J.; Verdu, E.; "Gaseous Hydrocarbons from Flash Pyrolysis of Almond Shells". Ing. Eng. Chem. Res.; 27(7) (1988) 1143-1149.
- [22] Piscorz, J.; Scott, D; Westerberg, I; "Flash Pyrolysis of Swage Sludge" Ing. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25(1) (1986) 265-270.

[23] Gray, M.R.; Corcoran, W.H.; Gavalas G.R.; "Pyrolysis of a Wood Derived Material. Effects of Moisture and Ash Content".; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24 (1985) 646-651.

[24] Edgar F. Castillo M. "Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valorización de los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano". Artículo del Centro de investigación de la caña de azúcar de Colombia. 2008. ^

[25] Huber, G.W.; Corma, A. "Synergies Between Bio - and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass". Angew. Chem. Int. Ed, 46, 38; 7184-7201.



Capítulo 2

Pirólisis de las diferentes biomasas

1.- Biomasa empleada en este estudio y su disponibilidad

En esta tesis se seleccionaron para estudiar biomásas disponibles en la región. Por ello se empleó principalmente **cáscara de girasol**, material originado en la región de Bahía Blanca. Además se estudiaron otras tres biomásas: **cáscara de maní, orujo de aceituna, aserrín de pino**. La primera de ellas se produce principalmente en Córdoba, mientras que la segunda comienza a ser muy abundante en la provincia de Buenos Aires, dado el crecimiento de la producción de aceite de oliva en los últimos años. El aserrín de pino fue seleccionado por ser un material muy estudiado, que además, es abundante en la provincia de Buenos Aires y que no tiene más uso que la quema directa, al igual que en la provincia de Misiones.

1.1.- Orujo de aceituna

A finales del 2011 la producción de aceite de oliva en Argentina fue de 20.000 toneladas y teniendo en cuenta que de la fruta solo el 25% es aceite, y el 75% constituye el residuo sólido, se están produciendo 60.000 toneladas de orujo húmedo, que constituye un producto secundario sólido (Orujo) que se obtiene después de la molturación y prensado de la aceituna [1].

Los residuos de la industria del aceite de oliva, material que no tiene ningún valor ni uso, es quemado en el mejor de los casos. La empresa Olium, por ejemplo, en la zona de Villa Dolores, Córdoba, lo esparcen al campo, lo que genera unos aromas poco agradables y un suelo con un contenido graso elevado [2].

1.2 - Cáscara de Girasol

Esta materia prima se obtiene como desecho en la industria del aceite de girasol (18 al 20 % de la semilla procesada). Este material de desecho en Bahía Blanca se emplea para combustión, siendo la cantidad que se desecha de aproximadamente de 22000 tn por año.

También en la empresa AGD, en la localidad de General Deheza, Córdoba, es quemado para recuperar su calor. Este material por tener una capa muy resistente, es de muy lenta degradación natural.

1.3 - Cáscara de Maní

El 95% de la producción de maní de la Argentina se realiza en la provincia de Córdoba, el aprovechamiento de esta especie deja como residuo entre 200-250 mil toneladas al año de cáscara [3]. Este material es el residuo del proceso de pelado del maní, que es desechado o quemado para reducir el volumen, en el mejor de los casos se recupera el calor generado en la quema, como hacen empresas como Aceitera General Deheza [4].

Este gran volumen de cáscara a eliminar tiene un gran impacto ambiental, debido a que, en ocasiones, son sometidas a quema a cielo abierto donde se generan grandes cantidades de CO₂ y micropartículas en suspensión. Otra consecuencia es la inutilización del suelo y degradación del área destinada a la quema.

Por todo lo anterior, la cáscara de maní constituye un potencial recurso para ser utilizado en pirólisis.

1.4 - Aserrín de Pino

Esta biomasa es muy abundante en el Nordeste del país y se busca encontrar otra aplicación que no sea la quema directa. Además, también es abundante en la provincia de Buenos Aires. (Ver en Capítulo 1, Tabla 1.1).

2.-Caracterización de las biomásas empleadas en este estudio

En esta tesis se caracterizaron las biomásas bajo estudio con diferentes técnicas fisicoquímicas. Si bien en la literatura existen numerosas caracterizaciones de las biomásas, los datos son variables.

2.1. - Análisis Elemental

El contenido de carbono, hidrógeno y de nitrógeno se determinó con el analizador Perkin Elmer 640-C, perteneciente al centro de la UBA, UMYFORM. El porcentaje de oxígeno se determinó por diferencia. No fue determinada la cantidad de azufre porque el método es un tanto complejo.

Los resultados se reportan en la Tabla 2.1. Como se observa, no existe una diferencia marcada entre los contenidos de H, C y O. Sin embargo en cuanto al elemento N si se detectaron concentraciones características para cada biomasa. Este elemento se asocia con la presencia de proteínas y es una indirecta evidencia de la cantidad de las mismas en la biomasa. Del análisis de la Tabla 2.1 se concluye que el mayor porcentaje de proteínas se encuentra en la cáscara de maní, mientras que son prácticamente inexistentes en el caso del aserrín de pino. La cáscara de girasol y el orujo de la aceituna presentan concentraciones similares de compuestos nitrogenados.

Los compuestos nitrogenados son perjudiciales, en el contexto de emplear la biomasa en procesos de pirólisis ya que debe considerarse que cualquier tratamiento catalítico posterior para mejorar el biolíquido debe eliminar cualquier compuesto nitrogenado. Ellos son muy perjudiciales si presentan características básicas porque envenenan los sitios ácidos de los catalizadores de tratamiento. Además la presencia de nitrogenados lleva finalmente a la emisión de NO_x durante las combustiones de los biocombustibles.

Tabla 2.1: Análisis elemental de las biomásas utilizadas. Porcentaje en peso de C, H, O y N

Biomasa	C	H	O	N
Orujo de aceituna	24,8	48,2	23,7	3,3
Cáscara de girasol	25,1	48,9	22,8	3,2
Cáscara de maní	26,4	45,6	22,7	5,3
Aserrín de pino	28,0	46,6	23,4	1,0

2.2. - Determinación de la cantidad de lignina

El origen de las cuatro biomásas empleadas es muy diverso, por lo que se espera que la proporción de los tres componentes principales, lignina, celulosa y hemicelulosa sea muy diferente entre ellas. Si bien existe información en cuanto a los porcentuales de estos componentes para cada caso en la literatura, no existen datos precisos y los mismos son muy variables. Por ello es difícil a partir de esta información concluir en cuanto a las concentraciones de lignina, celulosa y hemicelulosa de cada tipo de biomasa.

Se decidió determinar el porcentaje de lignina en cada caso. Para ello se empleó el método de Klason. Si bien puede realizarse otro tipo de caracterización de la lignina, más precisa en la que se analizan los grupos funcionales de la misma para elucidación de su estructura, se decidió emplear un método sencillo con el solo objeto de cuantificar este componente del material lignocelulósico.

La lignina Klason se determinó como el porcentaje del sólido insoluble obtenido después de dos etapas de hidrólisis ácida. Para ello se siguieron las siguientes etapas:

- Se molió la biomasa en un molinillo y se separó la muestra que pasa un tamiz de 40 mesh.
- Se secó a 80°C durante 2 horas en estufa.
- Se trató 1 g de la biomasa con ácido sulfúrico al 72% durante 1 hora en agitación.
- Se adicionó 50 ml de agua y se llevó a estufa a 100°C durante 1 hora.
- Luego de enfriar se filtró con filtro de porcelana y se pesó el filtrado luego de secarlo a 80°C durante 1 h.

En la Tabla 2.2 se reportan los porcentajes de lignina determinados para cada caso.

Se observa que el aserrín de pino posee el mayor porcentaje de este componente, mientras que el orujo de aceituna posee la menor cantidad. Los resultados no fueron tan distintos como se esperaba.

Tabla 2.2. Porcentaje en peso de lignina de las biomásas empleadas en este estudio.

Biomasa	Lignina %
Orujo de aceituna	19
Cáscara de Girasol	24
Cáscara de Mani	21
Aserrín de Pino	26

Esta información es considerada muy importante porque permite comparar las biomásas que se emplearán en el presente estudio. La información que se encuentra en la literatura es muy diversa. Por ejemplo, en la Tabla 2.3 se muestran el tipo de información que se encuentra en la bibliografía.

Tabla 2.3. Composición promedio lignina en las diferentes biomásas [5]

Biomasa	Lignina%	Ref
Orujo de aceituna	32-55	[5]
Aserrín de Pino	25-30	[6]
Cáscara de Girasol	24	[7]
Cáscara de Maní	27-33	3]

2.3. - Determinación de la concentración de Na, K, Ca y Mg en la biomasa

La presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos tiene una importante influencia en los procesos de pirólisis, al igual que otras especies inorgánicas. Dependiendo de la naturaleza del material inorgánico la degradación durante la pirólisis llega a ser más marcada o se ve retardada. En algunos casos, según la bibliografía para el Na, K, Ca y Mg cuanto mayor es la cantidad de material inorgánico, menor es el porcentaje de degradación [8].

Dada esta influencia, se decidió determinar la concentración de Ca, K, Mg y Na en cáscaras de girasol y en la cáscara de maní. Como se verá más adelante, se realizan tratamientos con ácidos a la biomasa, previamente a la pirólisis, también se analizaron el contenido de Ca, K, Mg y Na en las cáscaras de girasol y de maní previamente lavadas con ácido sulfúrico al 10%.

Los análisis fueron efectuados utilizando un espectrofotómetro de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), Shimadzu 9000 simultáneo de alta resolución según norma EPA 200.7. Las muestras fueron llevadas a seco en estufa durante 48 horas a 40°C. Las digestiones fueron realizadas mediante un digestor de microondas Mars-5, CEM Corporation, USA, empleando ácido nítrico pro-análisis Merck, según norma SRM 1577a

(potencia: 400 W, presión (máxima): 800 psi, temperatura (máxima): 200°C, tiempo: 15 minutos.

Los resultados presentados en la Tabla 2.4, representan valores promedios de 3 réplicas de digestión con ácido sulfúrico y 3 lecturas sobre cada réplica a la longitud de onda óptima (mejor relación señal/ruido, considerando la altura de pico). Los resultados obtenidos a otras longitudes de onda, para los 4 elementos bajo estudio indican, en todos los casos (excepto el Na), la misma tendencia: mayor concentración en muestras no pre-tratadas con ácido sulfúrico. Se concluye que el lavado remueve estas especies de metales alcalinos, salvo en el caso del Na. Puede suponerse que dicho lavado forma sulfatos que se desprenden de la biomasa durante el tratamiento. El pre-tratamiento con H₂SO₄, produce un lixiviado, quedando entre un 5 y 12 % de la cantidad total.

En cuanto a las especies de sodio presentes en la biomasa sin tratar, su concentración es la más baja entre los otros metales. Por otra parte, el aumento en su concentración observado luego del lavado con el ácido se debería a la introducción de Na presente en el H₂SO₄ como impurezas.

Tabla 2.4: Contenido (porcentaje en peso) de metales alcalinos en cáscara de girasol y cáscara de maní, con y sin lavado con ácido sulfúrico.

Muestra	Contenido de metales alcalino (%)			
	Ca	K	Mg	Na
Cáscara de girasol	0,32	1,04	0,19	0,01
Cáscara de girasol - H ₂ SO ₄	0,041	0,056	0,016	0,047
Cáscara de maní	0,12	0,67	0,11	0,01
Cáscara de maní - H ₂ SO ₄	0,01	0,01	0,02	0,01

Al comparar las dos fuentes de biomasa entre sí, la de maní y la de girasol, se observa un menor porcentaje de metales en la primera materia prima. En este sentido la cáscara de girasol es una biomasa que presentará dificultades para ser atacada térmicamente durante la pirólisis.

2.4. - Análisis termogravimétrico (TGA)

Dado que el resultado de los procesos de pirólisis dependerán fuertemente de la termolabilidad de las muestras, se analizaron las biomásas de cáscara de girasol y de maní por un análisis termogravimétrico (TGA). El objetivo es el de caracterizar y comparar las muestras desde el comportamiento de las mismas ante la temperatura.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TGA). Así, por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto.

El equipo empleado para realizar la caracterización por TGA, consistió en una balanza termogravimétrica Perkin Elmer II. La rampa de calentamiento de fue de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta los 700°C, en atmósfera de N₂ (10 ml/min).

Las Figs . 2.1 y 2.2 muestran los resultados obtenidos con las cáscaras de girasol y de maní respectivamente.

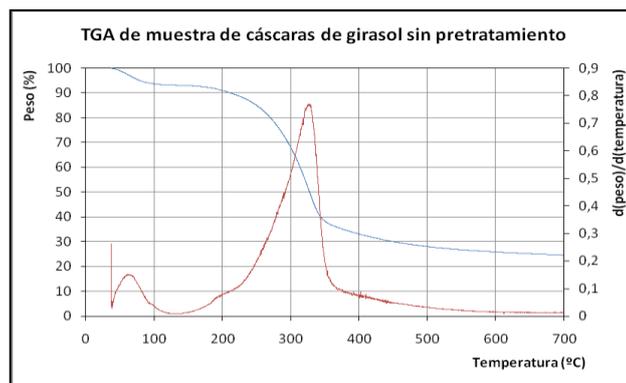


Figura 2.1: TGA de cáscara de girasol sin pre-tratamiento (Masa utilizada: 23,89 mg).

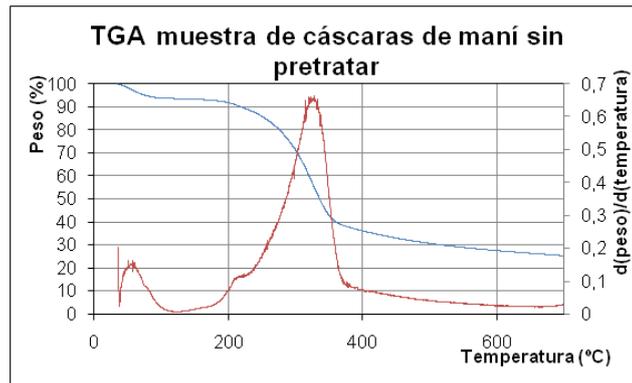


Figura 2.2: TGA de cáscara de maní sin pre-tratamiento (Masa utilizada: 13,34 mg)

La comparación de ambas figuras nos lleva a las siguientes conclusiones: ambas muestras presentan perfiles de pérdida de peso por descomposición térmica muy similares y en principio no habría una diferencia neta entre ambas. Las dos muestras presentan el comienzo de la descomposición térmica a los 200°C, y una máxima tasa de descomposición a los 330°C, estas tasa es de 0,75 para el girasol y 0,64 para el maní. Se observa un pico antes de los 100°C que se relacionaría con la pérdida de agua y luego un gran pico con un máximo a los 330°C, con un pequeño hombro luego de los 200°C. En ambas muestras el porcentaje de materia no degradada es de 25%. Por lo tanto, se concluye que ambas materias primas tienen igual termolabilidad y que a pesar de las diferencias en contenido de lignina (el material más refractario) en ambas (ver Tabla 2. 2) se logra atacar la misma cantidad de biomasa en ambos casos. Por otra parte, se concluye que no existe, al menos desde el punto de vista de la termolabilidad, una influencia negativa en cuanto a los metales K y Ca . Ambos son relativamente abundantes en la cáscara de girasol (ver Tabla 2.4) y sin embargo se logra atacar térmicamente la misma cantidad de girasol que de maní.

3.-Pre-tratamiento realizados a la biomasa

Ambos constituyentes de las biomásas estudiadas en este trabajo, la lignina y la materia holocelulósica (celulosa y hemicelulosa) conforman polímeros orgánicos, con una estructura compacta que, por lo tanto, es en principio difícil de degradar en cualquier proceso térmico.

Se ha reportado en la bibliografía que los tratamientos de los materiales lignocelulósicos con ácidos permiten lograr un mayor porcentaje de degradación en el posterior proceso de pirólisis [9]. Lo que se busca con este pre-tratamiento, es una mayor exposición de las fibras a la acción del calor, mediante una debilitación de la estructura de lignina y celulosa, y con esto, disminuir el contenido de sólidos una vez concluida la pirólisis.

Con esta consideración se evaluó la alternativa para las cáscaras de girasol y maní, de proceder a un pre-tratamiento con un ácido fuerte, y se seleccionó el ácido sulfúrico, dado que su empleo está bastante difundido en este tipo de procesos de pirólisis, así como también, en cualquier proceso de tipo industrial. Considerando los cuatro ácidos fuertes más conocidos, nítrico, clorhídrico, sulfúrico y perclórico, el sulfúrico es el que menor costo económico representa.

El lavado con ácido consistió en la maceración de la biomasa en una solución al 10% de H_2SO_4 durante 24 horas a temperatura ambiente. Luego se procedió a desechar el sobrenadante y se efectuaron sucesivos lavados con agua hasta reacción negativa de ácido. Una vez eliminado todo el ácido, se secó la muestra en estufa $100^{\circ}C$ hasta peso constante.

La efectividad del pre-tratamiento se evaluó mediante un estudio de TGA, para estudiar la acción que tiene este pre-tratamiento sobre la cantidad de material degradado.

En las Figs. 2.3 y 2.4, se muestran los perfiles de degradación térmica de esta materia prima cáscara de girasol y de maní lavadas con ácido respectivamente.

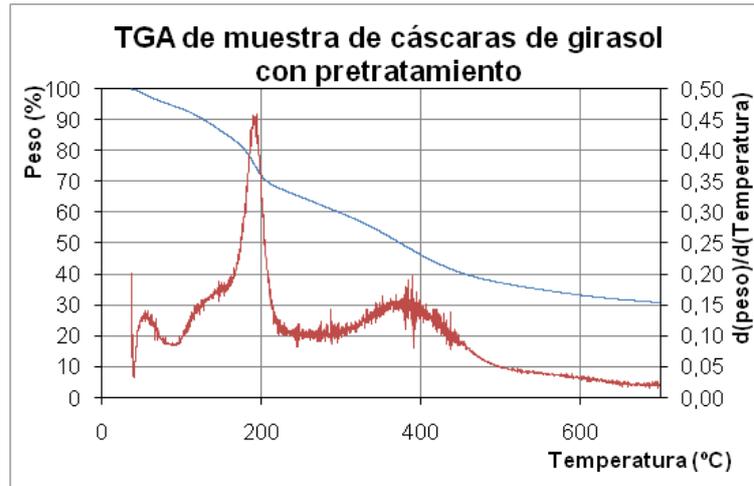


Figura 2.3: TGA de cáscara de girasol con pre-tratamiento ácido (Masa utilizada: 13,16 mg)

Este análisis muestra que la descomposición térmica es un 5% menor en la muestra pre-tratada con H_2SO_4 , el porcentaje de materia no degradada es del 30%, resultado que coincide con la literatura [10]. A pesar de que se degrada una menor cantidad de biomasa, un cambio muy sensible e importante es que dicha descomposición comienza a menor temperatura en la muestra pre-tratada. A $95^\circ C$ ya comienza la descomposición, mientras que la muestra no pre-tratada empieza su degradación alrededor de los $200^\circ C$. La mayor velocidad de descomposición para la muestra pre-tratada es alrededor de los $194^\circ C$, mientras que en la muestra no pre-tratada es a los $330^\circ C$.

En cuanto a la cáscara de maní, también se observa la misma tendencia al comparar los resultados del material lavado con ácido con aquel sin lavar (ver Figura 2.2).

Del análisis de los resultados del pre-tratamiento con ácido sulfúrico se concluye que es ventajoso el pre-tratamiento para acondicionar el material a pirolizar, ya que permitiría eficiencia del proceso, menor costo de operación,

pero resulta desventajoso desde el punto de vista de la cantidad de materia degradada.

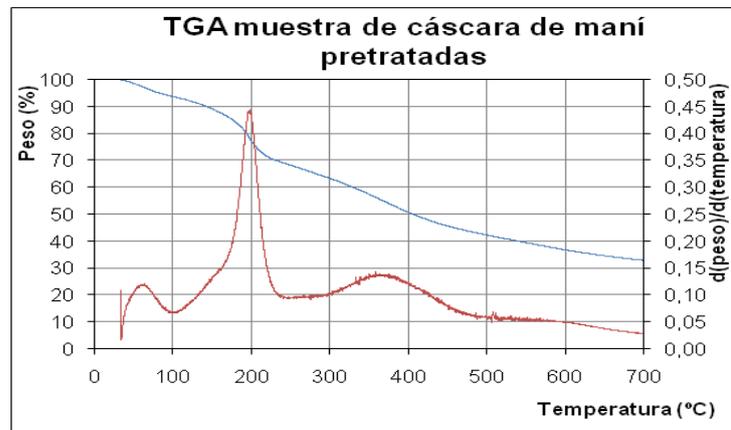


Figura 2.4: TGA de cáscara de maní con pre-tratamiento ácido (masa utilizada: 21,51 mg).

4.Conclusiones

Entre las biomasas analizadas, la cáscara de girasol, la más abundante en la región, es en principio un material apto para realizar procesos de pirólisis. Esto se basa en las siguientes consideraciones:

*Tiene una concentración de lignina que no es elevada en comparación con otras biomasas, por lo cual, en principio no se tendría un gran obstáculo para su pirolización.

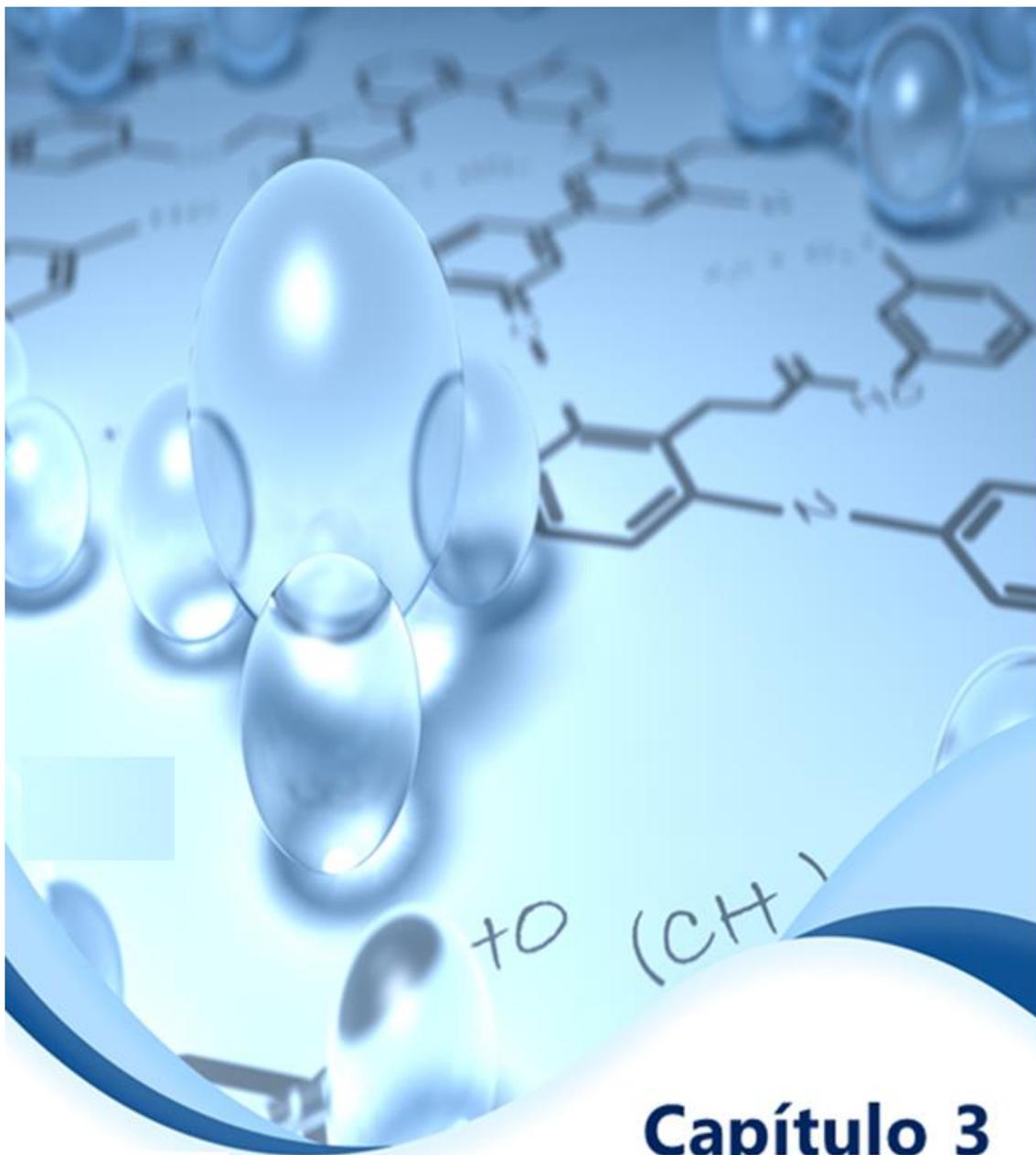
*Al mismo tiempo su composición en compuestos nitrogenados no es relativamente alta.

*Por el contrario, presenta una elevada cantidad de metales alcalinos que serían un impedimento para lograr un alto rendimiento de productos en la pirólisis.

*El lavado con ácido sulfúrico, elimina estos metales alcalinos en forma notoria. Además disminuye la temperatura de la descomposición de las cáscaras.

Referencias

- [1] <http://www.prensa.argentina.ar/2012/02/16/28230> olivo el cultivo con mayor crecimiento en argentina.php
- [2] <http://www.oliium.com.ar>
- [3] Gatani M., Arguello R., Sesin S. “Materiales compuestos de cáscaras de maní y cemento. Influencia de diferentes tratamientos químicos sobre las propiedades mecánicas” – 2008.
- [4] Bio Energía en General Deheza -Generación eléctrica a partir de cáscara de maní y cáscara de girasol – 2006.
- [5] Estación Experimental del Zaidén, CSIC. “Técnicas de Tratamiento Aplicadas al Alpeorajo” Un subproducto sólido del método de centrifugación de dos fases para la extracción de aceite de oliva. 2008.
- [6] López Miranda J., Soto Cruz N., Rutiaga Quiñones O., Medrano Roldán H., Arévalo Niño K. “Optimización del proceso de obtención enzimática de azúcares Fermentables a partir de aserrín de pino”. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Vol. 25, Núm. 2, 2009, pp. 95 -102.
- [7] Conghos, M.M, Aguirre, M.E. Santamaría, R.M. (2003) Biol Fertil Soils 38: 282–287.
- [8] R. Fahmi, A.V. Bridgwater, I. Donnison, N. Yates, J.M. Jones. Fuel 87 (2008) 1230–1240.
- [9] Badie, S. Girgis, Abdel-Nasser A. El-Hendawy. Microporous and Mesoporous Materials 52 (2002) 105–117.
- [10] Quanrun L., Haoquan H., Qiang Zhou, Shengwei Zhu, Guohua Chen. Fuel 83 (2004) 713



Capítulo 3

Reactores de pirólisis

**Análisis de los líquidos pirolíticos
obtenidos por pirólisis sin catalizador**

1.-Reactores de pirólisis empleados en este estudio

Dado que el interés central de este trabajo se focaliza en los líquidos obtenidos por pirólisis, los equipos empleados se diseñaron para maximizar la cantidad de dicha fase. Como fue comentado en el Capítulo 1, se trató de cumplir con las condiciones de pirólisis rápida, esto es, tiempos de contacto breves y altas velocidades de calentamiento, trabajando a temperaturas inferiores a 500°C, evitando la presencia de oxígeno.

En la presente tesis se utilizaron dos reactores, uno de ellos fue instalado en la Facultad de Ciencias Químicas en la Universidad Nacional de Córdoba (de ahora en más equipo de pirolizado 1) y el otro en Plapiqui (equipo de pirolizado 2).

En las ilustraciones siguientes se muestran los equipos utilizados.



Figura 3.1: Equipo de pirólisis utilizado en Córdoba, en la Facultad De Ciencias Químicas



Figura 3.2:Equipo de pirólisis utilizado en Plapiqui.

En el equipo 1 se puede observar el horno pirolizador cilíndrico, dentro del cual está el reactor de vidrio donde se coloca la muestra a ensayar. Este equipo consta de un controlador automático de temperatura. Por el extremo izquierdo del reactor entra una corriente de gas inerte, nitrógeno (200 ml/min), que tiene dos funciones. Una es la de eliminar el aire que tiene el reactor previo a comenzar la experiencia y la otra, la de ayudar a la salida de los gases de la zona caliente, reduciendo con esto, el tiempo de residencia de dichos gases. A este extremo se conecta a una bomba de alto vacío y a un vacuómetro para determinar las presiones del sistema. En el extremo derecho se encuentra el condensador, que es un tubo de vidrio en forma de U, el cual está inmerso en un baño de nitrógeno líquido, allí se va a producir la condensación de los vapores que provienen de la pirólisis.

Una vez alcanzadas las condiciones de presión, temperatura (400°C) y caudal, se hace ingresar una cápsula de porcelana conteniendo aproximadamente 1 gramo de muestra de biomasa, dentro de la zona de calentamiento (en la zona central del reactor). Al concluir el experimento se extraen con solvente orgánico convencional (acetona). Una experiencia típica tiene una duración de 30 - 60 minutos.

Previo a la pirólisis, la muestra se seca en estufa a 150°C hasta peso constante para eliminar la humedad del material.

El equipo 2 consta de un reactor de vidrio de 3 cm de diámetro, que se introduce en un horno. Por el extremo izquierdo (en la Figura 3.2), está la entrada de nitrógeno y a la derecha está el condensador sumergido en el baño de nitrógeno líquido. El control de la temperatura se realiza mediante una termocupla introducida en el reactor. Para disminuir el tiempo de contacto de los gases, se emplea un caudal elevado de gas inerte (N₂, calidad cromatográfica) de 100 ml/min. La temperatura de pirólisis varió entre los 430 – 470 °C y la masa a pirolizar fue de 1 -5 g.

2.-Análisis de los productos de pirólisis.

En forma general se realizaron dos tipos de análisis de los productos de pirólisis. Por un lado se determinaron las fracciones en peso correspondientes al producto sólido, al líquido y al gaseoso. Por otro lado, se analizó químicamente la fracción líquida, principalmente mediante cromatografía gaseosa acoplada a detección por espectroscopía de masas (que se detallará más adelante). En algunos pocos casos también se caracterizó el residuo sólido y los gases.

2.1. -Rendimiento de las tres fracciones

En el equipo de pirolizado 1 se realizaron pirólisis de las cuatro biomásas: cáscara de maní, de girasol, orujo de aceituna y aserrín de pino, determinándose la fracción de sólido o carbón pirolítico, biolíquido y gases. Este balance entre las fases es más fácil de llevar a cabo en el equipo pirolizador 1, de menor porte.

En una experiencia típica se coloca la biomasa y se procede a realizar la pirólisis e inmediatamente se observa la aparición de líquido en el tubo condensador y el proceso finaliza al no detectarse más la formación de este líquido. Finalmente se enfría rápidamente y se pesan la fase líquida y la sólida.

Por diferencia se calcula la masa de la fase gaseosa. En la Tabla 3.1 se reportan las fracciones determinadas para las cuatro biomásas.

Tabla 3.1. Porcentajes en peso de las fases sólida, líquida y gaseosa de pirólisis de diferentes biomásas . Porcentaje en peso de agua en el líquido y de C, O y H en el carbón pirolítico

Biom.	Sól	Líq	Gas	H₂O	O	H	C
Aceit.	26	29	45	10	-	-	-
. Gira.	25	34	41	11	18.7	17.2	64.1
Maní	22	37	41	14	18.8	14.1	67.1
Pino	27	30	43	10	21.1	19.3	59.6

De la comparación de los resultados de la Tabla 3.1, puede concluirse que la cáscara de maní es la biomasa que rinde mayor porcentaje de biolíquido, aunque la cáscara de girasol lleva a un rendimiento no despreciable a líquidos. El orujo de aceituna tiene un pobre rendimiento a la fracción líquida, debido principalmente a la formación de una elevada cantidad de gases.

Podría decirse que ambas cáscaras, de girasol y de maní son aptas para la obtención de biolíquidos con rendimientos relativamente elevados.

En la Tabla 3.1 también se muestra el análisis elemental de C, H y O, correspondiente al residuo sólido que queda luego de la pirólisis de las biomásas estudiadas. De la comparación se observa que el carbón pirolítico proveniente del aserrín de pino es el que mayor porcentaje de O presenta, lo que indicaría que la degradación térmica de la biomasa de aserrín es la que se da con menor profundidad ya que para degradaciones profundas el contenido de O debería ser pobre. Entonces, el residuo sólido que deja el aserrín no solo es el más abundante, si no el menos degradado. Esto se vincularía con el

hecho de que la biomasa de aserrín es la que presenta la mayor proporción de lignina, el material más refractario de la biomasa.

En cuanto a la cáscara de girasol (la que sería de mayor interés en nuestro caso) presenta concentraciones intermedias de O, mostrando que el ataque térmico es intermedio entre el maní y el aserrín.

2. 2.-Análisis Químico de los biolíquidos.

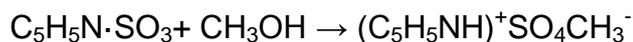
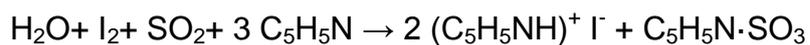
Antes de comenzar a describir el análisis químico de la fracción líquida se realizarán algunos comentarios en cuanto a la denominación de dicha fracción. Se recuerda que la fracción líquida recién obtenida es una compleja mezcla de productos disueltos en agua pirolítica. En el contexto de esta tesis, se usará las denominaciones “fracción líquida” o “bio-liquido” o “bioaceite” indistintamente para referirse al líquido obtenido luego de la pirólisis.

En nuestro estudio, el análisis de la compleja composición de biolíquido se realizó principalmente mediante cromatografía gaseosa acoplada a detección por espectroscopía de masas (Los detalle experimentales aparecen en el Anexo 2). Este análisis no permite la determinación del agua.

2.a- Determinación del agua pirolítica

La concentración de agua pirolítica en los biolíquidos se determinó por el método de Karl-Fischer, que está recomendado para productos de pirólisis [1].

El agua contenida en la fracción líquida fue determinada mediante un equipo Karl-Fischer Mettler V30, con horno calefaccionado. En dicho equipo se llevan a cabo titulación del agua presente mediante la utilización de la reacción cuantitativa de agua con yodo y dióxido de azufre en presencia de un alcohol inferior tal como metanol y una base orgánica tal como piridina, como se muestra en las siguientes reacciones:



A partir de esta técnica se determinó el porcentaje de agua pirolítica que constituye la fracción líquida y que se reporta en la Tabla 3.1. Como puede observarse la fracción de agua es la mayor para el caso de la cáscara de maní. Por otra parte la cáscara de girasol lleva a un biolíquido conteniendo un 11% de agua, lo que indica que en el rendimiento a productos líquidos diferentes del agua sería de un 23%.

2. b- Análisis de los biolíquidos por GC

En todos los casos, los biolíquidos se presentaron como un líquido muy oscuro y con fuerte olor característico a “humo”.

Para analizar los biolíquidos, se disolvió en acetona a las muestras previo a ser inyectadas en el cromatógrafo para diluir los analitos.

El análisis de los resultados resulta complejo dada la gran cantidad de productos obtenidos (más de 100 en todos los casos).

Se identificaron una gran cantidad de picos mediante la biblioteca disponible en el cromatógrafo. En forma general, cabe establecer que el furfural y sus derivados provienen de la degradación de la celulosa, mientras que la hemicelulosa lleva a ácido acético y la lignina a compuestos fenólicos [2,3]. En los cromatogramas provenientes del análisis de los líquidos, a tiempos de retención menores, se encuentran derivados del furfural, ácidos, cetonas y aldehídos de cadena corta (todos ellos provenientes del material holocelulósico), a tiempos más grandes, una gran cantidad de derivados aromáticos, sobre todo fenólicos con diversas cadenas laterales (que provendrían de la lignina), en tiempos aún mayores se encontraron derivados de ácidos carboxílicos. El ácido hexadecanoico [4] es común a todas las materias primas y el ácido oleico es común a las materias primas oleaginosas

[5]. Es importante marcar que los metoxifenoles (como el guayacol, por ejemplo) son el punto de partida de reacciones de condensación no deseadas [6]. Estas reacciones son espontáneas, aún a temperatura ambiente y llevan a la formación de productos de altísimo peso molecular, que se observan como gomas insolubles en el biolíquido y no pueden detectarse por GC. Cada vez que fue detectado alguno de estos metoxifenoles, también fueron observados dichos productos de condensación, por lo tanto su presencia no es deseada en el producto.

Para realizar un análisis cuantitativo de cada pico (cada uno corresponde a un compuesto distinto) se tendría que disponer de un patrón de cada uno, que resulta prácticamente imposible. Para concretar el análisis, se cuantifica de manera relativa, es decir, se comparan la relación de las áreas de los picos de los diferentes productos y se determina como varían con las distintas pruebas realizadas.

En forma general, se agruparon los compuestos de acuerdo a tiempos crecientes de retención. Así se definieron los siguientes grupos:

Grupo 1 – Furanos. Ejemplos: furfural, furfural alcohol, metil furfural, hidrocarburos livianos (todos derivados de la celulosa)

Grupo 2 – Hidroxicetonas e Hidroxialdehidos, aldehidos y cetonas, ácido acético (la mayor parte provenientes de la degradación de la hemicelulosa). Ejemplos: ácido acético, 4 metil-3 penten-2 ona, 2-butanona, 4 hidroxil-4 metil-2 pentanona.

Grupo 3 – Compuestos fenólicos y aromáticos (provenientes de la degradación de la lignina). Ejemplos: fenol, xilenos, tolueno, metoxifenoles. Además aquí se agruparon los productos de condensación, que provienen de mayoritariamente de condensación de fenoles sustituidos.

Grupo 4 – Ácidos carboxílicos. Ejemplos: ácido hexadecanoico, ácido oleico. En este grupo vale una salvedad para el ácido acético, aparece en

tiempos cortos de retención y se clasifica en grupo 2 ya que, como se mencionó proviene de la degradación de la hemicelulosa.

En forma muy simplificada podría decirse que el primer grupo proviene de la fracción holocelulósica, al igual que los compuestos del grupo 2, mientras que los compuestos del grupo 3 resultan de la transformación de la lignina.

En la Tabla 3.2 se presentan los tiempos de retención de algunos compuestos pertenecientes a cada uno de los grupos, si bien para cada cromatograma se realizó, mediante la biblioteca del cromatógrafo, una asignación de compuesto a cada pico.

Tabla 3.2: Ejemplos de compuestos encontrados y sus tiempos de retención*.

Tiempo retención (min) aproximados	Compuesto
3.38	ácido acético
3:62	2-metil hexano
4:83	tolueno
5:64	octanal
5:79	furfural
6.61	furfuril alcohol
9:38	fenol
10:06	2-octen - 1 - ol
11:53	2-metoxi fenol
14:79	4-etil-2-metoxi fenol
22:99	ácido oleico
24:68	ácido hexadecenoico
Tiempos mayores a 25 min	Producto de condensación de los metoxifenoles

(*) Tiempos de retención en las condiciones informadas en el Anexo 2.

En las Figs. 3.3 a-d se muestran los cromatogramas de los bioaceites obtenidos de las distintas fuentes de biomasa: desechos de aceitunas (Fig.3.3 a), aserrín de pino (Fig.3.3 b), cáscara de girasol (Fig.3.3c), cáscara de maní (Fig.3.3d).

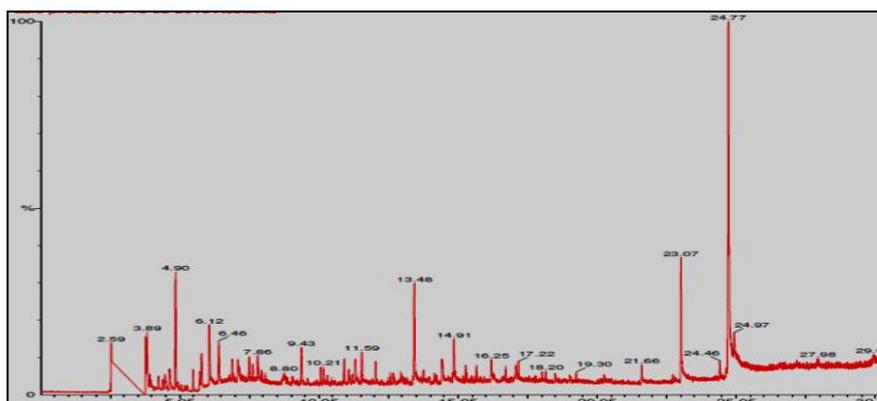


Figura. 3.3a: Cromatograma del bioaceite de orujo de aceituna

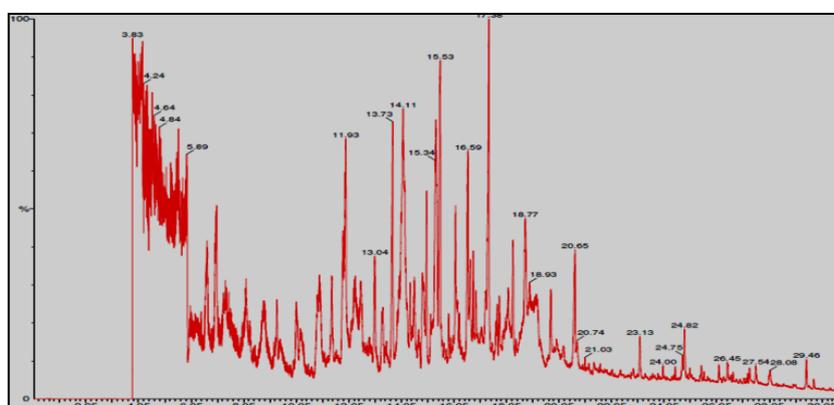


Figura. 3.3b: Cromatograma del bioaceite crudo obtenido con aserrín de pino.

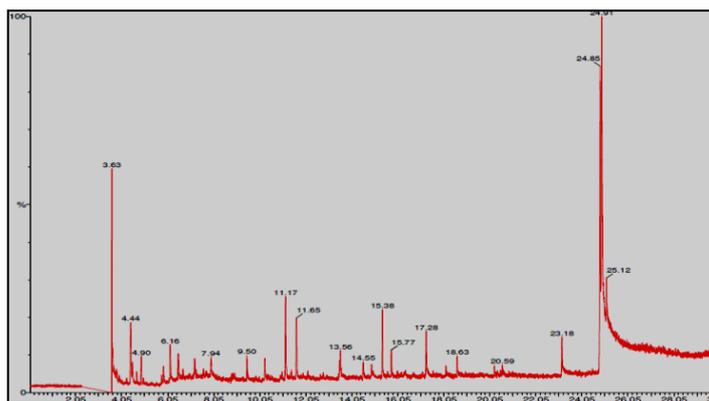


Fig. 3.3c: Cromatograma de bioaceite crudo de cáscaras de girasol.

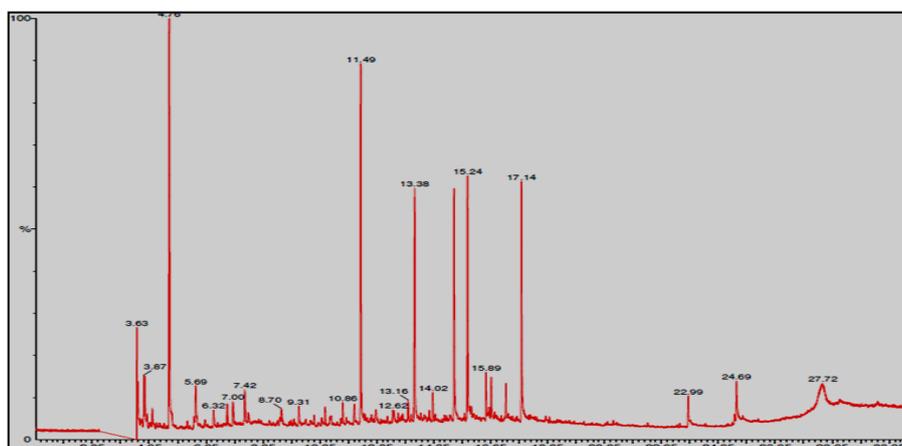


Figura. 3.3d: Cromatograma de bioaceite crudo de cáscaras de maní.

Para todos los casos, dada las condiciones operacionales del cromatógrafo, los compuestos que dan picos que aparecen a tiempos cortos de reacción (menores a 3.6 min) no son detectados. Este es el caso del ácido hidroxiacético o glicólico, hidroxipropanona.

Para detectar estos compuestos se recurrió a realizar un análisis cromatográfico en otras condiciones operacionales. En dicho análisis las muestras del bio líquido fueron extraídas con agua. El análisis cromatográfico de estas muestras permite detectar, si es que se forman en la pirólisis los compuestos arriba mencionados. Para las cuatro clases de biomasa, las

concentraciones de estos compuestos livianos no fue apreciable, por lo que se descarta su análisis en la cuantificación general de los productos.

En la Tabla 3.3, se muestran los datos del análisis semicuantitativo relativo de cada grupo en estudio, de acuerdo al análisis semicuantitativo realizado sobre las Figs. 3.3 a-d.

Tabla 3.3: Porcentaje de grupos de compuestos en las distintas biomásas.

Materia Prima	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
Orujo de Aceituna	26	6	20	48
Aserrín de pino	16	11	71	2
Cáscara de girasol	3	10	27	60
Cáscara de maní	10	11	74	5

De la comparación de las cuatro fuentes de biomasa surge: los biolíquidos provenientes de oliva y girasol poseen alta concentración de ácidos grasos (palmítico, linoléico, oleico, etc) lo que les confiere características no deseadas en cuanto a su pH bajo. Si se compara, para estos dos líquidos, la cantidad de compuestos livianos (grupo 1 y 2) se observa claramente que mientras que para el orujo son mayoritarios el tolueno (4.9min) y algunos furanos (6.12, 6.42 min), para el girasol los ácidos de cadena corta son preponderantes (ver pico a 3.63 min de ácido acético).

En cuanto a los compuestos provenientes de la lignina (grupo 3), los mismos son abundantes en el aserrín de pino y la cáscara de maní.

No se observa en ningún caso levoglucosan, un azúcar de elevado precio [7], que típicamente se observa en determinados casos de pirólisis. Se concluye que el mismo se está descomponiendo en el reactor de pirolizado.

No existe en ningún caso una preponderancia de un compuesto en particular y la gran variedad de los mismos tornaría difícil la separación, para la obtención y posterior aprovechamiento de alguno de ellos. Esta característica ya ha sido comentada en la literatura y lleva a que no puedan utilizarse biolíquidos como los estudiados en esta tesis como fuente de un producto químico en particular.

Analizaremos con un poco más de detalle el cromatograma correspondiente a la cáscara de girasol, que resulta de interés en este trabajo. Como se comentó abundan los ácidos grasos de cadena larga. La abundancia de compuestos del grupo 4, frente a los compuestos más livianos o los fenólicos, es una característica negativa, ya que los ácidos son corrosivos, tornan inestable la mezcla (porque pueden llegar a dar condensaciones espontáneas). El biolíquido presenta el pH más bajo entre todos los analizados (3). Por otra parte, dentro del grupo 3 se observan varios metoxifenoles, como es el caso del 2- metoxifenol (11.65min) , el 2-metoxi -4 -propenil fenol (15.38 min) y el 2-metoxi 4 vinil fenol (17,28 min). Estos compuestos originarán espontáneamente reacciones de condensación durante el almacenamiento [6] que llevarán a la formación de compuestos insolubles y gomas. Así puede preverse que este biolíquido no podría utilizarse para densificar la cáscara de girasol. Por otra parte, su empleo como fuente de biocombustibles resultaría muy complejo, ya que el tratamiento posterior (*upgrading*) debería hacerse sobre un líquido corrosivo y con una alta concentración de oxígeno.

Dado que en nuestra región y precisamente en nuestra ciudad de Bahía Blanca es muy abundante esta biomasa, nos focalizaremos en cómo, a pesar de estas negativas propiedades, poder lograr un aprovechamiento de su pirólisis.

3.-Pretratamientos de las biomasas

Como se comentó en el párrafo anterior, una de las características no deseadas de la cáscara de girasol es su relativa alta concentración de los ácidos carboxílicos, y también de algunos compuestos del grupo 4. Por ello se desarrolló el estudio que se detalla en esta sección con el objeto de elevar la degradación del material celulósico en la cáscara y así, aumentar su concentración relativa con respecto a los compuestos no deseados. Se intenta elevar la concentración de los compuestos del grupo 1 y 2 frente a los 3 y 4.

Los pre-tratamientos seguidos deberían lograr quebrar la estructura de la lignina, disminuir la cristalinidad de la celulosa y si es posible en el mejor de los casos, hidrolizar esta última. Si bien los pre-tratamientos pueden llegar a ser una parte cara desde el punto vista económico, de un proceso, los mismos tienen un gran potencial para aumentar la eficiencia del ataque térmico. En definitiva pueden bajar los costos finales.

Los pre-tratamientos pueden dividirse en dos grandes categorías: físicos (molienda, etc.), fisicoquímicos (tratamiento con vapor/auto hidrólisis, hidrotermólisis y oxidación húmeda) y químicos (tratamiento con álcalis, ácidos diluidos, agentes oxidantes y solventes orgánicos) [8].

En este Capítulos nos abocaremos al estudio de los tratamientos químicos.

3.1. -Cáscaras de maní pre-tratada con H_2SO_4 .

En la Fig. 3.4 a se muestra el cromatograma correspondiente al líquido que proviene de la pirólisis de cáscaras de girasol previamente lavadas con ácido (ver Capítulo 2).

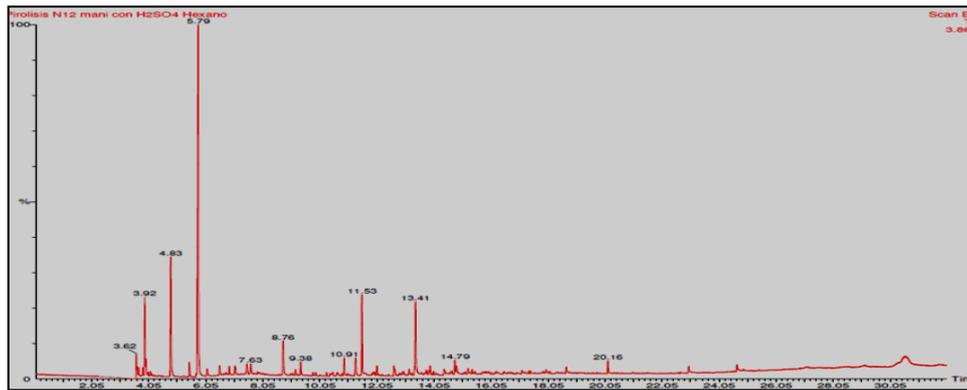


Figura. 3.4: Cromatograma de biolíquido de cáscaras de maní con pretratamiento.

Como puede apreciarse, la digestión previa con ácido tiene un efecto notorio en la distribución de los productos. El pico correspondiente al fenol (4,83 min) y los de los compuestos fenólicos en general disminuyen, frente al del furfural (5,79 min) y el ácido acético (3,92 min). El importante crecimiento del furfural y del ácido acético, originado en la fracción de compuestos celulósicos de la biomasa, indica que el tratamiento ácido fue efectivo para disminuir la cristalinidad de la celulosa y por lo tanto transformar este material en más termosensible.

La menor concentración de metoxifenoles llevará a una menor formación de sólidos durante el almacenamiento. Este es otro aspecto positivo del pretratamiento con ácido.

Otro efecto importante del tratamiento con ácido es el notorio aumento de la fracción líquida, que pasa de un 23 a 30% cuando la biomasa se pre-trata con ácido, modificación que ya ha sido reportada [9].

De esta forma se concluye que el tratamiento lleva a un líquido con propiedades superiores al proveniente del líquido no tratado.

3.2. –Cáscaras de girasol pre-tratada con H₂SO₄

La primera diferencia observada cuando se comparan los resultados de pirólisis del material sin tratar y el lavado con ácido es que la fracción de biolíquido es sensiblemente mayor para el último caso. Aproximadamente se obtiene un 10% más de volumen de biolíquido. Así, el tratamiento resulta beneficioso y esto se debe a que el ácido aumenta la exposición de la biomasa principalmente porque abre las fibras de celulosa, separándolas unas de otras y así se produce una mayor degradación .

En la Fig. 3.5 se presenta el cromatograma correspondiente al biolíquido obtenido por la pirólisis de cáscara de girasol lavada con ácido. Se puede observar que hay sensibles diferencias en cuanto a las cantidades relativas de ácidos y de furanos con respecto a la muestra sin tratar.

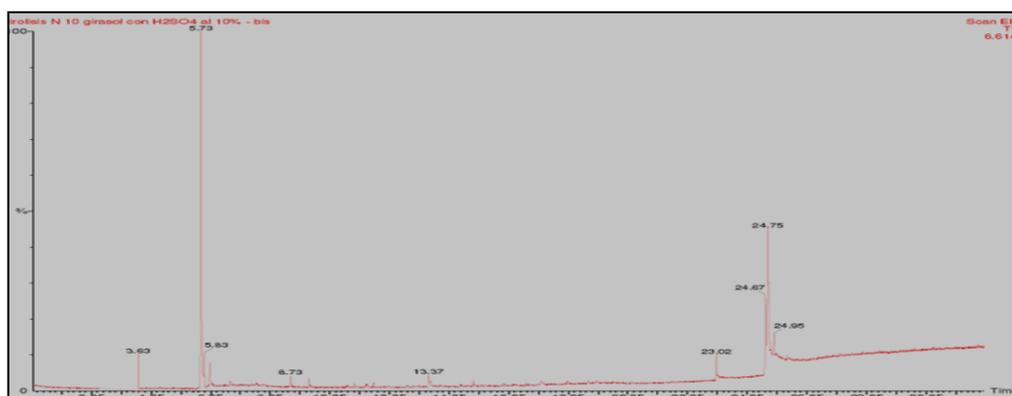


Figura. 3.5: Cromatograma de biolíquido de cáscaras de girasol lavada previamente con ácido sulfúrico.

Se observa, al igual que para la cáscara de maní, un notable aumento del pico asignado al furfural, hecho vinculado a que este compuesto proviene de la descomposición de material celulósico, que en este caso está mucho más lábil. Así, en principio puede concluirse que se logra el objetivo de obtener mayor

cantidad de biolíquido y dentro de él, mayor concentración de compuestos del grupo 1 y 2, provenientes de la celulosa y hemicelulosa.

3.3. -Cáscaras de girasol pre-tratada con álcalis

Las cáscaras de girasol se pretrataron con soluciones concentradas de NaOH para corroborar, según lo reportado previamente, si se produce un ataque a la lignina [8,10].

En este caso, para que el tratamiento sea efectivo, deben emplearse soluciones concentradas del álcali y, además, elevar la temperatura del lavado al menos a 60°C, para que resulte efectivo.

Dicho ataque redunda en que la lignina se solubiliza y se extrae de la biomasa. Luego, el material que resta es susceptible de pirolizar. Este material lavado con álcali brinda un biolíquido rico en compuestos livianos, del grupo 1 y 2 y libre de ácidos grasos. Sin embargo fue desechado por las siguientes consideraciones:

- El tratamiento es muy severo y no compatible con consideraciones ambientalistas.
- Se pierden gran cantidad de compuestos, principalmente fenólicos que quedan en el agua de lavado.
- No es posible labilizar la lignina, volviéndola menos refractaria, simplemente se la extrae de la biomasa.

3.4.-Conclusiones del tratamiento con álcalis y ácidos

Finalmente, del análisis de los resultados relativos a los pre-tratamientos con ácido, puede concluirse que el lavado con ácido sulfúrico es ventajoso, ya que produce mayor volumen de biolíquido, y también se obtendría un bioaceite con menor cantidad de ácidos de alto peso molecular y mayor proporción de furanos.

El tratamiento con álcali fuerte lleva a una menor cantidad de biomasa, por lo que se pierden compuestos que pueden llegar a resultar valiosos.

4.-Análisis de estabilidad durante el almacenamiento de los biolíquidos provenientes de la pirólisis de orujo de aceituna y de aserrín de pino

Uno de los inconvenientes asociados al biolíquido es su baja estabilidad al almacenamiento [6,11].

Entre las reacciones asociadas con la inestabilidad del biolíquido podemos nombrar las reacciones entre los ácidos orgánicos y las olefinas para formar ésteres, los aldehídos con alcoholes para formar acetales, la condensación de aldehídos para dar resinas y la de los aldehídos con compuestos fenólicos para dar también resinas. Todas estas reacciones son la principal causa del envejecimiento del biolíquido y forman productos de alto peso molecular, insolubles en la fase acuosa, que se van depositando como una segunda fase. Esta fase consiste mayoritariamente en productos que provienen de reacciones de condensación de metoxifenoles y fenoles sustituidos que son los principales compuestos que dan origen a estos productos de alto peso molecular. Esto se debe a que los metoxifenoles provienen de la despolimerización de la lignina y una vez en el líquido espontáneamente se repolimerizan. Por ello en principio debe suponerse que las biomásas con más porcentaje de lignina (productora de fenólicos durante la pirólisis) deberían llevar a líquidos más inestables ya que se adjudica a los metoxifenoles como los principales participantes de reacciones de condensación.

En este Capítulo, se realiza el estudio sobre la estabilidad los biolíquidos provenientes del orujo de aceituna (pobre en lignina) y del aserrín de pino (rico en lignina).

Para analizar la estabilidad de los biolíquidos se almacenaron las muestras de orujo de aceituna y de pino durante 6 días. Cada muestra se dividió en 3 partes, una se la dejó en heladera, otra a temperatura ambiente y la tercera en estufa a 40°C. Los recipientes que contenían las muestra líquidas se sellaron de forma tal de impedir la evaporación de compuestos de relativamente elevada presión de vapor.

Todas las muestras se analizaron mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopía de masas.

4.1.- Estabilidad durante el almacenamiento del orujo de aceituna

En la Figs. 3.6 a-c se muestran los cromatogramas del líquido proveniente de orujo de aceituna, correspondiente al almacenamiento en heladera, a temperatura ambiente y en estufa 40°C, todos durante 6 días.

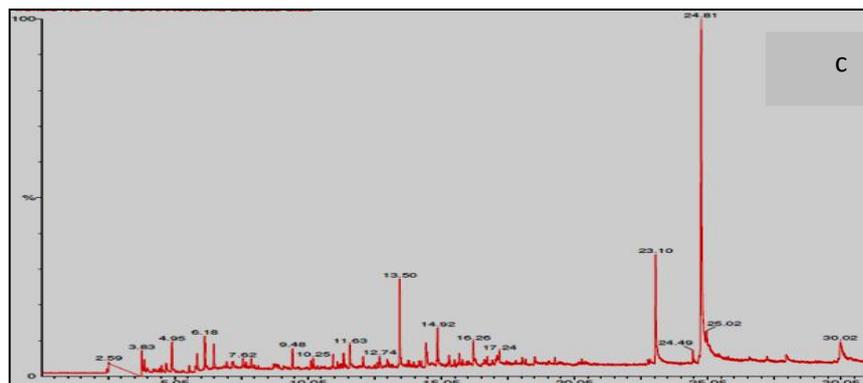
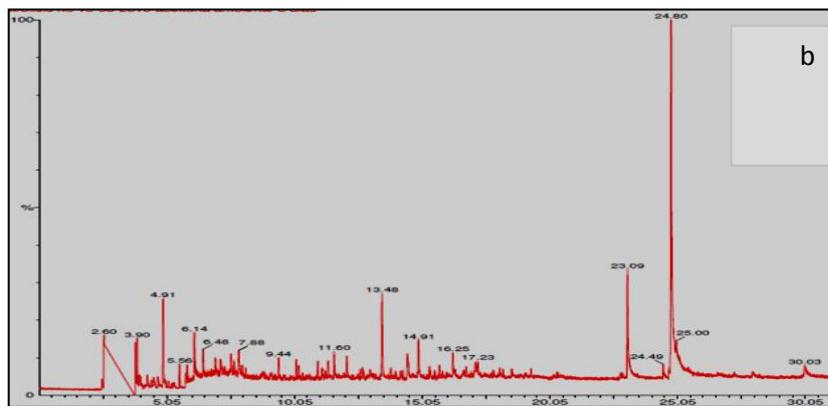
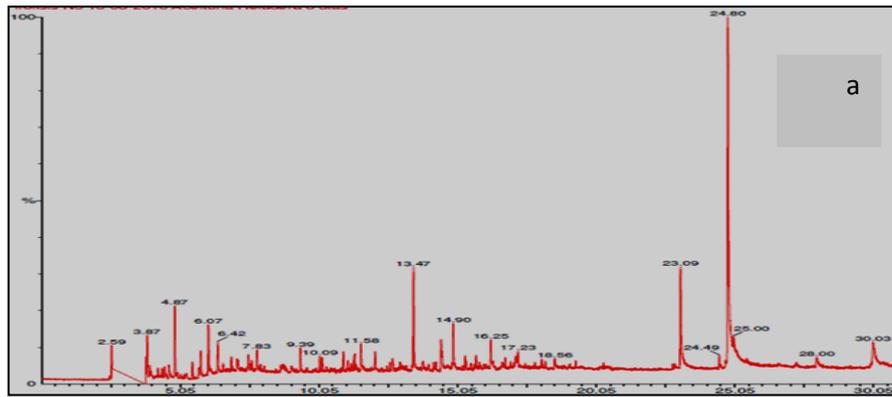


Figura. 3.6. Cromatograma del biolíquido de orujo de aceituna almacenado en (a) heladera, (b) a temperatura ambiente y (c) a 40°C durante 6 días.

En la Tabla 3.4, se muestran las proporciones relativas de cada grupo en estudio. Además de los grupos ya mencionados (1 -4) se ha especificado en esta Tabla otro grupo correspondiente a los hidrocarburos (HC) livianos, antes incluidos en el grupo 1. Ellos son el butano, isobutano, pentano.

Tabla. 3.4: Porcentaje de los diferentes compuestos para los líquidos provenientes de la pirólisis del orujo de aceituna fresco y almacenado

	Porcentaje de grupo de compuestos			
	Fresco	Heladera	Ambiente	Estufa
Grupo 1	16,5	6,6	5,3	4,7
Grupo 2	6,0	5,6	8,0	4,3
Grupo 3	20,0	22,6	15,2	23,3
Grupo 4	48,0	57,0	59,0	63,5
H.C.	10,0	8,2	13,0	4,2

Se observa que los compuestos del grupo 1 van decreciendo en proporción con los demás, al compararse las muestras analizadas con el biolíquido fresco. Dado que en este grupo se encuentran compuestos con grupos carbonilos (aldehídos y cetonas) la disminución de los mismos indica que se produjeron reacciones de condensación originados por el grupo carbonilo de estos compuestos del grupo 1, con los fenoles sustituidos, ya que la concentración de estos últimos también disminuye.

También disminuye apreciablemente la concentración de los hidrocarburos livianos en los líquidos envejecidos. Probablemente se evaporan de la muestra, logrando evitar el sellado.

Además, se observa que la proporción del grupo 4 va en aumento, exactamente lo contrario a lo que se quiere en un bioaceite. Es posible que haya ocurrido alguna reacción de condensación entre los aldehídos y cetonas de la mezcla con los compuestos fenólicos, ya que en los cromatogramas se observa un aumento de los compuestos con alto peso molecular, con anillos aromáticos. En este sentido es importante mencionar que el pico del ácido 3-fenilpropanoico (con tiempo de retención de 24.85 min) es un producto proveniente de la condensación de los fenoles sustituidos, como el metoxifenol. Así, el aumento de este producto se relaciona directamente con la aparición de productos de alto peso molecular, provenientes de reacciones de condensación y que llevan a la aparición de gomas insolubles. Se puede concluir que el almacenamiento de los bioaceites provenientes del orujo de aceituna lleva a una disminución de la calidad del mismo, debido a la formación de compuestos insolubles. Así, el almacenamiento de los biolíquidos lleva a la pérdida de la homogeneidad del líquido debido a varias reacciones de condensación, aún cuando la biomasa correspondiente posea una cantidad relativamente baja de lignina. Es de destacar que el envejecimiento descrito no puede evitarse por el almacenamiento a temperaturas subambiente.

4.2.- Estabilidad durante el almacenamiento de aserrín de pino.

En este caso, además de la muestra envejecida durante 6 días, se analizaron biolíquidos almacenados por 2 y 13 días. Recordemos que la biomasa de aserrín posee la máxima cantidad de lignina entre las estudiadas en esta tesis.

En la Figura 3.7, se muestra el cromatograma correspondiente a bioaceite tomado como blanco, que corresponde al biolíquido fresco. Como ya fue comentado este bio-oil es rico en compuestos aromáticos y no presenta prácticamente ácidos carboxílicos de cadena larga.

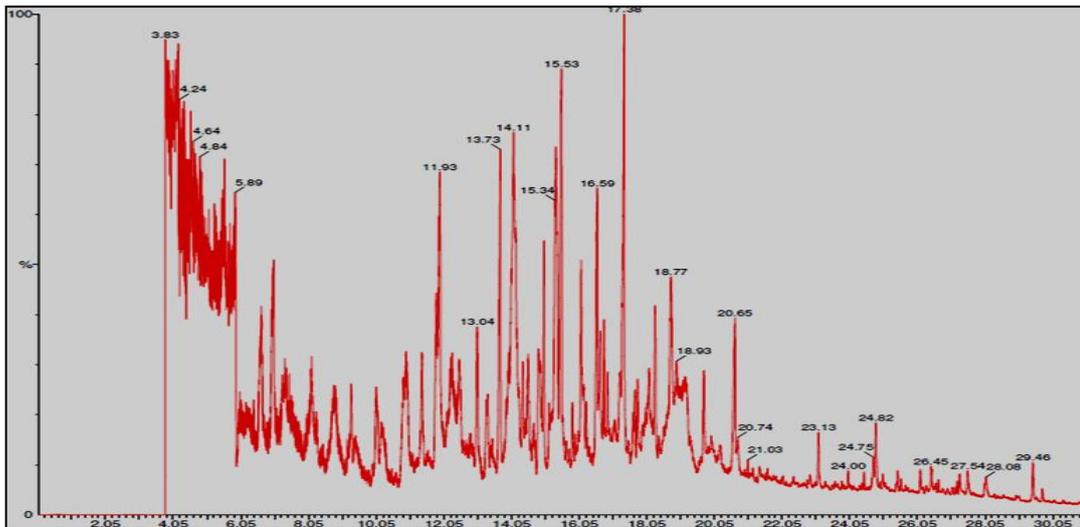


Figura. 3.7: Cromatograma de biolíquido fresco de pino

Los espectros obtenidos a los 2 días de obtenido el bioaceite se muestran a continuación.

La Fig. 3.8a, corresponde al cromatograma de la muestra ubicada en la heladera a 4°C, la Fig. 3.8b, muestra el cromatograma de la muestra almacenada a temperatura ambiente y la Fig. 3.8c corresponde a la muestra en estufa a 40°C.

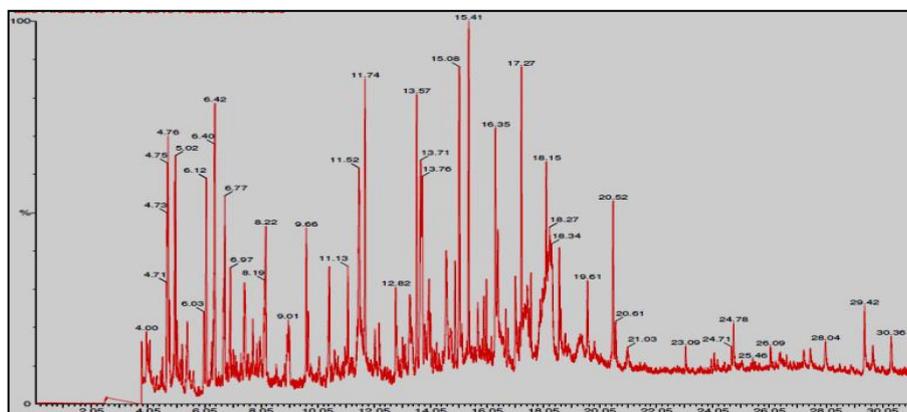


Figura. 3.8a: Cromatograma de bioaceite de pino en heladera, almacenado 2 días.

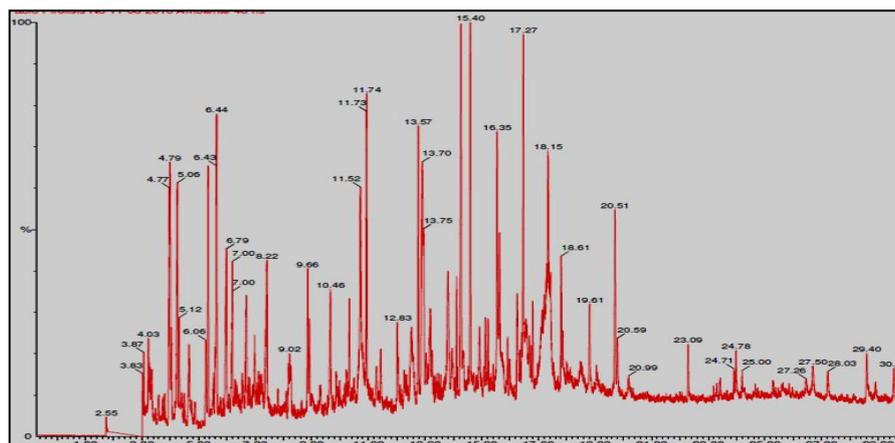


Figura. 3.8b: Cromatograma de biolíquido de pino almacenado 2 días a temperatura ambiente.

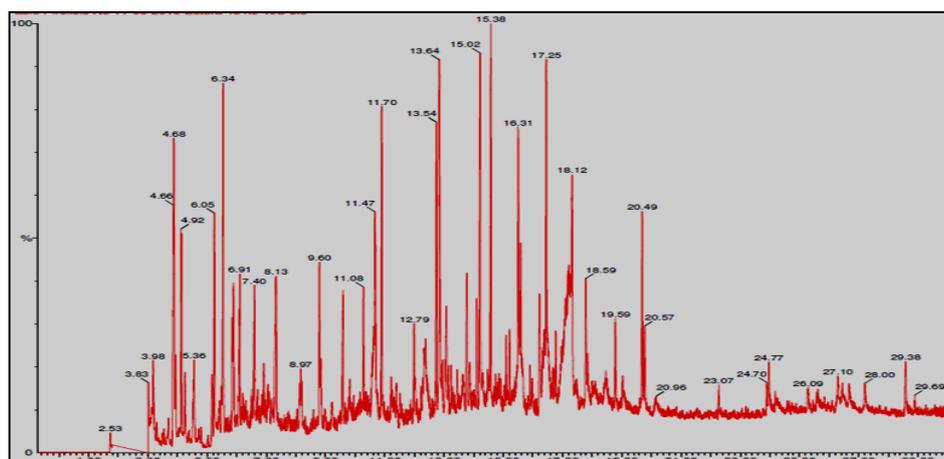


Figura. 3.8c: Cromatograma de biolíquido de pino en estufa, almacenado 2 días a 40°C.

Tabla. 3.5: Áreas cromatográficas relativas de pino, en las 3 condiciones, almacenado 2 días.

	Blanco	Heladera	Ambiente	Estufa
Grupo 1	16	10	11	9
Grupo 2	11	30	20	31
Grupo 3	71	55	65	58
Grupo 4	2	4	4	1
H.C.	-	-	-	-

En la Tabla 3.5 se muestran las áreas relativas de cada grupo. Se aprecia un aumento del grupo 1 y 2 y una disminución relativa apreciable del grupo 3, el grupo 4 presenta un leve aumento de proporción en los líquidos almacenados con respecto al fresco.

Los cambios observados para todos los líquidos, luego de dos días, se interpretan asociados a la pérdida de compuestos fenólicos (grupo 3). Se postula que los compuestos fenólicos reaccionan para formar compuestos de cadena más larga por reacciones de condensación. Visualmente se observa la aparición de gomas. La elevada masa molar de estas últimas sería un impedimento para su detección mediante espectroscopía de masas.

A continuación se muestran los resultados del análisis a los 6 días de almacenamiento. La Fig. 3.9a, corresponde a la muestra en heladera, la Fig. 3.9b a la muestra en ambiente y la Fig. 3.9c a la muestra en estufa.

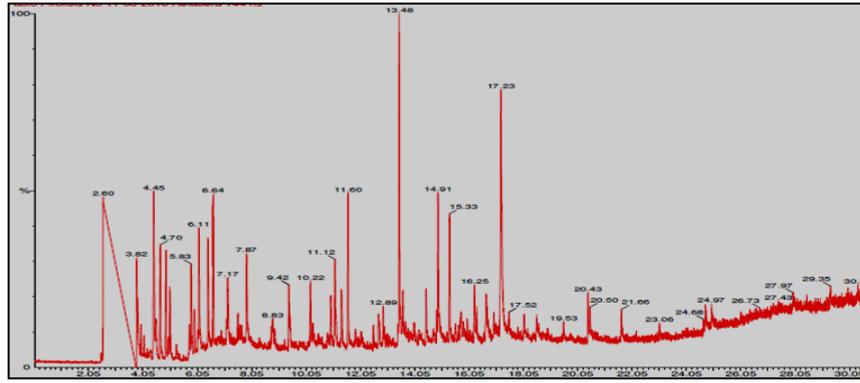


Figura. 3.9a: Cromatograma de bioaceite de aserrín de pino en heladera, almacenado a los 6 días.

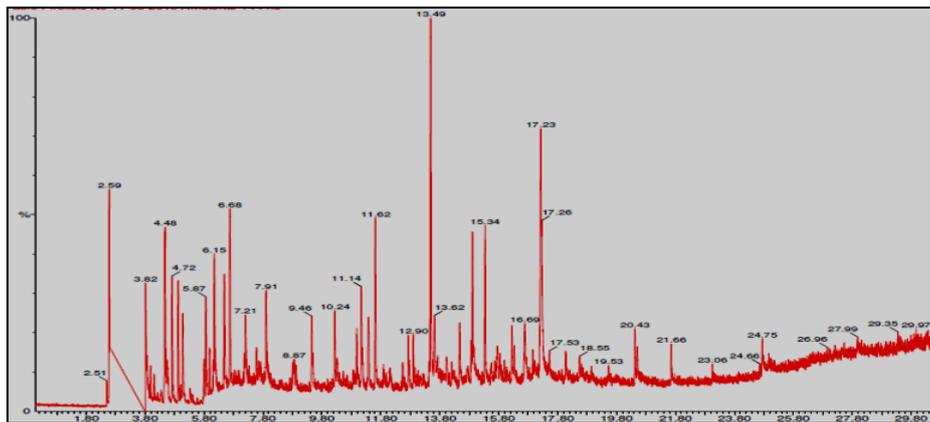


Figura. 3.9b: Cromatograma de biolíquido de aserrín pino en ambiente, almacenado 6 días.

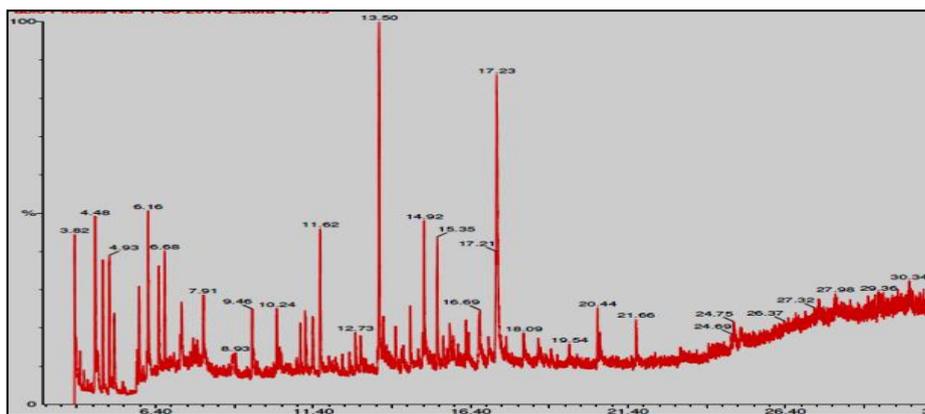


Figura. 3.9c: Cromatograma de biolíquido de aserrín de pino en estufa, almacenado 6 días.

Tabla. 3.6: Areas cromatográficas relativas del aserrín de pino, en las 3 condiciones, muestra a los 6 días.

	Blanco	Heladera	Ambiente	Estufa
Grupo 1	2,59	7,89	8,29	8,48
Grupo 2	17,82	26,4	30,78	29,52
Grupo 3	78,16	55,62	51,51	54,49
Grupo 4	1,43	5,65	3,95	1,67
H.C.	-	4,44	5,47	5,84

En la Tabla 3.6, se muestran los resultados obtenidos en cuanto a las áreas relativas de cada grupo. Se observa la misma tendencia que mostraban las muestras de 2 días.

También se analizó una muestra preservada en heladera por 2 años. En la Fig. 3.10 se muestra el cromatograma correspondiente.

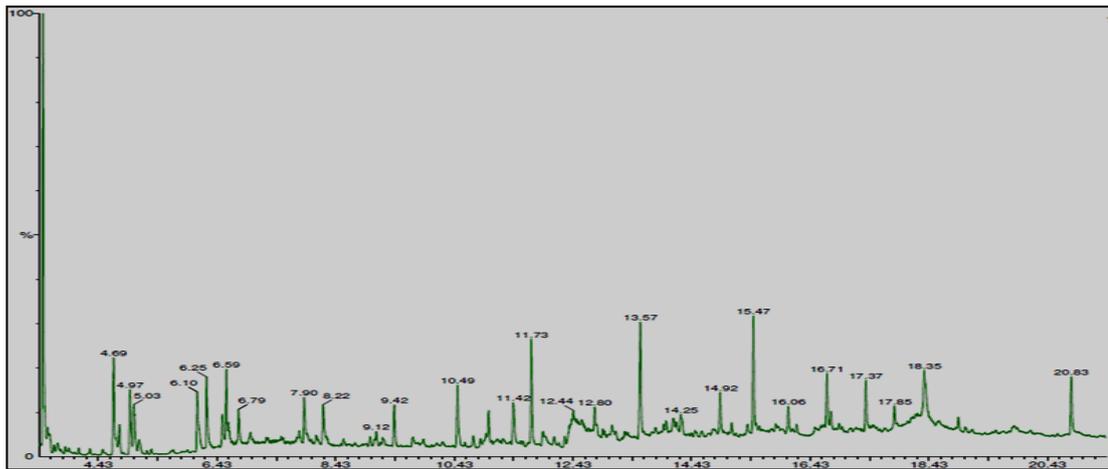


Figura. 3.10: Cromatograma del biolíquido de desechos de pino almacenado en heladera durante 2 años.

Se pueden ver importantes diferencias con respecto a los cromatogramas anteriores. El cambio más significativo está asociado al grupo de aromáticos y ácidos carboxílicos, lo que se pierden, probablemente por condensación para dar compuestos de alto peso molecular. Es notoria la formación de una gran cantidad de residuo sólido alquitranoso.

Tabla. 3.7: Áreas cromatográficas relativas del biolíquido de pino, almacenado en heladera..

	Blanco	2 días	6 días	13 días	2 años
Grupo 1	2,59	10,36	7,89	7,34	9,18
Grupo 2	17,82	30,38	26,4	25,05	45,72
Grupo 3	78,16	54,92	55,62	56,61	35,65
Grupo 4	1,43	4,34	5,65	7,12	4,38
H.C.	-	-	4,44	3,88	0,94
Esteres	-	-	-	-	4,13

El grupo 1 crece, pero lo hace en proporción relativa, al igual que el grupo 2. El grupo 3 muestra un gran descenso, llegando a menos de la mitad que en el blanco. El grupo 4 muestra un aumento leve y aparecen ésteres.

4.3.- Agregado de agua o metanol al biolíquido proveniente de la pirólisis de aserrín

Al líquido recién obtenido se le agregó agua (10% v/v). Se observó inmediatamente la formación de dos fases, una líquida (compuestos hidrosolubles y el agua agregada) y otra sólida conformada por gomas que precipitan. De esta forma se acelera el proceso observado durante el almacenamiento. El líquido que se separa de las gomas presenta una concentración elevada de los compuestos del grupo 1 y 2 y prácticamente no contiene otros compuestos de mayor peso molecular. Este biolíquido resulta muy estable al almacenamiento ya que permanece homogéneo durante al menos 10 días a temperatura ambiente.

El agregado de metanol (1%v/v) al biolíquido recién obtenido luego de la pirólisis de aserrín de pino no tiene ningún efecto en los primeros instantes. Pero este líquido permanece homogéneo al menos 10 días a temperatura ambiente. Al adicionarse metanol al biolíquido envejecido (2 días de

almacenaje) se logra la disolución de las gomas formadas y el líquido permanece estable por aproximadamente 2 días.

4.5.-Conclusión del análisis de la estabilidad de los biolíquidos.

Este análisis se realizó sobre dos tipos de biomasa de naturaleza diferente, las cuales brindan biolíquidos de pirólisis con características muy diferentes. Por un lado el líquido proveniente del aserrín de pino posee una alta concentración de compuestos fenólicos, mientras que el orujo de aceitunas es abundante en ácidos carboxílicos. El biolíquido proveniente del orujo es muy inestable. Los productos livianos decrecen con el tiempo, aún preservando el líquido en la heladera. Se forman compuestos de alto peso molecular que se separan en otra fase alquitranosa. En general decrecen los compuestos carbonílicos por que se condensan a otros productos. Visualmente se ve la formación de gomas, con el paso de los días. Por otro lado se observa la aparición de nuevos productos como el ácido 3-fenilpropanoico que viene de la condensación de aldehídos con fenoles sustituidos.

En cuanto al envejecimiento del líquido proveniente del aserrín de pino, el mismo se debe principalmente a la pérdida de compuestos fenólicos porque los mismos intervienen en reacciones de condensación que dan lugar a la producción de gomas que se separan del líquido.

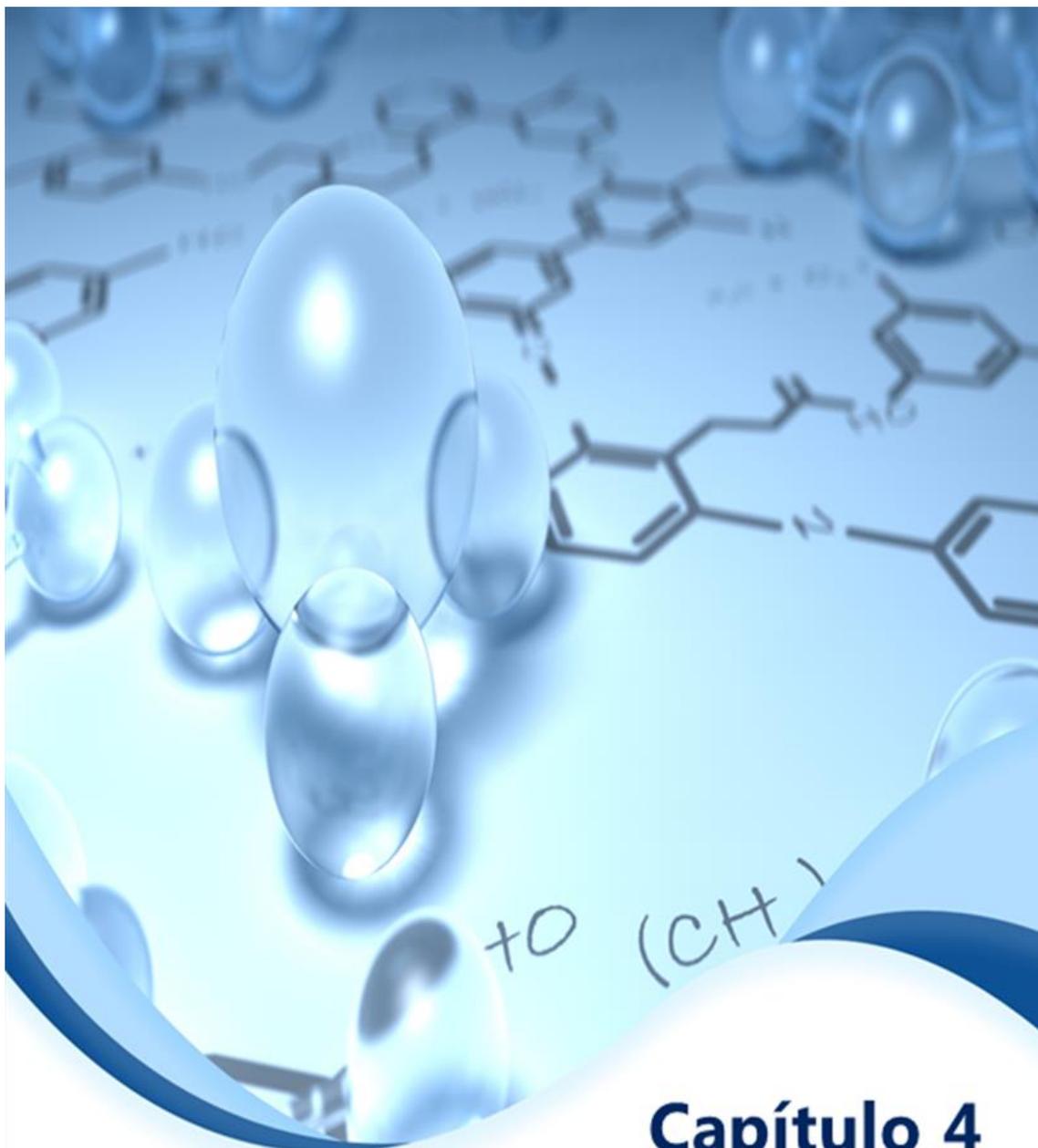
El agregado de metanol al líquido obtenido por pirólisis confiere cierto grado de estabilidad, solubilizando los compuestos de la fase sólida.

El agregado de agua al biolíquido lleva a una separación inmediata en dos fases. Descartar la fase no acuosa permite recuperar un líquido muy estable al almacenamiento, aunque este no contiene la fracción de compuestos provenientes de la lignina.

El agregado de metanol resulta conveniente ya que evita el envejecimiento del biolíquido, el cual permanece estable al menos durante dos días.

Referencias

- [1] Czernik, S., Johnson, D., Black, S., *Biomass and Bioenergy*, 7 (1994) 187–192
- [2] Hasche, R.L., *Industrial and Engineering Chemistry* 37(1945)52 – 54
- [3] Paulus Johannes de Wild, tesis “*Biomass for chemicals*” presentada en Rijdsuniversiteit, Groningen, Holanda, 2001. https://www.ecn.nl/fileadmin/ecn/corp/Nieuws/2011/Thesis_pyrolyse_compleet_Paul_de_Wild.pdf
- [4] Ma, F., Hanna, M., *BITE* 70 (1999) 1-15
- [5] Senoz, S., Angin, Yorgun, S., *Biomass and Bioenergy*, 19 (2000) 271-279
- [6] Diebold J. “A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage and Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. NREL 2000;1:3-42.
- [7] Trahanovsky, W.S., Ochaoda, J.M., Chen, W., Revell, K.D., Arvidson, K.B., Yu, W., Huiyan, Z, Chung, St., Chang, S., 2003. *ACS Symp. Ser.* 841, 21–31
- [8] Kumar, P., Barrett, D., Delwiche, M., Stroeve, P. *Ind. and Eng. Res.* 48 (8) (2009) 3713-3729
- [9] Jiang, L., Hu, S., Sun, L.S., Su, S., Xu, K., He, L.M., Xiang, J., *Bioresour. Technol.* 146 (2013) 254–260.
- [10] Wang, Z., Keshwani, D., Redding, A., Cheng, J., *BITE* (2010), doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.097
- [11] Fahmi R., A.V. Bridgwater, A. V., Donnison, I., Yates, N., Jones, J. M. *Fuel* 87 (2008) 1230–1240



Capítulo 4

Preparación y Caracterización de catalizadores

1.-Introducción

En este capítulo se presenta un estudio de dos tipos de catalizadores: por un lado aquellos que se emplearán para realizar las pirólisis de biomasa, mientras que por el otro se muestran los resultados correspondientes a aquellos que serán destinados al tratamiento del biolíquido.

En algunos casos estos catalizadores fueron muestras comerciales, mientras que en otros casos se realizó su síntesis en el contexto de esta tesis. Las muestras se caracterizaron con diversas técnicas: TEM, XRD, medidas de isothermas de adsorción de N_2 a 77K, TPR, TPD de NH_3 , medidas potenciométricas de acidez.

2.-Catalizadores empleados para pirólisis.

Todos los catalizadores empleados se detallan en la Tabla 4. 1.

En el caso de la Niobia (Nb_2O_5), denominada **NAA**, la misma fue provista por la compañía CBMM, Brasil.

La Ceria (CeO_2) es una muestra proveniente de Rhône –Poulenc y se designó con el nombre de **C**.

La sílica (SiO_2), también fue de procedencia comercial de la empresa Davison Chemicals. La muestra se denominó **S**.

Como se detalla en la Tabla 4.1, las muestras preparadas para este trabajo fueron: **NBA**, **F** y los catalizadores de la familia de los mesoporosos MCM-41, **M**, **AM** y **FM**.

La muestra **NBA**, proviene de la calcinación de **NAA** (Nb_2O_5) por 20 horas a 800°C. El objetivo del tratamiento de calcinación prolongado es disminuir su área específica.

En cuanto a la muestra de hematita, α - Fe_2O_3 , **F**, la misma fue preparada siguiendo lo descrito en la referencia [1]. Para la preparación de los catalizadores de la familia mesoporosa, **M**, **AM** y **FM** se siguió una síntesis hidrotermal clásica de acuerdo a la referencia [2]. Brevemente puede decirse que la muestra M corresponde a la forma silícea pura de MCM-41. La misma se preparó empleando bromuro de acetil trimetil amonio (CTAB) como surfactante y silicato de sodio como la fuente de silicio.

Tabla 4.1: Características físico-químicas de los catalizadores.

Cat.	Comp.	S bet^b	Dp^c	Ac. ^d	Ac^e	Redox^f
S^a	SiO₂	240	<2	0,12 md		-
NAA^a	Nb₂O₅	150	<2	1,43 f	9,1	..
NBA	Nb₂O₅	12	3,9	0,7 f	1.2	-
C^a	CeO₂	119	<2 y 18	2,45 mf	5	Ce ^{IV} /Ce ^{III}
M	MCM-41	1150	3,9	1,2 md		-
AM	Al- MCM-41	1056	3,6	2,31 d	13,8	-
FM	Fe- MCM-41	998	4,2	1,51d		Fe ^{III} /Fe ^{II}
F	α.Fe₂O₃	26	--	0		Fe ^{III} /Fe ^{II}

a: Muestras comerciales

b: Área Superficial específica determinada por método BET

c: Diametro de poro determinado por Sortometría de N₂ a 77K

d: Acidez medida por titulación potenciométrica Miliequivalentes de base necesarias para neutralizar 1 g de catalizador. md: fuerza ácida muy debil, d: fuerza ácida débil, f: fuerza ácida fuerte, y mf : fuerza ácida muy fuerte.

e: Acidez medida por TPD de NH₃

f: Especies involucradas en la reducción en el rango de experiencias TPR (20-400°C)

Las muestras AM y FM corresponden a MCM-41 conteniendo Al y Fe respectivamente. Estas muestras se obtuvieron por el agregado de los correspondientes nitratos (99% Merck) al precursor en la solución. Las relaciones atómicas Si/Me (Me= Fe, Al) fueron de 15. Para todos los casos, la mezcla final se ajustó a pH 10 con HNO₃ y se mantuvo en solución acuosa por 8 horas a 353 K, en una botella de Teflón en condiciones estáticas. Para eliminar el surfactante, las muestras se lavaron en agua destilada, se secaron a temperatura ambiente. Luego el sólido se calentó bajo flujo de gas inerte (N₂) desde temperatura ambiente hasta 673K, empleando una rampa lenta de calentamiento a 0.5K /min y finalmente se calcinó a esa temperatura por 4 horas.

3.-Metodología de la Caracterización de los catalizadores

Medidas de Sortometría

Se realizaron medidas de isotermas de N₂ a 77K, en un equipo. Quantachrom, Nova 1200E, Surface Area and Pore Size Analyser. El pretratamiento de las muestras fue una evacuación por 4 h a 120°C y se emplearon masas de catalizador en el rango de 50 -120 mg. A partir de las isotermas y aplicando el método BET, se determinó el área superficial específica, que llamaremos Sbet (los valores para cada catalizador se muestran en la Tabla 4.1). También se analizó el volumen y el tamaño de los poros de los materiales. Para determinar el tamaño de los poros se aplicó la aproximación BJH (Barret, Jonet y Halenda) y en el ciclo de histéresis, la rama de desorción.

Caracterización por Difracción de Rayos X, DRX

Para todos los casos, los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X. Esta técnica ha sido ampliamente empleada para caracterizar catalizadores y materiales y solo se realizará una breve descripción de la misma.

La difracción de Rayos X es una técnica en la que los Rayos X incidentes son dispersados y a causa de dicha dispersión se obtiene un diagrama de difracción que brinda información de la estructura cristalina de los sólidos. Por otra parte, mediante el difractograma se puede calcular el tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos\theta}$$

Donde:

- β es el tamaño promedio de cristal.
- K es el factor de forma del cristal y su valor oscila entre 0,9 y 1,0.
- λ es la Longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu})
- θ es la posición del pico de difracción.
- FWHM (S) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

El equipo que se empleó es un difractómetro de rayos X, PHILIPS PW 1710 con ánodo de Cu y monocromador curvo de grafito, operado a 45 KV y 30 mA.

Reducción a Temperatura Programada, TPR

Los catalizadores fueron caracterizados por Reducción a Temperatura Programada, TPR, para poner en evidencia sus propiedades redox en la temperatura en la que se realiza la pirólisis. Se empleó un equipo convencional artesanal, provisto de un detector TCD.

Para caracterizar las muestras, estas fueron previamente tratadas a 120°C en aire seco, purgadas con gas inerte (N_2) y enfriadas en este gas hasta 80-90°C. A continuación se midió el consumo de H_2 haciendo fluir por la muestra una mezcla H_2/Ar (10%) con un caudal de 18 cm^3/s . Los consumos de hidrógeno fueron registrados a medida que la temperatura se incrementó linealmente, con una rampa de calentamiento de $8^\circ C/min^{-1}$ hasta 500°C.

Determinación de la acidez de las muestras

La acidez de la muestra fue medida usando un método potenciométrico de titulación con una solución de *n*-butilamina [3,4]. La concentración de la *n*-butilamina fue 0,1 M en acetonitrilo y se preparó una dispersión de aproximadamente 0.15 g de catalizador en 90 ml de acetonitrilo, que se mantuvo en agitación por medio de un agitador magnético. La suspensión fue titulada por el agregado de volúmenes de 0,05 ml de la solución de *n*-butilamina. La variación del potencial de electrodo (E medido en mV) fue medido con un voltímetro-pHímetro Hanna PH 211.

El potencial medido luego de agregar la primer gota del agente titulante y de un tiempo transcurrido de 2h, se denominó E° . Dicha magnitud fue tomada para estimar la fuerza de los sitios ácidos del catalizador. Así, potenciales entre 0 y 100 mV corresponden a fuerza ácidas medias, mientras que valores en el rango 0 - (-100) mV surgen de una acidez débil. Fuera de estos rangos los E° corresponden a acidez muy fuerte (>100 mV) o a acidez muy débil (<-100 mV) [4].

A partir de las curvas de titulación se determinó también, la cantidad de miliequivalentes (mEq) de la base necesarios para neutralizar un gramo de catalizador (Ver Tabla 4.1).

Algunos catalizadores se estudiaron mediante la Desorción a Temperatura Programada (TPD) de NH_3 en un equipo AutoChem II analyzer from Micromeritics. Esta técnica se utiliza frecuentemente para determinar la concentración de sitios ácidos en la superficie de sólidos [5]. Dada la fuerte basicidad del amoníaco y el relativamente pequeño tamaño de esta molécula, puede utilizarse para determinar la acidez, aun en poros o canales relativamente angostos. En este trabajo se determina la cantidad total de NH_3 desorbido para cada catalizador. En una experiencia típica el catalizador (con una masa en el rango de 0,1-0,3 g) se coloca en un reactor de cuarzo y se degasifica por 2 horas a 500°C . Luego se pone en contacto la muestra con una mezcla gaseosa de NH_3/He , (4,55% NH_3 , 95.55% He). La adsorción de NH_3 se lleva a cabo por 1 hora a 140°C . Luego el flujo de amoníaco se reemplaza por el de He (50-ml STP/min) a la misma temperatura. Luego, se eleva la temperatura con una velocidad de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. A medida que la temperatura se incrementa, tiene lugar la desorción que se registra con un detector TCD.

4.-Resultados de caracterización de los catalizadores empleados en contacto con la biomasa para realizar las pirólisis

4.1.-Medidas de Sortometría

Para todos los catalizadores, a partir de la medida de las isothermas de N₂ a 77K, mediante el método BET se determinó el área superficial específica, S_{bet}, que se reporta en la Tabla 4.1. A continuación se presentan y discuten los resultados para cada muestra.

- **S (SiO₂)**

La isoterma de la muestra de sílica , S, se muestra en la Fig. 4.1 .La forma de la isoterma indica que este material es microporoso. El valor del área es relativamente elevado para este tipo de sílice. El valor del diámetro de los microporos no puede determinarse en forma confiable en el equipo empleado. Como puede verse en la Fig. 4.1 b, la distribución no es completa y para bajos valores de radio de poro no puede medirse el volumen adsorbido. Esto es una característica propia del equipo empleado, el cual no resulta efectivo para determinar la distribución ni el volumen de los microporos.

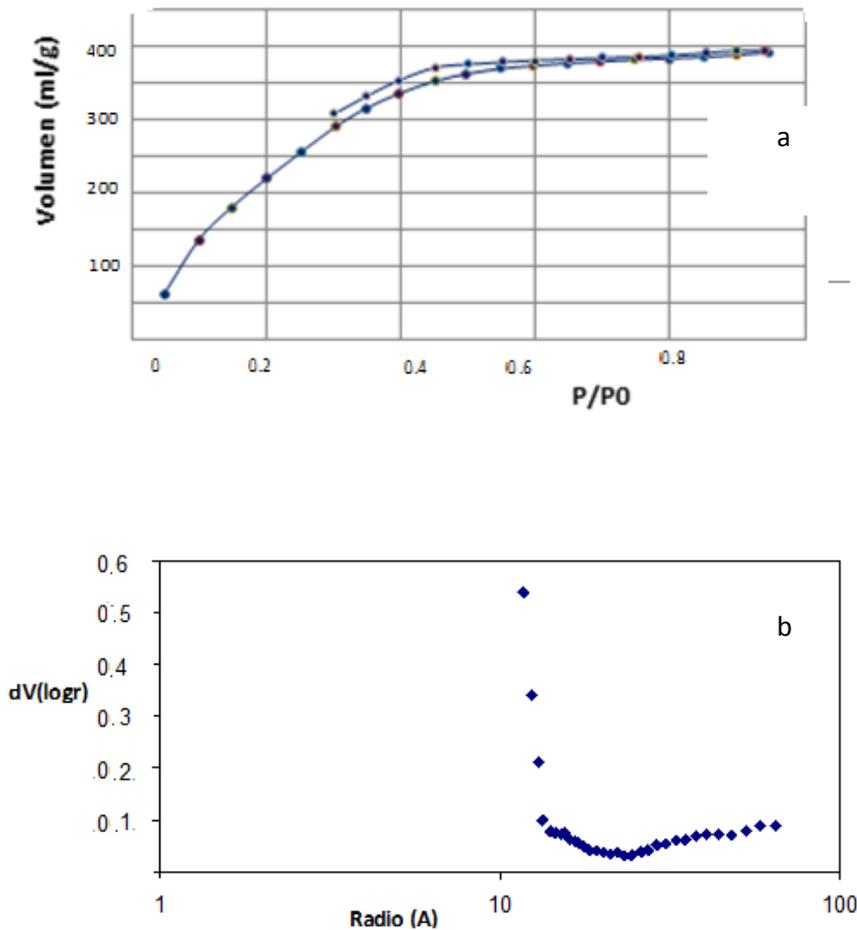


Figura 4.1: (a) Isoterma de N_2 a 77K del catalizador S, SiO_2 , (b) distribución del radio de los poros

- **C (CeO_2)**

La Ceria comercial presenta un área relativamente elevada para este tipo de material. En la Fig. 4.2 a se puede observar que esta muestra presenta un perfil de isoterma asociado a la mesoporosidad.

La distribución de tamaños de poros (que se muestra en la Fig.4.2b) indica que no puede determinarse este valor con exactitud, dado que la distribución no se presenta en forma completa y como fue comentado para la muestra S en el apartado anterior. Esto se debe probablemente a la existencia de microporos que, como se ha mencionado, son difíciles de medir en con el equipamiento

empleado. Además se observa que algunos poros presentan un diámetro relativamente grande, con una ancha distribución, desde 10 a 100 nm (con máximo en 18 nm). Esto indicaría que la ceria presenta cierto grado de mesoporosidad en conjunto con microporos. Dicha mesoporosidad estaría asociada con el apilamiento de los cristales de la ceria.

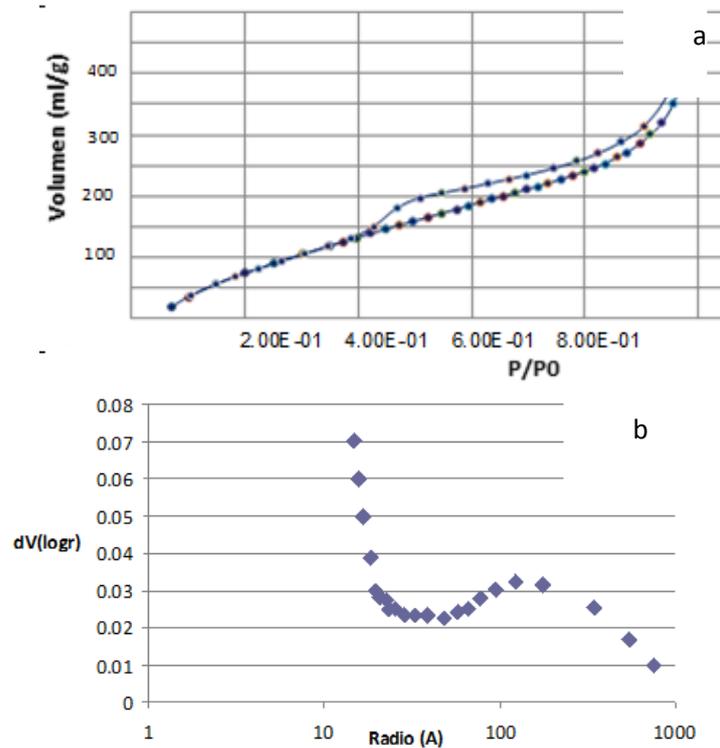


Figura 4.2a: (a) Isotherma de N_2 a 77K del catalizador C, CeO_2 , (b) distribución del radio de los poros

- **NAA(Nb_2O_5)**

La isoterma correspondiente se muestra en la Fig. 4.3.a. Dada la forma de la isoterma, se puede decir que el sólido es microporoso. Nuevamente la determinación de la distribución de los poros indica que existen microporos, que no son eficientemente detectados por el equipamiento. La dimensión de los mismos se estima como menor a 2nm de diámetro.

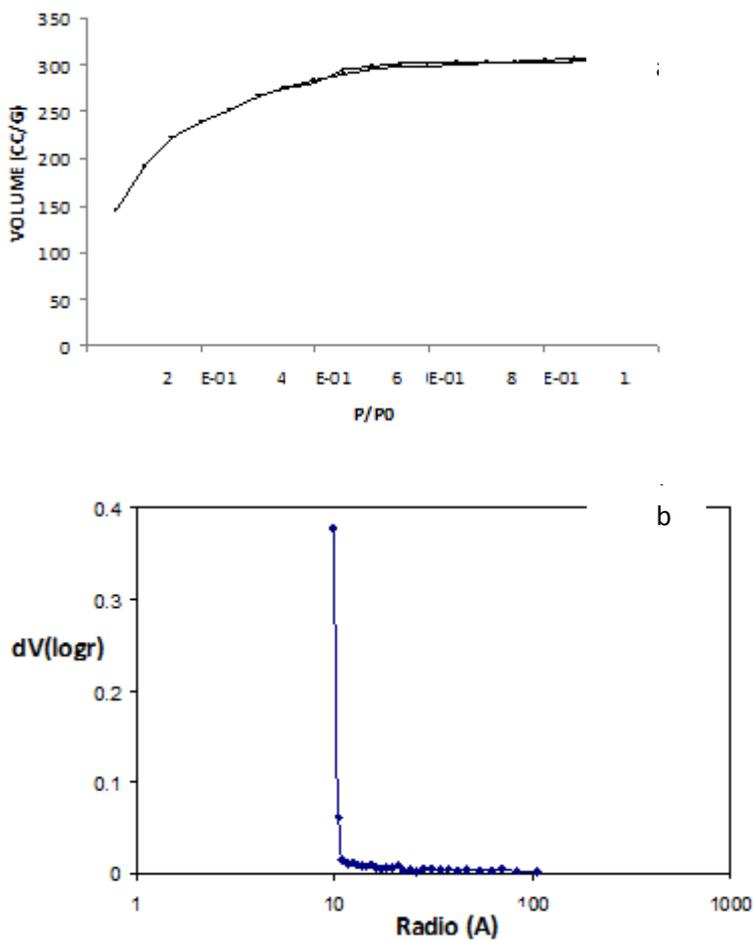


Figura 4.3 (a) Isotherma de N₂ a 77K del catalizador NAA (Nb₂O₅), (b) distribución del radio de los poros

● **NBA (Nb₂O₅)**

La isoterma de este catalizador corresponde a un sólido no poroso. El valor de S_{bet} es mucho menor que el correspondiente al catalizador que le dio origen (ver Tabla 4.1). Esta notable pérdida de S_{bet} ocurre durante la calcinación de esta muestra a alta temperatura.

● **M(MCM-41)**

En la Fig.4.4 a se presenta la isoterma de la muestra M, que es típicamente correspondiente a catalizadores mesoporosos. De la misma se obtiene el valor de S_{bet} reportado en la Tabla 4.1, que resulta elevada. La distribución de poros

es estrecha y puede determinarse con exactitud el diámetro de los mismos (reportado en Tabla 4.1)

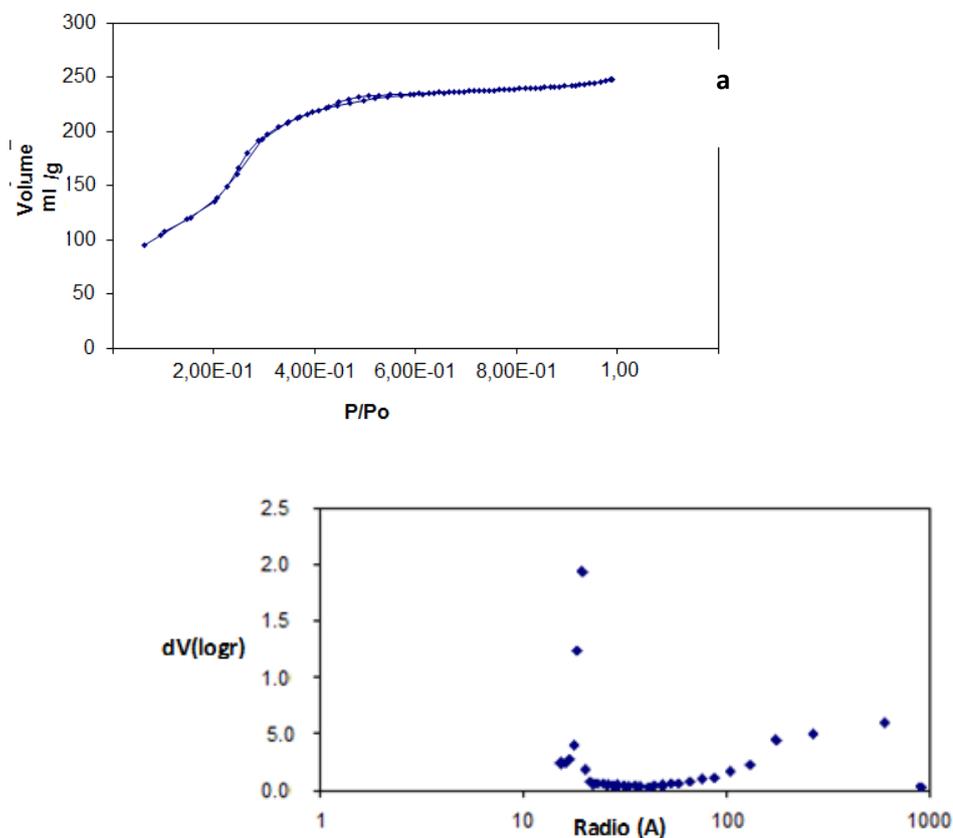


Figura 4.4: (a) Isoterma de N_2 a 77K del catalizador M, MCM-41, (b) distribución del radio de los poros

●AM (Al-MCM-41)

En la Fig. 4.5 a se muestra la curva correspondiente a la isoterma para el catalizador AM. La misma es una típica isoterma correspondiente a catalizadores mesoporosos. El valor de S_{bet} reportado en la Tabla 4.1, es alto, como es típico de este tipo de sólidos cuando se logra una síntesis apropiada del material. Al igual que en el caso anterior, la distribución de poros es estrecha y puede determinarse el diámetro de los mismos (reportado en Tabla 4.1).

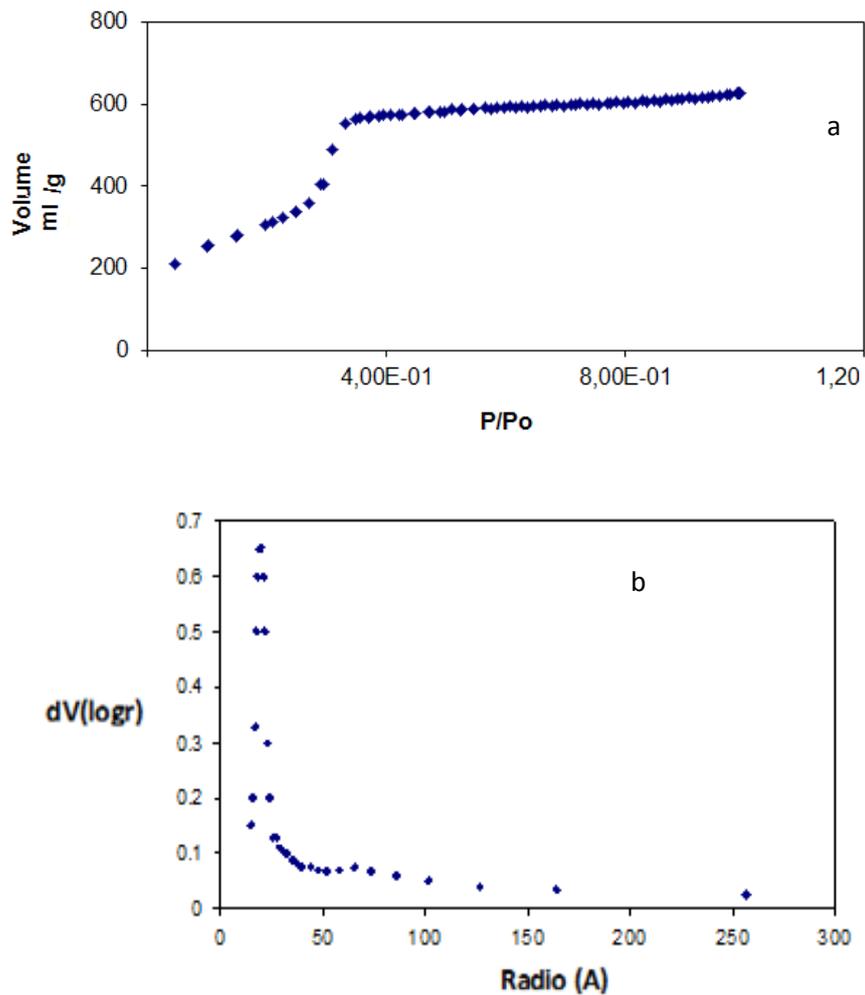


Figura 4.5 (a)Isoterma de N_2 a 77K del catalizador AM, Al-MCM-41, (b) distribución del radio de los poros

●FM (Fe-MCM-41)

En la Fig. 4.6a se presenta la isoterma completa para este catalizador. Nuevamente se observa la forma correspondiente a un catalizador mesoporoso. La distribución del tamaño de los poros es también estrecha (Fig. 4. b)

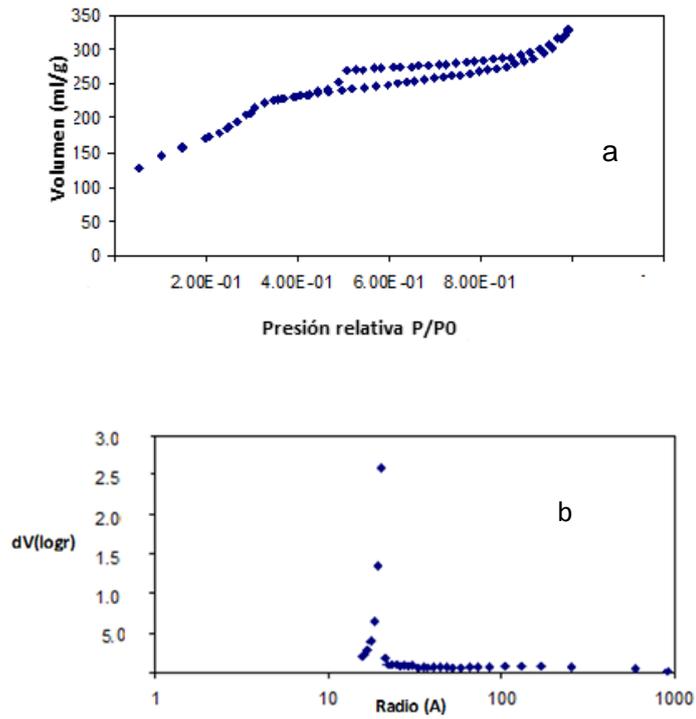


Figura 4.6 . Isotherma de N_2 a 77K del catalizador FM, Fe-MCM-41

●F

Este catalizador constituido por hematita, no mostró porosidad de acuerdo a la Fig. 4. 7. El valor de S_{bet} resultó mucho menor que la correspondiente a los otros catalizadores.

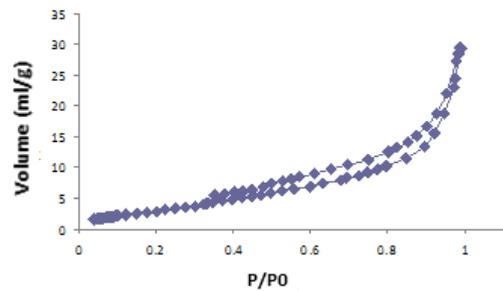


Figura 4.7 Isotherma de N_2 a 77K del catalizador de hematita, F.

4.2 .Caracterización por TPR

En la Fig. 4.8 se muestra el perfil correspondiente al catalizador C. Puede observarse un proceso de reducción en el rango de la temperatura del experimento, más precisamente en el rango de temperatura de 300-400°C, por lo que consideramos que la muestra C presenta propiedades redox que pueden cumplir un rol durante la pirólisis, ya que la misma se realiza a 400°C. El consumo fue asociado a la reducción de especies superficiales de ceria, asociadas a lo que se denomina “capping oxygen” [6,7].

Los catalizadores NAA y NBA no mostraron consumos de hidrógeno en el rango de temperaturas estudiado. El consumo de H₂ por parte de la niobia ocurre a temperaturas elevadas, más allá de los 500°C [8]. Este consumo ocurre fuera del rango de temperaturas abarcadas en este estudio y no fue posible detectarlo. Dado que dicha reducción ocurre a temperaturas mayores a la que se emplea en las reacciones de pirólisis de este trabajo de tesis (400°C), se postula que las especies redox puestas en juego no intervendrían en las transformaciones de las moléculas primarias de la pirólisis.

Los perfiles TPR de los catalizadores de la familia mesoporosos, M, AM y FM aparecen en la Fig. 4.9. Claramente el único que presenta propiedades redox es el FM, estando dicha característica asociada con especies de hierro.

Para el caso de la muestra F (ver Fig. 4.10), se muestran picos de consumo asociados a la reducción de Fe(III). Dicha reducción no es completa a Fe(0) como lo determina la cuantificación del H₂ consumido en la experiencia. Dicha cantidad corresponde a una reducción parcial del Fe(III) a Fe(II). Este cambio se acompaña en una modificación en la coloración de la muestra, que pasa de rojo (hematita, que corresponde a hierro en estado de oxidación III) a un color grisáceo (mezcla de estados de oxidación Fe(III) y Fe(II)).

Como conclusión de la caracterización por TPR puede decirse que los catalizadores que presentan propiedades redox, poseen sitios que pueden resultar activos en los procesos de pirólisis que se realiza a 400°C.

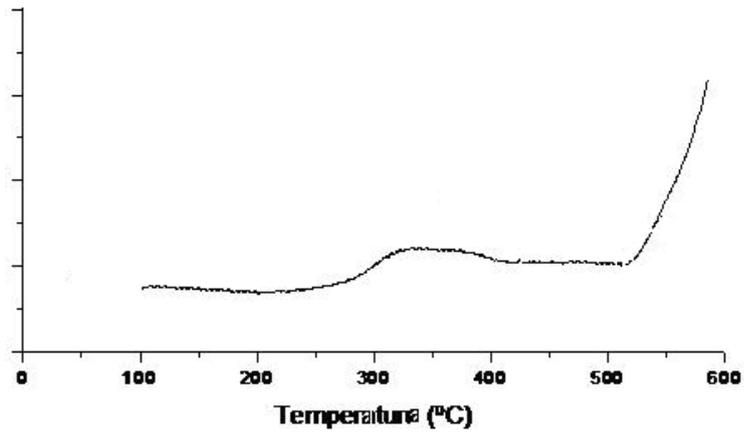


Figura 4. 8. Perfil TPR correspondiente al catalizador C

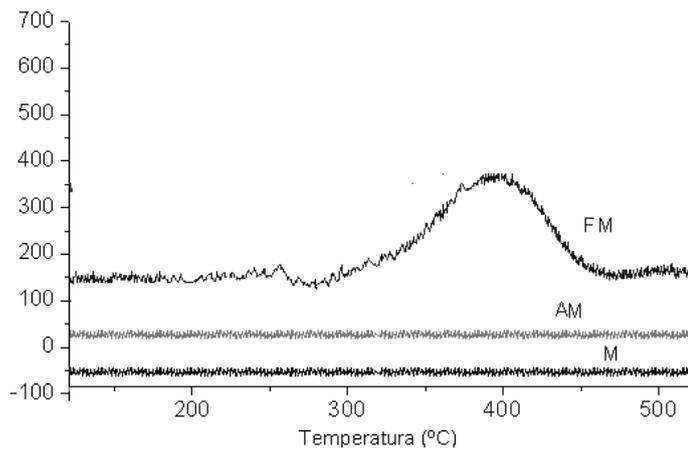


Figura 4.9. Perfil TPR correspondiente a catalizadores de la familia de los mesoporosos .

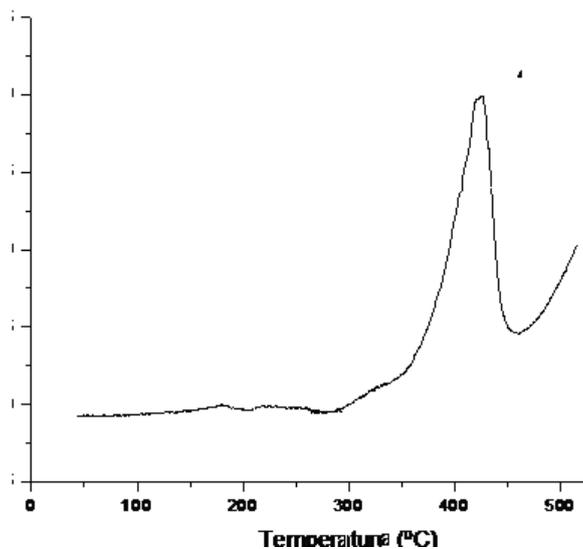


Figura 4.10. Perfil TPR correspondiente al catalizador F (hematita).

4.3.- Difracción de rayos X

El patrón de difracción de la muestra C se presenta en la Fig. 4.11. Aparecen picos correspondientes al óxido de cerio, no detectándose otros picos debidos a impurezas. Los picos son esbeltos, indicando un grado elevado de cristalinidad .

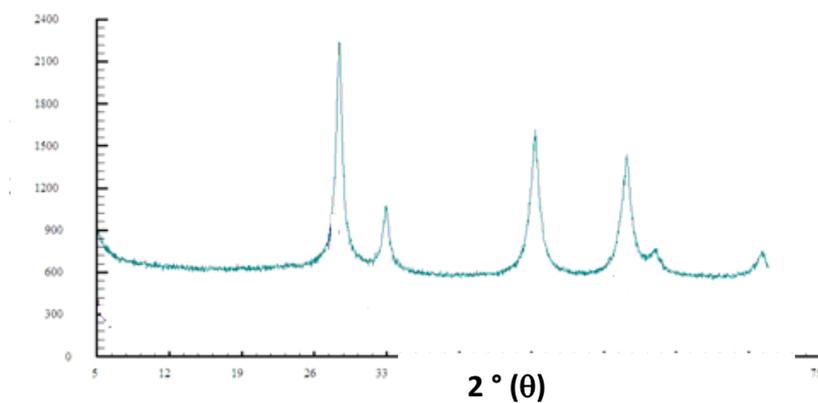


Figura 4.11. Patrón DRX para el catalizador C

Los resultados de las muestras de Niobia se presentan en la Fig 4. 12 a y b fueron tomados de la ref [9]. Corresponden a las mismas muestras empleadas en este trabajo.

Para el catalizador **NAA** los picos son anchos y mal definidos, lo que muestra la baja cristalinidad de esta muestra. El tratamiento térmico que se realiza sobre ella para dar origen a la muestra **NBA** lleva un aumento de la cristalinidad y en el espectro DRX correspondiente aparecen picos mejor definidos que para **NAA**. Los resultados DRX están en línea con los correspondientes a las medidas de área BET, ya que el sólido más cristalino presentó la menor área.

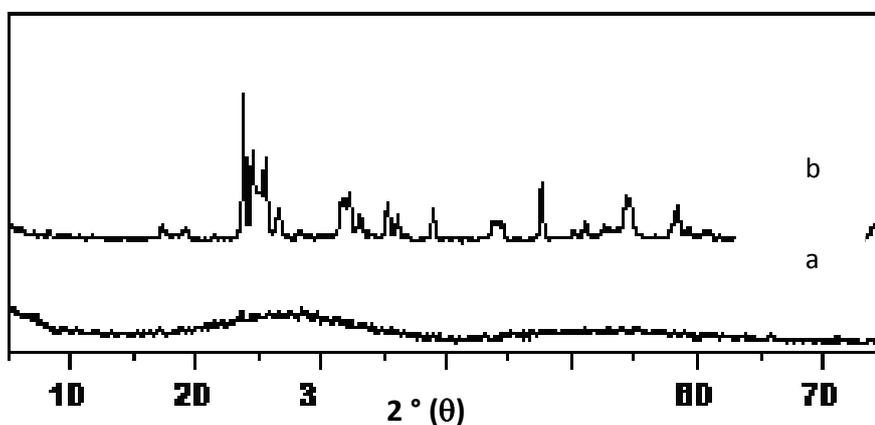


Figura 4. 12. Patrones DRX de los catalizadores de niobia .(a) NAA and (b) NBA .[9]

Los patrones DRX de las muestras de la familia mesoporosa **M**, **AM** y **FM** se presentan en la Fig. 4. 13. En todos los casos se observa el pico a bajos ángulos de 2θ , que es típico de los sistemas **MCM** [2]. Para el caso de **AM** y **FM** no se detectan picos a altos ángulos de difracción, donde deberían aparecer los que corresponden a óxidos de hierro o de aluminio. Esta ausencia, a pesar de la existencia de concentraciones de Fe y Al apreciables, se debe a que las especies de estos metales están altamente dispersas (formando cristales de tamaños relativamente pequeños o bien a que las especies de Al o de Fe se encuentran dentro de la misma pared de MCM-41). En este caso, se encontrarían como cationes Al(III) y Fe(III), ya que el radio catiónico de los mismos es compatible con el de Si(IV) y de esta forma la sustitución del silicio por hierro o aluminio es posible.

Las isotermas ya presentadas de los catalizadores AM y FM no muestran una histéresis indicativa de poros ocluidos, lo que refuerza la hipótesis de la inclusión de las especies de aluminio y hierro dentro de la pared. Por otra parte es importante notar que el pico característico del arreglo mesoporoso, que aparece en $2,5^\circ(\theta)$, si bien se encuentra con menor intensidad en los catalizadores AM y FM con respecto a M, sigue apareciendo. Esto demuestra que el arreglo mesoporoso se conserva a pesar de la inclusión de aluminio o hierro.

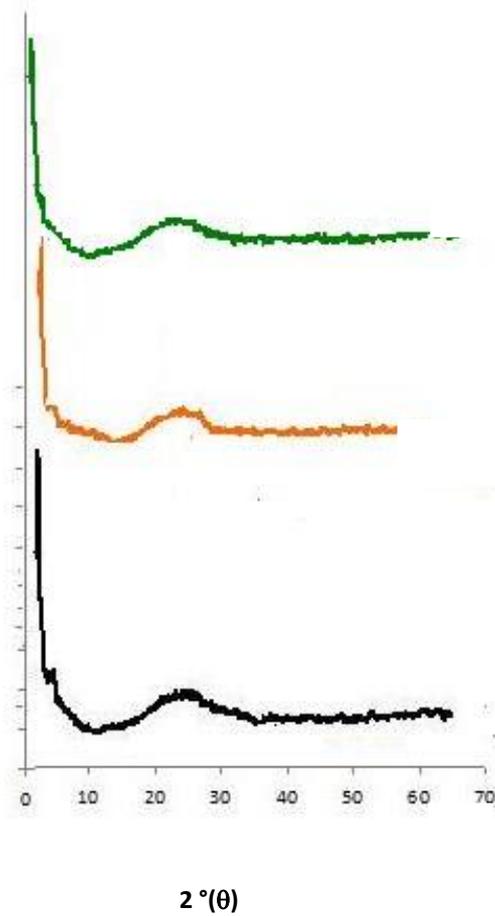


Figura 4.13. Patrones DRX de los catalizadores de la familia de mesoporosos, M (a), AM (b) y FM (c).

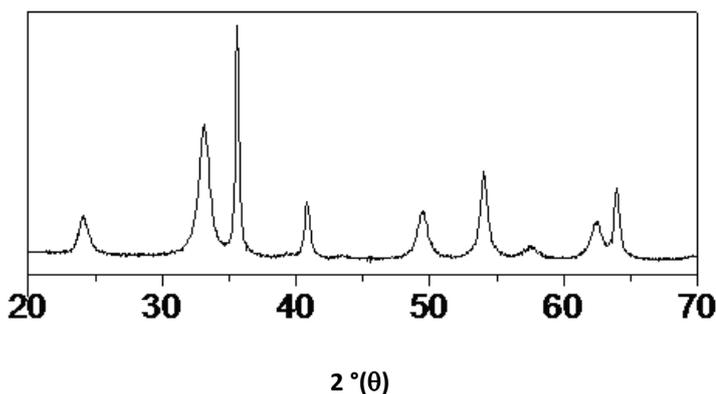


Figura 4.14. Patrón DRX del catalizador de hematita, F.

4.4.-Medidas de acidez de las muestras

Solamente algunos catalizadores fueron caracterizados mediante la técnica de TPD de amoniaco para determinar su acidez. Los valores correspondientes están reportados en la Tabla 4.1.

Por otra parte los catalizadores en su totalidad fueron caracterizados mediante titulación potenciométrica con n-butilamina, para estudiar sus propiedades ácidas.

En la Fig.4.15 se muestra dos curvas de titulación potenciométrica para los catalizadores C y NAA respectivamente. La fuerza de los sitios se determina con el potencial medido luego de agregar a la suspensión del catalizador una gota (0.05ml) del agente titulante, y transcurridas 3 horas. Dicho potencial se denomina E_0 . Se consideró el siguiente rango de fuerza, a partir del cual se reportaron los valores en la Tabla 4.1.

$E_0 > 100$ mV (sitios ácidos muy fuertes, mf), $0 < E_0 < 100$ mV (sitios ácidos fuertes, f), $100 < E_0 < 0$ mV (sitios ácidos débiles,d) y $E_0 < -100$ (sitios ácidos muy débiles, md).

Esta aproximación se basó en el trabajo Cid y colaboradores [3].

El catalizador **F** no presentó acidez para ser titulado.

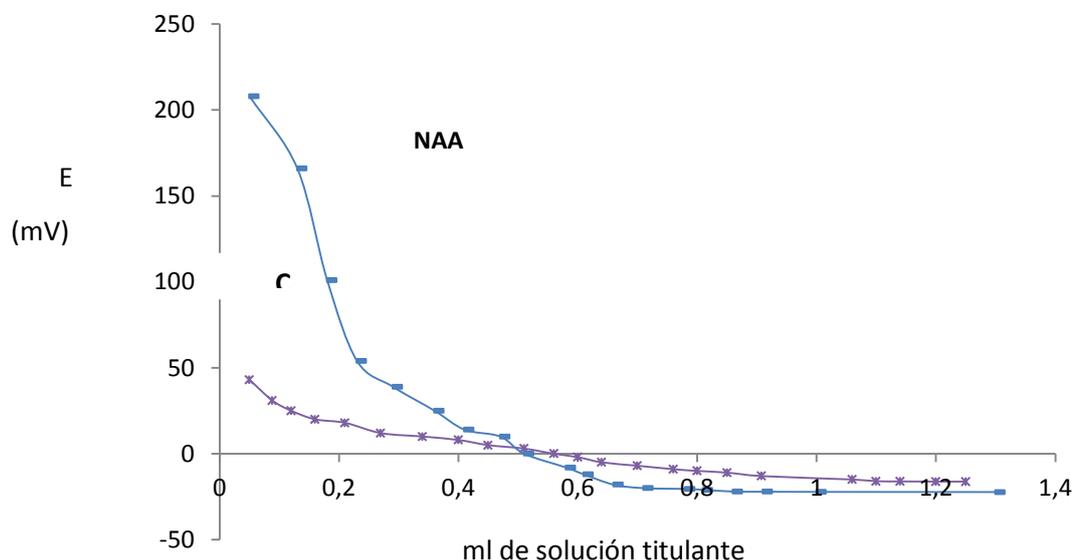


Figura 4.15. Curva de titulación para los catalizadores C y NAA. 0.1 M de n-butilamina en acetonitrilo, aproximadamente 15 mg de catalizador.

5.-Catalizadores a ser empleados en el tratamiento de biolíquidos

Los catalizadores que se emplearon para el tratamiento de los biolíquidos fueron Pt/SiO₂, Pt/Nb₂O₅, Cu/SiO₂ y Pd/SiO₂. En todos los casos se trata de catalizadores metálicos soportados, conformados por partículas de Pt, Pd o Cu. El soporte empleado fue SiO₂, de procedencia comercial (Davison Chemicals) o niobia, también comercial (CMBB). Los detalles del soporte se describieron en la primera parte de este capítulo, correspondiendo a la muestra **S** para la sílice o a **NAA** para la niobia.

La presentación de los resultados se hará para cada catalizador, mostrando para cada uno de ellos los resultados de las diferentes técnicas. Estos catalizadores podrían considerarse clásicos y en el laboratorio donde se

desarrolló esta tesis se han venido preparando y caracterizando desde hace muchos años. Como se verá en el Capítulo 6 , el empleo de estos catalizadores tuvo un carácter exploratorio, por lo que no se pretendió innovar en su formulación.

5.1.- Preparación y metodología en caracterización de los catalizadores a ser empleados en el post-tratamiento de biolíquidos

Los catalizadores de Pt, Pd y Cu fueron preparados en todos los casos siguiendo los siguientes pasos.

- Impregnación de la solución acuosa de una sal de Pt, Pd o Cu.
- Secado.
- Calcinación.
- Reducción

Para el caso particular de Pt/SiO₂ y de Pt/Nb₂O₅ se siguió el método de impregnación por humedad incipiente, ya que por la experiencia previa se conoce que esta metodología lleva a catalizadores con alta dispersión metálica. Para ello se partió de una solución acuosa de la sal HPtCl₆. Esta solución se agregó sobre el soporte gota a gota, evitando inundar. De esta manera la capilaridad hace que la solución ingrese dentro de los poros del soporte. La calcinación se realizó a 400°C en atmósfera de aire cromatográfico. El objetivo de este tratamiento es, la descomposición del precursor y la formación del óxido metálico sobre la superficie del soporte. El control de la temperatura es de vital importancia, ya que una elevada temperatura puede producir el sinterizado del metal. La reducción se llevó a cabo a 400°C en atmósfera de H₂. La reducción es necesaria para transformar el metal oxidado a estado metálico.

El catalizador Cu/ SiO₂ se preparó, por impregnación húmeda a partir de acetyl acetato de cobre (Cu(AcAc)₂, Aldrich, 99.9%). La concentración del cobre en la solución impregnante es la que corresponde a una concentración

teórica de cobre en el catalizador de 4%. Se impregnaron 10 gramos de soporte, SiO₂, y luego se lo calcinó en horno a 450°C durante 4 horas.

El catalizador Pd/SiO₂ se preparó también por el método de impregnación húmeda a partir de acetyl acetato de paladio, (Pd(AcAc)₂). Se preparó una solución en benceno del precursor de Pd, con una concentración tal que este precursor para obtener una carga de Pd de un 1% p/p. Luego se lo calcinó en horno a 450°C durante 4 horas.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante TPR, DRX, BET, FTIR. Los principios de estas técnicas ya fueron explicados en este capítulo.

Además se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar el tamaño de las partículas de los metales. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de transmisión Jeol, modelo CX II, operado a 100 KV, cuya resolución máxima es de 2 nm. Las observaciones se realizaron en campo claro. Las muestras se prepararon por mortereado y posterior dispersión en etanol. Eso se colocó en ultrasónico durante 20 minutos aproximadamente y después, se colocó una gota de esa suspensión sobre una grilla de Cu 200 mesh provista de film de Formvar.

A partir de los tamaños de partículas metálicas de Pd, Pt y Cu determinados por TEM en los distintos catalizadores, se calculó la dispersión metálica, D%. La misma fue determinada en base a la fórmula de Scholten [11].

También se empleó la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR, para estudiar los catalizadores. Se realizó principalmente un análisis cualitativo de grupos funcionales de las muestras. El equipo utilizado es The Thermo Scientific Nicolet 6700 con fuente ETC EverGlo y de luz blanca.

El contenido metálico de Pd, Pt y Cu, fue determinado por Espectroscopía de Absorción Atómica, AAS, en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer, Modelo 303 de doble haz con registrador automático Sargent provisto de lámparas de cátodo hueco. La muestra fue

digerida y fue preparada de la siguiente manera: se realizaron sucesivas solubilizaciones de aproximadamente 50 mg del catalizador en 80 ml de H₂SO₄ concentrado (98%) con calentamiento. Luego de obtener una solución límpida, se lleva a un volumen final de 100 ml con agua destilada en un matraz aforado. La solución resultante de la digestión del catalizador fue analizada por AAS para obtener el contenido de Pt presente en ella.

5.2. -Resultados de la caracterización de los catalizadores

• Cu/SiO₂

En la Tabla 4.2 se reportan los valores de concentración de cobre, así como también S_{bet} para el catalizador. Las medidas de isoterma de N₂ a 77K indicaron que la introducción del cobre no modificó las propiedades morfológicas del soporte, manteniéndose el S_{bet} original prácticamente igual y también el diámetro de los poros.

Tabla 4.2: Algunas propiedades de los catalizadores preparados.

Catalizador	S _{bet} (m ² /g)	% metal	Diam. (nm) ^a	D ^b
Cu/SiO ₂	231	2,3	18,3	7
Pd/SiO ₂	226	1,6	4,5	31
Pt/SiO ₂	257	1,1	2,5	52
Pt/Nb ₂ O ₅	232	2,0	3,1	47

a: diámetro de la partícula metálica

b: Porcentaje de la dispersión metálica

En el Fig. 4.16 se muestra el perfil de TPR del catalizador Cu/SiO₂. Se puede observar un gran pico de consumo centrado a 287,5°C y uno menor a 337,4°C. La aparición de dos consumos de hidrógeno se asocia con diferentes especies de cobre. Ambas son especies de Cu(II), de acuerdo a la cuantificación del hidrógeno consumido que indica que todo el cobre presente se está reduciendo de acuerdo a la reacción: $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$

Puede postularse que existen dos tipos de partículas de cobre soportadas sobre el soporte SiO₂, con diferente tamaño y que las mismas se reducen, por un fenómeno cinético, a diferentes temperaturas.

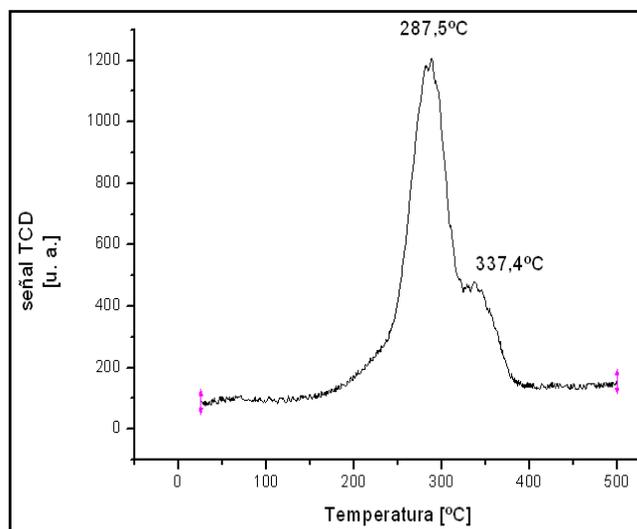


Figura 4.16 Perfil TPR correspondiente al catalizador Cu/SiO₂.

En el Fig. 4.17 aparece el difractograma DRX del catalizador Cu/SiO₂. Además del pico correspondiente al soporte, aparecen los correspondientes a CuO. Dichos picos pueden observarse a 35°, 39°, 48° y 61° y corresponden a la especie CuO. A partir del valor del ancho de estos picos a la altura media, puede llevarse a cabo la estimación del tamaño de las cristales de cobre, aplicando la aproximación de Scherrer, con la corrección de Warren. El tamaño de los cristales de cobre, obtenido mediante el análisis del ancho de los picos DRX, se reporta en la Tabla 4.2.

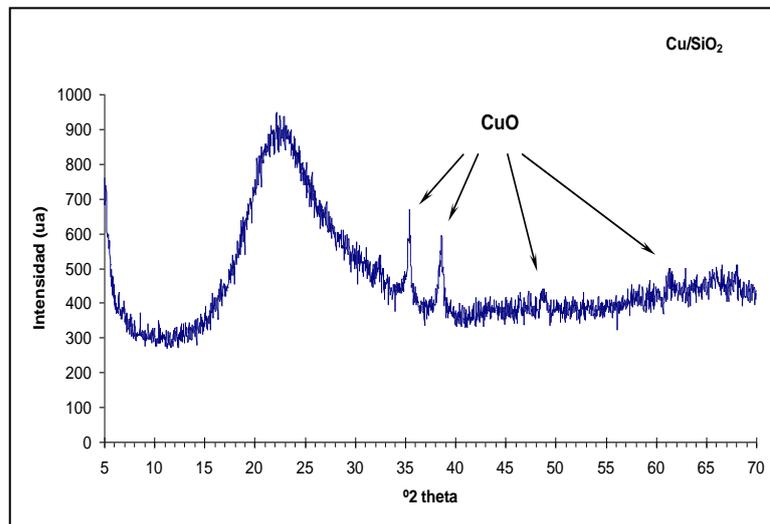


Figura 4.17: Patrón DRX del catalizador Cu-SiO₂

En la Fig. 4.18 se muestran el espectro FTIR del catalizador de Cu, donde se ve la banda de absorción a 3290 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del agua asociada a la interacción Si-OH del soporte.

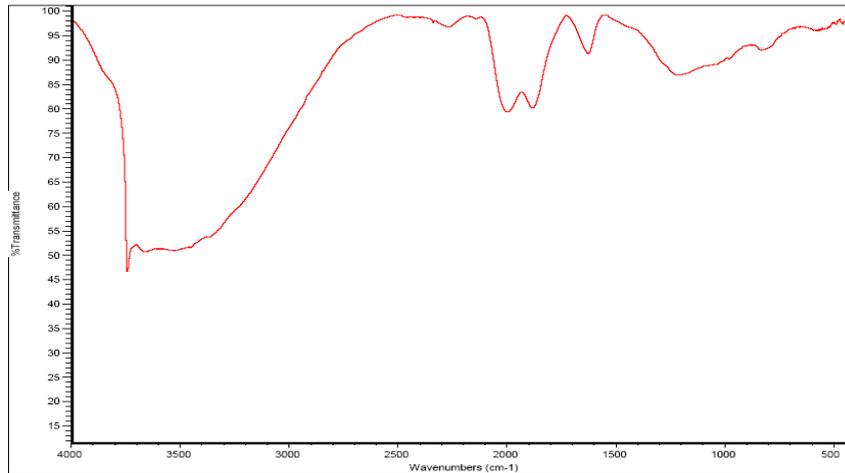


Figura 4.18 Espectro FTIR del catalizador Cu-SiO₂.

La caracterización mediante TEM no fue exitosa ya que no pudieron ser detectadas las partículas de cobre dada el bajo contraste que se desarrolla entre las mismas y la sílica. Por esta razón, el tamaño de partícula se estimó, como ya se mencionó a partir de los resultados de DRX.

- ***Pd/SiO₂***

La concentración del metal noble está reportada en la Tabla 4.2 , de acuerdo a lo determinado por AAS.

Se calculó el Sbet y el valor obtenido, que se reporta en la Tabla 4.1, no es muy diferente al medido para el soporte correspondiente.

En la Fig. 4.19 se muestran dos imágenes TEM del catalizador, donde se puede apreciar las partículas de Pd, el tamaño de las mismas menores en todos los casos a 5 nm, demostrando que el Pd tiene una buena dispersión sobre el soporte. Del conteo de aproximadamente 50 partículas se calculó el tamaño medio de los cristalitos que se reporta en la Tabla 4. 2.

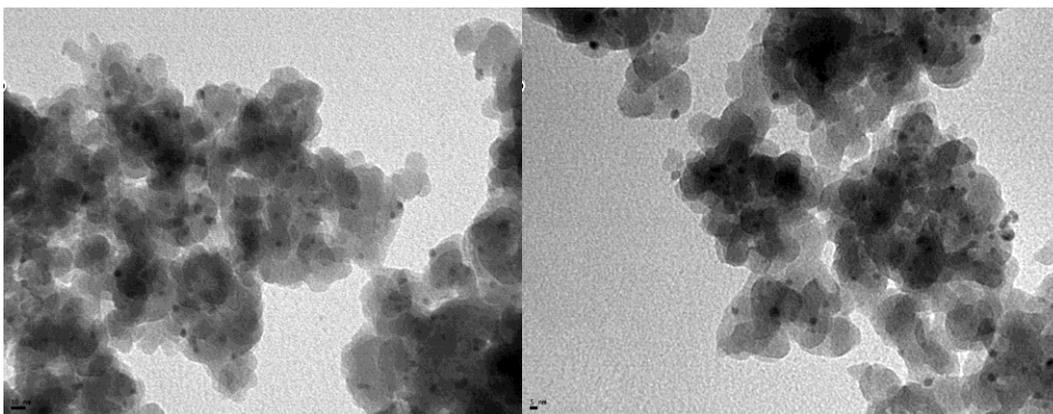


Figura 4.19. Imágenes TEM del catalizador Pd-SiO₂

En la Fig. 4.20 se muestra el TPR del Pd/SiO₂. Se puede observar que el Pd se reduce más fácilmente que el Cu, el pico de reducción es el de 102,5°C.

En la Fig. 4.21, corresponde al patrón de difracción de rayos X del catalizador. Los picos correspondientes a 34°, 41°, 54° y 62° son de la especie PdO. Los picos son relativamente anchos, lo que se adjudica al pequeño tamaño de los cristales.

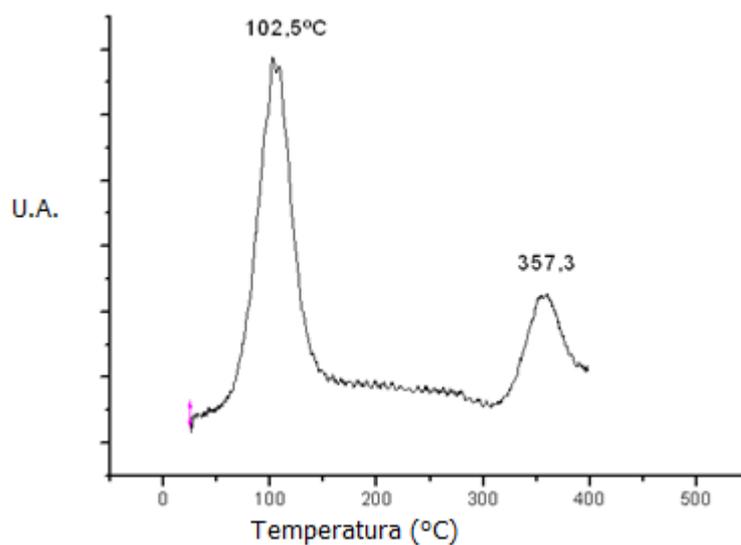


Figura 4.20. Perfil TPR del catalizador Pd/SiO₂.

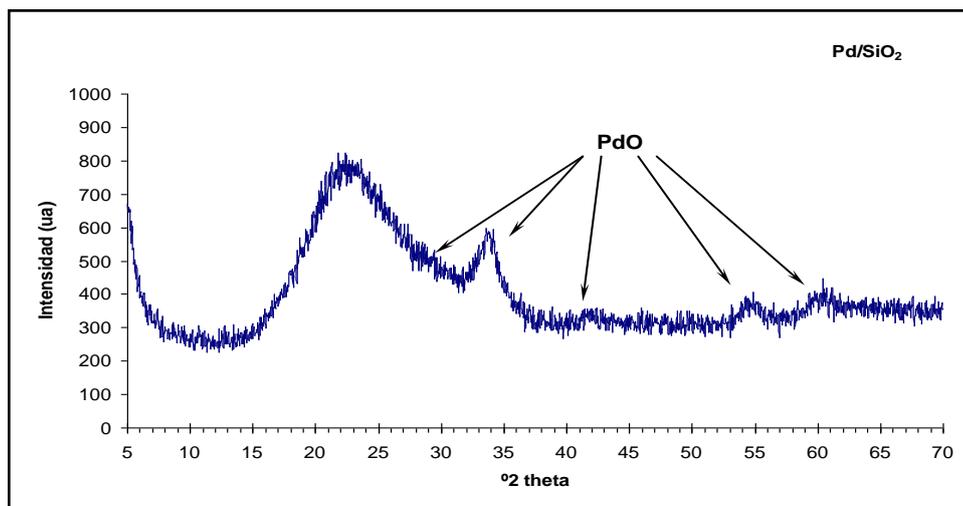


Figura 4 21.: Patrón DRX del catalizador Pd/SiO₂.

En la Fig. 4.21 se muestran un espectro FTIR, donde se ve la banda de absorción a 3290 cm^{-1} correspondiente a la interacción Si – OH del soporte, no se observa presencia de metal, pero se ven dos bandas correspondientes a interacciones C – H, que proviene probablemente de restos del precursor del Pd.

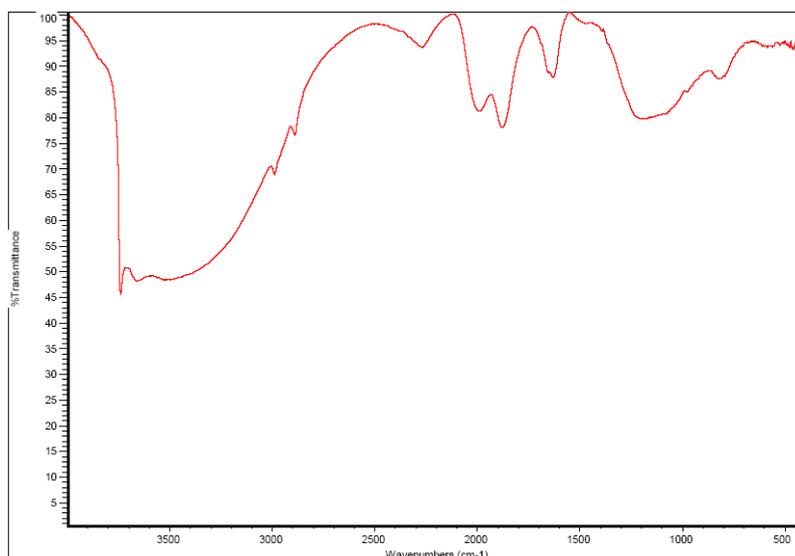


Figura 4.21: Espectro FTIR del catalizador Pd/SiO₂.

- **Pt/SiO₂**

Como para el caso de los otros catalizadores estudiados, para la muestra de Pt soportado no se observó cambio apreciable en la isoterma de N₂ a 77K con respecto al soporte correspondiente.

La Fig. 4.22, muestra dos imágenes TEM del catalizador, donde se puede apreciar las partículas de platino, el tamaño de las mismas van desde 2 a 5 nanómetros y presentan una buena dispersión sobre el soporte. En base al conteo de unas 50 partículas, se calculó la media aritmética, dando un valor de 2,48 nm (ver Tabla 4.2).

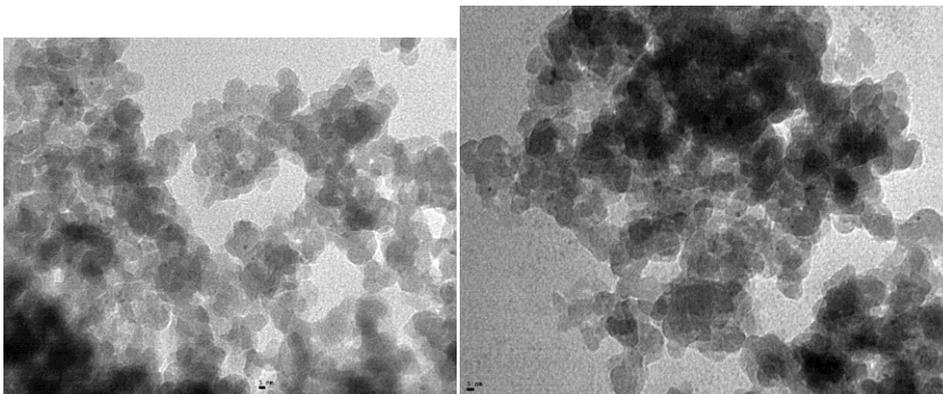


Figura. 4.22: Imágenes TEM del catalizador Pt/SiO₂.

La Fig. 4.23 muestra el perfil de TPR del Pt/SiO₂, donde se observa la existencia de dos picos principales de consumo de H₂. Como se indica en la literatura [10], esto indica la existencia de dos tipos distintos de óxidos de platino, uno con interacción débil con el soporte que reduce a baja temperatura, y otro con interacción más fuerte, que reduce a mayor temperatura.

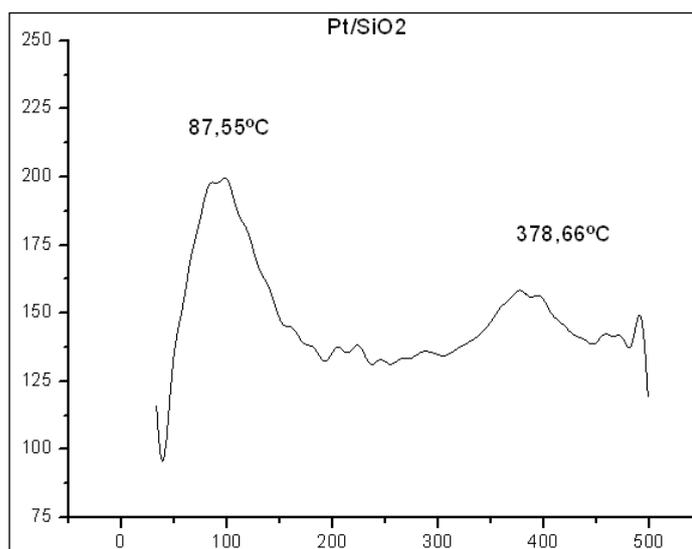


Figura 4.23 . Perfil TPR del catalizador Pt/SiO₂.

La Fig. 4.24 muestra los resultados de DRX del catalizador. Los picos a 40°, 46 y 67°, corresponden a Pt metálico.

En la Fig. 4.25 aparece el espectro FTIR correspondiente donde se ve la banda de absorción a 3290 cm⁻¹ correspondiente a la interacción Si – OH del soporte, no se observa presencia de metal.

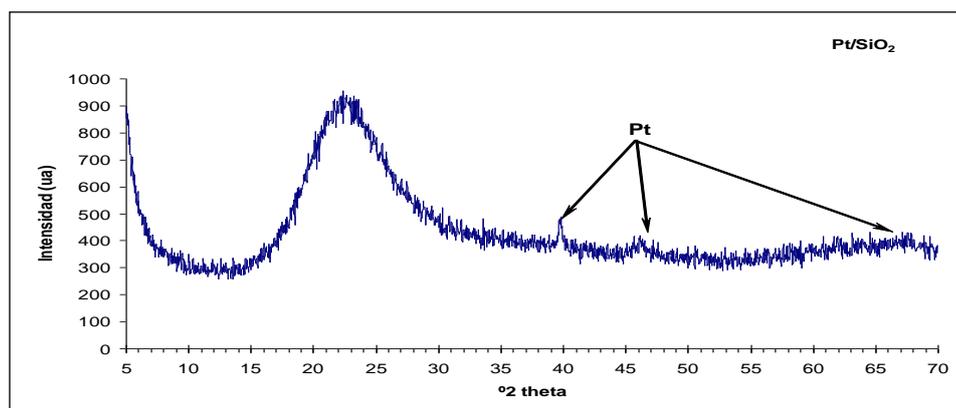


Figura 4.24. Patrón de DRX del catalizador Pt/SiO₂.

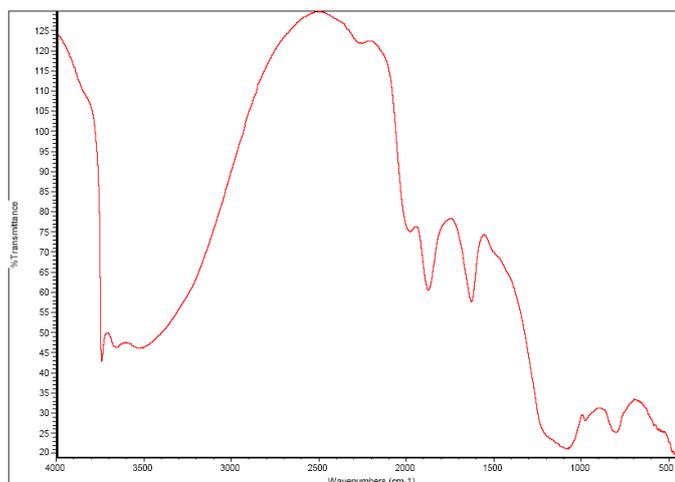


Figura 4.25 Espectro FTIR del catalizador Pt-SiO₂.

Pt/Nb₂O₅

Las características morfológicas del soporte (Sbet, volumen y tamaño de los poros) no variaron luego de la introducción del Pt .

La Fig. 4.26 presenta una imagen TEM del catalizador, donde se puede apreciar una partícula de platino de dimensiones nanométricas (3nm) . Para este catalizador fue difícil la observación de la partículas de metal, por el bajo contraste entre los cristales de Pt y el soporte de niobia. Por esta razón no fue posible elaborar el histograma que muestre la correspondiente distribución del tamaño de los cristales de Pt.



Figura 4.26. Imagen TEM del catalizador Pt/Nb₂O₅ (la flecha señala la partícula de Pt)

La Fig. 4.27 muestra el perfil de TPR del Pt/Nb₂O₅. Aparece un pico de consumo de H₂ aproximadamente a los 47°C. Esta temperatura de reducción relativamente baja indicaría una interacción débil con el soporte.

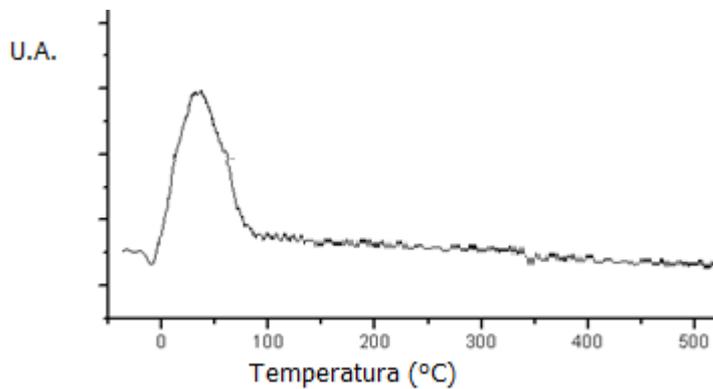


Figura 4.27 . Perfil TPR del catalizador Pt/Nb₂O₅

En cuanto a los resultados correspondientes a la caracterización mediante XRD, se observó que el patrón de difracción del catalizador era similar al del soporte. No aparecen los picos de difracción definidos, ni del soporte niobia ni tampoco de especies de Pt. Esto se debe, por un lado a la baja cristalinidad de

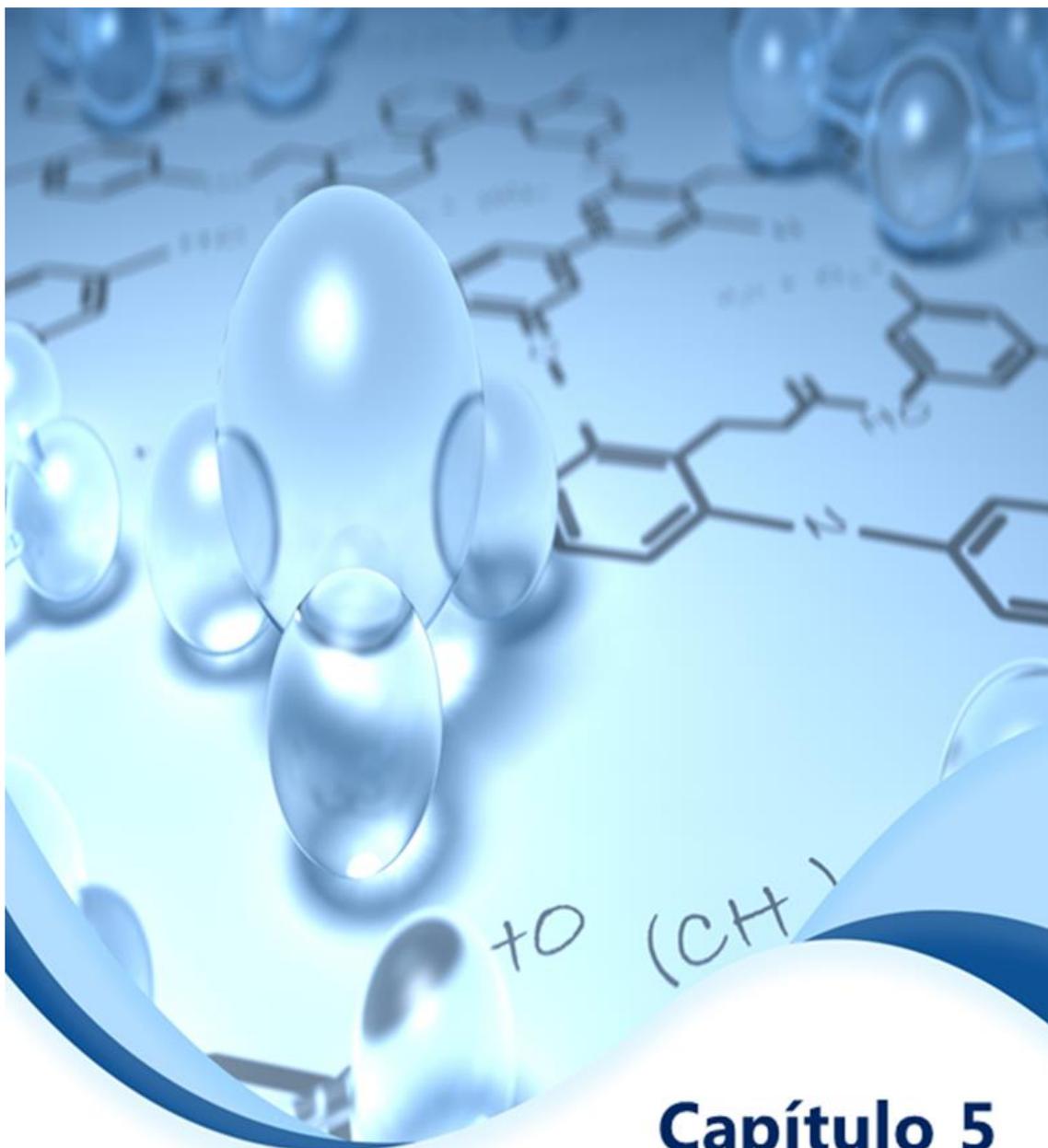
la niobia empleada como soporte. En cuanto a la ausencia de picos de Pt, esto se adjudica a una elevada dispersión de la fase metálica sobre el soporte, que está de acuerdo con el tamaño nanométrico del Pt observado por TEM.

6.-Conclusión referentes a los catalizadores a ser empleados en tratamientos de biolíquidos

En forma general puede decirse que todos los catalizadores que se preparan para realizar un tratamiento de los bioaceites están conformados por metales (Cu, Pt o Pd) con concentraciones entre el 1-4% en los que dicho metal se encuentra altamente disperso en los soportes. Por otra parte, en todos los casos la introducción de los metales no modifica las características de los correspondientes soportes.

Referencias

- [1] J. Lenz, B. Campo, M. Alvarez, M. Volpe, *Journal of Catalysis* 267, (2009) p 50
- [2] M.T. Bore, M.P. Mokhonoana, T.L. Ward, N.J. Coville, A.K. Datye, *MicroporousMesoporous Mater.* 95 (2006) 118.
- [3] R. Cid, G. Pecchi, *Appl. Catal.* 14 (1985) 15 .
- [4] Covarrubias, R. Quijada, R. Rojas, *Mic. Mat.* 117 (2009)118
- [5] G Tonetto, H. De Lasa, M. Volpe. *Applied. Catalysis. A...* 272/1-2 , (2004) 69
- [6] B. Campo, C. Petit y M. Volpe, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 71
- [7]B. Campo, G. Santori, C. Petit, M. Volpe, *Applied Catálisis A, Gen.* 359 (2009) 79
- [8] I. Wachs , Y. Chen, J. Jhen, L. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* 78 (2003) 13
- [9] B. Campo, Tesis Doctoral “Nanopartículas de Au soportadas en óxidos reducibles. Aplicación en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído”, Universidad Nacional del Sur , diciembre 2008.
- [10] F. Pompeo, G. Santori, N. Nichio, *Catal. Today* 172 (2011) 183
- [11] J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers, M.L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1985) 151.



Capítulo 5

Pirólisis de biomasa en presencia de catalizadores heterogéneos

1 - Introducción

En el este capítulo se reportan los resultados obtenidos de las pirólisis de diferentes biomásas, entre ellas la cáscara de girasol, cuando las mismas se realizan en presencia de catalizadores heterogéneos. Se analizan la cantidad y calidad de biolíquido obtenido y se intenta correlacionar las propiedades de los catalizadores empleados con los características de los bioaceites obtenidos.

Durante el proceso de pirólisis se originan productos primarios de descomposición (podría asimilarse la pirólisis con una destilación de la biomasa, siendo esto productos primarios de la descomposición los resultados de dicha destilación). Si la biomasa está en contacto con catalizadores heterogéneos, como los que se emplearán en este trabajo, los productos primarios de pirólisis entrarán en contacto con la superficie del catalizador, donde pueden sufrir transformaciones, ya sea de degradación a productos de menor peso molecular o reacciones de condensación o polimerización, que los lleva a compuestos de mayor peso molecular. En el primer caso, el de las reacciones de degradación, estas llevan a productos líquidos o si la degradación es muy importante, se pasa a obtener productos gaseosos (CO_x , H_2 , metano y otros hidrocarburos livianos). Por el contrario, en el segundo caso (reacciones de condensación o polimerización) la formación de la fracción sólida se vería favorecida así como también la presencia de compuestos de alto peso molecular en el biolíquido.

A priori, puede suponerse que el área superficial de los catalizadores heterogéneos que estarán en contacto con la biomasa, es un parámetro importante a tener en cuenta ya que es sobre esta misma donde tendrán lugar las reacciones nombradas y la correlación esperada es que a mayor área superficial, mayor número de reacciones de transformación. Además, debería contemplarse el hecho de que los catalizadores seleccionados (S, NAA, NBA, AM, FM, M, C, F) para realizar el presente estudio, presentan porosidad, con diferentes tamaños de los poros y, por lo tanto, eventualmente, pueden surgir dificultades para la difusión de los productos primarios de la pirólisis dentro del volumen de poros del catalizador. Las moléculas de los procesos primarios de

la pirólisis son relativamente voluminosas y, además, la temperatura del proceso es elevada. Ambos aspectos abren la posibilidad de la existencia de barreras difusionales para las moléculas, como para el calor necesario para las transformaciones térmicas de la biomasa.

Los catalizadores empleados en esta tesis poseen diferentes propiedades ácidas, y propiedades redox (descriptas en el Capítulo 4) y es de esperar que estas propiedades sean las que conlleven a transformaciones de los productos primarios de la pirólisis.

Sería de fundamental importancia determinar cuáles son las interacciones más importantes entre los diferentes sitios activos del catalizador y los productos de pirólisis. De esta forma se podría lograr diseñar un catalizador heterogéneo específico, cuyas propiedades conlleven a productos de pirólisis con determinadas características. **¿Cuáles son dichas propiedades buscadas?** Primeramente, sería importante obtener un alto rendimiento a líquido, frente al gas y al sólido, ya que uno de los objetivos de este trabajo plantea densificar la biomasa como líquido. Por otro, en cuanto a la composición química del biolíquido sería importante disminuir la concentración de productos pesados, de alto peso molecular, ya que estos hacen más dificultoso cualquier proceso posterior de mejoramiento (*upgrading*). Sería necesario disminuir la concentración de oxigenados en general que llevan a un bajo poder calorífico si el líquido quiere emplearse como biocombustible. Entre los oxigenados, los aldehídos y las cetonas, que le confieren inestabilidad dada su reactividad, debería también minimizarse.

Dado que en la presente tesis se evalúa el empleo de biomasa “real”, esta tarea resulta compleja. Es obvio que solo se podrán obtener tendencias y aproximaciones gruesas a este objetivo.

En la literatura se encuentran estudios detallados de la interacción entre determinados sustratos orgánicos con catalizadores. Algunos ejemplos se encuentran en las referencias de L. Moyano y colaboradores [1,2]. En estos casos fue posible establecer dichas interacciones dado la simplicidad de los sustratos a pirolizar.

En cuanto a pirólisis catalítica empleando biomasa real y catalizadores heterogéneos existen varios trabajos publicados, con un éxito limitado en el mejoramiento del biolíquido por la presencia del catalizador junto con la biomasa. De acuerdo a la opinión de A. Bridgewater [3] el problema radica en que no se declaran claramente los objetivos que se persiguen en el mejoramiento, en cuanto a cuáles son las características del biolíquido que se quieren eliminar o por el contrario aumentar [4-6].

Antonakou y col. [4] estudiaron diferentes tipos de catalizador MCM-41 para la pirólisis de madera comercial y del cultivo *Miscanthus*, tratando de obtener un biolíquido rico en compuestos fenólicos y disminuyendo la concentración de compuestos oxigenados y pesados. Concluyeron que tanto la acidez de los catalizadores como la presencia de metales (Cu, Fe, Zn) que introducen funciones redox son las características que tienen notoria influencia en la calidad del líquido obtenido. Encontraron que el mejor catalizador para producir alta concentración de fenoles es el que presenta la mayor acidez. Los metales llevan a un aumento de la producción de H₂ en la fase gaseosa y a una disminución de la concentración de hidrocarburos.

Adams y col [5] estudiaron diferentes catalizadores mesoporosos de la familia Al-MCM-41, para convertir los vapores de la pirólisis de madera de abeto. Los autores no colocaban el catalizador junto con la biomasa, como se hace en la presente tesis, si no que hacían llegar los vapores originados en la pirólisis (ni bien eran generados) a la superficie del catalizador. Para algunos catalizadores lograron aumentar el rendimiento a ácido acético y furano y disminuir la concentración de metoxifenoles (indeseados).

También se ha empleado zeolitas como HZSM-5 en contacto con aserrín de madera y se observó que el catalizador zeolítico promovía importantes aumentos en la fracción gaseosa y además, drásticos cambios en la composición del biolíquido. Los compuestos orgánicos pesados sufren sobre el catalizador reacciones de craqueo produciendo compuestos más livianos.

2 - Objetivos del capítulo

a) Estudiar la influencia de la presencia de catalizadores heterogéneos en la pirólisis en la cantidad de biolíquido obtenido.

b) Idem al inciso **a**, pero focalizándose en la calidad y composición química del biolíquido,

c) Determinar la influencia de las características morfológicas de los catalizadores y de sus propiedades ácida/base y redox en la naturaleza química de los biolíquidos.

d) Evaluar en cada caso la concentración de fenoles y de hidrocarburos, que son productos buscados, ya que son los productos químicos de alto valor comercial, mientras que los compuestos oxigenados (ácidos, aldehídos, cetonas) tanto como los compuestos pesados son fracciones indeseadas.

La materia prima utilizada para este estudio fue el orujo de aceituna y la cáscara de girasol.

3. - Resultados

3.1 - Relación entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y la cantidad del biolíquido obtenido en la pirólisis de orujo de aceituna y cáscara de girasol.

En la Tabla 5.1 se muestra el porcentaje de cada fracción, sólida, líquida y gaseosa correspondiente a la pirólisis de orujo de aceituna. Estos datos fueron obtenidos utilizando el pirolizador 1, descrito el Capítulo 2.

Para la pirólisis sin catalizador se observa que el porcentaje de sólido formado es considerablemente menor que cuando se emplean catalizadores (sin importar la naturaleza de los mismos). Este mismo resultado fue observado cuando se realizaron pirólisis con celulosa pura, en una experiencia adicional y, como se verá más adelante, sucede lo mismo cuando la biomasa es cáscara de girasol.

En el caso de la celulosa se determinó, mediante análisis elemental, el porcentual atómico de C, O y H de los carbones pirolíticos. Este estudio, realizado sobre un material relativamente sencillo, como lo es la celulosa, permite un análisis más directo de los resultados. Los carbones obtenidos luego de pirolizar celulosa (procedencia Biopack) libre de catalizador y en presencia del catalizador C presentaron diferentes porcentuales de los elementos. Dicho porcentaje fue para la pirólisis libre de catalizador: 84,8% para el C, 5,1% para el O y 10,1% para el H. El porcentual correspondiente al carbón pirolítico en presencia de C fue de 79,2% para el C, 1,3% para el O y 19,5% para el H. Esta diferencia en el perfil de concentraciones de los elementos entre ambos carbones indica que el que proviene del proceso catalítico es un material mucho menos degradado (mayor porcentaje de O y H que en la biomasa original). Para explicar el mayor porcentaje de residuo carbonoso en presencia de catalizadores, podría postularse que la superficie sólida del catalizador heterogéneo es un lugar donde se producen reacciones de condensación o de polimerización de moléculas originadas en la pirólisis

(productos primarios) que llevan a productos sólidos de alto peso molecular. Otra explicación es que aparecen fenómenos de impedimentos difusivos de calor y de materia por la presencia del catalizador heterogéneo, que impiden que se lleven a cabo reacciones de degradación. Como veremos más adelante esta última hipótesis es la más probable.

Tabla 5.1: Porcentajes en peso de fases sólida, líquida y gaseosa obtenidas con cada catalizador para el orujo de aceituna. Medida de acidez para los catalizadores.

Cat.	S _{BET} (m ² /g)	Ac. ¹	Ac. ²	F. ác. ³	sól	liq	gas
C	240	5	2,45	MF	48	12	40
AM	1230	13,8	2,31	M	45	36	19
NAA	143	9,1	1,43	F	57	19	24
NBA	56	1,2	0,7	F	46	23	30
s/cat.	---	---	---	---	26	29	45

(1) ml de NH₃/g de catalizador medidos en TPD, (2) mEq de butilamina/g de catalizador medidos por titulación potenciométrica, (3) Fuerza ácida medida por titulación potenciométrica
d: debil, m: media, f: fuerte, mf: muy fuerte.

El volumen de poro y el área superficial es muy diferente cada caso. Así, el catalizador AM presenta un área de aproximadamente 1000 m²/g, y el mayor volumen de poro y también mayor dimensión de poros (en el rango de la mesoporosidad). Por lo tanto, es el que ofrecería una mayor superficie accesible a las primeras moléculas voluminosas que provienen de la descomposición térmica y es el catalizador donde los impedimentos difusivos, tanto de calor como de materia, serían menores. En línea con esto último, el porcentaje de líquido es el mayor entre todos catalizadores y los porcentajes son bastantes similares a los de la pirólisis sin catalizador.

Por otra parte, el catalizador que posee el menor tamaño de poros (NAA) es el que mayor cantidad de residuo sólido deja. También, el catalizador C posee una fracción de poros con tamaños dentro de la microporosidad y de acuerdo a esto produce también una pobre degradación del orujo de aceituna y una cantidad relativamente pequeña de biolíquido.

De aquí puede concluirse que es necesario emplear catalizadores heterogéneos de poros espaciosos para lograr degradar la biomasa y obtener una alta proporción de biolíquido (que es el interés de esta tesis).

Analizar la influencia de la acidez de los catalizadores en la cantidad de biolíquido formado es complejo, dado que las medidas de este parámetro se realizan con moléculas sondas: ya sea con amoníaco (en fase gaseosa), como con n-butilamina (en fase líquida) como se explicó en el Capítulo 4. Ambas técnicas se llevan a cabo en circunstancias experimentales alejadas de lo que ocurre en el complejo proceso de pirólisis. Tal vez por ello es difícil encontrar una correlación entre la acidez de los catalizadores y los aspectos cuali y cuantitativos de la pirólisis, como lo veremos a continuación.

En cuanto a AM, si bien la concentración de los sitios ácidos es la mayor de todos los casos, la fuerza de los mismos es relativamente baja. El catalizador AM entonces tiene sitios ácidos accesibles (dado que están ubicados en poros espaciosos como lo son los mesoporos), pero presentando una acidez débil.

Por el contrario, en el caso de los catalizadores C y NAA la acidez presenta una mayor fuerza que para la muestra AM. Si bien existe una fracción de los mismos que sería inaccesible a las moléculas a transformar (debido a la microporosidad) algunos de los sitios ácidos sí serían accesibles. Sobre ellos se degradarían profundamente los productos primarios, y así se llega a una proporción elevada de gas frente a líquido. Además, la fuerza ácida de C es mayor que la de NAA y en consecuencia el primer catalizador produce más cantidad de gas que el segundo. Se concluye que si la fuerza es muy elevada se favorecería la formación de gases. En este punto cabe recordar que para gasificar biomasa se emplean catalizadores ácidos, como los de tipo zeolítico en FCC.

Para NAA la fuerza ácida hace que se produzcan partes iguales de líquido y gas aproximadamente. Por otro lado, el catalizador NBA, con una fuerza similar al catalizador que lo origina, NAA, también produce en partes casi iguales gas y líquido.

Podríamos concluir entonces que para obtener un alto rendimiento a líquido, además de contar con un catalizador con poros de volumen relativamente grande, debe trabajarse con superficies de acidez no demasiado elevada, para no provocar una degradación profunda de las moléculas originadas en la pirólisis y así, perder cantidad de biolíquido (por degradación hasta gas).

Como acabamos de discutir es importante considerar al mismo tiempo varios parámetros: el área accesible que el catalizador ofrece a las moléculas que provienen de la pirólisis, la concentración superficial de los sitios ácidos y también, la fuerza de los mismos. Si el área accesible es baja (cuando existe microporosidad) la concentración de la fracción sólida es elevada. De esta forma se corrobora que la existencia de barreras difusionales, tanto para la masa como para la temperatura, son las responsables de la menor degradación de la biomasa cuando se emplean catalizadores heterogéneos, al menos en las condiciones experimentales empleadas en esta tesis. Se descarta así que la superficie del catalizador sea un sitio que promueva las reacciones de condensación o polimerización que lleven a productos sólidos que enriquezcan la fase sólida.

Pasemos ahora a analizar con más detalle la influencia de la acidez en diferentes aspectos de la pirólisis. Como lo indican los datos de la Tabla 5.1, en ningún caso se encuentra una correlación entre la acidez y la cantidad de gas, líquido o sólido producido durante la pirólisis. Tampoco esto sucede si se realiza una adimensionalización de la acidez con respecto al área, como puede verse en la Fig. 5.1.

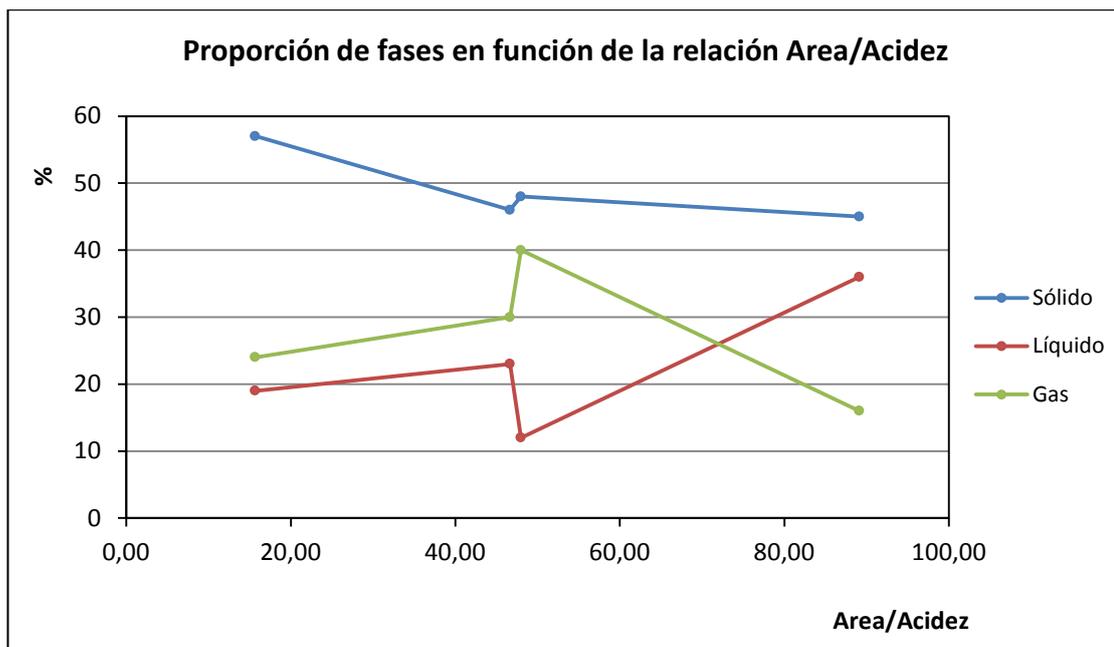


Figura 5.1: Porcentaje de los distintos productos (gaseosos, sólidos, líquidos) en función de la relación Área/Acidez (medida mediante TPD de NH_3)

Podría considerarse que existe una tendencia general, en la cual el catalizador con mayor valor de acidez (expresada por unidad de área) muestra la mayor producción de líquido. Sin embargo, cuando se comparan los catalizadores NBA y C, con valores de acidez por unidad de áreas similares, se observa que la cantidad de líquido producida es diferente. Esto podría explicarse teniendo en cuenta, como ya se mencionó, que el parámetro a considerar es el área accesible y no el área superficial específica media a partir de BET (S_{bet}).

La pirólisis en presencia de catalizadores también se realizó para la biomasa cáscara de girasol. En este caso se empleó un número mayor de catalizadores, seleccionados en función de los resultados obtenidos para la pirólisis de orujo de aceituna. En la Tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos para la pirólisis realizada en contacto con los catalizadores.

Tabla 5.2: Acidez de los catalizadores y los correspondientes porcentaje en peso de las fases para la cáscara de girasol.

Catalizador	Acidez^a	Sól.	Líqu.	Gas
NAA	1,43	50	23	27
NBA	0,7	48	22	25
C	2,45	46	13	40
S	0,12	48	33	20
M	0,96	33	38	29
AM	2,31	34	34	20
FM	1,51	34	33	31
F	--	41	29	30

(a) Acidez medida con titulación potenciométrica con n-butilamina, expresada como miliEq de la base por g de catalizador.

Los resultados de la Tabla 5.2 muestran tendencias similares a las obtenidas con el orujo de aceituna. Se observa una mayor fracción de sólido cuando los catalizadores empleados presentan microporosidad (NAA y C). El catalizador constituido por óxido de silicio, S, presenta una fracción de microporos y otra de mesoporoso, y así, el porcentaje de sólido es similar al encontrado para C (que presenta las mismas características morfológicas que S).

El catalizador FM, si bien presenta poros espaciosos, son menores en tamaño a los que corresponden a AM o M. Esto explicaría porqué entre los tres catalizadores mesoporos, AM, M y FM, el último es el que rinde una menor cantidad de biolíquido.

La cantidad de gas formado está nuevamente relacionada con la fuerza ácida de los sitios de los catalizadores. El sólido fuertemente ácido constituido por C muestra una alta proporción de fase gas. Por el contrario S, con una muy baja acidez lleva a una producción menor de gases.

Los catalizadores NAA, NBA y C llevan a resultados similares que en el caso del orujo de aceituna, lo que refuerza las conclusiones previas.

En forma general y en cuanto a la producción de biolíquido, se concluye que, para el diseño experimental de la presente tesis, cualquiera sea la biomasa y para los dos reactores empleados en este trabajo, la presencia de un catalizador en el reactor de pirolizado, lleva a la aparición de barreras difusionales de la masa y de la temperatura que provocan una menor degradación de la biomasa, y por lo tanto, la fracción de sólido remanente es mayor que para el caso de no emplear ningún catalizador.

Los catalizadores mesoporosos ofrecen un mayor tamaño y volumen de poros, por lo que, son los que llevan a menores barreras difusionales y concomitantemente a una relativamente mayor degradación de la biomasa, con respecto a otros catalizadores y por lo tanto a una mayor producción de biolíquido.

La presencia de funciones ácidas fuertes en la superficie del catalizador lleva a degradación de las moléculas, hasta la formación de productos gaseosos. Por ello, el catalizador MA conformado por un sistema mesoporoso, con una baja acidez superficial, conforma el sistema óptimo para obtener una alta producción de biolíquido en comparación con otros catalizadores.

3.2. – Influencia de los catalizadores en la naturaleza química del biolíquido proveniente de la pirólisis del orujo de aceituna y de la cáscara de girasol.

Como se determinó en el Capítulo 3, la composición del biolíquido proveniente de la pirólisis de biomasa de cualquier naturaleza es muy complejo. Por simplicidad, y en el contexto de este trabajo, se han clasificado los compuestos presentes en el biolíquido en diferentes grupos de compuestos para poder comparar en forma general las diferentes fuentes de biomasa. Estos grupos se detallaron en el Capítulo 3.

Se estudiará en detalle la naturaleza del biolíquido proveniente de la pirólisis del orujo de aceituna y de la cáscara de girasol en contacto con

catalizadores, realizando una comparación por grupos y el análisis de algunos compuestos en particular.

En el grupo de compuestos del grupo 1 y de los compuestos 2, se encuentran el furfural y el ácido acético. Debe señalarse que su degradación por parte de los catalizadores llevaría a productos gaseosos y, por lo tanto, dicha degradación disminuiría la cantidad de líquido formado y no sería deseada.

En cuanto al grupo de los fenoles (grupo 3), proveniente de la lignina, es importante para el biolíquido en el contexto de su utilización como bio-combustible, obtener una alta cantidad de estos compuestos y por otra parte muchos de ellos tienen alto valor comercial. Sin embargo, dentro del grupo 3 se encuentran los metoxifenoles. Dichos compuestos confieren al biolíquido propiedades indeseadas. Condensan rápidamente durante el almacenamiento, formando gomas y, por lo tanto, otorgándole una inestabilidad al aceite.

Los ácidos de altos pesos moleculares (grupo 4) son abundantes en la cáscara de girasol. Se busca eliminarlo o degradarlo ya que disminuyen el pH y por además hacen que los eventuales tratamientos catalíticos para mejoras posteriores del bio-aceite sean más engorrosos.

3.2.a.- Pirólisis catalítica del orujo de aceituna. Naturaleza del biolíquido.

En la Tabla 5.3, se exponen las áreas relativas de picos de acuerdo a los grupos de estudio para el orujo de aceituna para la pirólisis sin y con determinados catalizadores.

Tabla. 5.3: Porcentaje de áreas de cada grupo de compuestos presentes en el biolíquido proveniente del orujo de aceituna.

Catalizador	Áreas (%)			
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
--	26	6	20	48
C	9	90	0,8	0,2
NAA	36	40	10	14
NBA	39	47	10	6
AM	43	23	12	25

Analizando las tendencias generales, se observa **que todos los catalizadores logran bajar la concentración de los compuestos del grupo 4** (ácidos carboxílicos de cadena larga) y los compuestos del grupo 3 (como los fenólicos, metoxifenol, por ejemplo). Los catalizadores transforman los compuestos del grupo 3 y 4 en compuestos de menor de peso molecular y por ello aumenta la concentración de aldehídos y cetonas.

En forma muy general, las transformaciones en la naturaleza química del biolíquido por la presencia de los catalizadores se consideran beneficiosas porque se degradan los compuestos de alto peso molecular, llevándolos a menor peso molecular, por lo tanto más estables.

Veremos ahora en detalle las transformaciones que opera cada catalizador en la naturaleza química del bioaceite.

En la Fig. 5.2a, se muestra el cromatograma completo del bioaceite obtenido de la pirólisis con el catalizador **C (CeO₂)** mezclado directamente con las cáscaras. Lo primero que se observa es una concentración elevada de los productos con tiempos de retención cortos (menores a 5 min que corresponden al grupo 2 que saturan con su señal el detector) y una pobre concentración de productos con tiempos de retención más allá de los 9 min. De esta forma se detecta que se han degradado en forma importante los compuestos del grupo 3

y 4, mientras ha aumentado en forma considerable el grupo 2, principalmente el ácido acético. Esto muestra la profunda degradación de los compuestos primarios de la pirólisis. Dentro del grupo 3, los metoxifenoles desaparecen prácticamente. En cuanto al fenol, su concentración se ve notablemente disminuida.

Otro efecto notable es el de la disminución muy importante de los ácidos carboxílicos de cadena larga (23,19 y 24,93 min). Como se observa en la Fig. 5.2.c estos ácidos presentan una concentración menor a los compuestos fenólicos (por ejemplo el pico a los 16,16 min en la Fig. 5.2.c).

Por otra parte, cabe recordar la gran proporción de gas que fue detectado para este catalizador. Entonces sobre la superficie accesible de la ceria se produce degradación de la mayor parte de los compuestos que se volatilizan durante la pirólisis y, la mayor parte, pasa a compuestos de bajo peso molecular (gases como COx, aldehídos, cetonas y ácidos de cadena corta).

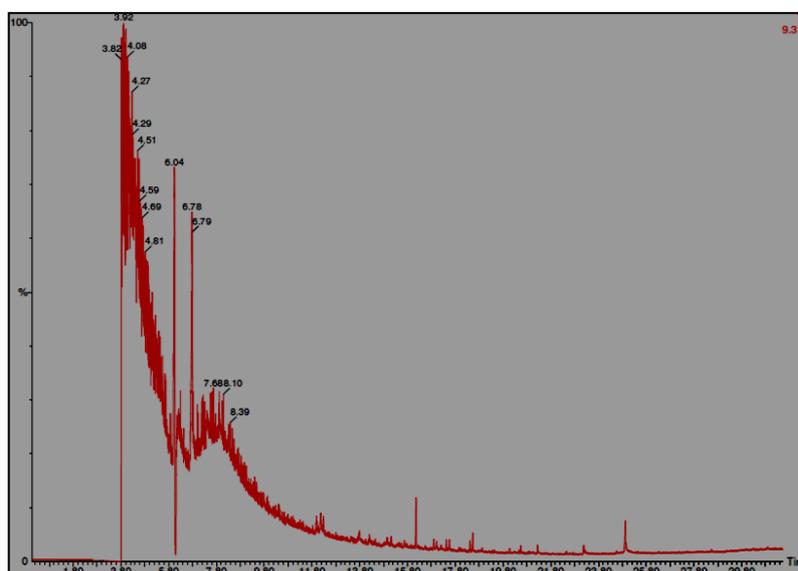


Figura 5.2a: Cromatograma del biolíquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador C.

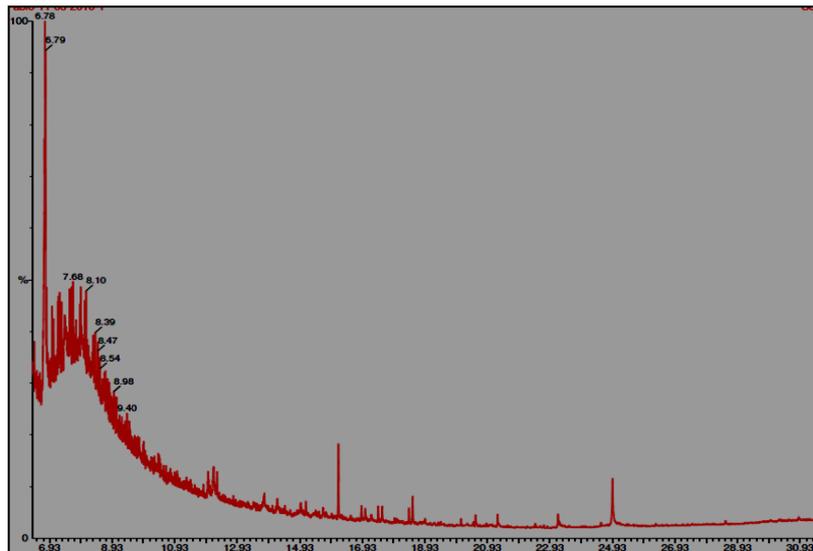


Figura 5.2b: Cromatograma del biolíquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador C.

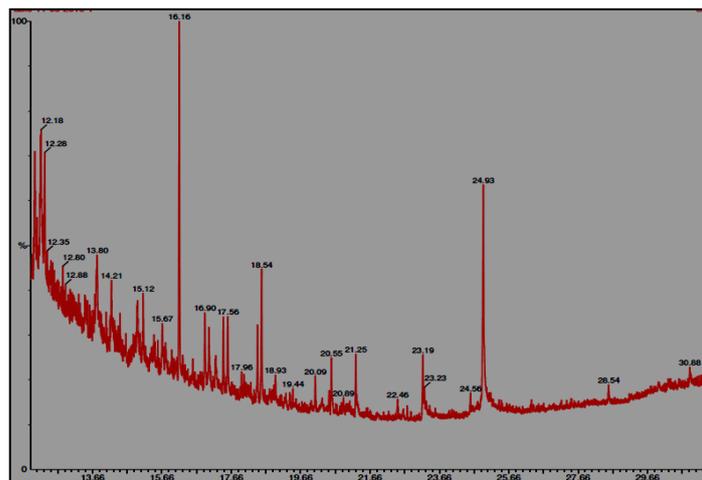


Figura 5.2c: Cromatograma del biolíquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador C.

Para ver mejor los resultados, se muestran en la Fig. 5.2b, el cromatograma obtenido eliminando lo que corresponde al solvente y en la Fig. 5.2c, se eliminan los primeros 10 minutos, zona no resuelta, para ver mejor los picos que salen después de ese tiempo, que por ser pequeños no se aprecian en las dos figuras anteriores.

La influencia del catalizador **NAA (óxido de niobia Nb₂O₅)** también es notoria. En la Fig. 5.3a se muestra el cromatograma completo y en las Figs. 5.3b y 5.3c, se muestra el mismo espectro sacando los primeros minutos, para ver con mayor claridad los picos correspondientes a los tiempos más alejados, que por ser pequeños no se distinguen en el cromatograma completo.

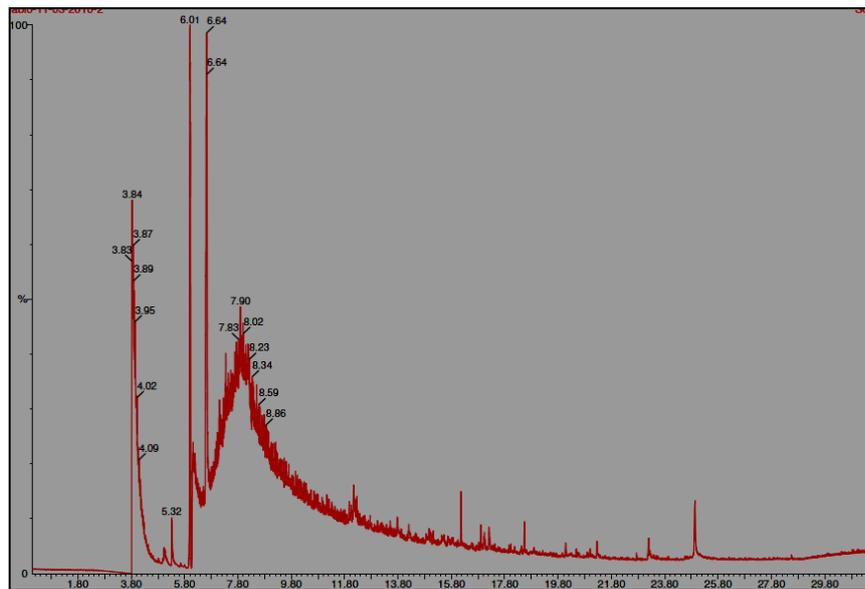


Figura 5.3a: Cromatograma del biolíquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador NAA.

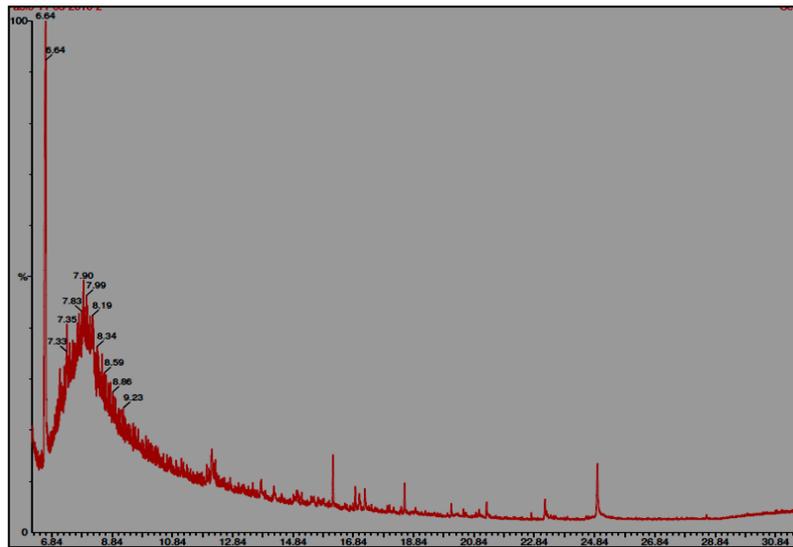


Figura 5.3b: Cromatograma del bioíquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador NAA.

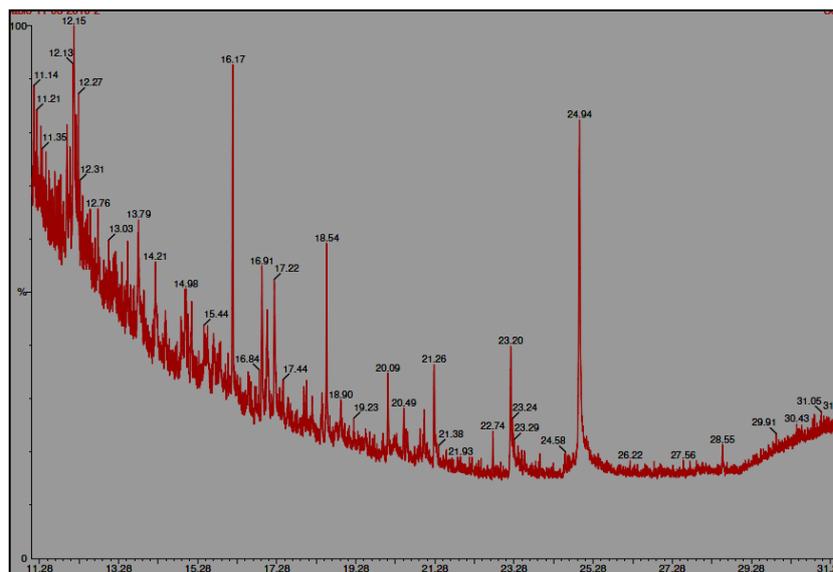


Figura 5.3c: Cromatograma del bioíquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador NAA.

El resultado más notorio es, al igual que en el caso del catalizador C, una disminución de los compuestos carboxílicos y fenólicos y un aumento de los compuestos de menor peso molecular. Por lo tanto, nuevamente se observa que se están catalizando las reacciones de degradación de los compuestos de

alto peso molecular, con los beneficios ya mencionados. Nuevamente la degradación de estos compuestos se llevaría a cabo en los sitios ácidos del catalizador NAA.

La diferencia que se observa entre el catalizador NAA con el catalizador C es que aparece una concentración mayor del grupo 1 (furfural y derivados) cuando se emplea NAA que al utilizar el catalizador de ceria. La concentración de ácido acético (3,63 min en la Fig. 5.3a y de 3,82 min en la Fig. 5.2a) en el líquido proveniente de C es mayor que en la proveniente de NAA. Esto se vincula con la mayor acidez que presenta C tanto en fuerza como en concentración en comparación con NAA (ver Tabla 5.1)

Por otra parte, al observar en la Tabla 5.1 la cantidad de gas que se forma con este catalizador NAA vemos que esta es mucho menor que en el caso de C. Puede así concluirse que, sobre NAA la degradación no es tan profunda como en el caso de C. Nuevamente esto se relaciona con la acidez mayor de C.

Otro detalle de la comparación entre NAA y C surge al observar las Figs. 5.2c y 5.3c. La relación entre las áreas de los picos correspondientes a los ácidos carboxílicos (tiempo 24,94 – 24,93 min) y al de los compuestos fenólicos (16,17 – 16,16 min) es mayor para el caso de NAA que para el de C. Esto indica que el último catalizador elimina más eficientemente los ácidos carboxílicos.

El efecto del catalizador **NBA (Nb₂O₅ calcinado a 800°C)** en la pirólisis de orujo de aceituna se analiza a continuación.

En las Figs. 5.4 a-c se muestran los cromatogramas del bioaceite obtenido con el catalizador de niobia de baja área.

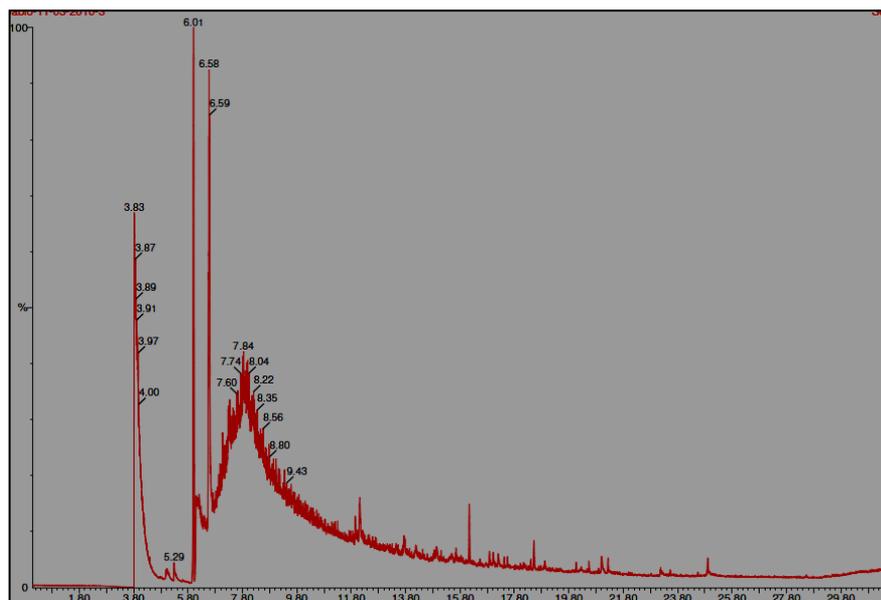


Figura 5.4a: Cromatograma del bio-líquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador NBA.

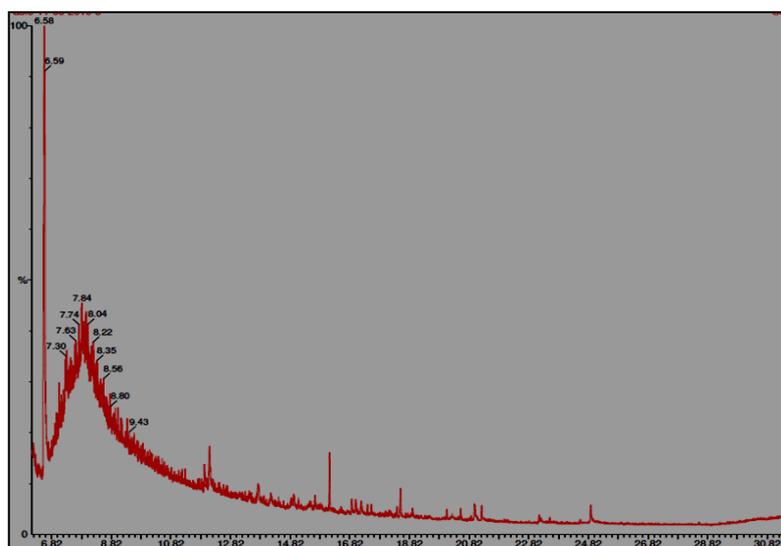


Figura 5.4b: Cromatograma del bio-líquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador NBA.

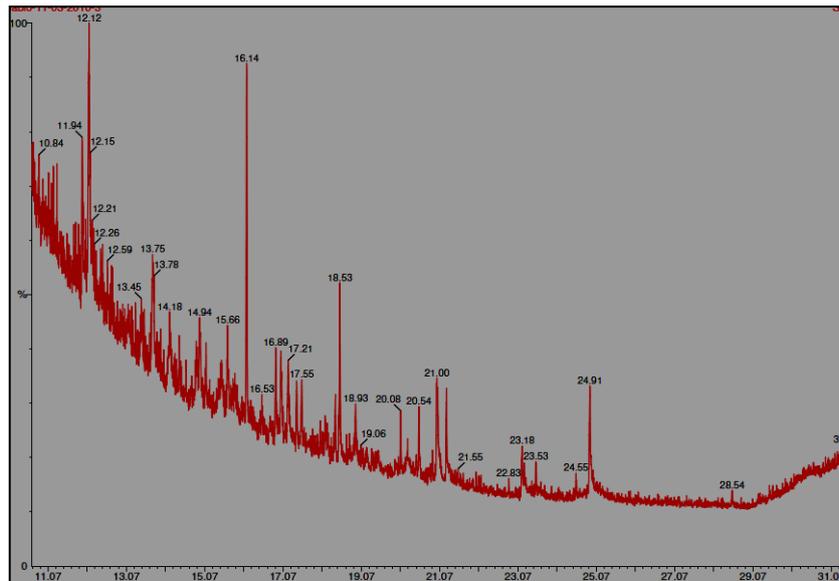


Figura 5.4c: Cromatograma del biolíquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador NBA.

Con respecto a la calidad del bioaceite, podemos decir que este catalizador, como los catalizadores C y NAA, produce un descenso importante de la proporción de ácidos del grupo 4. También, se ven disminuidos los compuestos del grupo 3. Las tendencias son similares que para NAA. Al comparar la Figura 5.3c con la 5.4c, esto es los resultados correspondientes a NAA y NBA respectivamente, se nota como el último catalizador es capaz de disminuir en forma más eficiente el ácido oleico, que el primero. Nuevamente, estas características se vinculan con la acidez de las muestras.

Las Figs. 5.5 a-c muestran los resultados de las inyecciones del bioaceite obtenido por pirólisis con el catalizador **AM (Al-MCM-41)**.

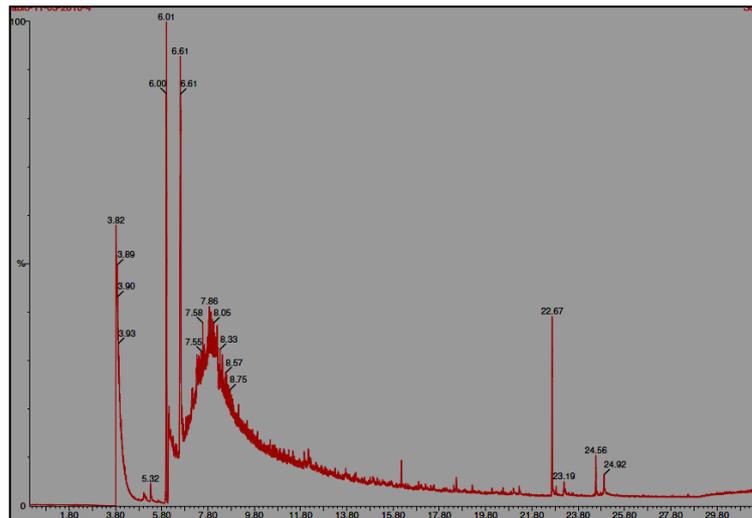


Figura 5.5a: Cromatograma del bio-líquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador AM.

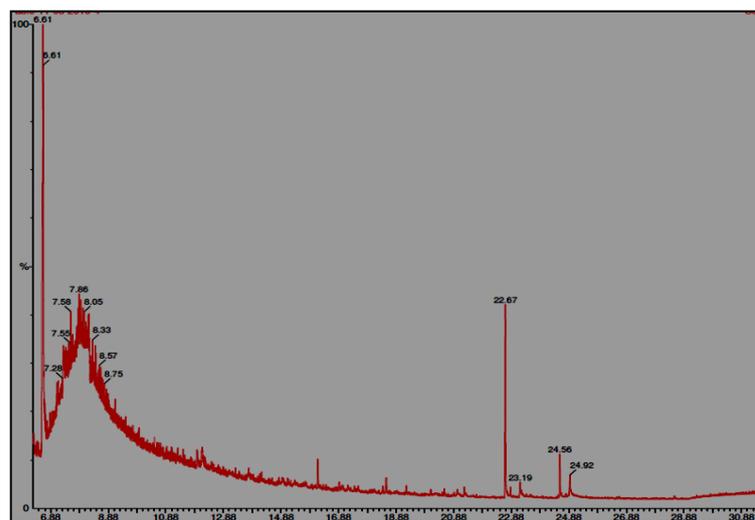


Figura 5.5b: Cromatograma del bio-líquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador AM.

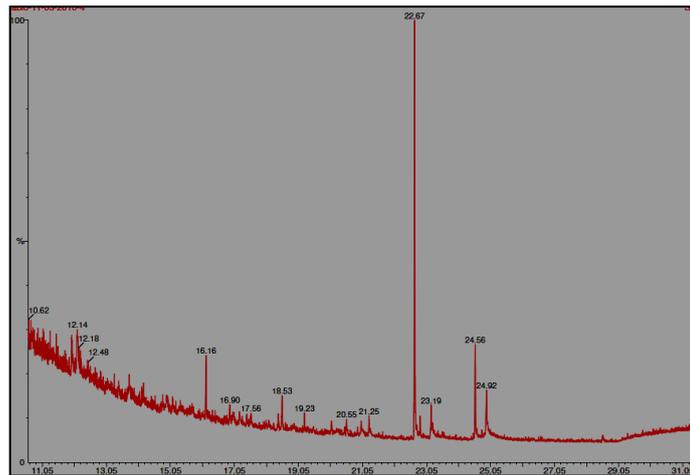


Figura 5.5c: Cromatograma del bio-líquido obtenido por pirólisis de orujo de aceituna en contacto con el catalizador AM

El bio-líquido contiene una mayor proporción de compuestos del grupo 4, si se lo compara con los líquidos provenientes de la pirólisis en contacto con NAA y C. Así, AM si bien logra eliminar los ácidos carboxílicos no deseados, no lo hace con tanta eficiencia como C o NAA. Por ejemplo, para AM, los picos de 23.19, 24.56, 24.92 min que provienen a los ácidos carboxílicos presentan intensidades relativas mayores a los correspondientes a C o NAA.

Un aspecto muy importante de este catalizador es la aparición de un compuesto a los 22,67 min, que fue identificado como un producto de la condensación del ácido 3 fenil- propanoico, que indica que sobre la superficie de AM se producen reacciones de condensación no deseadas. **Debe recalarse que AM es el único catalizador del grupo sobre el que ocurren reacciones de condensación en su superficie.**

Además, no se eliminan con tanta eficiencia, como sobre C o NAA, los compuestos del grupo 3. Si recordamos que sobre este catalizador se obtuvo una proporción baja de gases, podríamos concluir que entre todos los catalizadores, es el sobre AM donde se produce una degradación menor de las moléculas obtenidas por pirólisis. Este hecho se vincula con la baja fuerza ácida de la superficie de AM. Podría proponerse que es necesario contar con

un catalizador con fuerza ácida suficiente como para provocar la ruptura de la molécula de los ácidos grasos de cadena larga como es el caso del oleico.

3.2.b.- Pirólisis catalítica de la cáscara de girasol. Naturaleza del biolíquido.

Pasando ahora a analizar el efecto de los diversos catalizadores en la calidad del biolíquido cuando la biomasa empleada es la cáscara de girasol. En este caso se empleó el pirolizador 2. Los catalizadores empleados en este caso fueron C, NAA, NBA, AM, M, FM, F y S.

Tabla 5.4. Porcentajes de áreas de compuestos en biolíquidos de pirólisis catalíticas.

Cat.	Áreas (%)			
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
--	3	10	27	60
C	30	60	9	1
NAA	27	52	11	10
NBA	25	54	14	7
AM	27	30	20	23
M	20	23	22	35
FM	19	28	23	30
F	10	16	22	52
S	5	11	26	48

Al emplear C, NAA, NBA y AM se observaron las mismas tendencias que fueron detectadas sobre el biolíquido proveniente del orujo de aceituna.

En la Fig. 5.6 a y b se muestran los cromatogramas correspondientes a los biolíquidos provenientes de la pirólisis libre de catalizador y en presencia de C,

respectivamente. El aumento en la concentración de ácido acético mayormente y de furfural en menor medida se produce cuando se agrega C a la biomasa. Además se disminuye la concentración de compuestos de alto peso molecular en general (grupo 3 y 4).

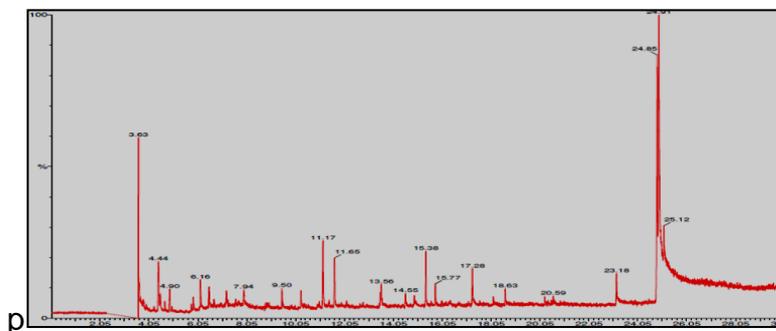


Figura 5.6a: Cromatograma del bio-líquido obtenido por pirólisis de la cáscara de girasol

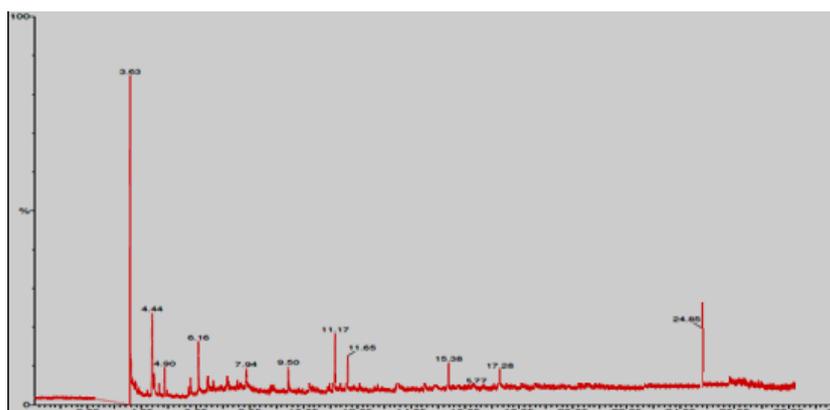


Figura 5.6b: Cromatograma del bio-líquido obtenido por pirólisis de la cáscara de girasol en contacto con C

El empleo de catalizador NAA lleva a un bio-líquido con características similares al obtenido mediante el uso de la muestra C, aunque las modificaciones no son tan marcadas para el primero como para el segundo catalizador (ver Fig. 5.7)

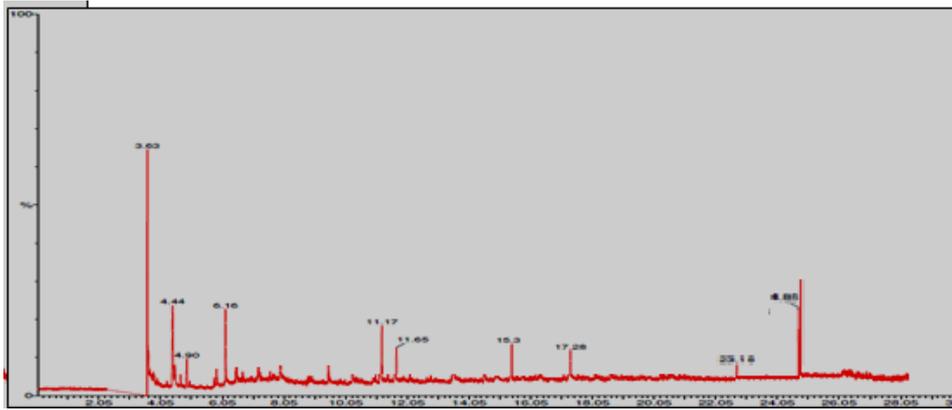


Figura 5.7: Cromatograma del biolíquido obtenido por pirólisis de la cáscara de girasol en presencia de NAA.

Para el caso del empleo de NBA, el biolíquido presentó características similares al obtenido por la pirólisis empleando NAA, aunque como ya se dijo, la cantidad de líquido fue menor.

El biolíquido obtenido por la pirólisis catalítica empleando AM mostró una disminución de los compuestos del grupo 4, en comparación con el líquido proveniente de la pirólisis no catalítica. Sin embargo, dicha disminución no es tan marcada como en el caso del empleo de los catalizadores previamente nombrados. También se detecta una levemente menor concentración de compuestos del grupo 3 (fenólicos, entre ellos los metoxifenoles). Una característica no deseada del bioaceite obtenido a partir de AM es la aparición de un pico luego de los 22 min, correspondiente a un producto de condensación de alto peso molecular. Como en el caso de la pirólisis del orujo de aceituna empleando AM se propone que este producto aparece por reacciones de condensación del ácido 3-fenil propanoico, catalizadas sobre la superficie de AM.

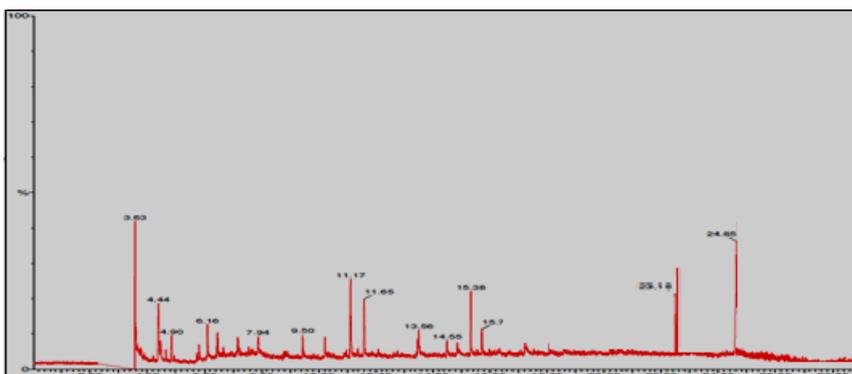


Figura 5.8: Cromatograma del biolíquido obtenido por pirólisis de la cáscara de girasol en presencia de AM.

La única diferencia es que en M la concentración relativa de los compuestos del grupo 4 es mayor que en el caso de AM. La menor eficiencia de M para remover los compuestos del grupo 4, con respecto a AM se originaría en la menor acidez del primero.

También en este catalizador se observa la aparición de compuestos de condensación de los metoxifenoles, indicando que sobre su superficie se generan reacciones de condensación.

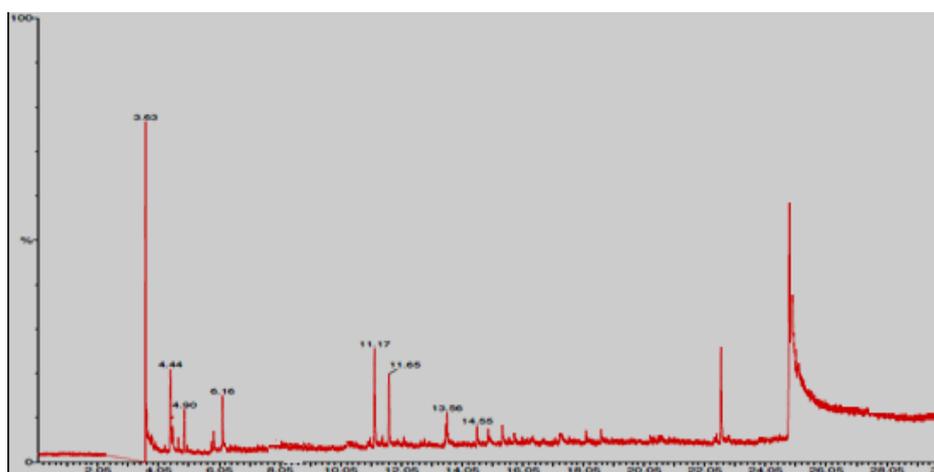


Figura 5.9: Cromatograma del biolíquido obtenido por pirólisis de la cáscara de girasol en presencia de M.

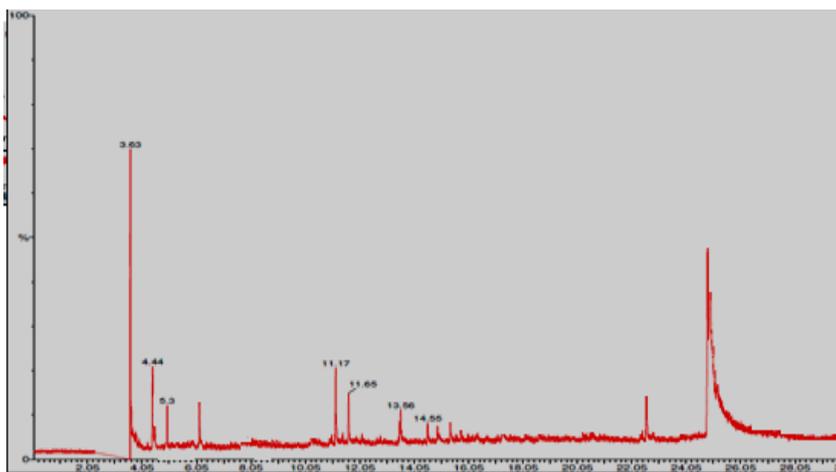


Figura 5.10: Cromatograma del biolíquido obtenido por pirólisis de la cáscara de girasol en presencia de FM.

Los resultados son similares al caso de M. La mayor diferencia es que sobre este catalizador aparecen hidrocarburos (por ejemplo pentano , ver pico 5.3 min), en general de cadenas cortas menores a 6 átomos de carbono. Fueron detectados hexano, hexenos, pentanos y butanos. Este resultado es muy interesante ya que previamente, sobre los otros catalizadores no se habían detectado este tipo de compuestos. Se propone que las funciones redox introducidas por las especies de Fe afectan la pirólisis catalítica en el sentido de promover reacciones de deshidrogenación y a partir de allí se forman hidrocarburos y se formaría H_2 . Lamentablemente, esta última hipótesis no puede ser confirmada ya que no se cuenta con las herramientas analíticas para analizar la fase gaseosa. Pero la probabilidad de que esto ocurra es elevada, considerando la aparición de hidrocarburos y que se observa una mayor producción de fase gaseosa en este caso.

El efecto de la hematita (catalizador F) es muy pobre, ya que el biolíquido no se modifica en forma importante con respecto al obtenido en el proceso libre de catalizador. Probablemente, esto se vincula con la no porosidad de este óxido.

En cuanto al efecto del catalizador S (Si_2O) en la pirólisis de la cáscara de girasol, este catalizador prácticamente no provoca ningún efecto en la naturaleza química del biolíquido. El cromatograma obtenido es similar al que se observa cuando la pirólisis se realiza en ausencia de catalizadores. Entonces se concluye que este catalizador solo ofrece una barrera a los procesos de difusión que redundan en una alteración de la fracción de sólido obtenido. La cantidad de sólido es mayor, fundamentalmente porque se ve disminuido el ataque térmico de la biomasa.

4.- Conclusiones en cuanto a la influencia de catalizadores en la naturaleza del biolíquido

Un parámetro de fundamental importancia es la acidez del catalizador, principalmente la fuerza de la misma. Así, el catalizador que provoca los mayores cambios en el líquido de pirólisis, tanto para la cáscara de girasol como para el orujo de aceituna, es aquel que presenta una fuerza ácida muy elevada (**C**). Los sitios ácidos provocan una degradación de los compuestos de mayor peso molecular, por lo que, favorecen las características buscadas en un biolíquido. Un aspecto importante es que el catalizador C y en menor medida los basados en niobia, eliminan gran parte de los ácidos carboxílicos de larga cadena, llevando así a un líquido más estable y menos corrosivo. También enriquecen el líquido en productos como el furfural y el ácido acético que se consideran compuestos químicos que poseen un interés desde el punto de vista comercial. Ciertamente la composición del bio líquido proveniente de la pirólisis empleando ceria todavía resulta un líquido complejo, pero el hecho de que esté enriquecido en ácido acético y en furfural indica que tipo de catalizadores debería diseñarse para efectuar las pirólisis catalíticas tratando de mejorar los biolíquidos.

Por el contrario, los catalizadores con sitios ácidos débiles provocan modificaciones más leves en el biolíquido. Los sólidos con acidez intermedia, como es el caso del catalizador mesoporoso AM (Al-MCM-41), llevan a degradaciones también intermedias. Una característica negativa de la familia

de catalizadores mesoporosos es que tienden a promover reacciones de condensación dando productos de alto peso molecular , como el ácido 3-fenil propanóico.

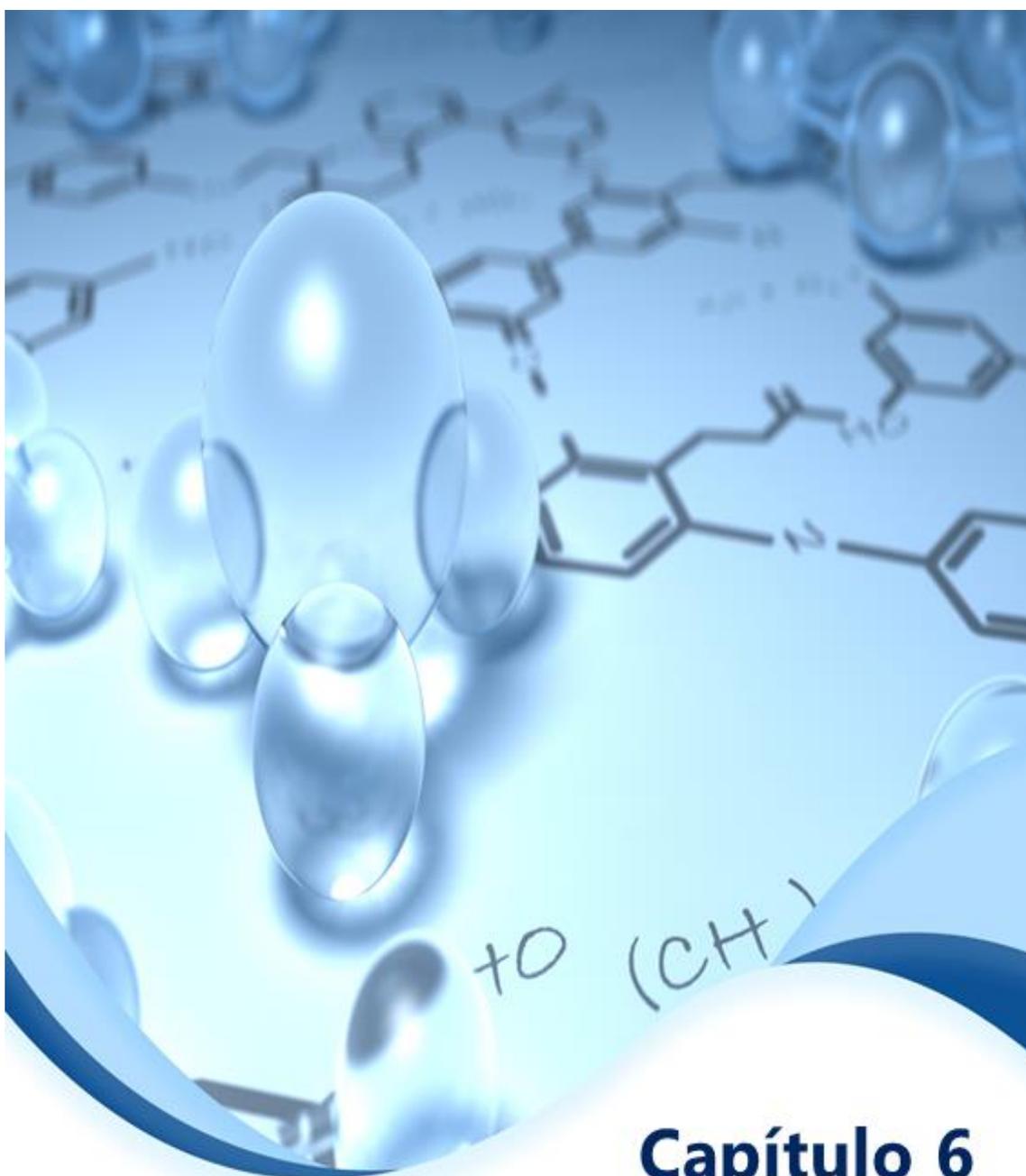
En cuanto a los catalizadores con sitios redox, como el F (Fe-MCM-41) promueven la formación de hidrocarburos. Estos compuestos son buscados, ya que bajan el contenido de oxígeno del bioaceite y no otorgan características corrosivas.

Cada uno de los catalizadores estudiados lleva a líquidos con propiedades deseadas y otras desventajosas. Por ejemplo C logra eliminar los ácidos de cadenas superiores, pero promueve la formación de gases, que llevan a un bajo rendimiento a líquido. El catalizador F promueve la formación de hidrocarburos, disminuyendo el contenido de oxigenados. Sin embargo cataliza la formación de ácido 3 fenil-propanoico, de alto peso molecular.

Se concluye que , de acuerdo a empleo que se destine al bio líquido debe seleccionarse un determinado catalizador. Además, un tratamiento posterior es inevitable, para eliminar las características no deseadas.

Referencias

- [1] Moyano L., Lucero P., Eimer G., Herrero E., Yranzo G., *Org. Lett.* 9(2007) 2179-2181.
- [2] Moyano L., Eimer G., Lucero P., C. Chanquia, E. Herrero, Yranzo G., *Appl. Catal. A.*, 373 (2010) 98-103.
- [3] A. W Bridgewater, *Biomass and Bionergy* (2011) 1-27
- [4] Antonakou E., Lappas A. , Merete H., Bouzga A., Stöckerm M. *Fuel* 85 (2006) 2202–2212.
- [5] Adam J., Blazso M., Mészáros E., Stöcker M., Merete H., Bouzga A., Hustad J, Morten Grønli, Gisle Øye. *Fuel* 84 (2005) 1494–1502.
- [6] Atutxa, A.; Aguado, R.; Gayubo, A. G.; Olazar, M.; Bilbao, J. *Energy Fuels* 2005, 19 (3),765-774.



Capítulo 6

Reacciones de postratamiento



1.-Introducción

Las diferentes propiedades del bioaceite podrán ser consideradas desventajosas dependiendo de lo que se proyecte para su utilización. Por ejemplo, en el contexto de la utilización de este producto como combustible, las propiedades acídicas y corrosivas, la alta densidad y viscosidad, así como, la presencia de compuestos oxigenados (que provocan un bajo valor calórico) son desventajosas. En ese caso el tratamiento posterior es bastante complejo [1]. Si lo que se pretende es obtener un producto en particular, como por ejemplo furfural, debe anticiparse como se realizará la separación, al menos hasta obtener un producto de grado técnico.

En este capítulo nos centramos en la transformación parcial del biolíquido para obtener un producto que pueda ser almacenado, para luego eventualmente ser transformado aún más, y si es ese el caso.

El estudio que se llevó a cabo en esta tesis en cuanto al tratamiento de los bioaceites tiene un carácter exploratorio y pretende analizar si es posible modificar algunos negativos de este producto. Entre estos aspectos no deseados, el referido a la inestabilidad al almacenamiento del biolíquido obtenido a partir de la cáscara de girasol es muy importante. Como ya fue mencionado, esta inestabilidad se debe a la formación de compuestos insolubles que precipitan. Dichos compuestos se originan en reacciones de repolimerización de sustancias provenientes de la lignina (fenoles sustituidos, ácidos grasos de cadenas largas). Otros compuestos que llevan a reacciones de condensación son los que poseen grupo C=O que es muy reactivo. Otro aspecto negativo es la presencia de compuestos de alto peso molecular que dificultan cualquier proceso posterior de mejoramiento como los descritos en la ref. [1]. Como vimos en el capítulo anterior, esta última desventaja puede superarse al emplear catalizadores con características ácidas.

En este capítulo nos referiremos al tratamiento para eliminar compuestos que posean el grupo C=O, y de esta forma disminuir la reactividad química del biolíquido confiriéndole más estabilidad. A la vez la eliminación del carbonilo lleva a una desoxigenación, importante para un posible uso del biolíquido como combustible.

Otro aspecto negativo del biolíquido (para cualquier futura aplicación) es el bajo pH. Esta característica también tratará de modificarse con procedimientos sencillos.

2.-Tratamiento de la acidez de los biolíquidos

El pH ácido de los líquidos se debe a los ácidos presentes en la misma, dentro de ellos cabe mencionar el ácido acético, hexadecanoico, octadecanoico, oleico, todos ellos identificados en los cromatogramas correspondientes.

En la Tabla 6.1 se muestran los pH de los biolíquidos (sin ningún tipo de tratamiento) provenientes de las diferentes fuentes de biomasa. También se muestran los pH de los líquidos provenientes de algunas de las pirólisis catalíticas. Recordemos que en este último caso C se refiere al catalizador constituido por la cera, AM es el catalizador mesoporoso sustituido con aluminio y FM el sustituido con hierro.

Tabla 6.1: pH de los biolíquidos obtenidos.

Biomasa	pH	
	Sin tratar	Tratado
Aserrín de pino	3,1	5,8
Cáscara de girasol	2,5	6,3
Cáscara de maní	2,6	6,1
Cáscara de girasol + Cat.	pH	
	Sin tratar	Tratado
C	4	5,9
AM	3,2	6
FM	3,8	6

Si bien la acidez depende de la naturaleza de la biomasa, pero en forma general todos los líquidos presentan un pH ácido.

Como puede observarse el pH es menos ácido en todos los casos de las pirólisis catalíticas, aunque sigue confiriendo propiedades corrosivas al líquido.

Se consideró una forma sencilla y económica de tratar a los líquidos, con CaCO_3 dada la gran disponibilidad y bajo precio.

Se realizó un tratamiento que consistió en dejar en contacto el líquido con esta sal durante 30 min.

Como puede verse en la tabla la disminución de la acidez es notable, principalmente para los biolíquidos provenientes de la pirólisis sin catalizador.

Los cromatogramas de los líquidos tratados muestran una notable disminución de los ácidos orgánicos, ya sea los de cadena corta (acético) o los de mayor peso molecular.

Es importante mencionar que luego del tratamiento el aspecto y color del carbonato de calcio muestra que se retuvieron en ella compuestos coloreados y de alto peso molecular. En este sentido el tratamiento, si bien corrige el pH, elimina compuestos.

3.-Eliminación de productos reactivos mediante hidrogenación catalítica.

3.1.- Hidrogenación catalítica

Como ya se comentó, existen varios tratamientos catalíticos que se realizan para mejorar el biolíquido.

En el contexto de este trabajo se pretendió disminuir la concentración de aldehídos y cetonas, en los cuales el grupo C=O los lleva a ser reactivos de reacciones de condensación entre otras. Este estudio pretende además analizar la posibilidad de llevar a cabo tratamientos catalíticos sobre los biolíquidos reales. En la literatura los trabajos de mejoras o “upgrading” de los bioaceites son numerosos, pero en la mayor parte de los casos se refieren a líquidos sintéticos [2] y no a biolíquidos obtenidos por pirólisis de biomasa compleja.

Los catalizadores seleccionados fueron catalizadores típicamente empleados en procesos de hidrogenación, basados en Pt, Cu y Pd. No se pretendió innovar en la formulación de los catalizadores para el tratamiento. Simplemente se evaluó la posibilidad de mejorar ciertas características de los biolíquidos en un tratamiento catalítico posterior.

Dicho tratamiento se realizó sobre diferentes biolíquidos: uno de ellos es el proveniente de las cáscaras de girasol, otro el que surge de la pirólisis de la

cáscara pre-tratada con ácido sulfúrico (ver Cap. 2). También se analizaron biolíquidos provenientes de la cáscara de maní.

3.2.- Detalle experimental de la reducción catalítica del biolíquido.

Las reacciones de reducción catalítica se realizaron empleando un reactor operado en modo batch, marca Parr, modelo 4848 de 50 ml de capacidad, con controlador de agitación y temperatura, bajo una atmósfera de H_2 a 8 atm, la temperatura de la experiencia fue de $100^\circ C$ y el tiempo de reacción 2 horas. En la Fig. 6.1 se muestra el reactor empleado



Figura 6.1: Reactor empleado en el tratamiento posterior de los líquidos de pirólisis.

Los catalizadores empleados fueron NAA (Nb_2O_5), Pd/ SiO_2 , Pt/ Nb_2O_5 , Pt/ SiO_2 y Cu/ SiO_2 (cuya caracterización se presentó en el Cap. 4).

En unas primeras experiencias, de carácter exploratorio, se realizó la hidrogenación catalítica empleando el biolíquido como tal, sin ningún tratamiento. Sin embargo, esto llevó a una rápida desactivación de diversos catalizadores empleados. Por ello, para realizar esta experiencia se tomó un

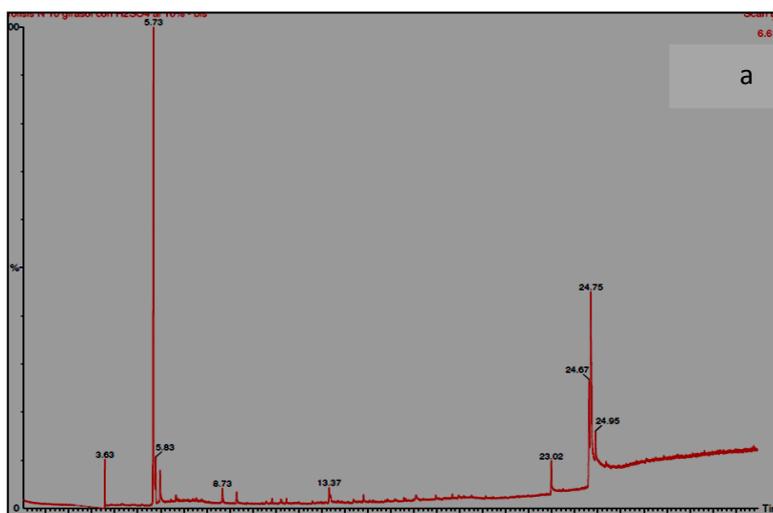
mililitro del biolíquido y se lo llevó a un volumen total de 30 mililitros con THF. Y con dicha mezcla reactiva se ensayaron diversos catalizadores.

En otros ensayos preliminares se realizaron experiencias empleando el biolíquido proveniente de la pirólisis efectuadas sobre las cáscaras de girasol lavadas con ácido. Con este líquido no existió una marcada desactivación, al menos la misma no ocurrió en los primeros tiempos de ensayo del catalizador. Por ello este líquido proveniente de biomasa pre-tratada, sí se evaluó para la reducción catalítica.

3.3. -Resultados de la reducción catalítica de biolíquido proveniente de la cáscara de girasol previamente lavada con ácido sulfúrico.

Catalizador NAA (Nb_2O_5)

En la Fig. 6.2b se muestra el cromatograma correspondiente al bioaceite proveniente de la cáscara de girasol prelavada con ácido sulfúrico obtenido luego de dos horas de reducción catalítica empleando el catalizador Nb_2O_5 . A efectos comparativos en la Fig. 6.2.a se presentan los resultados correspondientes al líquido antes de la reducción.



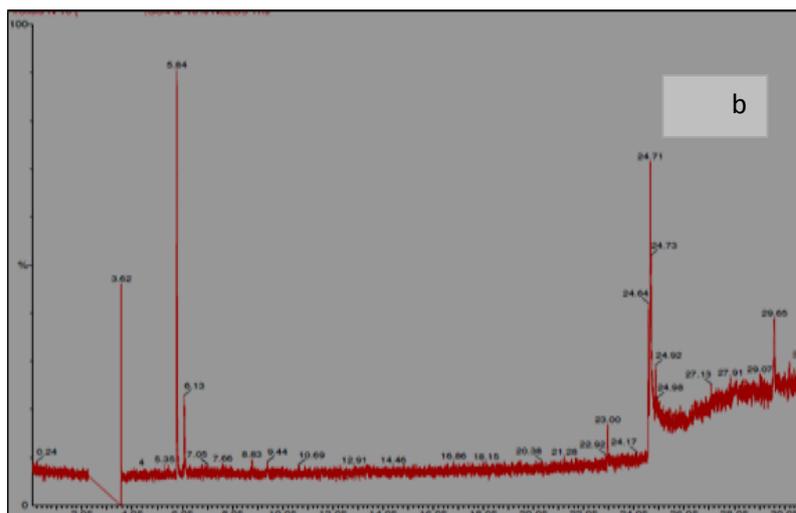


Figura. 6.2: Cromatograma de bioaceite proveniente de cáscaras de girasol pre-tratada con ácido sulfúrico. (a) líquido fresco y (b) líquido reducido catalíticamente con Nb_2O_5 .

Si nos centramos en el biolíquido antes del tratamiento catalítico, observamos que es un compuesto rico en ácidos de cadena larga (tiempos mayores a 23 min.) y también en furfural (5,73min). También, se observa ácido acético (3,63min.) y una pequeña concentración de compuestos fenólicos. Estas características son típicas de un líquido obtenido de biomasa previamente lavada con ácido, donde se facilita el ataque térmico de la celulosa (que provoca la formación de ácido acético y furfural) y no altera la lignina (por ello los compuestos fenólicos son pobres). La cantidad de ácidos de alto peso molecular no se ve afectada por el lavado previo con ácido y se obtienen de la misma forma que en la biomasa no tratada. Este biolíquido se seleccionó ya que es relativamente sencillo en su composición química (en definitiva abundan solo 3 compuestos) y a la vez es un líquido real, no sintetizado “*ad-hoc*” para evaluar la performance del catalizador.

El efecto del catalizador de niobia introduce varias modificaciones en el líquido. Por un lado, no se ve la conversión del ácido acético (ver 3,74 min.). Sin embargo, se observa que el furfural se convierte en el correspondiente alcohol furfurílico, que aparece a los 6,64 min. Este resultado es muy

importante e indica que sobre el catalizador se están llevando a cabo reacciones de hidrogenación.

Sin embargo, se observa una modificación no deseada: aparece un compuesto de alto peso molecular (29,65 min.) que se identificó como un éster de alto peso molecular. Dicho compuesto sería el producto de reacciones de condensación, probablemente en los sitios ácidos del catalizador de niobia. Esta propiedad del catalizador no sería apropiada para cualquier empleo posterior del líquido. Se podría concluir que no deberían emplearse catalizadores con características ácidas para prevenir las nombradas reacciones de condensación.

Desde el punto de vista de los ácidos de cadena superior, el tratamiento con el catalizador de niobia no es muy apropiado, por el hecho que el descenso en la proporción del grupo de ácidos no es total.

A la muestra de bioaceite reducida con niobia, se la almacenó por 10 días, para estudiar la estabilidad, como se hizo con las demás materias primas estudiadas (ver Cap. 3). En la Fig. 6.3, se expone el cromatograma obtenido luego de estos 10 días.

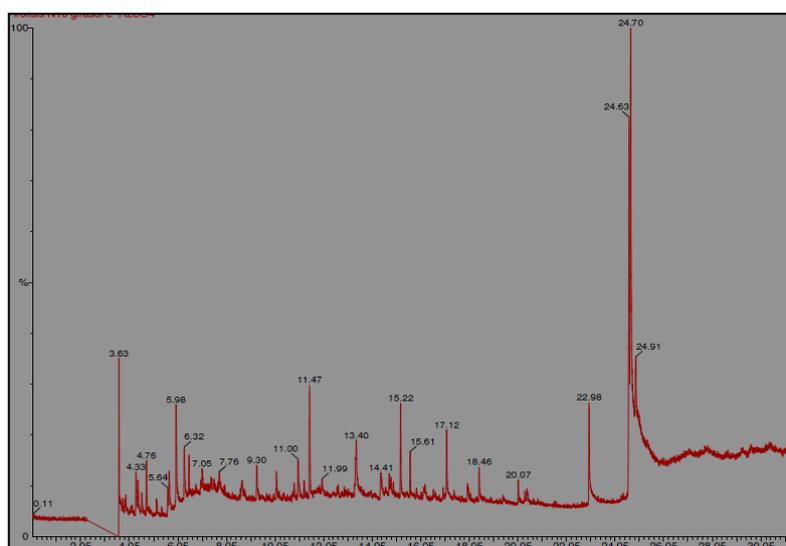


Figura. 6.3: Cromatograma de bioaceite de cáscaras de girasol con pretratamiento y 10 días en reposo en heladera.

Como ocurrió con las muestras de biolíquidos sin tratamiento, el tiempo altera la composición de los biolíquidos. Puede verse que la proporción de ácidos aumenta con respecto a la muestra fresca (Figura 2.11), siendo predominante frente a los demás componentes, esto puede deberse a que se ha producido una evaporación de compuestos livianos. Además se observa la formación de gomas que precipitan. Puede concluirse que el tratamiento catalítico empleando niobia como catalizador no es conveniente.

Catalizador Pt/Nb₂O₅

En este caso los cambios observados sobre el líquido fueron muy pobres. Como se observa en la Tabla 6, las conversiones logradas son similares a las obtenidas con la niobia. Se supone que el Pt no actuó como superficie catalítica porque sufre un temprano envenenamiento con productos de reacción, probablemente de condensación.

Catalizador Pt/SiO₂

Pasaremos ahora a analizar el efecto del tratamiento reductor sobre el biolíquido proveniente de la pirólisis de cáscara de girasol previamente lavada con H₂SO₄, empleando un catalizador hidrogenante, como es el caso de los basados en Pt. El soporte, SiO₂, no presenta acidez elevada, por lo que, se prevé que no se darán las indeseadas reacciones de condensación observadas sobre la niobia.

En la Fig. 6.4 se presenta el cromatograma correspondiente al líquido tratado durante 2 horas sobre el catalizador Pt/SiO₂. Se observa un solo cambio notorio: la parcial remoción del furfural y la aparición de otro compuesto: el alcohol furfurílico (6,33 min.). Este resultado es el esperado, aunque la remoción del furfural no haya sido completa. Un tiempo más prolongado de tratamiento no modifica la concentración de los distintos productos, y la composición del biolíquido permanece constante. Podría concluirse que este tratamiento reductor con el catalizador basado en Pt lleva a

un líquido con mejores propiedades, dado que la transformación del furfural al alcohol correspondiente disminuye la reactividad del líquido y mejorando sus propiedades para el almacenamiento. Se debe resaltar que no se observa la aparición de compuestos de condensación.

Catalizador Pd/SiO₂

El ensayo realizado con este catalizador, para la hidrogenación del líquido proveniente de la cáscara de girasol lavado, fue similar al del catalizador basado en Pt. La conversión del furfural a furfural alcohol fue menor que en el caso anterior, probablemente debido a la menor dispersión metálica del Pd en los catalizadores

Catalizador Cu/SiO₂

Para este catalizador se observó que la reducción del líquido proveniente de las cáscaras lavadas lleva a un producto con menor concentración de furfural, que se reduce a furfural alcohol. Así los resultados son similares a los catalizadores antes comentados. Sin embargo este efecto es mucho menor y las conversiones logradas son pobres.

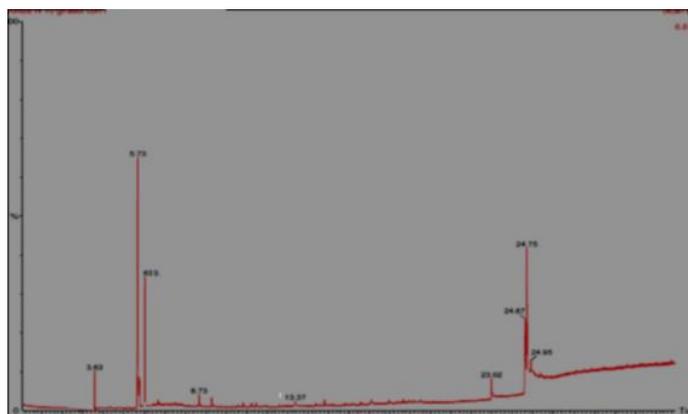


Figura 6.4.: Cromatograma de bioaceite de cáscaras de girasol lavada con H₂SO₄ luego de tratamiento reductor empleando Pt/SiO₂.

Tabla 6.1. Conversiones de furfural presente en biol—líquidos obtenidos de la cáscara de girasol lavada con ácido. 2 h de tiempo de reacción

catalizador	X% furfural
Nb ₂ O ₅	30
Pt/Nb ₂ O ₅	45
Pt/SiO ₂	51
Pd/SiO ₂ .	38
Cu/SiO ₂ .	7

3.4.- Resultados de la hidrogenación catalítica de biolíquido proveniente de la cáscara de girasol sin pre-tratamientos.

El mismo tratamiento fue seguido para tratar de mejorar las propiedades del líquido proveniente de la pirólisis de la cáscara sin ningún tipo de tratamiento. Como ya fue mencionado el efecto del tratamiento catalítico hidrogenante es muy leve y rápidamente el catalizador se desactiva, no observándose cambios en la composición del biolíquido. Solamente aparece una disminución pequeña de la concentración de furfural, que podría deberse a que está siendo hidrogenado.

Concluyendo, se observa que el efecto del tratamiento hidrogenante es demasiado leve y que no contribuye a mejoras del biolíquido. En forma muy resumida se comentará que el tratamiento empleando otros catalizadores, como por ejemplo Pd/SiO₂ o Cu/SiO₂ arrojó resultados similares: no existe una apreciable variación en la composición del biolíquido proveniente de las cáscaras sin ningún pre-tratamiento

3.5.-Resultados de la hidrogenación catalítica de los biolíquidos provenientes de la cáscara de maní.

El procedimiento de estudio, de esta materia prima, es similar al realizado con las cáscaras de girasol.

Se analizó el efecto de un tratamiento reductor sobre el bioaceite obtenido por pirólisis de cáscaras empleando catalizadores de $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ y Pt/SiO_2 en iguales condiciones que las seguidas en el tratamiento de los líquidos provenientes de la cáscara de girasol.

Este bioaceite no demuestra grandes cambios con el postratamiento, usando el primer catalizador, se ve un ligero aumento de los compuestos del grupo 1 a expensas de los del grupo 2. Esto nuevamente se debería a una inactivación del catalizador, ya que se está usando un bioaceite natural con una cantidad y variedad de compuestos muy grande. En este sentido el resultado es similar al obtenido para la cáscara de girasol.

Se puede concluir que, este catalizador no es conveniente a los efectos de mejorar las características de los bioaceites obtenidos de las cáscaras sin ningún tipo de tratamiento.

A fin de corroborar esta hipótesis, se ensayó el postratamiento bajo las mismas condiciones pero utilizando como catalizador Pt/SiO_2 . La Fig. 6.6 corresponde a la muestra obtenida a los 160 min de reacción.

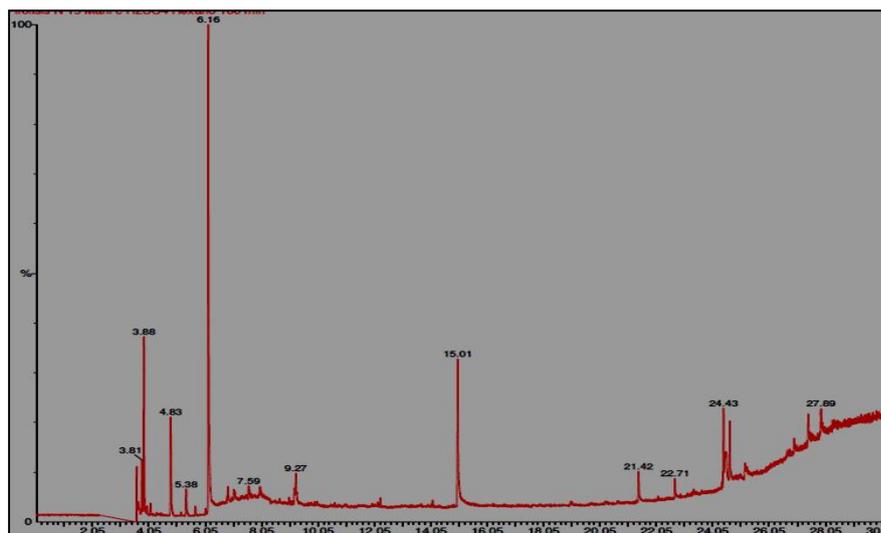


Figura 6.5: Cromatograma de bioaceite de cáscaras de mani lavada con H_2SO_4 luego de tratamiento reductor catalítico empleando Pt/SiO_2 .

De este ensayo se puede decir que la concentración de alcohol furfúrico (6,16 min.) crece en forma importante y por lo tanto se encuentra la propiedad buscada: disminuir la concentración de aldehídos reactivos, como es el caso del furfural que se hidrogena al correspondiente alcohol. La señal debido al furfural es muy baja. El catalizador utilizado, Pt/SiO_2 , es potencialmente útil para el mejoramiento de la calidad del bioaceite.

Es difícil explicar porque el catalizador de Pt soportado sobre sílica logra hidrogenar el furfural, mientras que el catalizador análogo, pero soportado sobre niobia parece envenenarse al inicio del tratamiento y, por lo tanto, no logra modificar el perfil del biolíquido. Podría especularse que sobre la niobia (con características ácidas) se producen reacciones de condensación cuyos productos son responsables del envenenamiento del Pt. En la literatura se ha reportado, si bien para otro tipo de reacciones de hidrogenación y catalizadores, que los productos de condensación son responsables de la desactivación de la superficie metálica del Pt [3].

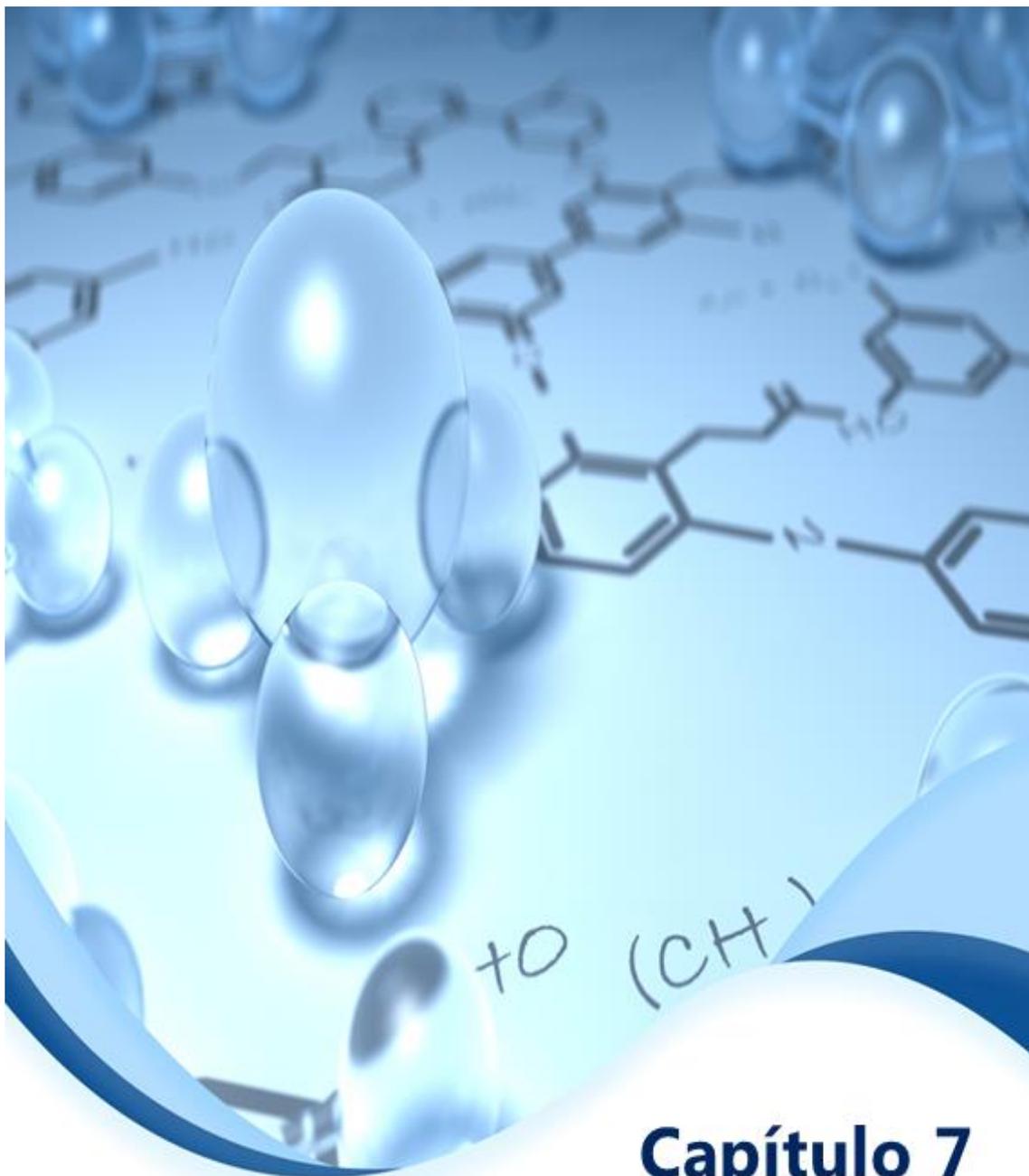
4. Conclusiones

Del estudio realizado, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- No es posible variar las propiedades de los complejos bioalquílicos provenientes de la pirólisis de la cáscara de girasol o de la cáscara de maní mediante un tratamiento de reducción catalítica a 100°C, empleando H₂ como reductor y un catalizador de hidrogenación basado en Pt, Cu o Pd. Dichos tratamientos catalíticos no logran modificar las propiedades.
- El catalizador Nb₂O₅ no es apropiado para el postratamiento ya que cataliza reacciones de condensación no deseadas.
- El Pt/Nb₂O₅ tampoco es apropiado por la misma razón que la Nb₂O₅.
- El Pt/SiO₂ resultó ser el mejor de los catalizadores utilizados, ya que hizo disminuir el grupo 2 (carbonílicos), principalmente por la hidrogenación del furfural a alcohol fururílico. Sin embargo este tratamiento reductor catalítico debería ser llevado a cabo sobre el biomasa previamente lavado con H₂SO₄.

Referencias

- [1] Huber GW, Corma A. *AngewChem Int Ed*, 46, 38; 7184-7201.
- [2] Resasco, D., Surapas Sitthisa, Faria J., Prasomsri T., Ruiz, M. "Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels", 2011: ISBN: 978-81-308-0462-0 Editors: David Kubička and Iva Kubičková . Furfurals as chemical platform for biofuels production
- [3] Campo B, Volpe M., Gigola C., *Ind. and Chem. Eng. Res.* (2008)



Capítulo 7

Conclusiones y trabajo futuro

1.-Conclusiones generales

En el contexto de la densificación de biomasa para obtener líquidos, la cáscara de girasol presenta varios inconvenientes al ser pirolizada. Principalmente, el líquido obtenido es inestable (se forma en el transcurso del día otra fase conformada por gomas), presenta un bajo pH lo que lo torna corrosivo. La elevada concentración de compuestos de alto peso molecular es la responsable principal de dicha inestabilidad. En comparación con otros biolíquidos (provenientes de cáscara de maní o de aserrín de pino), el proveniente de la cáscara de girasol se desestabiliza en más corto tiempo (a partir de las 24h). La presencia de compuestos de alto peso molecular de la familia de los fenoles sustituidos, al igual que los ácidos grasos elevada masa ($C > 18$) son los responsables de dicha inestabilidad. En particular estos últimos compuestos son abundantes en la cáscara de girasol. Esto lo convierte en un material complejo para su almacenamiento y eventual postratamiento.

Para evitar los inconvenientes mencionados deberían realizarse pre-tratamientos de la biomasa y/o realizar la pirólisis en contacto con ciertos catalizadores heterogéneos, y/o realizar un tratamiento posterior para mejorar las condiciones de almacenamiento.

El pre-tratamiento de las cáscaras de girasol con ácido sulfúrico es una metodología eficiente para obtener una mayor cantidad de líquido, y un producto más estable al almacenamiento. El líquido contiene una alta concentración de compuestos livianos provenientes de la pirólisis de la holocelulosa (porque el ácido labiliza los enlaces de la misma). Sin embargo, este tratamiento no es conveniente desde el punto de vista de las consideraciones ambientalistas (se emplea un ácido fuerte).

Otro camino para obtener un bio líquido más estable al almacenamiento a partir de las cáscaras de girasol, es realizar la pirólisis en presencia de

catalizadores heterogéneos. Así, si se emplean catalizadores ácidos (óxido de ceria, óxido de niobio) se obtiene un producto pobre en compuestos que llevan a la formación de gomas y por lo tanto un líquido más estable. Sin embargo si esta propiedad ácida es muy marcada (caso del catalizador de ceria) las transformaciones van hasta la formación de compuestos de muy bajo peso molecular y por lo tanto se aumenta el rendimiento hacia gases y se pierde el objetivo buscado de la densificación de biomasa. Una acidez intermedia, como la que presentan algunos de los catalizadores mesoporosos silíceos estudiados (conteniendo Al o Fe , Al-MCM-41 o Fe-MCM-41) logran degradar en parte los compuestos de alto peso molecular y no promueven el aumento de la producción de gases aumentando los compuestos livianos en el líquido. Sin embargo, los catalizadores mesoporosos promueven la polimerización de metoxifenoles (y por lo tanto la formación de gomas insolubles), aunque no puede determinarse fehacientemente la naturaleza de los sitios donde ocurren estas reacciones.

El pos-tratamiento de los biolíquidos obtenidos en esta tesis es un procedimiento complejo, aún cuando se seleccionó un sencillo tratamiento hidrogenante catalítico. El biolíquido obtenido de la pirólisis de la cáscara de girasol sin ningún pretratamiento provoca el inmediato envenenamiento de los catalizadores metálicos clásicos de hidrogenación (basados en Pt, Cu o Pd). Probablemente este envenenamiento se deba a la adsorción irreversible de compuestos de alto peso molecular en la superficie del catalizador. Por el contrario, el biolíquido proveniente de la pirólisis de la cáscara lavada con H₂SO₄ pudo ser hidrogenado catalíticamente, al menos en forma parcial empleando catalizadores metálicos soportados. Se efectuó la hidrogenación, en condiciones Batch y empleando H₂ como gas reductor y catalizadores a base de Pt, Cu y Pd. Sobre un catalizador de Pt/Nb₂O₅ y se logró disminuir en forma apreciable la concentración de compuestos carbonílicos, específicamente furfural, que fue hidrogenado al alcohol respectivo. Este resultado es considerado como auspicioso, ya que muestra que un catalizador de metal soportado puede ser empleado para transformar un biolíquido proveniente de la cáscara de girasol.

2.-Trabajo a futuro

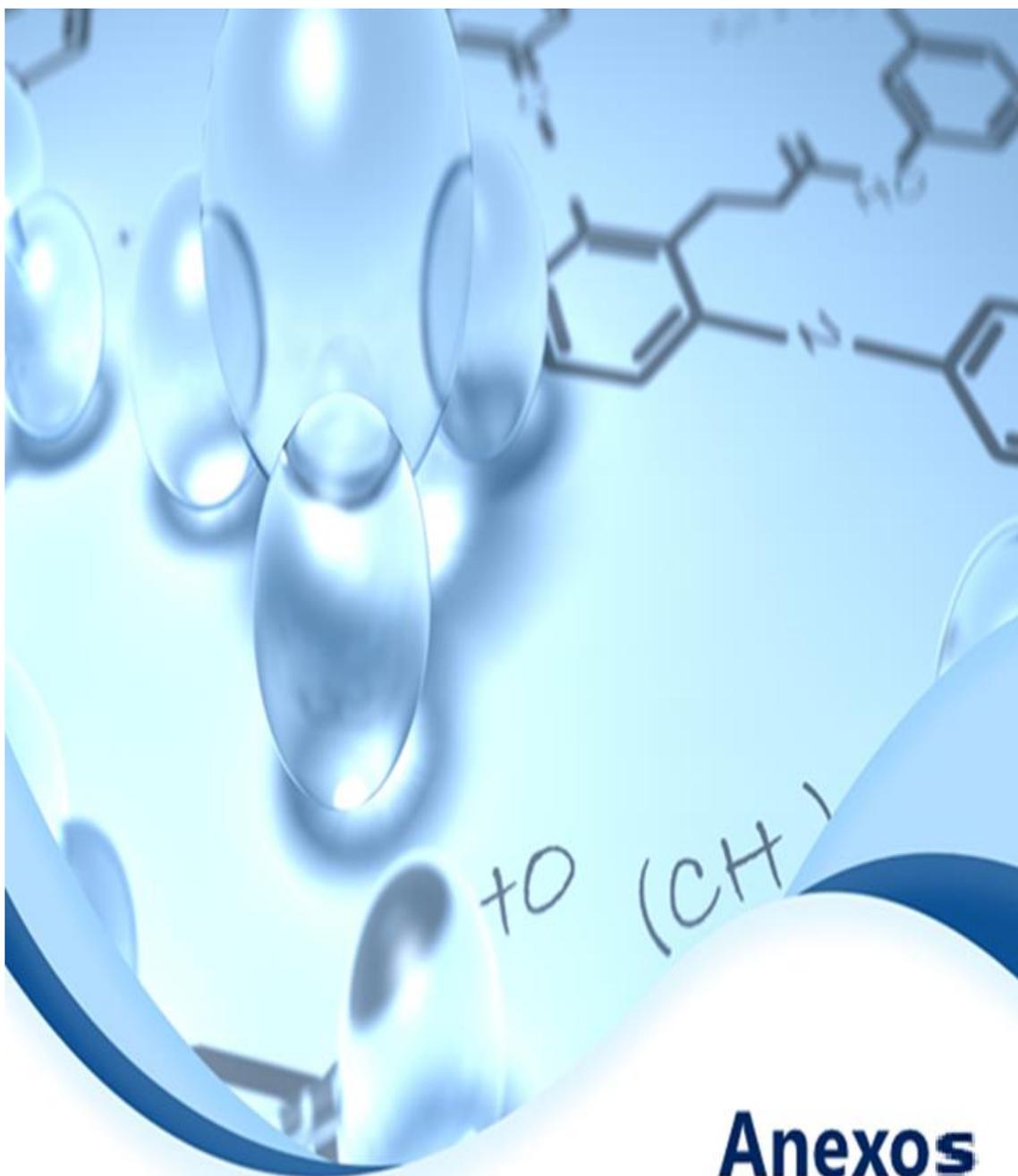
La presente tesis comenzó una temática relacionada con el aprovechamiento de biomasa abundante en la región y tuvo un marcado carácter exploratorio.

Dado el mencionado aspecto exploratorio, y los numerosos inconvenientes que debieron subsanarse al estudiar materiales reales y no sintetizados en el laboratorio este estudio abre la posibilidad de numerosos temas de investigación como los que se mencionan a continuación.:

Estudiar la pirólisis catalítica empleando otro tipo de catalizadores basados en SBA-15 o SBA-16, que son materiales más resistentes que sus análogos MCM , dado que la pared de los canales de los primeros son mucho mas anchas que las de MCM-41 o MCM-48

Diseñar un reactor de pirólisis donde puedan tratarse la cantidad de biomasa que lleve a cantidades de 30 ml aproximadamente. Esto permitiría llevar a cabo estudios de separación en la muestra líquida

Analizar el empleo de los carbones generados en este estudio.



ANEXO 1. Utilización de la -biomasa en el país y su futuro.

A1.1. Biomasa en Argentina

Desde el punto de vista agronómico y forestal, Argentina posee condiciones ecológicas adecuadas para el desarrollo de los insumos básicos necesarios para la producción de energía a partir de la biomasa. En este trabajo se detallan los aspectos relacionados con la utilización de biomasa para procesos de pirólisis, dejando de lado lo que se relaciona con la producción de biocombustibles.

Argentina posee grandes extensiones de tierras aptas para el desarrollo de cultivos tradicionales (soja, girasol, maíz y sorgo) y no tradicionales (ricino, cártamo, colza, etc.). Al mismo tiempo, es uno de los líderes en la exportación de aceites vegetales. Todo esto se relaciona con la producción de desechos que pueden ser empleados como fuente de biomasa para procesos de pirólisis.

Existen también los instrumentos legales para sostener el desarrollo de la bioenergía: el régimen de promoción de la Ley 26.093 para la producción y uso sustentable de biocombustibles y la Ley 26.190 [1] que promueve el uso de fuentes renovables de energía para la producción de energía eléctrica.

De acuerdo a lo que expresan los propios actores sectoriales, desde el punto de vista económico y social el desarrollo de la bioenergía promoverá la creación de nuevas actividades e industrias hoy inexistentes en el país, tendrá un “efecto riqueza” generado por las inversiones realizadas en el sector, posibilitará la diversificación de riesgo del productor debido a la existencia de un nuevo destino para su producción.

Algunos de los beneficios más notables a obtener con el desarrollo, producción y consumo de bioenergía son:

- Diversificar la matriz energética, incluyendo nuevos actores del sector agrícola y forestal;
- Reducir la generación de emisiones con efecto invernadero y mejorar la salud pública por aire más limpio.
- Diversificar y agregar valor a la producción agrícola, hoy excesivamente limitada por los “commodities”.

- Introducción de zonas actualmente marginales para la producción agrícola y forestal, con el desarrollo concomitante de las economías regionales, hoy altamente deterioradas.
- Crear empleo en zonas rurales, con la consiguiente estabilización de la población en zonas que actualmente son “expulsoras” de mano de obra.
- Posibilitar la generación de acreencias en el mercado de bonos de reducción de emisiones de carbono.

La energización rural mediante biomasa requiere el mejoramiento del flujo de información entre los actores involucrados en la misma (los sectores energético, forestal y agrícola) y los gobiernos locales; la capacitación, para generar aptitudes técnicas y de gerenciamiento; la identificación de proyectos demostrativos y la realización de estudios de factibilidad; y la cooperación interinstitucional e interdisciplinaria.

Entre las principales barreras de la bioenergía —que son comunes a la mayoría de las energías renovables— pueden mencionarse las barreras técnicas, económicas y financieras, institucionales y sociales. Entre las barreras técnicas, las principales son la insuficiente información sobre recursos, la localización de recursos donde no hay demanda, la localización de recursos donde no hay infraestructura, y el insuficiente desarrollo de capacidades para el diseño, operación construcción y mantenimiento de proyectos de pequeña escala.

Entre las barreras económicas y financieras se mencionan generalmente los altos costos de inversión en equipamiento, la dificultad de tramitación y altos costos de transacción, aún para los proyectos de pequeña escala, y la dificultad en la competitividad de los proyectos por el impacto de determinados subsidios.

Entre las barreras institucionales, por su parte, se mencionan la necesidad de compatibilizar la política energética con la política ambiental, la necesidad

de incentivos públicos, la falta de consideración de las externalidades, y la tendencia a privilegiar la extensión de la red por sobre el aprovechamiento de las energías locales.

Finalmente, algunos de los desafíos a superar incluyen la promoción de la investigación y desarrollo con el fin de disminuir costos de producción y poder aprovechar más eficientemente la biomasa producida; impulsar el uso de la biotecnología para el desarrollo de variedades de materias primas con fines energéticos; desarrollar acciones que tiendan a identificar y establecer líneas de financiamiento, a través de la coordinación con los organismos multilaterales de crédito, el mercado de capitales y el sistema financiero; y lograr un equilibrio sustentable de proyectos grandes, medianos y pequeños.

La Argentina es, sin duda, un país que cuenta con cantidades abundantes de biomasa apta para uso energético. Sin embargo, la utilización de dicho potencial está lejos de ser fácil y simple. Como se ha mencionado, hay diversas tareas aún por hacer y existen diversas barreras y limitaciones de tipo institucional, técnico, económico, ambiental y de logística que es necesario enfrentar.

En la República Argentina, el suministro energético en condiciones óptimas de seguridad, calidad y precio es un objetivo irrenunciable en la definición de una política energética. En este contexto, la tarea de previsión de las necesidades energéticas futuras debe hacerse de manera tal que la misma resulte sustentable.

Actualmente, se está llevando a cabo un proceso de planificación estratégica que permite la compatibilización de la iniciativa privada con la pública de manera de procurar un escenario energético sustentable y un crecimiento económico estable y sostenido. El proceso de planeamiento involucra todas las formas de energía, entendiendo que la diversificación de las fuentes, la investigación, el desarrollo de nuevas tecnologías y fuentes de energía y el manejo estratégico de los recursos constituyen elementos claves en la evolución del sector energético nacional.

El desarrollo de la bioenergía en la Argentina está basado en la dotación de recursos biomásicos y la experiencia en el manejo de los mismos, avanzando hacia un proceso de planificación bioenergética que permita generar condiciones para la sustentabilidad energética. En ese marco, la modelización se constituye en una herramienta fundamental para el planeamiento, de acuerdo a su capacidad de parametrizar, optimizar y/o simular el funcionamiento del sector.

El Sistema de Planificación de Alternativas Energéticas de Largo Plazo (LEAP19) es la herramienta adoptada actualmente para modelar recursos energéticos y ambientales. Sus escenarios se basan en balances integrales sobre la forma en que se consume, convierte y produce energía en una región o economía determinada, según una gama de hipótesis alternativas de población, desarrollo económico, tecnología, y otras características. Dada su flexible estructura de datos, LEAP permite realizar análisis tan ricos en especificación tecnológica y detalles de consumo final como lo decida el usuario, por lo tanto este modelo de simulación se enmarca en lo que conceptualmente se denominan modelos analíticos del tipo “bottom-up”.

A su vez, el LEAP al ser un modelo de simulación del tipo “What If”, permite mayor flexibilidad a este nivel y además pone de manera más explícita las funciones principales del Estado, dado que con este tipo de abordaje metodológico se podrán identificar las acciones a implementar para poder alcanzar los objetivos definidos por la política energética, como por ejemplo: precios relativos, subsidios (si fuera el caso), promoción de algunas fuentes, entre otras.

Adicionalmente, se puede realizar la prospectiva de las emisiones de gases con efecto invernadero (GEIs), provenientes de la demanda final de energía. El análisis ambiental se encuentra básicamente enfocado al impacto que podría provocar cada uno de los escenarios analizados en lo que se refiere a emisiones de estos gases. Para ello LEAP cuenta con bases de datos ambientales que contienen los factores de emisión específica relevados en la

Segunda Comunicación sobre Cambio Climático, recientemente realizada en la República Argentina.

A1.2. Análisis de las fuentes de generación de desechos utilizables como materia prima para pirólisis (dendrocombustibles)

Plantaciones Forestales.

La estimación de los volúmenes de Plantaciones Forestales se basó en la información obtenida a través del Inventario de Plantaciones Forestales del año 2001. En este caso las cantidades disponibles (en las zonas de cultivo) se limitan a las ramas y despuntes y a los raleos. La estimación de los volúmenes disponibles no industriales, se basaron en la diferencia entre la biomasa dendroenergética y la biomasa del fuste. Los valores de biomasa producida a partir de raleos se estimaron de manera conservadora, tomando como base el 10% del incremento anual (mínimo, medio o máximo) por año.

Bosques Nativos.

La estimación del volumen de bosques nativos fue elaborada en base a los resultados del “Primer Inventario Nacional de Bosques Nativos”, realizado durante el período 1998-2005 por la Dirección de Bosques de la SAyDS. La información sobre los volúmenes de los principales tipos de bosques fue tomada directamente de los datos publicados referidos a “tierras forestales”, mientras que para formaciones de menor densidad —consideradas en el inventario como “otras tierras forestales”— estos se infirieron sobre la base de sus correspondientes formaciones densas y los datos sobre densidad arbórea disponibles en el propio inventario. La productividad potencial de estas formaciones fue estimada como aquella alcanzable mediante técnicas y

prácticas de gestión forestal sustentable. La estimación cuantitativa de dicha productividad es únicamente indicativa, ya que los valores reales del crecimiento bajo los regímenes específicos de manejo no pudieron ser identificados.

A1.3.Productividad potencialmente disponible y accesible

La productividad anual sustentable de biomasa leñosa proveniente de los bosques nativos e implantados del país, disponibles para usos energéticos y físicamente accesibles, se estimó en 143 millones de toneladas. Las provincias más dotadas de recursos son las de Santiago del Estero (17.257.800 toneladas), Salta (16.941.600 toneladas), Chaco (13.438.600 toneladas), La Pampa (10.688.200 toneladas), Formosa (9.650.900 toneladas) y Buenos Aires (7.696.800 toneladas).

A1.4.Otras Fuentes Directas y Fuentes Indirectas

Las otras fuentes directas que aportan considerables cantidades de biomasa utilizable para energía son: plantaciones de olivo, caña de azúcar y arroz (para las cuales se cuenta con mapas de las áreas reales de cultivos); y viñedos, plantaciones de cítricos y otros frutales de huerto (para las cuales se cuenta con estadísticas de la SAGPyA, pero para las que no se tienen identificadas espacialmente las áreas cultivadas).

Olivo y Caña de azúcar.

Los residuos disponibles para energía en el sitio de cultivo se estimaron en 2,5 t/ha/año para el olivo y en 3,4 t/ha/año para la caña de azúcar. Sin embargo, no se calculó el stock para ninguna de estas dos clases.

Residuos de poda y Subproductos de Aserraderos.

Sí se estimaron los residuos de poda de algunos cultivos leñosos permanentes, aunque se contabilizaron conjuntamente con los subproductos de aserraderos. Los residuos producidos anualmente por los viñedos y la poda de otros árboles frutales resultaron 0,8 millones de toneladas (0,25 proveniente de viñedos, 0,2 de cítricos y 0,34 de otros árboles frutales).

El total del rubro “Subproductos de Aserraderos y Poda de cultivos leñosos permanentes” alcanzó las 2.744.500 toneladas. Las provincias con mayor cantidad de recursos fueron, en este caso, Misiones (857.800 toneladas), Corrientes (565.300 toneladas), Mendoza (432.300 toneladas), Entre Ríos (254.200 toneladas) y Río Negro (150.600 toneladas).

Pajilla de arroz y Subproductos de la agroindustria.

Los residuos de arroz, para las provincias de Entre Ríos y Corrientes, que representan 140.000 hectáreas de un total de 170.000 hectáreas fueron cartografiados y representados en un mapa. De acuerdo con el ciclo del cultivo del arroz, la pajilla de arroz que queda disponible como residuo es de 2,32 t/ha/año. El rubro “Otra biomasa no leñosa potencialmente disponible”, que incluye la pajilla de arroz y algunos subproductos de la agroindustria, alcanzó un total de 2.287.800 toneladas. Las provincias que contribuyeron con mayor volumen fueron Tucumán (881.000 toneladas), Jujuy (303.700 toneladas), Entre Ríos (229.000 toneladas), Corrientes (208.500 toneladas), Córdoba

(180.300 toneladas), Salta (137.800 toneladas) y Mendoza (114.400 toneladas).

Otras Fuentes Directas.

Otras fuentes de biomasa consideradas potencialmente disponibles para usos energéticos, incluyeron los residuos de cosecha de algunos cultivos anuales y los reemplazos de algunas plantaciones agrícolas. Sin embargo, en la gran mayoría de los casos, estos residuos no pueden aprovecharse en usos energéticos, ya que en el país se practica el sistema de siembra directa, en el cual los residuos se mantienen sobre el suelo para conservar su fertilidad y estructura.

Otras Fuentes Indirectas.

Las fuentes indirectas que fueron identificadas, estimadas y cartografiadas incluyen: biomasa disponible de subproductos de aserraderos de plantaciones forestales, que totalizó aproximadamente 0,84 millones de toneladas; biomasa leñosa de los subproductos de los aserraderos que trabajan principalmente con madera de especies provenientes de bosque nativo, estimada en 0,83 millones de toneladas; residuos utilizables para energía de la industria algodonera, estimados en 54.000 toneladas; subproductos utilizables energéticamente de los molinos arroceros, que alcanzarían los 128.000 toneladas aproximadamente; subproductos derivados de la industria manicera, que ascienden a 180.000 toneladas aproximadamente; subproductos disponibles para fines energéticos de la industria de la caña azucarera, que se aproximan a 1,37 millones de toneladas; y subproductos del procesamiento del prensado de aceitunas, estimados en 0,23 millones de toneladas aproximadamente (provincias de Catamarca, La Rioja, Mendoza y San Juan). A1.5.La oferta potencial de dendrocombustibles

Del análisis llevado a cabo se han obtenido una amplia variedad de resultados, incluyendo estimaciones de reservas (stock) y productividad, estimaciones de otras fuentes directas e indirectas de biomasa, estimaciones de consumo y balances primarios y comerciales de la oferta y demanda, tanto de forma espacial (con una resolución de 250 m/píxel) como administrativa (nivel departamental). De toda esta amplia información, se pueden resaltar los siguientes aspectos:

- En función del uso actual del suelo, la productividad leñosa anual sustentable del país se ha estimado en 193 millones de toneladas anuales en base seca (considerando la productividad media).
- De esa cantidad, 143 millones de toneladas anuales en base seca son físicamente accesibles y están potencialmente disponibles para usos energéticos.
- Adicionalmente, existen otras 2.700.000 toneladas de biomasa leñosa proveniente de subproductos de aserraderos y plantaciones frutales y cerca de 2.300.000 toneladas de otros subproductos biomásicos derivados de las agroindustrias.
- El total de recursos de biomasa leñosa potencialmente disponibles asciende a 148 millones de toneladas anuales en base seca. De estos, 124 millones de toneladas anuales proceden de fuentes potencialmente comerciales. Esto representa unas 37.200 ktep/año, equivalente a más del 50 % de la Oferta Interna de Energía Primaria del país.
- El consumo actual de biomasa con fines energéticos, por su parte, se estimó en 7.900.000 toneladas, de las cuales 2.200.000 toneladas

proviene del sector residencial, cerca de 3.900.000 toneladas del sector comercial y casi 1.900.000 toneladas del sector industrial.

En función de estas estimaciones, existe un enorme superávit potencial de biomasa energética a nivel nacional, para posibles utilidades de tipo doméstico, comercial o industrial. Sin embargo, a nivel subnacional y local, existe una significativa variabilidad e incluso algunas áreas deficitarias.

La mayor parte de las áreas deficitarias están localizadas en las provincias del noroeste, en el norte de la provincia de Buenos Aires y al sur de la provincia de Santa Fe, especialmente si se considera el balance comercial en lugar del balance primario.

Cabe hacer una diferencia en lo que se entiende por biocombustible, hoy en día, este concepto engloba a la energía obtenida por la quema directa de la biomasa, los biocombustibles obtenidos por esterificación de aceites vegetales y el bio-etanol obtenido por fermentación de azúcares. En este trabajo se investiga otra alternativa de bio-derivados, que son los bioaceites obtenidos por pirólisis rápida de residuos lignocelulósicos, como potenciales combustibles. En la Figura 1.26, se muestran algunos ejemplos de uso de biomasa para la recuperación de energía, solamente los emprendimientos de Corrientes y Misiones la prioridad son los biolíquidos producidos por pirólisis.

En Misiones están tratando de adaptar la tecnología al residuo o subproductos del aserraje, los principales son el chip de pino con corteza, el aserrín y la corteza los clasificamos en una zaranda y los gruesos los carbonizamos en una retorta vertical.

Para los finos se trabaja en un reactor tipo tornillo con calefacción externa (indirecta), los rendimientos de este proceso son aproximadamente de 1/3 cada

fracción (líquido, sólido y gas) en base seca. El poder calorífico de los productos depende del grado de carbonización y de la forma de condensar los vapores.

Que quiere decir esto último, si se condensan los vapores con agua, es fácil de hacer pero después se tiene que sacar el agua (con una destilación extractiva por ejemplo con butanol), otra forma de condensar los vapores es por medio de ciclones o condensadores ciclónicos mecánicos, estos se ocupan en Brasil para los hornos de carbón de las acerías.

En este caso se condensan primero con muy poca agua para sacar los compuestos polares, luego ciclónica para recuperar los viscosos (lignina pirolítica) y por último un condensador tipo casco y tubo para lo que queda. Así que la primera fracción no tiene utilidad como combustible, la segunda si es viscosa ronda los 5400 kcal/kg y la última ronda los 4500 kcal/kg.

El poder calorífico se puede cambiar aumentando la temperatura de condensación (lo cual reduce el rendimiento) y los últimos vapores se queman junto con los gases no condensables.

A1.7 Principales Conclusiones.

El presente estudio confirmó que la Argentina es, sin duda, un país que cuenta con abundantes cantidades de biomasa apta y disponible para uso energético. Asimismo, se ha detectado una fuerte relevancia de recursos biomásicos leñosos en muchas de sus provincias, algunas de las cuales son generalmente conocidas por ello, tales como Salta, Santiago del Estero, Chaco y Formosa, pero también en otras que no son mencionadas habitualmente, como es el caso de La Pampa, Tierra del Fuego o Río Negro.

La utilización de dicho potencial, que como se ha visto presenta diversas barreras y limitaciones de tipo institucional, técnico, económico, ambiental y de

logística, está hoy facilitada por los resultados alcanzados, aunque hay diversas tareas aún por hacer y que es necesario continuar promoviendo.

La utilización de la metodología WISDOM en la Argentina ha permitido ampliar su aplicación respecto de las anteriores, ya que en este caso se han considerado, además de los habituales recursos dendroenergéticos provenientes del sector forestal, tanto la biomasa no leñosa de origen agrícola como los residuos de poda y cosecha de frutales y los subproductos de las agroindustrias.

Se estima que los principales objetivos planteados para la realización del proyecto se han cumplido, incluyendo la continuidad en la promoción del uso energético de biomasa en la República Argentina, la cuantificación inicial de las disponibilidades de biomasa para uso energético en áreas prioritarias, como así también la institucionalización de la utilización de la metodología WISDOM como herramienta de desarrollo de sistemas bioenergéticos sostenibles en el país y la capacitación de profesionales locales para el manejo de la metodología y el mantenimiento y actualización de la base de geodatos.

A partir de ahora, los mapas y bases de datos elaborados servirán como eficaces herramientas para formular estrategias bioenergéticas a corto, mediano y largo plazo; analizar los impactos técnicos, económicos, ambientales y sociales de dichas estrategias; y contribuir al manejo sustentable de los recursos aptos para la producción de bioenergía.

Asimismo, se han sentado las bases para comenzar a caracterizar y cuantificar con mayor detalle el potencial de los diferentes residuos y subproductos originados por el sector forestal, agropecuario y agroindustrial para su aprovechamiento energético, que en esta etapa fueron estimados sobre la base de las referencias disponibles, muchas de las cuales no eran específicas para la Argentina, como así también los datos reales de consumo, cuya información de base disponible era muy escasa, fragmentaria y tal vez no adecuada a la realidad argentina.

ANEXO 2. Condiciones de operación cromatográficas en el análisis de los biolíquidos y Compuestos encontrados en los diferentes biolíquidos

Condiciones utilizadas en la cromatografía

1 – Cromatógrafo Clarus 500

Temperatura inicial de horno: 65°C.

Temperatura final de horno: 280°C.

Temperatura de inyector: 200°C.

Temperatura de detector: 300°C.

Rampa de calentamiento: 10°C/min.

Tiempo: 31,5 minutos.

Columna: HP – 5

Largo de columna: 60 m.

Diámetro de columna: 0,25 mm.

Presión de columna: 71,8 KPa.

Split: 18

Flujo total: 24,4 ml/min.

Solvent delay: de 2 a 3,5 min.

Gas carrier: Helio. 1,2 ml/min.

2 – Cromatógrafo HP 3398 A

Temperatura inicial de horno: 65°C.

Temperatura final de horno: 280°C.

Temperatura de inyector: 250°C.

Temperatura de detector: 300°C.

Rampa de calentamiento: 20°C/min.

Tiempo: 16 minutos.

Columna: ZB – 5

Largo de columna: 30 m.

Diámetro de columna: 0,25 mm.

Espesor de film: 0,25 qm.

Presión de columna: 8 PSI.

Split: 60 (flujo Split 40 ml/min)

Flujo total: 80 ml/min ml/min.

Flujo de columna: 0,688 ml/min.

Gas carrier: N₂.

Compuestos

Orujo de aceituna

Tiempo de retención (min)	Compuesto identificado
4,90	Tolueno
5,54	2 - octeno
5,84	Furfural
6,12	4 - hidroxí - 4 - metil - 2 - pentanona
6,45	Furan metanol
7,87	1 - noneno
9,43	Fenol sustituido
10,11	Hidrocarburo
10,96	Hidrocarburo
11,13	Octanol
11,59	Fenol
13,47	Fenol sustituido
14,91	Fenol sustituido
16,25	Fenol sustituido
18,20	Hidrocarburo
21,66	Hidrocarburo
23,07	Acido hexadecanoico
24,77	Acido oleico
24,97	Acido oleico

Aserrín de pino

Tiempo de retención (min)	Compuesto identificado
6,67	Furfural
7,03	4 - hidroxil - 4 - metil - 2 - pentanona
8,80	Cetona
10,05	Fenol
10,86	Cetona
11,41	Fenol
11,93	Fenol sustituido
13,04	Fenol sustituido
13,35	Fenol sustituido
13,73	Fenol sustituido
14,11	Fenol sustituido
15,02	Fenol sustituido
15,37	Fenol sustituido
15,53	Fenol sustituido
15,85	Fenol sustituido
16,11	Fenol sustituido
16,59	Fenol sustituido
16,79	Fenol sustituido
17,38	Fenol sustituido
19,74	Cetona
20,65	Cetona
24,82	Acido hexadecanoico
27,54	Cetona
28,08	Acido

Cáscara de girasol

Tiempo de retención (min)	Compuesto identificado
4,44	Isobutano
4,51	3,3 - dimetil - 1 - butanol
4,70	Anhídrido acético
4,90	Tolueno
4,99	3 - metil - 2 - penteno
5,79	3 - exen - 1 - ol
5,87	Furfural
6,16	4 hidroxil - 4 - metil - 2 - pentanona
6,51	2 - furan metanol
6,71	Acetona
7,22	2 - hexeno
7,94	2 - metil - 1 - penten - 1 - ona
9,50	Fenol
10,28	2 - metil - 3 - hepteno
11,17	Ciclopropil metanol
11,65	p - metoxi fenol
13,56	1,2 benceno diol
14,55	1,2 benceno diol
14,91	4 - etil - 2 - metoxi fenol
15,38	2 - metoxi - 4 - vinil fenol
15,77	2,6 - dimetoxi fenol
17,28	2 - metoxi - 4 - (1 - propenil) fenol
18,63	2 - terbutil - 4 - metoxi fenol
23,18	Acido hexadecanoico
24,85	Acido 9,12 - octadecadienoico
24,91	Acido oleico
25,12	Acido oleico

Cáscara Lavada con H₂SO₄

Tiempo de retención (min)	Compuesto identificado
3,63	Acido 5 amino hexanoico
5,73	Furfural
5,83	Acetona
6,02	4 - hidroxil - 4 - metil - 2 - pentanona
8,73	5 - metil furfural
9,35	Fenol
10,89	2 - metil fenol
11,29	Amida fenólica
11,51	Cetona
13,37	α - d - glucopiranososa
13,43	m - hidroxil fenol
14,43	3 - metil 1,2 - benceno diol
14,87	2 metil 1,3 bencenodiol
23,02	Acido hexadecanoico
24,67	Acido 9,12 - octadecadienoico
24,75	Acido oleico
24,95	Acido oleico

Cáscara de maní.

Tiempo de retención (min)	Compuesto identificado
3,63	3 - metil hexano
3,87	2,5 - dimetil furano
3,91	Heptano
4,76	Tolueno
6,32	4 - metil - 3 - penten - 1 - ol
6,80	Etilbenceno
7,00	p - xileno
9,31	Fenol
10,86	m - metil fenol
11,27	m - metil fenol
11,49	2 - metoxi fenol
13,16	4 - etil - 1,3 - benceno diol
13,38	2 - metoxi - 4 - metil fenol
14,02	3,4 - dimetoxi tolueno
14,77	4 - etil - 2 - metoxi fenol
15,24	2 - metoxi - 4 - vinil fenol
15,89	2 - metoxi - 4 - (1 - propenil) fenol
16,07	2 - metoxi - 4 - propil fenol
16,59	2 - metoxi - 4 - (1 - propenil) fenol
17,14	2 - metoxi - 4 - (1 - propenil) fenol
22,99	Acido hexadecanoico
24,61	Cloruro de Acido 9,12 - octadecadienoilo
24,69	Acido oleico

Cáscara Lavada con H₂SO₄

T. de retención (min)	Compuesto identificado
3,62	2 - metil hexano
3,92	2,5 - dimetil furano
4,83	Tolueno
5,48	2 - etil - 5 - metil furano
5,79	Furfural
7,63	1 - (2 - furanil) etanona
8,76	5 - metil furfural
9,20	4 - oxo - pentanoato de metilo
9,38	Fenol
9,81	Benzofurano
9,91	1,2,3 - trimetil benceno
10,06	2 - octen - 1 - ol
10,91	2 - metil fenol
11,31	p - metil fenol
11,53	2 - metoxi fenol
12,06	2 - metil benzofurano
12,65	2,5 - dimetil fenol
12,99	2,5 - dimetil fenol
13,18	2 - metoxi - 6 - metil fenol
13,41	2 - metoxi - 4 - metil fenol
14,04	3,4 - dimetoxi tolueno
14,41	3 - metil - 1,2 - benceno diol
14,79	4 - etil - 2 - metoxi fenol
14,85	4 - hidroxil - benceno metanol
20,16	3 - fenoxi fenol
22,99	Acido oleico
24,68	Acido 9 - hexadecenoico

ANEXO 3. Hidrogenación catalítica del furfural en una mezcla modelo

La hidrogenación de aldehídos a alcoholes ha sido investigada sobre diferentes catalizadores metálicos, sobre todo del grupo Ib.

La deshidratación de pentosas y hexosas presentes en la biomasa lignocelulósica, dan furfural e hidroximetilfurfural, respectivamente, estos dos compuestos son considerados precursores de metilfurano, metiltetrahydrofurano, alcohol furfurilico y ácido levulínico.

Se seleccionó al furfural como molécula modelo para realizar un estudio de hidrogenación catalítica, como experiencia exploratoria y previa a la hidrogenación catalítica de biolíquidos reales, provenientes de pirólisis.

El furfural es un aldehído aromático que por reducción da, en primera instancia, el furfuril alcohol, y en segunda instancia, se pierde la aromaticidad, como se muestra en la rama superior de la Figura 1. Incluso se puede llegar a obtener el metil furfural. Mediante descarboxilación y luego hidrogenación se obtiene THF, como muestra la rama inferior de la Fig. 1.

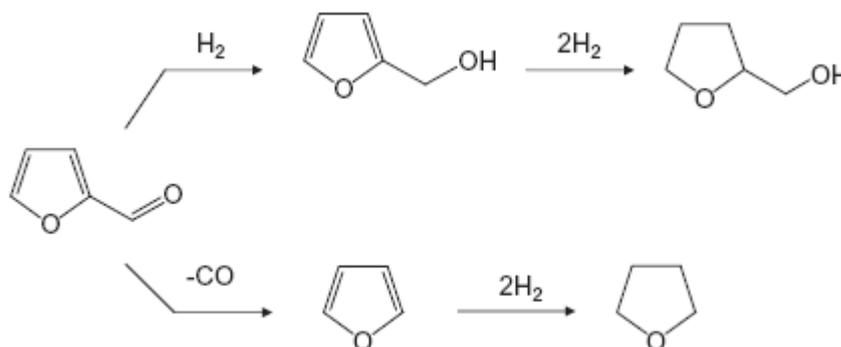


Figura 1: Reacción de reducción y descarboxilación del furfural.

Con los catalizadores preparados y descritos en el Capítulos 4 (Pt/Nb₂O₅, Pt/SiO₂, Pd/SiO₂ y Cu/SiO₂) se llevó a cabo la hidrogenación de una solución de furfural 0,1M en THF como solvente, a cuyas condiciones fueron, en esta primera experiencia, 100°C de temperatura, 2 horas de reacción y 8 atm de presión de H₂.



Figura 2: Reactor utilizado para el hidrot ratamiento.

La Fig. 2, se muestra el reactor Parr utilizado en las experiencias de hidrogenación catalítica.

El primer catalizador utilizado fue Pt/SiO_2 . Se tomaron 3 muestras durante el tiempo de ensayo, a los 30, 90 y 120 minutos- Estas muestras fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases Clarus 500 de Perkin Elmer, acoplado a un espectrómetro de masas. En las Figs. 3-5, se muestran los cromatogramas correspondientes a dichas 3 muestras.

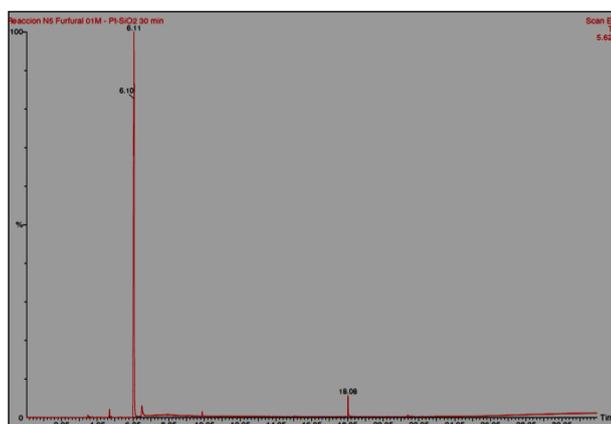


Figura 3: Cromatograma de la reacción del furfural con Pt/SiO_2 , 30 minutos.

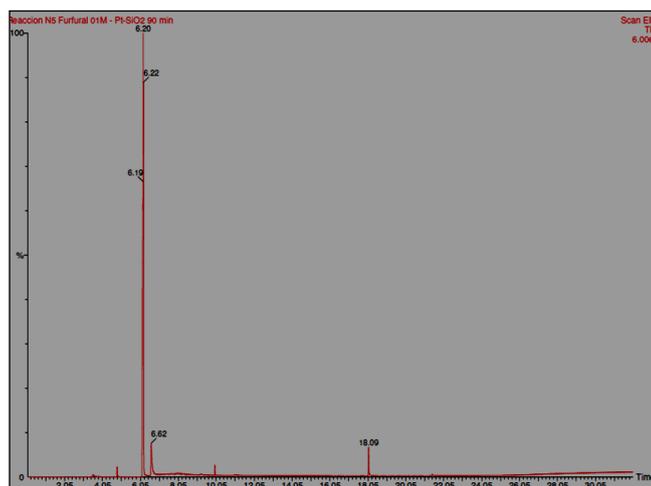


Figura 4: Cromatograma de la reacción del furfural con Pt/SiO₂, 90 minutos.

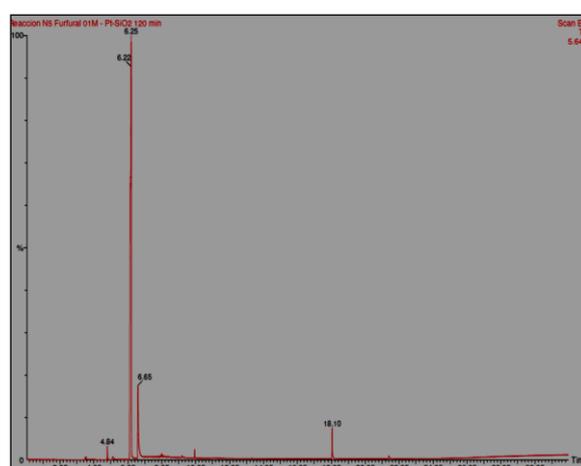


Figura 5: Cromatograma de la reacción del furfural con Pt/SiO₂, 120 minutos.

Del análisis de estos datos, se puede decir que el catalizador utilizado, definitivamente produce una reducción, ya que el furfural (aldehído) que corresponde al pico de tiempo de retención 6,11 – 6,26 minutos, se reduce a furfural alcohol (alcohol) que está representado por el pico de tiempo de retención 6,54 – 6,65.

A continuación, en la Tabla 1, se muestran las proporciones relativas de estos dos compuestos de cada espectro. Se puede ver que la proporción del furfural alcohol va aumentando a medida que la reacción transcurre. El cálculo se realizó a través de las áreas relativas de ambos compuestos.

Tabla 1: Proporciones relativas de ambos compuestos durante la reducción de furfural con Pt/SiO₂.

	Tiempo de reacción		
	30 min.	90 min.	120 min.
%Furfural	96	92	89
%Furfuril alcohol	3	7	10

A continuación, en la Fig.6, se muestra la conversión del furfural en términos de áreas cromatográficas relativas y en términos de moles.

Como puede observarse la tendencia de la conversión es creciente a medida que el tiempo transcurre.

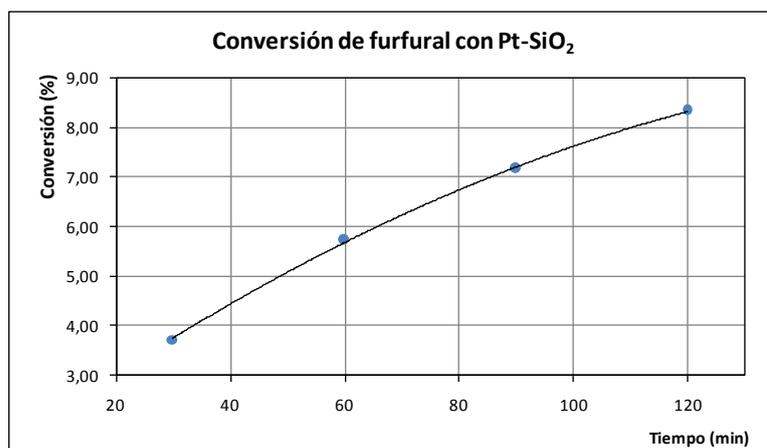


Figura 6: Conversión de la reducción de furfural con Pt/SiO₂.

El segundo catalizador utilizado fue el Pd/SiO₂, las condiciones del tratamiento fueron las mismas que en el caso del Pt/SiO₂. Se tomaron muestras cada 30 minutos durante 2,5 horas y se obtuvieron los cromatogramas de dichas muestras, que se muestran a continuación. La presencia del furfuril alcohol se vio en la muestra de 90 minutos y las que siguieron, en las muestras de 30 y 60 minutos no se ven rastros de este compuesto.

Tabla 2: Proporciones relativas de ambos compuestos durante la reducción de furfural con Pd/SiO₂.

	Tiempo de reacción				
	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.	150 min.
%Furfural	98	98	95	94	94
%Furfuril alcohol	1	1	4	5	6

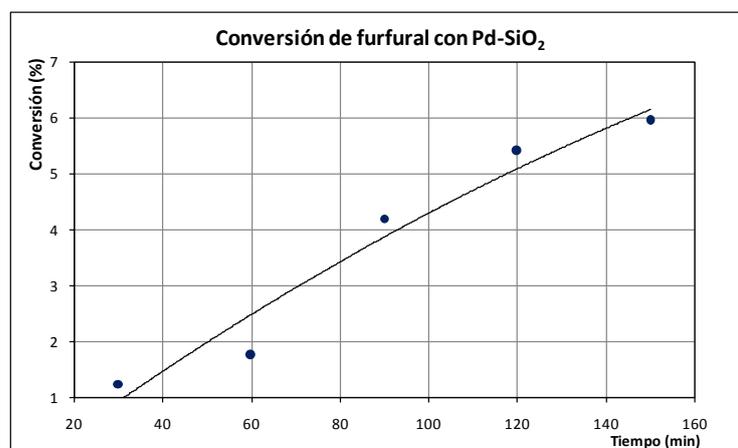


Figura 7: conversión de la reducción de furfural con Pd/SiO₂

Puede notarse que con el uso de este catalizador también se obtiene la reducción del furfural a furfuril alcohol. La conversión con el Pd/SiO₂ es menor que el obtenido con Pt/SiO₂. Como se observa en la Tabla 2 y la Fig. 7.

Se encontró en la bibliografía que la reducción puede continuar hacia el metil furfural, la razón por la que nosotros no llegamos a tal compuesto es la baja temperatura a la que trabajamos, se reporta que este compuesto aparece por encima de los 200°C.

Las reacciones realizadas con Cu/SiO₂ como catalizador arrojaron una conversión muy baja, menor al 0,5%.

Para poder cuantificar y poder calcular la conversión de manera más exacta, se realizaron nuevas reacciones bajo las mismas condiciones anteriores, y se inyectaron las muestras de mezcla reactiva en un cromatógrafo con detector FID (Helwett Packard)

En primera instancia se inyectaron patrones del reactivo y del producto para confeccionar las curvas de calibrado.

Los valores de concentración y áreas correspondientes a la calibración se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Valores de áreas y concentración de calibrado.

Patrón	M	Moles (2uL)	Area 1	Area 2	Promedio
Furfural	0,01708	3,416E-08	58834	60309	59571,5
Furfural	0,03416	6,832E-08	122946	125426	124186
Furfural	0,07198	1,440E-07	252247	257071	254659
Furfural	0,1065	2,130E-07	395683	380190	387936,5
Furfural	0,1497	2,994E-07	522263	520631	521447
Furfural	0,1898	3,796E-07	704767	656342	680554,5
F. Alcohol	0,003063	6,126E-09	11788	11272	11530
F. Alcohol	0,006125	1,225E-08	25154	24655	24904,5
F. Alcohol	0,01225	2,450E-08	46160	47694	46927
F. Alcohol	0,02449	4,898E-08	103598	102733	103165,5
F. Alcohol	0,05571	1,114E-07	262240	243443	252841,5
F. Alcohol	0,08888	1,778E-07	376842	386973	381907,5
F. Alcohol	0,11765	2,353E-07	506099	488108	497103,5
F. Alcohol	0,15275	3,055E-07	662449	612968	637708,5

Con estos valores se hicieron las curvas de calibrado de ambos compuestos, las mismas se muestran en los Fig.s 8 y 9. Con los resultados de R^2 y la ecuación correspondiente.

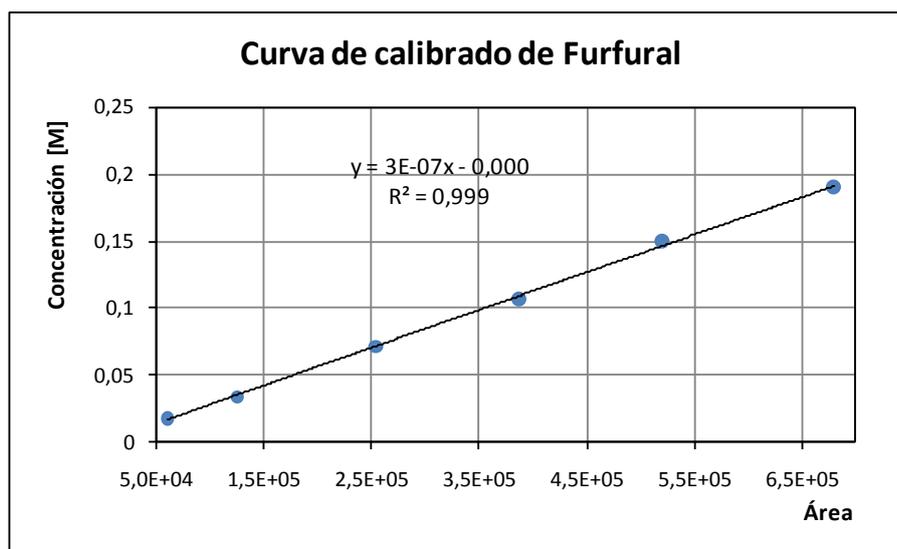


Figura 8 : Curva de calibrado del furfural.

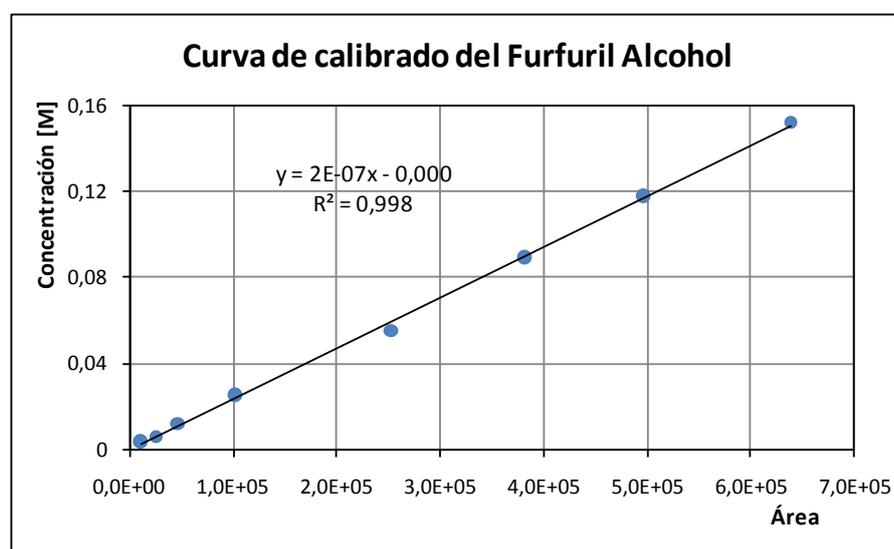


Figura 9: Curva de calibrado del furfural y del furfuril alcohol.

Una vez hechas las curvas de calibrado de realizaron nuevas reacciones utilizando los catalizadores antes mencionados.

El primer catalizador empleado fue el Pd/SiO₂, la reacción se efectuó durante 3 horas a 100°C y con agitación (600 R.P.M.) se usó una solución de furfural 0,1021M. Una vez pasado ese tiempo se dejó enfriar la solución y se la retiró al día siguiente, con lo que, estuvo 24 horas bajo presión de H₂. En las Figs. 10 se muestran los cromatogramas correspondientes a 30, 60, 90, 120, 150 minutos de reacción.

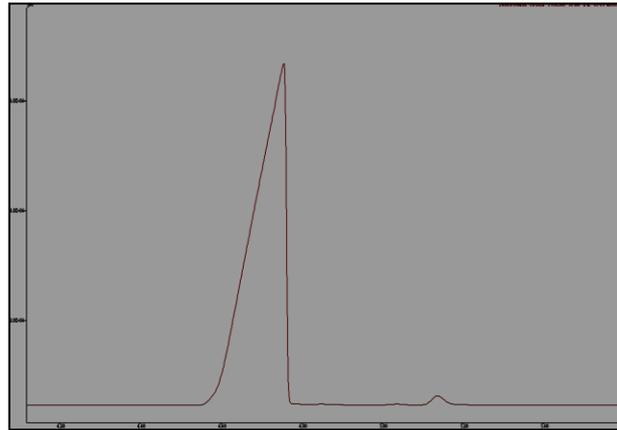


Figura 10a: Cromatograma a los 30 minutos de reacción.

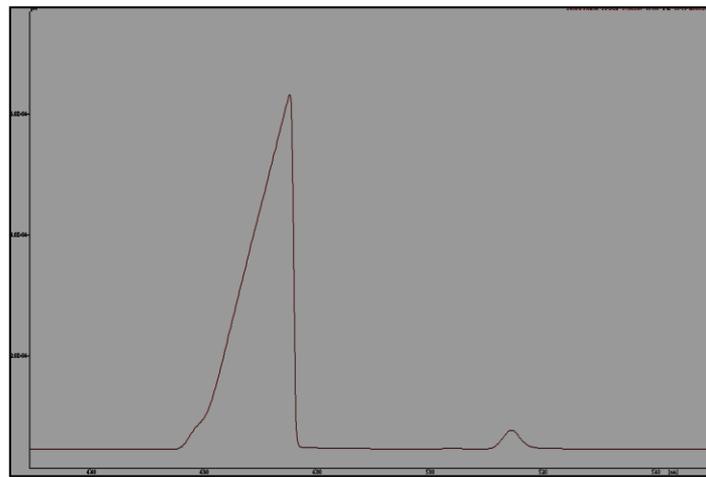


Figura 10b: Cromatograma a los 60 minutos de reacción.

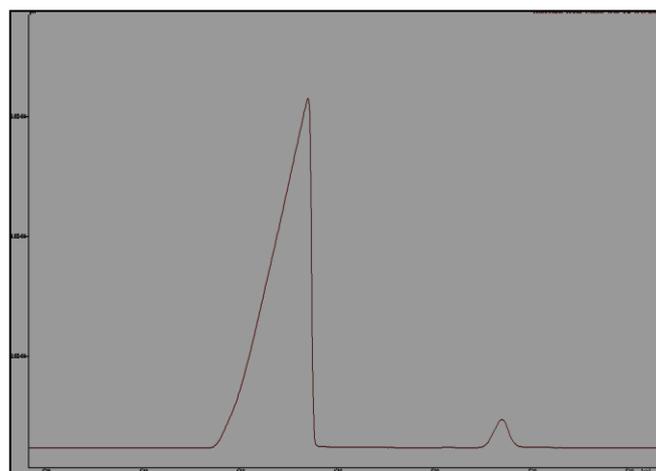


Figura 11c: Cromatograma a los 90 minutos de reacción.

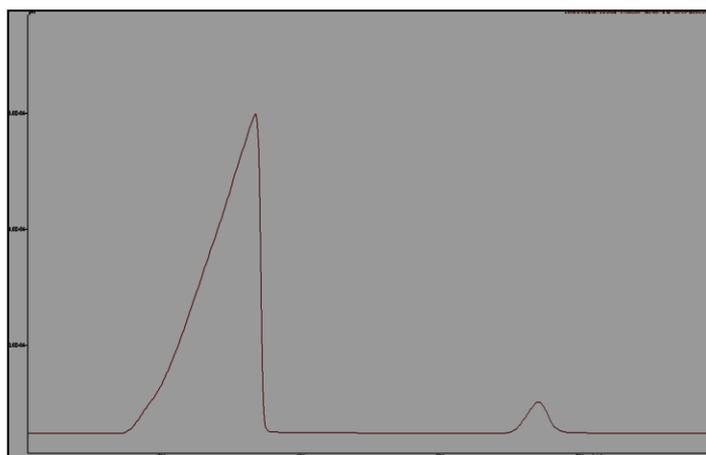


Figura 10d: Cromatograma a los 120 minutos de reacción.

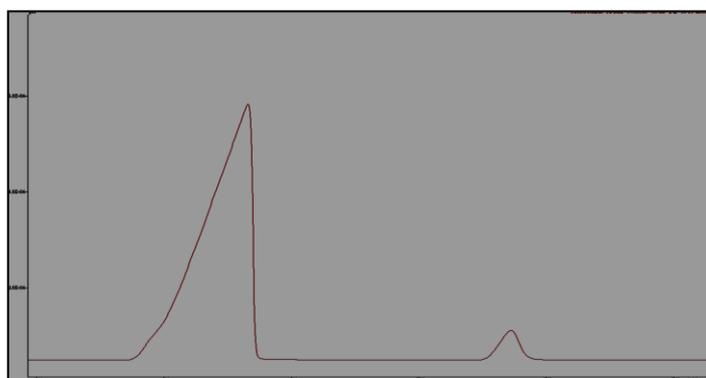


Figura 10e: Cromatograma a los 150 minutos de reacción.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: tabla de conversión de furfural con Pd/SiO₂.

Pd-SiO ₂	Furfural		Furfuril alcohol		Conversión
	Areas Prom.	Concentración	Areas Prom.	Concentración	
0	367454	0,1102	0	0,0000	0,00
30	383467	0,1150	2547	0,0005	0,44
60	271592	0,0815	5188,5	0,0010	1,26
90	241785	0,0725	7343	0,0015	1,98
120	264726,5	0,0794	10953,5	0,0022	2,68
150	273242	0,0820	13696	0,0027	3,23

En la Fig. 11, se muestra la curva de conversión para esta reacción.

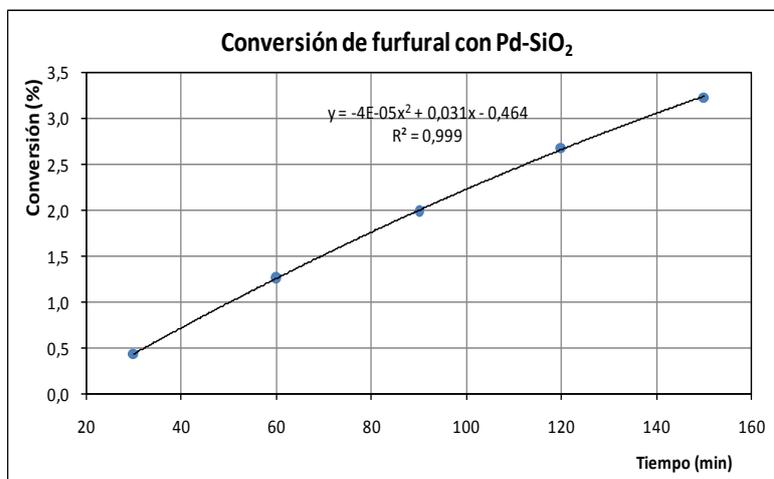


Figura 11: Conversión de furfural con Pd/SiO₂.

Los resultados indican que en los 150 minutos de reacción la conversión fue del 3,23 %

Pt/SiO₂

El segundo catalizador utilizado fue el de Pt-/SiO₂, las condiciones de reacción fueron las mismas que la reacción anterior y se tomaron muestras en los mismos intervalos de tiempo.

Las Figs. 12, corresponden a las muestras de 60, 120 y 180 minutos de reacción.

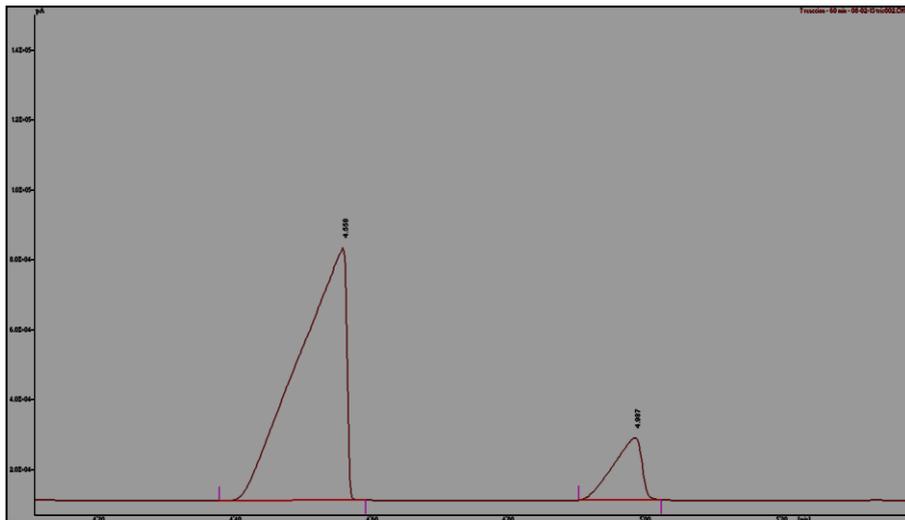


Figura 12a: Cromatograma a los 60 minutos de reacción.

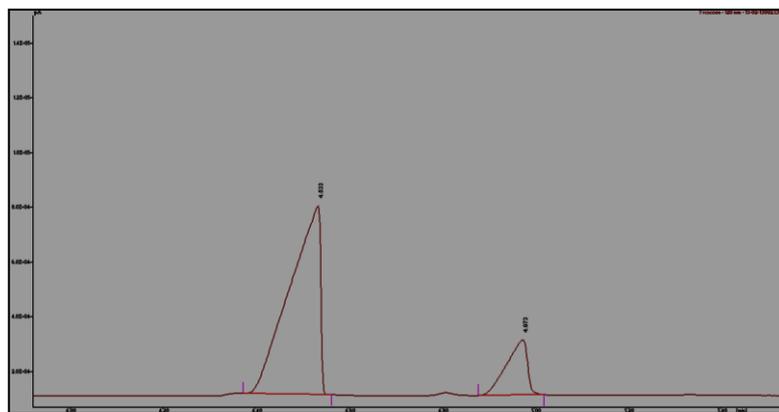


Figura 12b: Cromatograma a los 120 minutos de reacción.

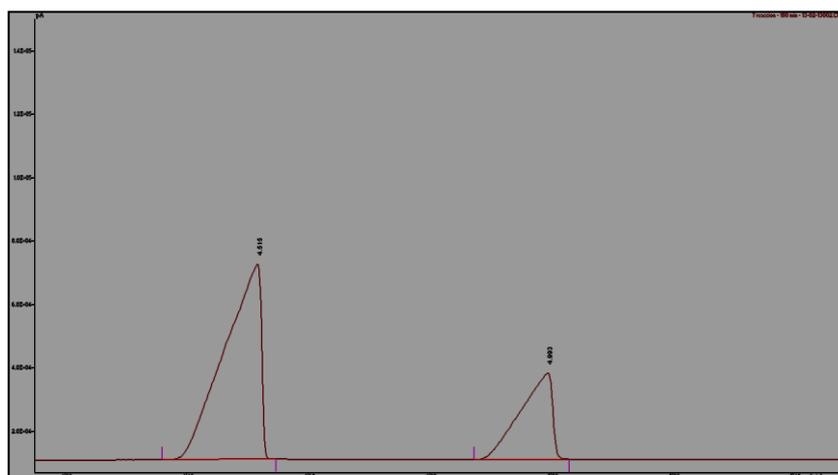


Figura 12c: Cromatograma a los 180 minutos de reacción.

El primer pico corresponde al furfural, el tiempo de este pico es de aproximadamente 4,5 minutos. El segundo pico corresponde al producto de la reducción del furfural, el furfural alcohol, cuyo tiempo es de aproximadamente 5,0 minutos.

Como puede observarse, la relación de áreas furfural/furfural alcohol va aumentando a medida que transcurre el tiempo de reacción. Lo que se traduce en que la reducción continúa con el paso del tiempo.

La Tabla 5, muestra los resultados de las muestras a los distintos tiempos de reacción. Calculados a partir de las curvas de calibrado mostradas anteriormente.

Tabla 5: Conversión de furfural con Pt/SiO₂.

Tiempo (min)	Conversión (%)
0	0
30	3
60	8
90	14
120	17
150	19
180	21

En la Figura 12, se muestra el progreso de la conversión en función del tiempo.

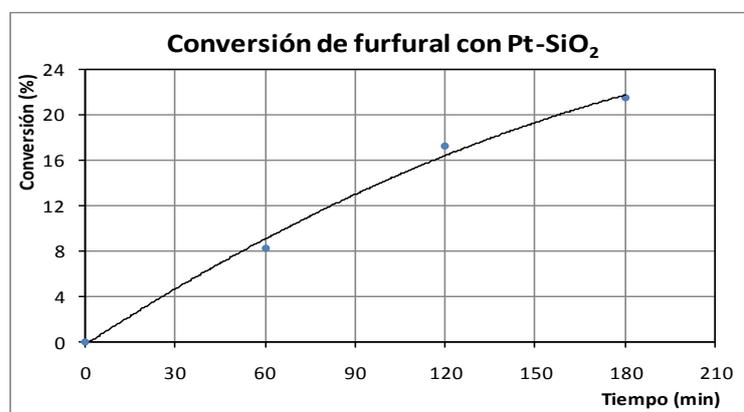


Figura 12: Conversión de furfural con Pt/SiO₂.

Parecería existir una leve desactivación del catalizador. Para ver si esta hipótesis es correcta se realizaron pruebas de IR a los catalizadores utilizados.

La Figura 13, muestra el espectro IR del catalizador fresco (curva verde) y los espectros de los catalizadores usados en las distintas reacciones. Puede observarse que, en las curvas correspondientes a los catalizadores usados, aparecen dos picos característicos de los aldehídos, que son los picos a 2920 y 2847 cm^{-1} , que pueden ser debido a furfural, por lo que, esta absorción puede ser la responsable de la inactivación del catalizador.

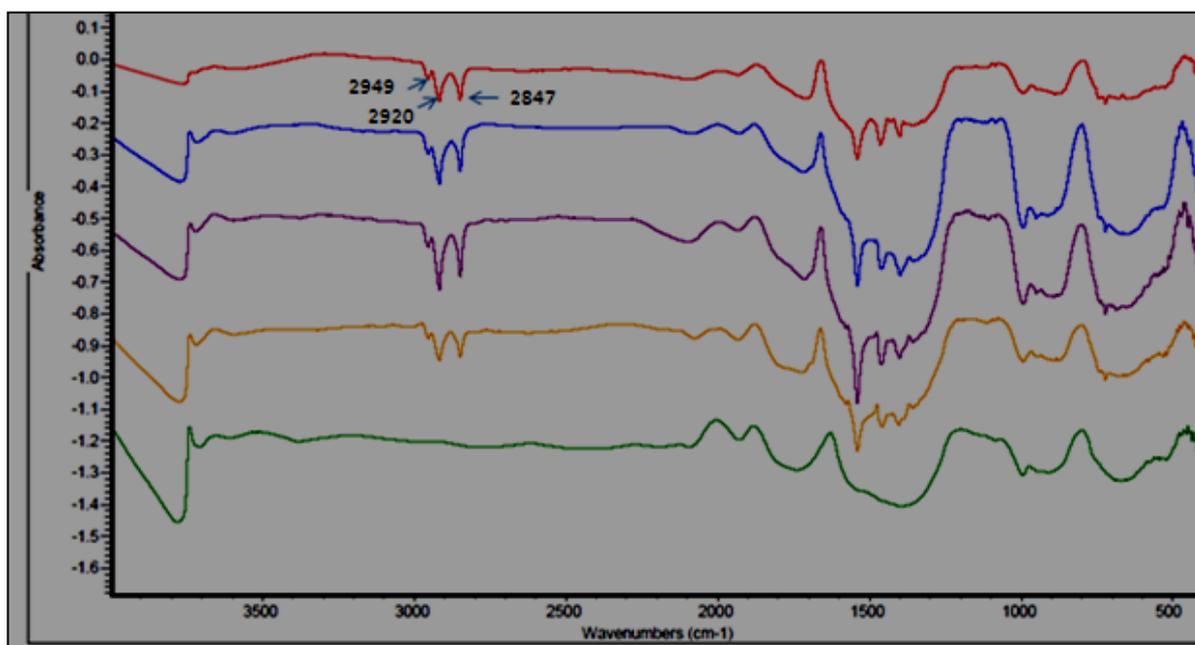


Figura 17: Espectros IR del catalizador fresco y usado.

Hasta ahora la temperatura de reacción fue de 100°C. Para ver la influencia de dicha variable en la conversión, se realizaron una serie de reacciones a distintas temperaturas (100°C, 115°C, 130°C y 150°C) y se calcularon las conversiones. Con las máximas conversiones para cada temperatura estudiada se realizó la Tabla 6 y la Fig. 14.

Tabla 6: Conversión de furfural con Pt/SiO₂ a diferentes temperaturas

T (°C)	Conversión (%)
100	21
115	44
130	50
150	48

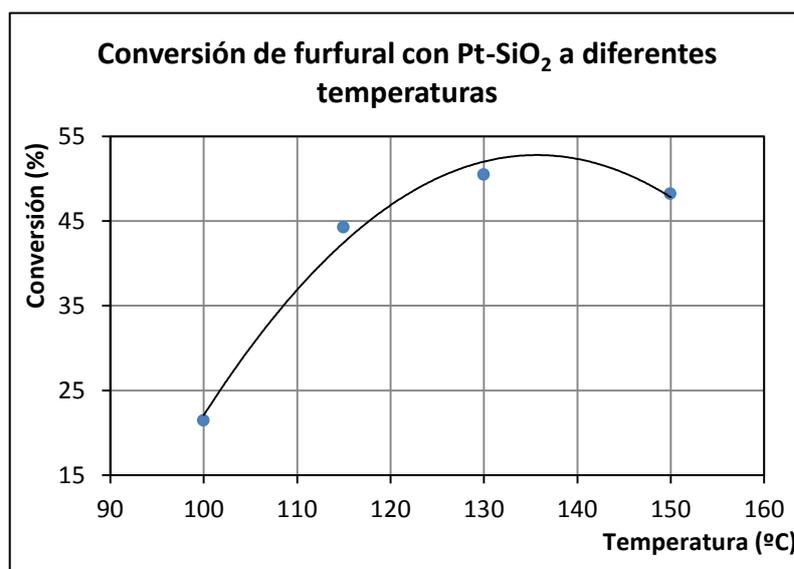


Figura 18: Conversión de furfural con Pt/SiO₂ a diferentes temperaturas.

Puede verse que la temperatura tiene influencia sobre la conversión, esta va en aumento hasta que llega un máximo y comienza a decaer, la mayor conversión se obtuvo a los 130°C.

Para poder comparar la acción del catalizador, se realizó una reacción sin catalizador, en las mismas condiciones, en la cual no se obtuvo el producto deseado, por lo que, se puede decir que este catalizador funciona para la reducción del furfural a furfural alcohol.