



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**“PIRÓLISIS CATALÍTICA DE MATERIALES CELULÓSICOS PARA LA
OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE ALTO VALOR AGREGADO”**

María Luz Nieva Lobos

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2015

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora 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 del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas durante el período comprendido entre diciembre del 2009 y diciembre del 2015, bajo la dirección de la Dra. María Alicia Volpe, Profesora Adjunta de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Principal de CONICET y la Dra. E. Laura Moyano, Profesora Adjunta de la Universidad Nacional de Córdoba e Investigadora Independiente de CONICET.

María Luz Nieva Lobos



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

A Juani y Clarita

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Mi mayor agradecimiento va dirigido a mis directoras de tesis: Mara y Lizi por haberme brindado su confianza al incorporarme a sus grupos de trabajo, porque siempre me guiaron y me acompañaron en todo momento. Por su calidad humana y profesional. Por todo lo que me han enseñado, ayudado y apoyado durante todos estos años. Por todo el esfuerzo para que este trabajo saliera adelante. Sin lugar a dudas, sin ellas esta tesis no se hubiera logrado.

En segundo lugar quiero agradecer a las instituciones que me dieron un espacio para la realización de esta tesis, la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI, Bahía Blanca) y al departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.

A mis compañeros de laboratorio, por todos los almuerzos, por las salidas y todos los buenos momentos compartidos. Por haberme escuchado y ayudado muchísimas veces.

A mis compañeros de PLAPIQUI, especialmente a Irene, una gran persona que me supo contener, guiar y brindarme su amistad. A pesar de la distancia siempre estaremos para acompañarnos.

A Nora y Any por estar siempre presentes, por tantos favores, por su amabilidad, generosidad y responder cuando tuve dudas y escucharme.

A mi familia, mis queridas hermanas, Ceci y Caro, gracias por estar siempre en todo momento, mis amados sobrinos Maxi y Benja, mis cuñados Gus, Fede, Flor y Juampi. A mis suegros Mary y Hernán y a Pocha.

Quiero agradecer a mis padres, Luis y Carmen, a quienes amo con todo mi corazón, por todo lo que me han dado y lo que me dan día a día. Por su amor incondicional, por todo el esfuerzo que hicieron y hacen para que hoy sea quien soy, por hacer posible todos mis objetivos, por ser mi sostén y mi guía. Un agradecimiento especial a mi mamá, por estar siempre dispuesta a todo, por toda su ayuda con Clarita, por todas las horas que llegue tarde a casa y nunca se quejó, por todos los viajes que hizo de niñera. Mi

compañera de congresos, cursos y estadías. Sin lugar a dudas, esta tesis se logró gracias a su presencia y su ayuda incondicional, de otra manera no lo hubiera logrado. Gracia mamita Te Amo.

A los amores de mi vida, Juani, Clarita y mi mascota tan especial Mía. Por todo el amor que me dan día a día. Por todos los momentos vividos, porque son mi razón de ser. Porque cada día me llenan de felicidad y alegría. Los amo.

Un agradecimiento especial a Juani, porque ha estado conmigo en todo momento y me ha ayudado en todo lo que ha podido. Por su contención y guía. Por respetar y apoyarme siempre en cada decisión. Gracias por tanto amor.

RESUMEN

Esta tesis presenta en un primer capítulo la introducción a la temática del empleo de la biomasa como fuente de energía renovable y de productos químicos de alto valor agregado, y describe las diferentes técnicas para su transformación. Además, se presenta una revisión bibliográfica referida al empleo de la biomasa en general.

Se describe en esta primera parte la composición y estructura molecular de la biomasa, aspectos claves para comprender algunos fenómenos de los procesos de transformación de la misma. Se introducen los aspectos teóricos y prácticos de la técnica pirólisis. También se describen las características de la fracción sólida, la líquida y la gaseosa, obtenidas por pirólisis y sus principales aplicaciones.

En el capítulo 2 se explica la metodología utilizada en la tesis para llevar a cabo la conversión de biomasa por pirólisis. Se presentan además, los materiales celulósicos que fueron empleados en el desarrollo de este trabajo: celulosa microcristalina y pulpa proveniente de la industria papelera durante el proceso Kraft. Se describen los sistemas de conversión utilizados, tres metodologías de pirólisis, uno dinámico: el equipo de pirólisis rápida y dos estáticos: pirólisis en reactor batch y pirólisis inducida por microondas. Se detalla la metodología de pre-tratamiento al material de partida y los tipos de catalizadores heterogéneos evaluados en los experimentos catalíticos. Dentro de los catalizadores, se utilizan SiO_2 (de 310 y 1000 m^2/g), Nb_2O_5 (143 m^2/g), CeO_2 (240 m^2/g) y sólidos mesoporosos de la familia MCM-48, en su forma silíceo pura y conteniendo Al y/o Fe. Se definen brevemente las técnicas de caracterización tanto del material de partida como así también de los productos obtenidos.

En los capítulos 3 y 4 se desarrolla el tema principal de esta tesis, es decir, los parámetros experimentales que deben seleccionarse para obtener el mayor rendimiento de producto líquido enriquecido en compuestos de alto valor agregado. Se lleva a cabo la caracterización, principalmente mediante GC acoplada a detección por masas, de los principales compuestos obtenidos en el bio-líquido de interés en la industria farmacéutica, como los son los anhidroazúcares levoglucosan y levoglucosenona. También se estudia el residuo carbonoso remanente en los experimentos de pirólisis. Se presentan los resultados para la celulosa microcristalina (capítulo 3) y pulpa de papel Kraft (capítulo 4). En estos capítulos se estudia el efecto de diversos parámetros (empleo y naturaleza de catalizador, temperatura, pre-tratamiento) en el rendimiento de

las fracciones líquidas, sólidas y gaseosas, y cómo influyen los mismos en la composición del pirolizado.

El capítulo 5 comprende las aplicaciones del residuo sólido carbonoso resultante de la pirólisis de ambos materiales celulósicos estudiados. Una de estas aplicaciones es el empleo del biocarbón como soporte de nanocatalizadores trimetálicos y la aplicación de los mismos en la electro-oxidación de metanol. También se analizó el biocarbón obtenido, estudiando los aspectos morfológicos y biológicos del material para un potencial uso de los mismos como enmienda de suelos. Se concluye que los carbones provenientes de la pirólisis de celulosa y pulpa Kraft presentan características que pueden ser empleados en ambas áreas.

En un último capítulo se presentan las conclusiones generales, y el trabajo futuro que se avizora a partir de los resultados de esta tesis.

ABSTRACT

The first Chapter of this work regards the use of biomass as a source for renewable energy and valuable chemicals. Different techniques for biomass transformations are described. Besides a revision of published works is provided. In this chapter the composition and structure of biomass, which are fundamental aspects in order to understand the nature of the transformation process of biomass, are described. Both theoretical and practical approaches regarding the pyrolysis technique are discussed. The main properties of the three phases obtained from pyrolysis, the charcoal like solid, the bio-liquid and the gases are detailed, as well as the different uses of these products.

In Chapter 2 the methodology employed in this study is depicted. The different cellulosic materials are described: microcrystalline cellulose and cellulosic waste from the Kraft process in the paper industry. The three experimental devices employed are as follows: a fast pyrolysis reactor, a static reactor and a microwave-assisted reactor. The methodology of the pre-treatment of the different cellulose samples is also described. The heterogeneous catalysts used for carrying out pyrolysis are introduced and the corresponding methodology for their characterization is described. The catalysts studied in this work were: SiO_2 (310 and 1000 m^2/g), Nb_2O_5 (143 m^2/g), CeO_2 (240 m^2/g) and mesoporous catalysts of the MCM-48 type (the pure siliceous form and samples containing Al and Fe). The description of the techniques employed for characterizing the cellulosic materials, the catalysts and the reaction product is carried out.

In Chapters 3 and 4 the main subject of this work is studied: the conditions that should be followed for producing valuable chemicals. The characterization of the main products in the bio-liquid, which are valuable as precursors of pharmaceutical compounds (as levoglucosan and levoglucosenone) is carried out mainly by GC coupled with a mass detector. The results corresponding to microcrystalline cellulose (Chapter 3) and Kraft pulp (Chapter 4) are reported. In these chapters the effect of different experimental parameters (the use of catalysts and their nature, temperature, pre-treatment) on the yield to solid, liquid and gas phases, and on the composition of the bio-liquids, are discussed.

In addition, the carbonaceous waste of pyrolysis is studied. Chapter 5 regards the employment of the charcoal like solid from pyrolysis as a support for trimetallic (Pt-Ru-Cu) nanocatalysts for using the electrooxidation of methanol. Besides de biochar is

analyzed for upgrading of soils, analyzing physicochemical and biological properties. It is concluded that the charcoal can be employed for both uses: as a support for metallic catalysts and for upgrading of soils.

Finally general conclusions of the work are presented as well as the future studied that could be envisaged in the context of the conclusion of the present work.

ÍNDICE

PREFACIO	iii
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	xi
ÍNDICE	xiii

CAPÍTULO 1

1	Introducción: “Marco teórico”	3
1.1	Biomasa	5
1.1.1	Definición	5
1.1.2	Clasificación.....	6
1.1.3	Composición de la biomasa.....	7
1.2	Conversión de la biomasa.....	13
1.2.1	Métodos termoquímicos	14
1.2.2	Métodos biológicos	16
1.3	Pirólisis de biomasa	18
1.3.1	Principios de la pirólisis	18
1.3.2	Tipos de pirólisis	19
1.3.3	Parámetros de operación de la pirólisis	23
1.3.4	Aplicaciones de los productos de pirólisis	30
1.3.4.1	Fracción Sólida	30

1.3.4.2	Fracción Líquida.....	32
1.3.4.3	Fracción Gaseosa	33
1.4	Objetivos de la Tesis Doctoral.....	33
1.4.1	Objetivos generales	34
1.4.2	Objetivos específicos.....	34

CAPÍTULO 2

2	Metodología	39
2.1	Materiales a pirolizar	39
2.1.1	Celulosa microcristalina	39
2.1.2	Pulpa de papel Kraft	40
2.2	Tratamiento del material de partida previo a los estudios de pirólisis .	40
2.2.1	Tratamiento con ácido fosfórico con calentamiento convencional	40
2.2.2	Tratamiento con ácido fosfórico con calentamiento asistido por microondas.....	41
2.3	Catalizadores heterogéneos	41
2.4	Diseño experimental y equipos de pirólisis	43
2.4.1	Equipo utilizado en las reacciones de pirólisis dinámica de alto vacío.....	44
2.4.2	Equipo utilizado en las reacciones de pirólisis estática	48
2.4.3	Equipo empleado en las reacciones asistidas por microondas	49
2.5	Balance de masa de las pirólisis	52
2.6	Caracterización fisicoquímica de materias primas y productos	50
2.6.1	Análisis elemental (AE).....	51
2.6.2	Análisis termogravimétrico (TGA)	51
2.6.3	Determinación del Poder Calorífico (PC)	52
2.6.4	Contenido de cenizas	54

2.6.5	Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).....	54
2.6.6	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	56
2.6.7	Microscopía electrónica de barrido o <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	57
2.6.8	Microscopía electrónica de transmisión o <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM)	58
2.6.9	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	59
2.6.10	Difracción de rayos X o <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	60
2.6.11	Sortometría de N ₂ (área superficial BET, volumen y distribución del tamaño de poro)	61
2.6.12	Desorción de amoníaco temperatura programada (NH ₃ -TPD) .	62
2.6.13	Titulación potencio métrica con n-butilamina.....	64

CAPÍTULO 3

3	Pirólisis de celulosa microcristalina	69
3.1	Introducción.....	69
3.2	Objetivos de este capítulo	71
3.3	Resultados	72
3.3.1	Caracterización de las muestras de celulosa	72
3.3.1.1	Espectroscopía de rayos X (XRD)	72
3.3.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	75
3.3.2	Caracterización de los catalizadores heterogéneos empleados en las diferentes reacciones de pirólisis.....	77
3.3.3	Pirólisis rápida de celulosa	79
3.3.3.1	Pirólisis no catalítica.....	80
3.3.3.2	Pirólisis catalítica.....	92
3.3.4	Pirólisis de celulosa en sistema estático.....	103

3.3.4.1	Pirólisis de celulosa asistida por microondas	103
3.3.4.2	Pirólisis de celulosa en reactor tipo batch	106
3.4	Conclusiones.....	109

CAPÍTULO 4

4	Pirólisis de pulpa de papel derivada del proceso Kraft	113
4.1	Introducción.....	113
4.2	Objetivos de este capítulo	115
4.3	Resultados	115
4.3.1	Caracterización de la pulpa de papel Kraft.....	115
4.3.1.1	Espectroscopía de raxos X (XRD)	115
4.3.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	116
4.3.1.3	Análisis elemental	117
4.3.2	Pirólisis rápida	118
4.4	Conclusiones.....	129

CAPÍTULO 5

5	Aplicaciones de los Biocarbones	133
5.1	Parte I: “Biocarbones provenientes de la pirólisis rápida de celulosa: aplicaciones como soporte de catalizadores de base de Pt para la electro-oxidación de alcoholes”	133
5.1.1	Introducción	133
5.1.2	Objetivos.....	137
5.1.3	Resultados.....	137
5.1.3.1	Caracterización de biocarbones.....	137
5.1.3.1.1	Propiedades texturales de los biocarbones (Sortimetría de N ₂).....	137

5.1.3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)	138
5.1.3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	139
5.1.3.1.4 Análisis por termogravimetría (TGA)	140
5.1.3.1.5 Análisis mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	143
5.1.3.2 Síntesis de catalizadores nanoestructurados tipo núcleo-coraza “ <i>core-shell</i> ”	145
5.1.3.3 Caracterización del catalizador Cu-Ru@Pt soportado sobre los biocarbones	148
5.1.3.3.1 Caracterización fisicoquímica del catalizador y soporte	148
5.1.3.3.2 Caracterización electroquímica del catalizador y soporte ..	153
5.1.3.4 Empleo del catalizador Cu-Ru@Pt/ biocarbones en electro-oxidación del metanol	158
5.1.4 Conclusiones	164
5.2 Parte II: “Biocarbones provenientes de pirólisis rápida de pulpa de papel Kraft: aplicaciones como enmiendas agrícolas”	166
5.2.1 Introducción	166
5.2.2 Objetivos.....	167
5.2.3 Resultados.....	168
5.2.3.1 Caracterización del biocarbón.....	168
5.2.3.1.1 Propiedades fisicoquímicas.....	168
5.2.3.1.2 Propiedades biológicas: “Bioensayos de fitotoxicidad”	175
5.2.4 Conclusiones	177

CAPÍTULO 6

6 Conclusiones generales y trabajo a futuro	181
6.1 Conclusiones generales	181
6.2 Trabajo a futuro	184

LISTA DE ABREVIATURAS	xv
------------------------------	-----------

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN: MARCO TEÓRICO

1 Introducción: “Marco teórico”

Las reservas de combustibles fósiles son limitadas y su utilización para la generación de energía ha contribuido al aumento de una gran cantidad de dióxido de carbono que se emiten a la atmósfera y contaminan el medio ambiente, generando un aumento creciente en el calentamiento de la atmósfera terrestre. La escasa disponibilidad de materias primas fósiles, principalmente de petróleo, la contaminación ambiental, los factores de tipos económicos, energéticos y de disposición de los residuos han motivado a la investigación y desarrollo de procesos de producción y transformación de nuevas fuentes energéticas, que permitan suplir la elevada demanda de energía en el mundo.

El creciente interés por las energías renovables como la eólica, la geotérmica, la hidráulica, la solar y la obtenida a partir de biomasa, se debe a que estas fuentes energéticas contribuyen a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, permiten disminuir la dependencia de los combustibles fósiles y contribuyen a la generación de empleo y desarrollo tecnológico. La utilización de tecnologías de energías renovables tienen aplicación en cuatro sectores bien diferenciados como: generación de electricidad, aplicaciones térmicas (calor para procesos industriales, calefacción, refrigeración y producción de agua caliente en el sector doméstico), carburante para transporte y servicios energéticos.

Los procesos de conversión de la biomasa muestran un amplio desarrollo, debido a su potencial como fuente alternativa para producir energía y productos de alto valor agregado. Una de las grandes ventajas del uso de la biomasa para el aprovechamiento energético es que es considerada una fuente de energía limpia debido al bajo contenido de nitrógeno, azufre y cenizas, lo que provoca emisiones muy bajas de dióxido de azufre (SO₂) y óxidos nitrosos (NO_x).¹ Además, desde el punto de vista medioambiental, el balance de las emisiones de CO₂ a la atmósfera es cero, ya que todo el CO₂ liberado durante

el proceso de conversión de la biomasa es utilizado por las plantas a través de la fotosíntesis (**Figura 1**).²

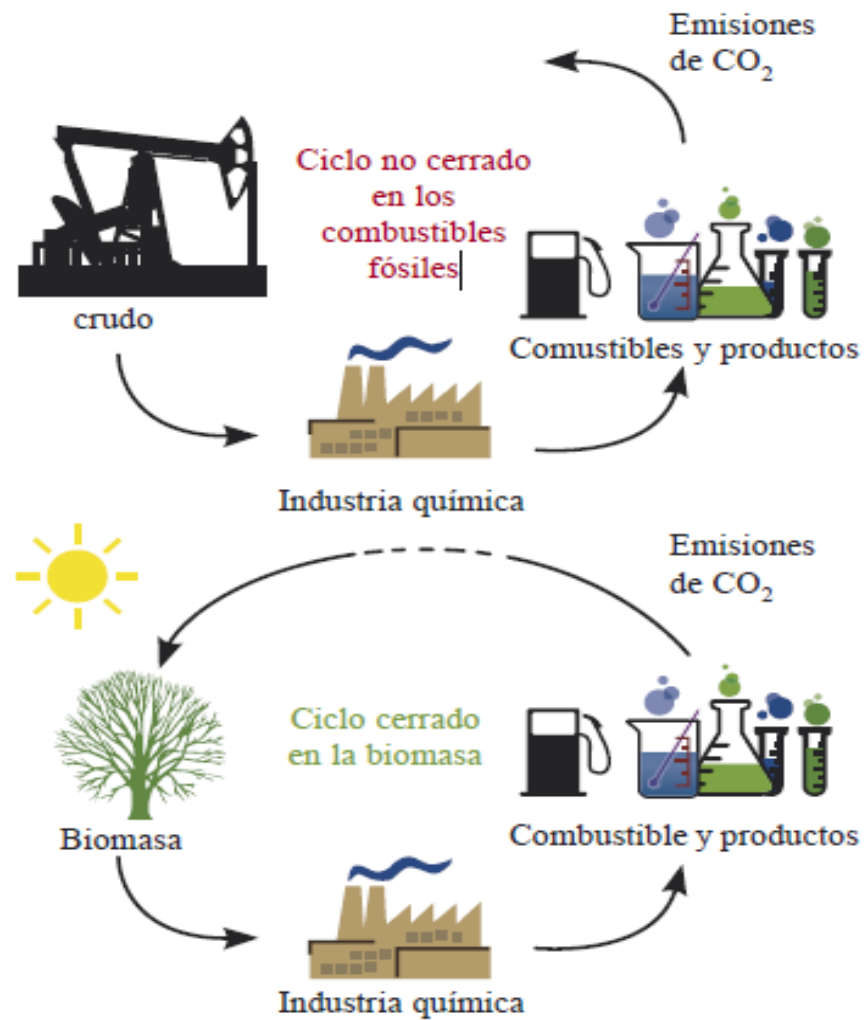


Figura 1. Ciclo de vida de la biomasa *versus* ciclo de los combustibles Fósiles.³

La biomasa se ha utilizado desde siempre como fuente de energía y productos químicos. Antes de la era de la petroquímica, muchos productos como etanol, ácido acético, metanol, acetona, etc., se obtenían a partir de la biomasa mediante procesos de fermentación o destilación de la madera.⁴ En la actualidad la biomasa se presenta como una alternativa en el mediano y largo plazo debido a que puede llegar a constituir una materia prima importante para la síntesis de productos orgánicos necesarios en diferentes ramas.

El desarrollo sostenible de procesos basados en biomasa dependerá de la conversión optimizada de todos los componentes de la misma en productos químicos y energía.

1.1 Biomasa

1.1.1 Definición

El término **biomasa** engloba todo el material orgánico que puede ser de origen vegetal o de origen animal, como así también, el material generado de procesos o actividades desarrolladas por el ser humano como por ejemplo, subproductos agrícolas, ganaderos, urbanos e industriales. Este concepto se aprecia de manera esquemática en la **Figura 2**.



Figura 2. Fuentes de biomasa. ⁵

1.1.2 Clasificación

Existen diferentes clasificaciones de los tipos de biomasa, desde el punto de vista energético resulta conveniente dividir la biomasa en función de su contenido de humedad, ya que este es uno de los parámetros determinantes a la hora de elegir el proceso de conversión más adecuado. Una primera clasificación de la biomasa es por lo tanto la siguiente:

- **Biomasa seca:** es aquella que puede obtenerse en forma natural con un tenor de humedad menor al 60 %, como por ejemplo paja, leña, etc. Este tipo de biomasa se presta mejor a ser utilizada mediante procesos termoquímicos que como verá más adelante, estos procesos producen directamente energía térmica o productos secundarios en la forma de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

- **Biomasa húmeda:** se denomina así cuando el porcentaje de humedad supera el 60 %, como por ejemplo residuos animales, vegetación acuática, vegetales restantes etc.

En cuanto al origen de la biomasa se puede clasificar en:

- **Biomasa natural:** es la que se produce en la naturaleza sin la intervención humana.
- **Biomasa residual:** es la que genera cualquier actividad humana, principalmente en los procesos agrícolas, ganaderos y las del propio hombre, tales como, basuras y aguas residuales.
- **Biomasa producida:** es la que se cultiva con el propósito de obtener biomasa transformable en combustible, en vez de producir alimentos, como por ejemplo la producción de etanol como biocombustible a partir de la caña de azúcar.

En esta definición quedan excluidos del término de biomasa todos los productos agrícolas que sirven de alimentación al hombre y a los animales domésticos, así como los combustibles fósiles. Estos últimos, aunque derivan de materiales biológicos, han sufrido transformaciones a lo largo del tiempo que alteraron profundamente su naturaleza.

1.1.3 Composición de la biomasa

La biomasa es una fuente rica de compuestos que poseen múltiples funcionalidades. La principal ventaja de su utilización como materia prima, en comparación al petróleo, es debida a la presencia de altos contenidos de heteroátomos (O, N e incluso S) que posibilita múltiples transformaciones a compuestos oxigenados y/o nitrogenados sin la necesidad de cambios significativos en la energía del sistema para la producción de compuestos de

alto valor agregado permitiendo de esta manera un importante ahorro energético (**Figura 3**). Estos compuestos se caracterizan por poseer múltiples grupos funcionales (por ejemplo grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo etc.) que le confieren una gran versatilidad para ser sometidos a diferentes transformaciones para la obtención de compuestos químicos de gran importancia comercial.⁶

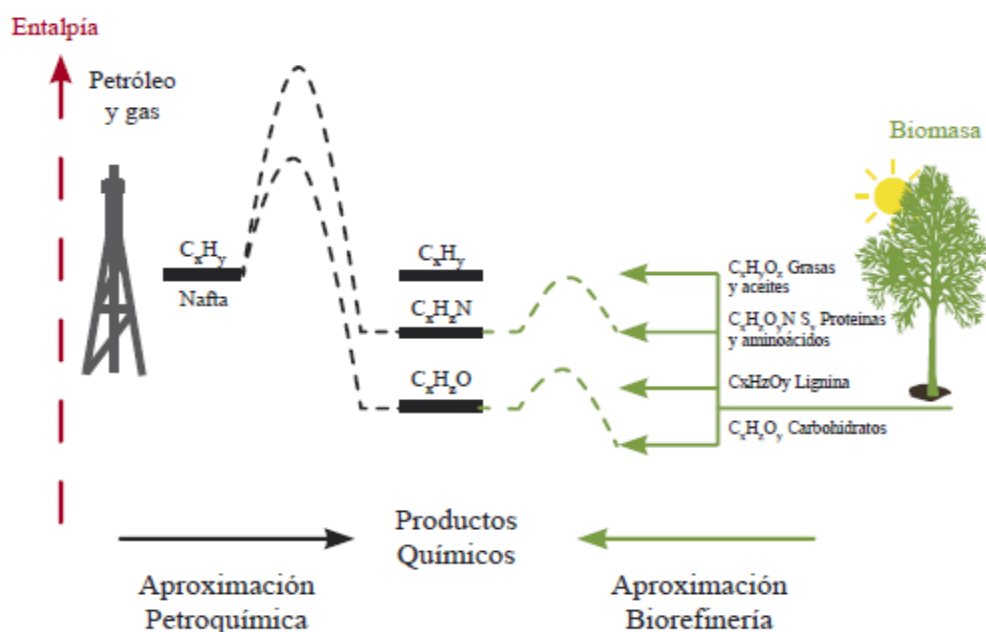


Figura 3. La biomasa como fuente de compuestos químicos ricos en carbono, oxígeno y/o nitrógeno.³

La biomasa es un conjunto de materiales complejos y heterogéneos, que en el caso de las plantas, es derivado de diferentes tipos de células vegetales vivas y muertas, cuya estructura y composición varía para diferentes tipos y partes de las plantas. La pared celular puede llegar a representar el 95 % del material de la planta en los materiales leñosos, y está formada fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Sin embargo, las hojas verdes contienen considerables cantidades de proteínas y lípidos susceptibles de extracción y

una baja cantidad de compuestos lignocelulósicos. En la **Tabla 1** se muestra el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de diferentes biomásas lignocelulósicas a modo ejemplificativo.⁷⁻⁹

Tabla 1. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina en diferentes tipos de biomásas lignocelulósicas.

Biomasa	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Maderas duras	40-55	24-40	18-22
Maderas blandas	45-50	25-35	25-29
Cáscaras de frutos	25-30	25-30	30-40
Semillas de algodón	80-95	5-20	0
Papel	85-99	0	0-15

La celulosa, hemicelulosa y lignina, son los compuestos estructurales claves de la pared celular de las plantas. A continuación se describen brevemente cada uno de componentes que conforman la biomasa.

- Celulosa:** es un hidrato de carbono complejo y es el mayor componente estructural de las células de todas las plantas. La molécula de celulosa es una cadena larga de subunidades de D-glucosa sin ramificaciones con un peso molecular que oscila entre de 50.000 a 1 millón de unidades, unidos por enlaces tipo β -1,4 glucosídico.

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas muy resistentes e insolubles al agua. De esta manera, se originan fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales, dándoles así la

necesaria rigidez. La resistencia de la celulosa a un proceso de degradación natural es dada más por la estructura cristalina que presenta y su plegamiento que por los enlaces β -1,4 glucosídico que usa, los cuales son degradados por pocos organismos vivos. En la **Figura 4** se observa la estructura química de la celulosa. En la estructura de la celulosa ocurren enlaces de puente de hidrógeno entre el hidroxilo C3 y el oxígeno en el anillo piranoso. Estos puentes hacen que la cadena de celulosa se combine dándole cristalinidad y formando largas estructuras las cuales son visibles en microscopio electrónico. La mayor parte de la celulosa está organizada entre una región cristalina altamente organizada, en la cual las fibrillas están estrechamente empaçadas, tanto así que moléculas de agua apenas si penetran.

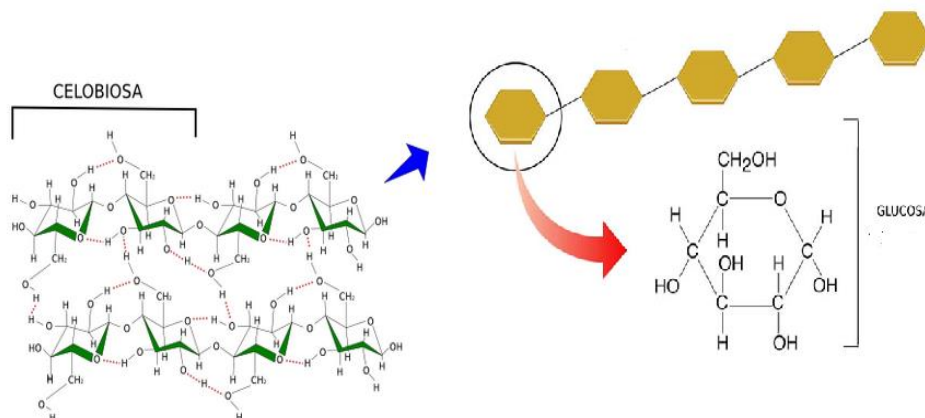


Figura 4. Estructura química de la celulosa.

- **Hemicelulosa:** está constituida por polímeros de unidades de anhidroazúcares unidas por enlaces glucosídicos, formadas por azúcares de cinco átomos de carbono llamados pentosanos como la D-xilosa y L-

arabinosa, y de seis átomos de carbono llamados hexosanos, como D-glucosa, D-manosa y D-galactosa. Presentan un grupo carbonilo terminal libre o potencialmente libre y varios grupos hidroxilos en cada una de las unidades de monosacárido de la cadena base, así como en las ramificaciones. Por lo tanto, puede experimentar reacciones debidas a la presencia de estos grupos. Constituye las paredes celulares de frutas, tallos y las cáscaras de granos. No son digeribles pero pueden ser fermentadas por levaduras y bacterias. En la **Figura 5** además de la estructura lineal se presentan las ramificaciones y sustituciones, provocando que la hemicelulosa carezca estructura regular, dándole una conformación amorfa y fácilmente soluble.

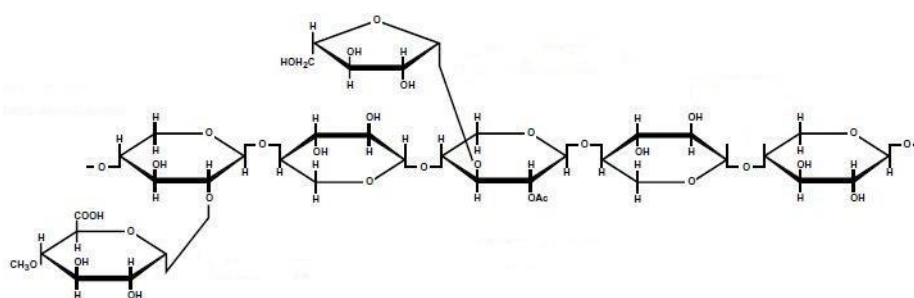


Figura 5. Estructura química de la hemicelulosa. ¹⁰

A diferencia de la celulosa, la cual siempre tiene la misma estructura y composición, las cadenas de hemicelulosa pueden variar entre especies de plantas. Las cadenas poliméricas individuales contienen de 50 a 100 unidades monoméricas de azúcares. ¹¹ Permite la unión entre la lignina y la celulosa.

- **Lignina:** es el polímero más abundante del mundo vegetal, y la tercera fracción mayoritaria de la biomasa lignocelulósica. Se trata de un polímero tridimensional amorfo formado por la polimerización deshidrogenativa de unidades de fenilpropano ligadas por diferentes

tipos de enlaces que se alternan de manera desordenada. Se caracteriza por ser un complejo aromático (no carbohidrato) del que existen muchos polímeros estructurales (ligninas). Cabe destacar que es la única fibra no polisacárido que se conoce. Este componente de la madera realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas, entre ellas podemos mencionar la rigidez que proporciona a la pared celular evitando el ataque de los microorganismos e impidiendo la penetración de enzimas destructivas en la pared celular. En la **Figura 6** se muestra un esquema representativo de e la estructura de la lignina y los principales componentes estructurales (alcohol *p*-cumárico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico). La molécula de lignina presenta un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico).¹² El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo característico de la lignina. La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Por esta razón no es posible describir una estructura de la lignina.

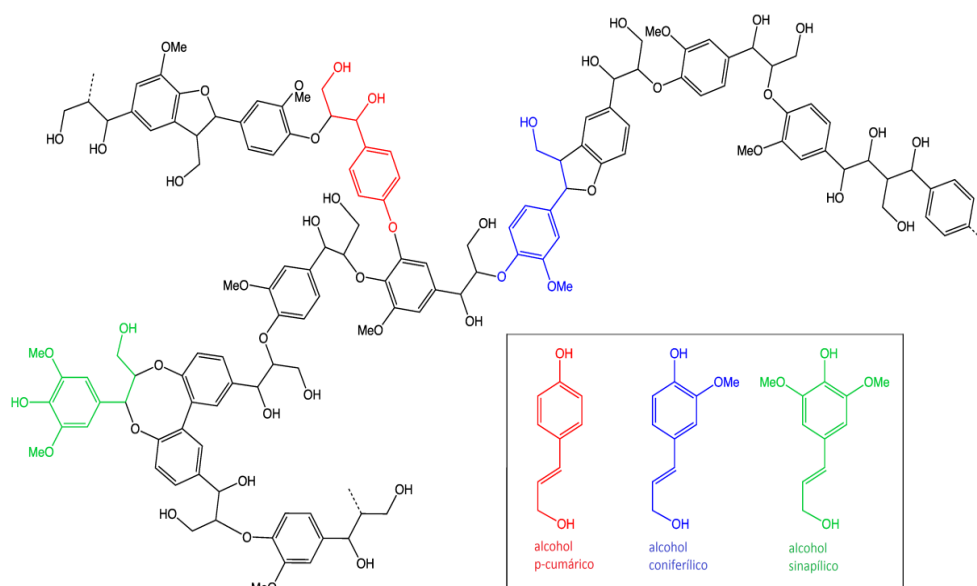


Figura 6. Estructura química aproximada de la lignina.¹³

- **Otros compuestos:** la biomasa contiene componentes solubles en solventes neutros que representan del 4 % al 10 % del peso seco de la biomasa. Hay una gran variedad de compuestos orgánicos como: grasas, ceras, alcaloides, proteínas, fenoles simples y complejos, azúcares simples, pectinas, mucílagos, gomas, resinas, terpenos etc. Estos compuestos actúan como intermediarios metabólicos, reserva de energía o forman parte de los mecanismos de defensa contra los ataques microbianos. Además, contribuyen al color, olor y resistencia al marchitamiento. Los compuestos inorgánicos son determinados como las cenizas, residuos inorgánicos que permanecen después de quemar la biomasa a altas temperaturas; suelen ser menos del 2 % de peso seco de la madera.¹⁴

1.2 Conversión de la biomasa

Las posibilidades de transformar la biomasa para la obtención de productos químicos y energía son muy amplias. Existen diferentes factores que influyen en el tipo de proceso de conversión que se va a utilizar, alguno de ellos son, el tipo y la cantidad de materia prima, la energía requerida en la transformación, factores de tipo económicos y legales etc. La biomasa puede ser convertida en formas de energías útiles principalmente mediante dos tecnologías:^{15,16}

- **Procesos de conversión bioquímicos o biológicos:**
 - Digestión anaerobia y aerobia.
 - Fermentación alcohólica.
- **Procesos de conversión termoquímicos:**
 - Combustión.
 - Pirólisis.
 - Gasificación.
 - Licuefacción.

1.2.1 Métodos termoquímicos

Los **métodos termoquímicos** se basan en calor y reacciones químicas para convertir la biomasa en combustibles y productos químicos de interés. Existen un gran número de procesos termoquímicos, estos han sido ampliamente estudiados y se pueden dividir en cuatro sub-categorías en función de los parámetros de operación: combustión, pirólisis, gasificación y licuefacción. En la **Figura 7** se observan los principales procesos de conversión termoquímica y sus productos intermedios y finales.¹⁵ A continuación se describirán brevemente estos procesos.

- **Combustión:** es la oxidación total a CO₂ y H₂O de la materia por el oxígeno del aire. Durante la reacción se libera la energía química del combustible en forma de calor. Desde el punto de vista energético es el proceso que da un rendimiento más alto, pero implica la destrucción de la materia orgánica. La biomasa utilizable para la combustión debe ser seca, con una humedad inferior al 50 %. Si el contenido de humedad es grande, el aporte calórico de la combustión puede ser menor que la cantidad necesaria para evaporar el agua. La energía producida en la combustión es en forma de calor que puede ser transformado en electricidad. A pesar de ello, la combustión no se considera un proceso adecuado ya que no produce combustibles que puedan ser posteriormente utilizados (bio-aceites o bio-gas).^{5,17}
- **Gasificación:** es la reacción de los productos orgánicos, a alta temperatura, en presencia de oxidantes en cantidades inferiores a las estequiométricas necesarias para la oxidación total. El proceso es muy complejo dando lugar a gases de bajo y medio poder calorífico a partir de los cuales se puede obtener metano, metanol, alcoholes superiores, hidrocarburos líquidos, entre otros, dependiendo de la utilización de los distintos tipos de catalizadores y condiciones de presión y temperatura.⁵

- **Licuefacción:** se efectúa principalmente con H₂O y produce, a altas temperaturas y presiones, líquidos con bajo contenido de oxígeno que dará lugar a líquidos combustibles. El interés por la licuefacción es bajo debido a que los reactores y sistemas de alimentación de combustibles son muy complejos y económicamente menos rentables que otros procesos.¹⁶
- **Pirólisis:** es la descomposición térmica de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de oxígeno. Los productos obtenidos por esta vía son líquidos piroleñosos (biolíquidos), sólidos (biocarbón) y gases no condensables. Esta técnica se profundizará más adelante, debido a que la misma es objeto de estudio en esta tesis.

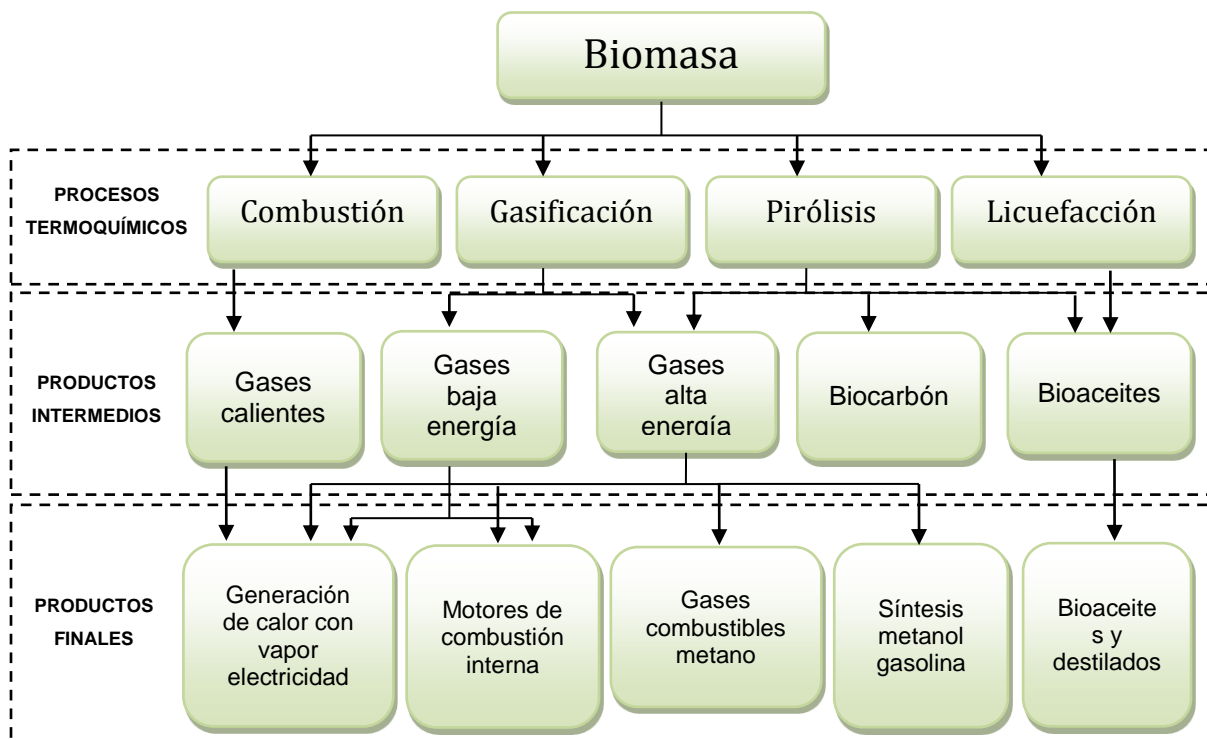


Figura 7. Esquema de los principales procesos termoquímicos y los productos intermedios y finales que se obtienen de ellos.

1.2.2 Métodos biológicos

Los **métodos biológicos** utilizan diversos tipos de microorganismos o enzimas para romper las moléculas que componen la biomasa y producir combustibles líquidos y gaseosos. Estos procesos se llevan a cabo a temperaturas bajas, con materias primas ricas en carbohidratos y con un alto contenido de humedad (>40 %). La principal desventaja de estos procesos son los altos tiempos de residencia que llevan a que la transformación de la biomasa lleve horas e incluso días. Sin embargo, estos no requieren el suministro de energía externa.¹⁸ Se pueden diferenciar los siguientes procesos:

- **Fermentación alcohólica:** en la fermentación, por acción de enzimas, los azúcares de la biomasa son convertidos en etanol o a otros productos químicos con la ayuda de levaduras. Este proceso es ampliamente utilizado a nivel comercial para materias primas cuyos componentes principales son azúcares, pero este no es el caso de biomasa lignocelulósicas, ya que se presentan dificultades en el rompimiento de sus componentes en azúcares fermentables.^{5,16}
- **Digestión aerobia:** consiste en la descomposición de las materias orgánicas mediante la acción de microorganismo que consumen grandes volúmenes de oxígeno y producen cantidades considerables de calor. La oxidación de la materia origina principalmente humus, CO₂ y H₂O.¹⁶
- **Digestión anaerobia:** consiste en la descomposición de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Produce un gas rico en metano. Es idónea para la transformación de la biomasa húmeda (más del 75 % de humedad relativa). Los principales productos son metano, dióxido de carbono y un residuo sólido. Las bacterias toman el oxígeno necesario de la biomasa misma por lo que no es necesario suministrar aire al proceso.^{5,16}

Los procesos bioquímicos son, tecnológicamente, mucho más difícil en su diseño y control que los termoquímicos.

Como se mencionó anteriormente, la biomasa puede ser convertida en formas de energía útiles mediante el uso de dos tecnologías diferentes. A modo de resumen, en la **Figura 8** se muestran todas las técnicas que se pueden emplear para la transformación de la misma.

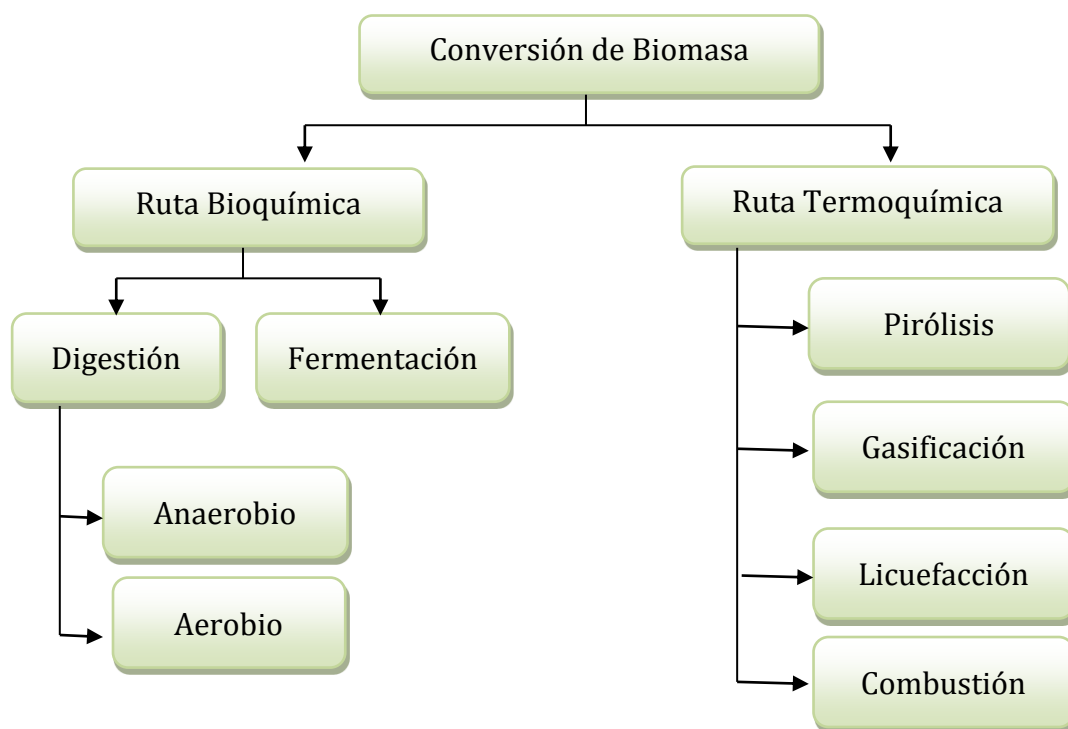


Figura 8. Las dos vías tecnológicas utilizadas para la conversión de la biomasa a combustibles y productos químicos.

1.3 Pirólisis de biomasa

A continuación se describe en detalles el proceso termoquímico de pirólisis, profundizando en el proceso de pirólisis rápida la cual ha sido objeto de estudio y se mencionará a lo largo de esta tesis.

1.3.1 Principios de la pirólisis

La pirólisis es una descomposición térmica que ocurre en ausencia de oxígeno. Las reacciones se llevan a cabo en el rango de temperaturas comprendido entre 350-1000 °C y se denominan reacciones a altas temperaturas.

Esta descomposición constituye siempre el primer paso en los procesos de combustión y gasificación, seguido de una oxidación total o parcial de los productos primarios. El proceso de pirólisis tiene tres etapas: la dosificación y alimentación de la materia prima, la transformación de la masa orgánica y, finalmente, la obtención y separación de los productos (biocarbón, bio-aceite y biogas). Estos productos son el resultado de la descomposición de las grandes moléculas de hidrocarburos de la biomasa y de las reacciones secundarias entre los gases no condensables y el carbonizado.⁷ Durante el calentamiento de la materia la temperatura se incrementa dando lugar primero a la evaporación de la humedad (etapa de secado) y luego a la liberación progresiva de los volátiles (primera etapa de la pirólisis). Los principales compuestos volátiles se producen a partir de la ruptura térmica de los enlaces químicos de los componentes individuales de la biomasa, celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos, cada uno de los cuales tiene sus propias características cinéticas.¹³ En la **Figura 9** se pueden observar los principales mecanismos de calentamiento, de descomposición y los productos del proceso de pirólisis de una partícula de biomasa.

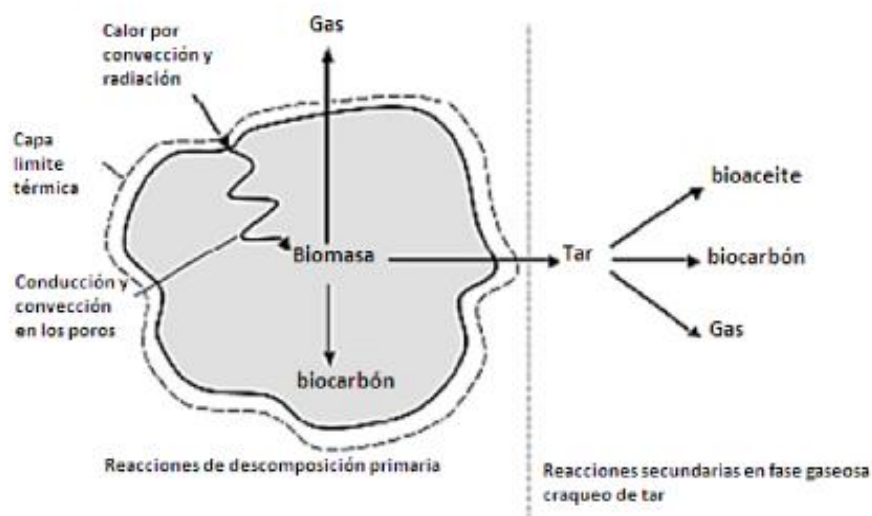


Figura 9. Pirólisis de una partícula de biomasa.⁵

Si la pirólisis se realiza a altas temperaturas algunos de los volátiles liberados dentro de la partícula puede participar en una variedad de reacciones secundarias. El carbón resultante de la etapa de pirólisis principal, también puede estar activo durante las reacciones secundarias de conversión de los vapores orgánicos en gases ligeros (reacciones de craqueo).¹⁹ La producción de líquido se ve favorecida cuando el proceso de pirólisis se lleva a cabo con velocidades de calentamiento altas, lo cual exige mecanismos de transferencia de calor efectivos que de acuerdo con la **Figura 9** son beneficiados por tamaños de partículas pequeños, que ayudan a lograr altas velocidades de transferencias de energía hacia la partícula y disminución de la probabilidad de reacciones secundarias gas-sólido que tienden a la formación de gases no condensables.

1.3.2 Tipos de pirólisis

Desde el punto de vista operativo, el proceso de pirólisis puede clasificarse como se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Diferentes métodos del proceso de pirólisis.

Métodos	Tiempo de residencia	Temperatura/ °C	Velocidad de calentamiento	Producto/s
Carbonización	Días	402	Muy baja	Carbón
Convencional	5-30 min	602	Baja	Aceite, gas, residuo sólido (char)
Rápida	0,5-5 s	652	Muy alta	Bio-aceite
Líquida- Flash	<1 s	<652	Alta	Bio-aceite
Gas- Flash	<1 s	<652	Alta	Químicos, gas
Hidro- pirólisis	<10 s	<502	Alta	Bio-aceite
Metano- pirólisis	<10 s	>702	Alta	Químicos
Ultra	<0,5 s	1002	Muy alta	Químicos, gas

Dependiendo de la temperatura del sistema de reactantes, el proceso de la pirólisis puede ser endotérmico o exotérmico. Para muchos tipos de biomásas con un alto contenido de oxígeno en la fracción celulósica, la pirólisis es endotérmica a bajas temperaturas y exotérmica a elevadas temperaturas. A bajas temperaturas, la pirólisis de estos materiales está generalmente controlada por la reacción química, mientras que a elevada temperaturas, los procesos de transporte de masa y calor se convierten en preponderantes.

A continuación se mencionan algunas de las pirólisis más utilizadas, estas difieren en la temperatura empleada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia del sólido, el tamaño de partícula de la biomasa, entre otras características. La distribución relativa de los productos depende del tipo de pirólisis, y de las condiciones de operación.

- **Slow pyrolysis:** también conocida como pirólisis lenta o convencional, ha sido utilizada por muchos años para la producción de carbón a bajas temperaturas y velocidades de calentamiento muy bajas. En este proceso el tiempo de residencia de los vapores es muy elevado (5-30 min). Se obtiene principalmente como productos un sólido carbonoso y en menor proporción la fracción líquida. Sin embargo, esta técnica presenta limitaciones tecnológicas, el rendimiento del bio-líquido obtenido es muy bajo y además, su calidad no es conveniente debido a que el elevado tiempo de residencia produce el craqueo de los productos primarios. Además tiempos de residencia largos y baja transferencia de calor demandan más energía al sistema.^{7,20,21}
- **Fast pyrolysis o pirólisis rápida:** este proceso se caracteriza por la alta velocidad en que se efectúa el calentamiento. No obstante, en este proceso no solo la cinética juega un rol importante sino que también son importantes los procesos de transferencia de calor y de masa, tales como los fenómenos de cambio de fase. En este proceso, la biomasa se descompone para generar, principalmente, vapores, aerosoles y una determinada cantidad de coque. Después del enfriamiento y de la condensación, se forma un líquido de color marrón oscuro (bio-aceite) con un valor calórico que generalmente es la mitad del valor correspondiente al del diesel. A diferencia de los procesos tradicionales, la pirólisis rápida es un proceso avanzado con parámetros cuidadosamente controlados para la obtención de altos rendimientos del líquido.²²

Para llevar a cabo este proceso de forma eficiente, entre otros factores, se debe: (a) someter las partículas de biomasa a una temperatura óptima para que reaccionen y (b) minimizar su exposición a temperaturas intermedias bajas que estimulen la formación de coque. Un método para lograr estos objetivos es usar pequeñas partículas como, por ejemplo, las que están presentes en procesos de lecho fluidizado (un lecho fluidizado es un lecho empaquetado con un sólido

de grano fino). Otra posibilidad es transferir calor rápidamente solo a la superficie de las partículas que estén en contacto con la fuente de calor, lo cual se aplica en los procesos de ablación.²³ Este proceso produce entre 60- 75 % de bio-líquido, 15- 25 % de sólidos y 10- 20 % de gases no condensables, dependiendo de la materia prima utilizada, la temperatura y presión de operación, la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula de la biomasa, la configuración del reactor y la presencia de catalizadores.⁷ No se generan residuos durante las reacciones de pirólisis rápida, ya que el biolíquido y el biocarbón pueden ser utilizados como combustibles y el gas se puede recircular en el proceso.

- **Flash pyrolysis:** este tipo de pirólisis es un proceso muy prometedor para la producción de biolíquidos, sólidos y gases a partir de biomasa, ya que mediante esta metodología el rendimiento del biolíquido es superior al 75 %.²⁴ El proceso se caracteriza por una rápida volatilización en una atmósfera inerte, altas velocidades de calentamiento de las partículas, temperaturas de reacción elevadas entre 400 °C y 1000 °C y tiempos de contacto del gas muy cortos menos de 1 s.²⁵

Para lograr tiempos de contacto cortos, del orden de 10^{-3} - 10^{-1} s, se han desarrollado técnicas que permiten llevar a cabo la termólisis a bajas presiones (10^{-1} - 10^{-3} torr); esta metodología es comúnmente conocida como *Flash Vacuum Pyrolysis* o FVP (reacciones térmicas en fase gaseosa al vacío en sistema dinámico). La mayor ventaja de la FVP sobre los procesos estáticos es la posibilidad de aislar o atrapar compuestos altamente reactivos a bajas temperaturas para ser identificados posteriormente por métodos espectroscópicos. Además, esta técnica resulta sumamente útil para la preparación de compuestos estables cuando se requieren altas temperaturas. Cabe señalar que otra de las propiedades características de esta técnica es la ausencia de solvente, lo cual evita interferencias en el curso de la reacción y facilita el tratamiento del pirolizado luego de finalizado el experimento. La

ventaja de esta técnica es que por tratarse de un proceso continuo se puede llevar a escala industrial.²⁶

1.3.3 Parámetros de operación de la pirólisis

Muchos son los parámetros que, en mayor o menor grado, influyen en la composición y rendimientos de los productos químicos resultantes y existen muchos reportes en bibliografía relacionados al estudio de las diferentes variables que conducen a la optimización de la pirólisis. A continuación, se revisan las variables más importantes:

- **Composición del material de partida:** el espectro de los productos obtenidos, claramente depende de la composición de la materia a pirolizar. Así, por mencionar algún ejemplo, Aroguz y Onsan, comprobaron que un aumento del porcentaje de polietileno en una mezcla con madera, aumentaba la fracción sólida y su valor calorífico.²⁷ También la composición de los gases producidos viene condicionada por la biomasa inicial, ya que una mayor cantidad de polietileno aumentaba el rendimiento de los hidrocarburos frente a los óxidos de carbono y la producción de olefinas es función del contenido en hidrocarburos del material.²⁸ Por su parte, Gray y col. comprobaron que un aumento en la cantidad de cenizas de la muestra reducía el rendimiento de alquitrán y aumentaba la producción de gas y agua.²⁹ Como se mencionó anteriormente, la biomasa está compuesta mayoritariamente por celulosa, hemicelulosa y lignina cada una de las cuales tiene diferente comportamiento durante el proceso de descomposición.

La descomposición de cada componente depende de la velocidad de calentamiento, temperatura y la presencia de contaminantes debido a las diferentes estructuras moleculares.⁷ Estudios del proceso de degradación de la biomasa mostraron que los efectos del material sobre la pirólisis pueden ser descritos como una superposición de los efectos individuales que sufren los elementos constitutivos de la misma bajo este proceso. Raavendran, K. y col.³⁰ estudiaron el proceso de pirólisis

de los componentes individuales de la biomasa encontrando que el comportamiento puede describirse en cinco zonas:

Zona I: Temperatura menor a 100 °C. Principalmente evaporación del agua contenida en la biomasa. Permite determinar la humedad de la muestra.

Zona II: Temperatura entre 100 °C y 250 °C. Comienzo de la descomposición de líquidos extractivos.

Zona III: Temperatura entre 250 °C y 400 °C. Principalmente descomposición de la hemicelulosa.

Zona IV: Temperatura entre 400 °C y 500 °C. Predomina la descomposición de celulosa y lignina.

Zona V: Temperatura superior a 500 °C. Se presenta descomposición de la lignina. Dependiendo del tipo de biomasa, si el contenido de lignina es bajo, la pérdida de masa a estas temperaturas es pequeña comparada con aquella que se presenta a temperaturas entre 200 °C y 500 °C.

En la **Figura 10** se observa la descomposición de los diferentes componentes mayoritarios de las biomásas en general, en función la temperatura utilizada en el proceso de pirólisis.

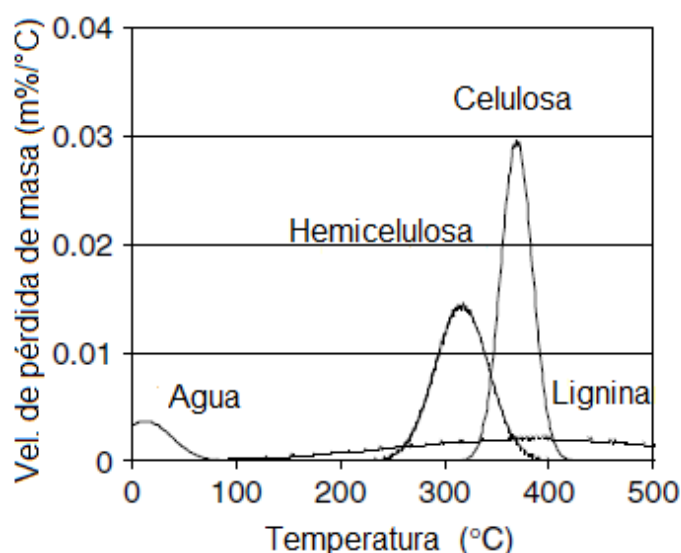


Figura 10. Velocidad de descomposición de cada componente de la biomasa en función de la temperatura de pirólisis.⁷

- **Temperatura:** la temperatura de reacción en el proceso de pirólisis es el parámetro de mayor importancia. Es una de las variables primordiales junto con la velocidad de calefacción. Afecta tanto la composición como el rendimiento de los productos. La cantidad de biocarbón producido por ejemplo decrece con el aumento de la temperatura y a temperaturas bajas, solo parte de los compuestos lignocelulósicos reaccionan (ver **Figura 11**).

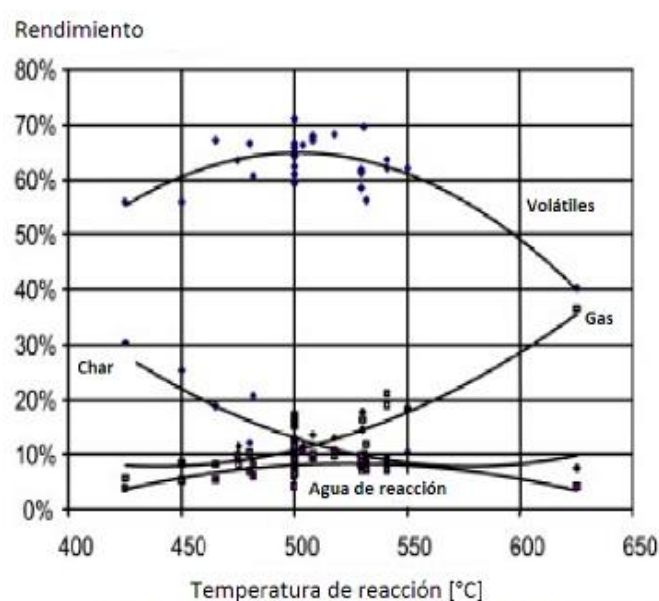


Figura 11. Efecto de la temperatura en los productos de la pirólisis de Madera.³¹

Beaumont y Schwob³² distinguen 4 etapas dentro del proceso de pirólisis de madera según la evolución de la producción de carbón, aceite pirolítico y gas, con la temperatura:

- 1) $T < 220$ °C. Etapa de secado.
- 2) T comprendida entre 220 °C y 330 °C. Etapa de predominio de residuo sólido, con descomposición pequeña.

- 3) T entre 330 °C y 450 °C. Se obtiene el verdadero carbón, más del 50 % de aceite pirolítico y un bajo rendimiento en gas.
- 4) T > 500 °C. La fracción de gas aumenta rápidamente y llega a predominar alrededor de los 800 °C.

La temperatura favorece la fragmentación de las moléculas complejas para dar lugar a otras más sencillas, el incremento de temperatura de pirólisis está asociado al aumento de la producción de gas junto con la disminución de los rendimientos líquidos y sólidos. Además, la composición de los gases producidos por pirólisis, dentro del rango de temperaturas elevadas, también muestra variaciones con la temperatura.

- **Humedad:** otra variable a tener en cuenta que, indirectamente está relacionada con la temperatura, es la humedad de la muestra. La humedad de las biomásas se representa como la cantidad de agua por unidad de masa de sólido seco. Se pueden diferenciar dos tipos de humedad: libre y ligada. La primera hace referencia a la humedad que esta adsorbida en la parte externa de las biomásas, la cual es lograda por el equilibrio de difusión del agua entre el aire atmosférico y la partícula sólida. Por otro lado la humedad ligada es asociada al contenido de agua que se encuentra en el interior de los capilares y poros de las estructuras celulares, además del agua unida por puentes de hidrógeno con otros compuestos presentes en la biomasa.³¹ Beaumont y Schowob ³² han comprobado que un aumento de la humedad de la madera, favorece la carbonización y disminuye la formación de aceites y se aprecian cambios en la composición del bio-líquido (disminución en metanol, ácido fórmico, ácido propiónico etc.). Gray y col. ²⁹ racionalizan estos resultados considerando que la pirólisis consiste en dos procesos mayoritarios: el primero sería la depolimerización de la madera para dar lugar a las moléculas de alquitranes y el segundo, el escape de los alquitranes desde las partículas durante el cual, pueden recombinarse con el sólido o

descomponerse en compuestos orgánicos más ligeros. La formación y la recombinación de los alquitranes estaría dominada por reacciones de radicales libres con los que puede interaccionar el agua inhibiendo la depolimerización o incrementando la recombinación del alquitrán, lo que provocaría la disminución en el rendimiento de aceite observado.

- **Velocidad de calentamiento:** un parámetro de gran importancia que marca la diferencia entre una pirólisis convencional y una pirólisis flash es la velocidad de calentamiento. Coté y col.³³ la definen como la velocidad correspondiente al tiempo necesario para que las partículas se calienten desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de completa descomposición. Una rápida velocidad de calentamiento a temperaturas moderadas, entre 400 °C y 600 °C, aumenta el rendimiento de los productos líquidos, mientras que una velocidad de calentamiento lenta conlleva a una mayor producción de carbonizado.¹⁶ Es difícil medir y controlar la velocidad de calentamiento en las pirólisis por lo cual estudios sobre el efectos de esta ha sido realizada en reactores por lote y de lecho fijo donde es posible controlarla, encontrando en estos estudios que la producción de biolíquidos se ve favorecida por el aumento de la velocidad de calentamiento.³⁴
- **Tiempo de residencia:** el tiempo de residencia de los volátiles en la zona de reacción es otro de los factores a tener en cuenta. Se define como el tiempo promedio que una molécula permanece en el reactor, y es función del flujo del gas de arrastre y el volumen del reactor como se predice con la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{V [m^3]}{Q [m^3/s]} \quad \text{Ecuación 1}$$

Lógicamente, cuanto mayor es el tiempo de residencia, con mayor extensión transcurren de craqueo de los volátiles. En un reactor de lecho

fluidizado, el rango de tiempos de residencia que puede obtenerse viene limitado por la necesidad de mantener buenas condiciones de fluidización.³⁵ El tiempo de residencia de los volátiles y de los sólidos en el reactor es importante tenerlo en cuenta para garantizar altos rendimientos del bioaceite. Es deseable que la biomasa posea tiempos altos de residencia para garantizar la completa desvolatilización, mientras que el tiempo de los volátiles sea corto para minimizar las reacciones secundarias. Font y col. 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 volátiles.³⁶ Por el contrario los rendimientos mayores en líquidos se obtienen a tiempos cortos de residencia. Piskorz y col. al pirolizar lodos de aguas residuales a 450 °C obtienen el máximo rendimiento en alquitranes y líquidos orgánicos a tiempos de residencia de los volátiles a 0,30 s.³⁷

- **Cantidad de muestra:** es otra de las variables que ha sido objeto de estudio.³⁸ Las modificaciones en el peso de la muestra influyen más directamente sobre la transferencia de materia y calor en el reactor, que sobre los mecanismos químicos.
- **Tamaño de partícula:** influye notoriamente sobre los resultados de la pirólisis a través de la transmisión de calor. Si las partículas son muy grandes se incrementa la formación de biocarbón por la disminución de la velocidad de calentamiento y el aumento de las reacciones secundarias.³⁴ Por otra parte partículas pequeñas, ofrecen menor resistencia a la salida de los gases condensables evitando su participación en reacciones secundarias de craqueo, lo que resulta en mayores rendimientos de productos líquidos.¹⁶ Scott y Piskorz³⁵ estudiaron la influencia de tres tamaños distintos de partícula sobre el rendimiento de los alquitranes y gases al pirolizar madera utilizando un

reactor de lecho fluidizado, comprobando que el tamaño intermedio producía un alto rendimiento en alquitranes. Esto puede deberse a que las partículas mayores no se calientan tan rápidamente y las pequeñas se sobre calientan o salen del reactor arrastradas por el gas rápidamente. Entre más fina sea la partícula de biomasa, menor es la resistencia al escape de los volátiles condensables, lo que se traduce en mayores rendimientos del bio-aceite recuperado. Las partículas con grandes tamaños, facilitan las reacciones secundarias entre el biocarbón y los volátiles, lo cual disminuye el rendimiento de bio-aceite recuperado y aumenta la producción de biocarbón.

- **Atmósfera de reacción:** se prefiere usar gases inertes (N_2 y He) aunque también se ha estudiado la acción de vapores condensables de disolventes como el metanol o etilenglicol y atmósferas reductoras (CH_4 , H_2). En el caso del empleo de los disolventes no se aprecia que intervengan en ninguna reacción química pero se recogen condensados junto con el aceite pirolítico, lo que complica el análisis del aceite.³² Si se utilizan atmósferas reductoras, ha de tenerse en cuenta las posibles reacciones del gas portador con fragmentos de descomposición de la pirólisis o con el vapor de agua formado.³⁵
- **Catalizadores:** como último factor a tener en cuenta en un proceso de pirólisis, cabe citar el empleo o no de catalizadores. Estudios realizados por diversos investigadores arrojan datos sobre la elección de catalizadores ácidos o básicos. Así, Verdú, tras un estudio de la influencia de 21 catalizadores sobre la pirólisis de cáscara de almendra, considera al $CoCl_2$ como el catalizador adecuado para un incremento en el rendimiento de líquidos, trabajando a temperaturas entre 425- 610 °C³⁹, sin embargo, para temperaturas altas (800- 900 °C), los catalizadores provocan una disminución general en la producción de hidrocarburos con respecto a la pirólisis sin catalizadores generando más productos gaseosos.⁴⁰

1.3.4 Aplicaciones de los productos de pirólisis

La pirólisis como proceso termoquímico de conversión de la biomasa constituye una de las metodologías más importantes a escala industrial para la obtención de productos de diversa naturaleza. Como se mencionó anteriormente en el proceso de pirólisis se obtienen tres fracciones de productos diferentes: fracción líquida, gas y sólida. La proporción en la que se produce cada una de ellas depende de diferentes parámetros de trabajo que influyen en el proceso de pirólisis y modifican el rendimiento de cada fracción en particular.

Conocer las propiedades y características de los productos de la pirólisis permitirá una utilización óptima de cada uno de ellos, además de poder determinar el equipo y el proceso que mejor se ajusta para una mayor conversión energética.

1.3.4.1 Fracción Sólida

La fracción sólida está formada por un residuo carbonoso, constituido mayoritariamente por carbón, representa la pérdida casi total de hidrógenos del material original pirolizado. Es por tanto el producto de degradación máxima. En la fracción sólida se puede encontrar parte del material de partida sin pirolizar debido a ciertas condiciones experimentales como puede ser una baja temperatura de calefacción, el material no es totalmente degradado y únicamente permanece como material fundido que posteriormente solidifica. Tiene el mismo poder calorífico equivalente que la mayor parte de los carbones bituminosos, con la ventaja de que las emisiones de NO_x y SO_x que se producen en su utilización como combustibles (mediante combustión), son mucho menores que las producidas por los carbones minerales convencionales.⁴¹ El creciente interés por las energías renovables plantea la posibilidad de suministrar biocarbón de pirólisis de desechos de biomasa para facilitar la producción de bioenergía y el secuestro de carbono. Así, el biocarbón obtenido a partir de pirólisis de biomasa ha adquirido valor en los

últimos años debido a que es prometedor su uso como enmienda de suelos entre otras aplicaciones.

Combina durabilidad química con altas áreas superficiales y alta capacidad de intercambio iónico. Numerosos estudios han demostrado que las aplicaciones del biocarbón aumentan los rendimientos en muchos cultivos y mejoran la disponibilidad de nutrientes en el suelo, el biocarbón puede mejorar las propiedades físicas, químicas y biológicas del mismo. Además de su efecto sobre los rendimientos, el biocarbón reduce la lixiviación de nutrientes.⁴² De este modo, se podría disminuir la contaminación de aguas subterráneas por residuos de fertilizantes. El biocarbón ofrece otro beneficio medioambiental y es la reducción de las emisiones gaseosas de efecto invernadero como metano y el óxido nitroso.⁴³

Los usos de biocarbones obtenidos a partir de diferentes tipos de biomasa como fuente de energía o para captura de carbono y mejoramiento de la calidad del suelo pueden ser complementarios y no entran en competencia. Otro uso de los biocarbones, que está siendo investigado, es aplicarlo como soporte de catalizadores. Los biocarbones son modificados mediante tratamientos térmicos y químicos con el propósito de producir carbones activos.^{44,45} Son numerosos los tipos de biomásas que se han utilizado para este fin.⁴⁶ Los carbones activados son excelentes como adsorbentes debido a su extensa área superficial, amplia distribución de micro y mesoporos y su alto grado de reactividad superficial atribuido a la presencia de grupos funcionales oxigenados, que juegan un papel muy importante debido a que pueden actuar como sitios de anclaje del metal precursor durante su impregnación y como sitios activos debido a sus propiedades ácido-base o redox. También presentan resistencia a la formación de coque y a la desactivación por venenos catalíticos, así como alta actividad hidrogenante.⁴⁷⁻⁴⁹

Los biocarbones se modifican con el propósito de mejorar su estabilidad térmica, así como su porosidad y su naturaleza química superficial para tener un mejor desempeño de los mismos.

En general, podemos decir, que muchas son las posibilidades de empleo de los biocarbones. Como se mencionó anteriormente, las propiedades texturales de estos biocarbones permiten su aplicación como enmienda de suelos, fertilizantes naturales, captación de CO₂, agente secuestrador de toxinas en alimentación animal, como soporte de catalizadores o transformación en carbones activos.⁵⁰

1.3.4.2 Fracción Líquida

La producción de biolíquidos o bioaceites se obtienen por enfriamiento y condensación de los gases producidos durante el proceso de pirólisis. Dependiendo de las condiciones de operación el balance en peso de los tres productos finales puede cambiar, siendo la temperatura la variable operativa que más influye en el rendimiento y en las características físico-químicas de los productos finales del proceso.⁵¹ Dependiendo de la composición de la biomasa de partida, en general podemos decir que, los biolíquidos son una mezcla compleja de diversos compuestos químicos con elevado contenido de oxígeno, gran cantidad de moléculas de alto peso molecular y con alto contenido de agua. Contienen principalmente compuestos aromáticos, alifáticos, hidrocarburos, y compuestos oxigenados como fenoles, furanos, alcoholes, ácidos, éteres, aldehídos y cetonas.^{52,53} El uso directo de estos biolíquidos como combustible no es posible debido a sus inherentes características fisicoquímicas, como son un alto contenido de agua, elevada acidez y viscosidad. Tras etapas posteriores de refinado y procesamiento de los biolíquidos (*“upgrading”*), se pueden generar compuestos con propiedades similares a las de los combustibles fósiles, tales como el diesel o la gasolina. Esto hace que los bioaceites puedan ser empleados en muchas aplicaciones, como calderas, hornos,⁵⁴ motores diesel⁵⁵ y turbinas de gas.⁵⁶

El reemplazo de los combustibles fósiles por biocombustibles obtenidos por el procesamiento de biolíquidos de pirólisis genera impactos positivos para el medio ambiente,⁵⁵ como es la reducción de emisiones de gases de efecto

invernadero. Sin embargo, la comercialización de los bioaceites como combustibles líquidos todavía encuentra dificultades tanto a nivel nacional como internacional, debido a la inexistencia de especificaciones legales, al contrario de lo que ocurre con los combustibles derivados del petróleo.

Otra aplicación de los bioaceites es la obtención de productos químicos entre los que se incluyen: aditivos para combustibles y productos para la industria, como son las resinas poliméricas, disolventes, surfactantes, lubricantes, fibras y compósitos, agroquímicos y fármacos entre otros.⁵⁷⁵⁸

El desarrollo sostenible de procesos basados en biomasa dependerá de la conversión optimizada de todos los componentes de la misma (hidratos de carbono, lípidos, proteínas, metabolitos secundarios y lignina) en productos químicos y energía.

1.3.4.3 Fracción Gaseosa

Tras un tratamiento adecuado (lavado, filtración, etc), los gases no condensables de pirólisis se pueden quemar directamente para suministrar calor, o se pueden usar en equipos de conversión secundaria. Como consecuencia de su composición química (altos contenidos de hidrógeno y de metano) los gases pueden ser transformados en energía eléctrica mediante el uso de turbinas.⁵⁹

1.4 Objetivos de la Tesis Doctoral

En base a lo expuesto anteriormente se plantean los siguientes objetivos de la presente tesis.

1.4.1 Objetivos generales

El **objetivo general** fue aportar conocimientos intensivos en pos de mejorar el aprovechamiento de materiales celulósicos, especialmente de un residuo producido en la industria del papel, para la obtención de productos de alto valor agregado. Para ello se propuso como metodología el empleo de las técnicas de pirólisis rápida, pirólisis estática y pirólisis asistida por microondas en ausencia y en presencia de diferentes catalizadores, para la obtención selectiva de productos de interés.

Para la consecución de dicho objetivo general se estableció una serie de objetivos específicos.

1.4.2 Objetivos específicos

- ✓ Estudiar los mecanismos de degradación térmica de celulosa microcristalina mediante las técnicas pirólicas denominadas: pirolisis rápida o *Fast Pyrolysis*, pirólisis estática y pirólisis asistida por microondas.
- ✓ Estudiar los mecanismos de degradación térmica de un residuo proveniente de la producción de papel reciclado, conocido como pulpa Kraft, mediante pirólisis rápida.
- ✓ Ensayar distintas variables de operación, dependiendo del material de partida, con el objeto de maximizar la producción de la fracción líquida.
- ✓ Evaluar el empleo de catalizadores heterogéneos y del pretratamiento del material de partida con el propósito de generar selectivamente los productos deseados en la fracción líquida.

- ✓ Analizar el biolíquido obtenido para identificar compuestos de interés en la industria de la química fina como anhidrosacáridos (principalmente levoglucosan y levoglucosenona) y derivados de furfural.
- ✓ Evaluar la influencia de las diferentes propiedades morfológicas y químicas de los catalizadores en el rendimiento de los productos de interés. Analizar la reutilización de los catalizadores que presenten mejor performance.
- ✓ Caracterizar exhaustivamente el residuo sólido carbonoso o biocarbón proveniente de las distintas pirólisis para su posterior aprovechamiento.
- ✓ Investigar el empleo del biocarbón proveniente de las pirólisis como enmienda agrícola para mejorar las propiedades del suelo.
- ✓ Examinar el comportamiento de los materiales carbonosos, producidos en las pirólisis, como soporte de nanocatalizadores en la reacción de electrooxidación de alcoholes.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2 Metodología

2.1 Materiales a pirolizar

En este apartado se describe la naturaleza de los materiales que fueron estudiados en este trabajo de tesis aplicando la técnica de pirólisis para su transformación.

2.1.1 Celulosa microcristalina

La celulosa microcristalina Biopack ((C₆H₁₀O₅)_n) (**Figura 12**), disponible comercialmente, fue seleccionada para los estudios de pirólisis. Este sólido de apariencia casi blanco tiene un pH medido a 25 °C entre 5,0- 7,0. Posee una concentración de metales pesados de 10 ppm, sustancias solubles en agua 0,25 % (P/P) y sustancias solubles en éter 0,05 % (P/P).



Figura 12. Celulosa microcristalina.

2.1.2 Pulpa de papel Kraft

Se utilizó una pulpa de papel (**Figura 13**), obtenida como desecho en el proceso de producción del papel reciclado, para su estudio posterior mediante pirólisis.

La fracción fibrosa de pulpa proveniente del proceso kraft fue suministrada por Papel Misionero S.A. Argentina. El proceso kraft utilizado para la deslignificación y blanqueamiento de las fibras de celulosa utiliza insumos más inocuos que se recuperan para evitar la contaminación ambiental. Antes de su procesamiento las fibras fueron desintegradas y se clasificaron utilizando un clasificador Shullman.



Figura 13. Pulpa de papel obtenida luego del proceso Kraft.

2.2 Tratamiento del material de partida previo a los estudios de pirólisis

2.2.1 Tratamiento con ácido fosfórico con calentamiento convencional

Los materiales fueron impregnados con soluciones acuosas de ácido fosfórico (Anedra 85 % P/P). En este procedimiento se mezcló 1 g del material en estudio (celulosa microcristalina o pulpa de papel Kraft) con 5 mL de una solución de ácido fosfórico de concentración 5 % (P/P), para el pretratamiento de celulosa, y 1 % (P/P), para el pretratamiento de pulpa Kraft. La mezcla fue

calentada a 70- 80 °C, con agitación magnética constante durante el período de 2 h. Luego de este tiempo la mezcla se enfrió y el sólido fue filtrado y secado toda una noche a 40 °C, a presión reducida.

2.2.2 Tratamiento con ácido fosfórico con calentamiento asistido por microondas

Este tipo de impregnación, asistida por microondas, se llevó a cabo solo para la celulosa microcristalina. En este protocolo se mezcló 1g de celulosa microcristalina con 5 mL de una solución de ácido fosfórico (Anedra 85 % P/P) de concentración 5% (P/P). La mezcla fue irradiada en un reactor de cuarzo durante 5 min a 70 °C y 300 W de potencia usando un equipo microondas CEM-Discovery Labmate. Luego de la impregnación el sólido fue filtrado y secado a 40 °C toda una noche.

2.3 Catalizadores heterogéneos

Las diferentes pirolisis fueron llevadas a cabo empleando catalizadores heterogéneos para determinar la influencia de los mismos en la naturaleza y distribución de los productos obtenidos en el biolíquido. Se utilizó en todos los casos, 0,1 g (10% (P/P)) de catalizador, mezclado con el material a pirolizar (1g), los mismos se detallan a continuación (**Tabla 3**).

Tabla 3. Catalizadores heterogéneos empleados en las diferentes reacciones de pirólisis.

Componente	Origen
CeO ₂	Rhône Poulenc
HSA-SiO ₂	Davison
SiO ₂	Aldrich
Nb ₂ O ₅	CBMM, Brasil
Si-MCM-48	Sintetizado ^{60,61}
Al-Fe-MCM-48	Sintetizado ^{60,61}
Fe-Nb ₂ O ₅	Sintetizado a partir de Nb ₂ O ₅
Fe-CeO ₂	Sintetizado a partir de CeO ₂

EL catalizador mesoporoso a base de silicio MCM-48 se preparó mediante síntesis hidrotermal clásica siguiendo los procedimientos reportados en la bibliografía.^{60,61} El catalizador a base de silicio Al-Fe-MCM-48 se obtuvo por adición de nitratos de Fe y Al a la solución precursora de MCM-48 con el fin de obtener una relación Si/Me (Me: Fe o Al) en una proporción de 60.

Los catalizadores Fe-Nb₂O₅ y Fe-CeO₂ fueron preparados poniendo en contacto con el soporte, Nb₂O₅ y CeO₂ respectivamente, soluciones de Acetil Acetonato Férrico (Aldrich 97 %) preparadas en Tetrahidrofurano (THF) con concentraciones seleccionadas para obtener un 5 % P/P de hierro en los sólidos. Los catalizadores fueron calcinados a 500 °C durante 4 horas. La concentración de Fe fue medida mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP).

En el siguiente esquema se muestran los catalizadores heterogéneos utilizados en las diferentes reacciones pirolíticas (**Figura 14**).

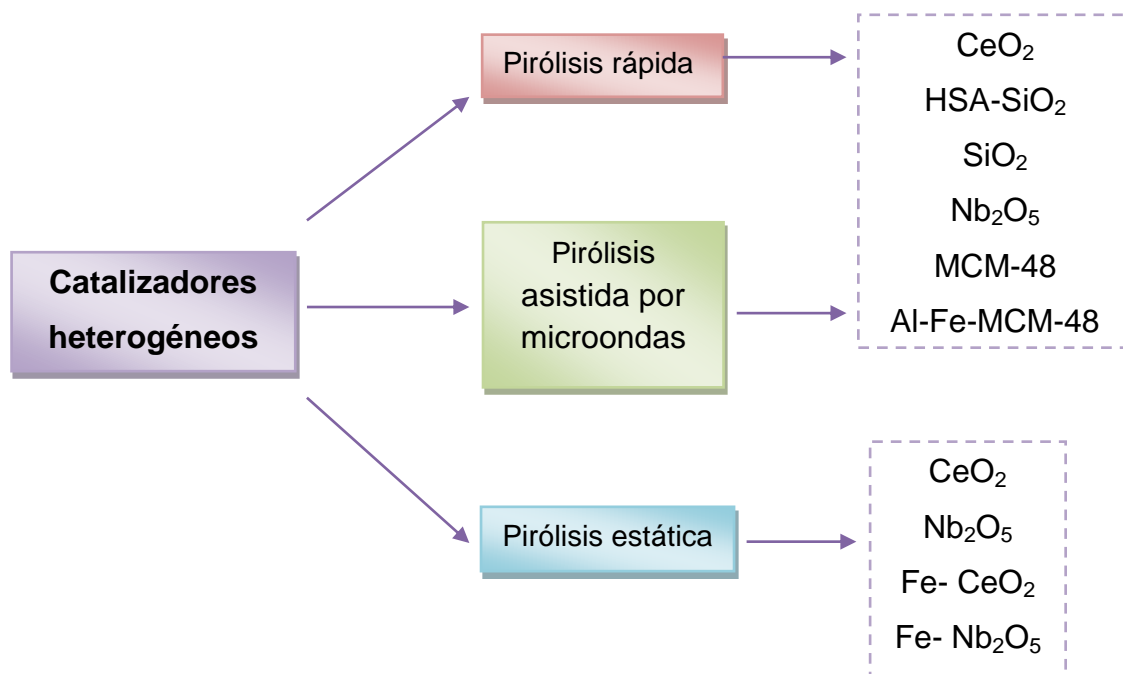


Figura 14. Esquema de los catalizadores heterogéneos utilizados en las diferentes reacciones de pirólisis.

2.4 Diseño experimental y equipos de pirólisis

Las pirólisis de los materiales celulósicos fueron llevadas a cabo mediante un diseño de experimentos donde las variables seleccionadas que influyen en el proceso son: temperatura, tiempo de residencia y flujo del gas transportador. Estas variables fueron optimizadas experimentalmente con el objetivo de maximizar la cantidad de fracción líquida obtenida.

2.4.1 Equipo utilizado en las reacciones de pirólisis dinámica de alto vacío

Para llevar a cabo los experimentos de pirólisis se emplea un sistema dinámico de pirólisis rápida o *Fast pyrolysis* según su denominación en inglés. Durante este tipo de experimentos el sustrato es introducido a presión reducida dentro de una zona caliente a la temperatura de reacción, por un período muy corto de tiempo (20 min.). Los productos generados, debido al alto vacío del sistema (0,01- 0,05 Torr) salen de la zona de calentamiento rápidamente ($\sim 10^{-2}$ s) minimizando de esta forma reacciones secundarias. Estos productos, luego son atrapados en líquidos criogénicos antes de que se descompongan. Así, es posible atrapar moléculas, productos termolábiles o intermediarios muy reactivos antes que se descompongan, lo cual es frecuentemente inaccesible por otros métodos.

En la **Figura 15** se aprecia de forma gráfica el sistema de pirólisis rápida utilizado en los experimentos.

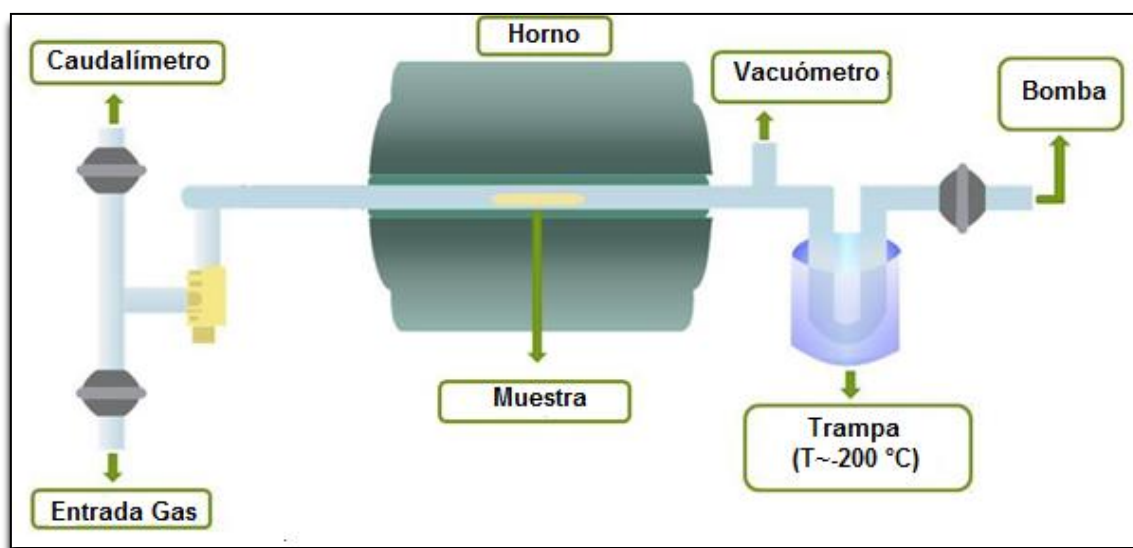


Figura 15. Equipo de FP utilizado para la pirólisis de los materiales celulósicos.

El equipo utilizado (ver **Figura 15**) consta de diferentes partes que incluyen:

- un reactor de cuarzo de 2,5 cm de diámetro interno y 3,0 cm de diámetro externo y 30 cm de longitud (**Figura 16**).



Figura 16. Reactor de pirólisis.

- un sistema de enfriamiento que consiste de termos, trampas de vidrio y líquidos criogénicos (**Figura 17**).



Figura 17. Termo con nitrógeno líquido donde se sumerge la trampa de vidrio en forma de U.

- un horno Thermolyne 21100 el cual posee una termocupla como controlador de la temperatura (**Figura 18**).



Figura 18. Horno de pirólisis.

- un portamuestra, que es una navecilla de cerámica o de cuarzo, y una malla de acero que se utiliza para evitar que la muestra se proyecte (**Figura 19**).



Figura 19. Navecilla cerámica y malla de acero.

- una bomba de alto vacío y un vacuómetro para medir la presión del sistema (**Figura 20**).



Figura 20. Bomba de alto vacío y vacuómetro digital.

En este sistema, una vez logradas las condiciones de presión y temperatura de interés, se coloca una navicilla de cerámica o cuarzo, conteniendo 1 g de muestra adentro del reactor tubular de cuarzo por medio de un brazo de hierro móvil dentro del horno. La posición de la navicilla en la zona de calentamiento se mantiene constante, esto es, previo a la terminación del reactor, ya que de esta forma, se recolectan en la trampa de condensación mayoritariamente productos de degradación primaria, evitando de esta forma procesos de degradación secundarios generados por las sucesivas reacciones que pueden seguir teniendo los productos de degradación primaria a lo largo del reactor a altas temperaturas. Para evitar proyecciones de la muestra ocasionadas por el alto vacío del sistema, se colocó una malla de acero sobre la navicilla o portamuestra. Se utilizó N_2 seco como gas inerte transportador. El flujo de gas se determina mediante una bureta invertida en agua y se regula con una llave aguja. Los compuestos volátiles (condensables y no condensables) producidos por la pirólisis del sustrato, se transportan en estado gaseoso y en un flujo

continuo. El reactor está unido a una trampa en forma de “U”, la cual está sumergida en líquidos a bajas temperaturas (~ -200 °C) que permitió condensar los productos volátiles no gaseoso de la reacción. Esta trampa, a su vez, está conectada a una línea de alto vacío y a un vacuómetro digital, con el que se mide la presión del sistema que es de aproximadamente 0,01-0,05 Torr. Para alcanzar la temperatura de la reacción se utiliza un horno Thermolyne 21100 provisto de una termocupla interna.

Las reacciones se realizaron fijando en el reactor determinadas condiciones, como presión del sistema (entre 0,01 y 0,05 Torr), temperatura entre 250 y 500 °C y flujo de nitrógeno como gas transportador (en éste caso N₂ seco entre 9 y 11 s/mL), el tiempo total de todos los experimentos fue de 20 minutos.

Cuando finalizan los experimentos, el producto líquido es extraído de la trampa con un solvente adecuado, para posteriores análisis y técnicas de separación y purificación convencionales (GC-MS, RMN ¹H, RMN ¹³C, cromatografía en columna, placa preparativa y placa delgada etc.).

El residuo sólido, resultante de las reacciones de pirólisis, es extraído directamente de la navecilla para su posterior análisis y estudio de sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo a la aplicación que se le quiera dar para el aprovechamiento del mismo.

2.4.2 Equipo utilizado en las reacciones de pirólisis estática

Los experimentos de pirólisis en sistema estático se realizaron en un reactor batch de acero de 60 mL de volumen que se aloja en un horno o mufla (**Figura 21**). Este reactor dispone de una tapa a rosca que permite el sellado del mismo. En la parte superior de la tapa se encuentra una conexión en la que se hace pasar Argón como gas transportador para asegurar una atmósfera libre de oxígeno. En la parte superior del reactor existe un orificio de salida de los gases generados, la misma está cerrada con una tapa a rosca provista de un septum permitiendo de esta manera tomar muestra a diferentes intervalos de

tiempos y evitar pérdidas de producto. En la parte superior del reactor se coloca una termocupla que permite medir la temperatura interior del reactor.

Se coloca aproximadamente 5 g de la muestra a pirolizar en el reactor que se muestra en la **Figura 21** el cual se colocó en un horno que previamente se calentó a 500 °C. El tiempo de reacción de pirólisis fue de 10 min y la presión del sistema es de 1034 torr. La fracción gaseosa obtenida a la temperatura de trabajo se recoge a través del septum con una jeringa específica para gases y se inyecta en un equipo de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas para determinar su composición.



Figura 21. Reactor batch de pirólisis.

2.4.3 Equipo empleado en las reacciones asistidas por microondas

Se utilizó un equipo microondas modelo CEM-Discovery Labmate, controlado y monitorizado por una computadora (ver **Figura 22**) para llevar a cabo las reacciones de pirólisis catalíticas y no catalíticas, y el tratamiento con ácido fosfórico de la celulosa microcristalina. El equipo consta de una cavidad, en la cual, se coloca el reactor de cuarzo que contiene la muestra. Los equipos de microondas pequeños son denominados equipos de microondas focalizados ya que están diseñados de forma que en la cavidad, donde se coloca la muestra posea la longitud de una sola onda. Colocando la muestra en el medio de la

cavidad esta puede irradiarse constantemente con la energía microondas. En un microondas focalizado, es posible calentar de forma muy eficaz volúmenes tan pequeños como 0,2 mL. El límite superior en un equipo de estas características lo determina el tamaño de la cavidad microondas y es aproximadamente unos 100 mL. Para volúmenes de reacción superior o para llevar a cabo reacciones múltiples simultáneamente, se necesita una cavidad microondas mayor.

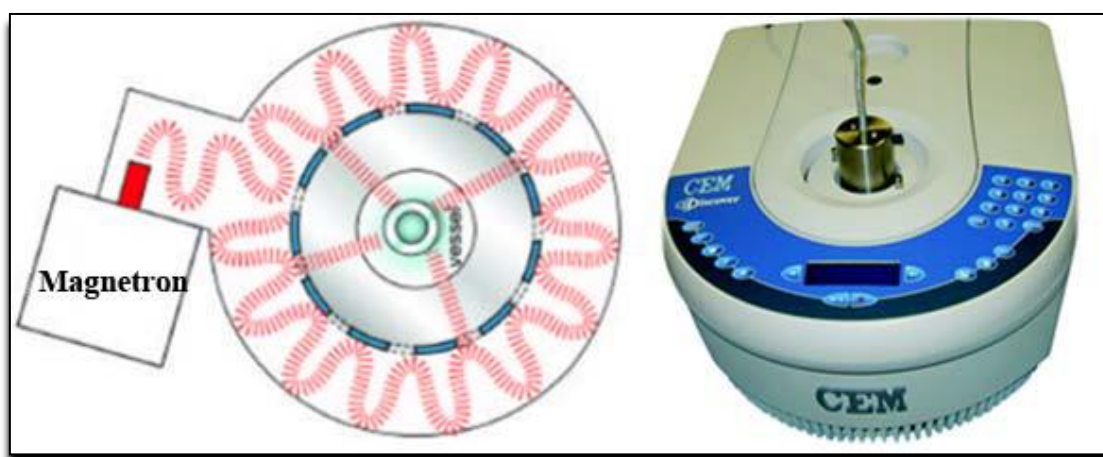


Figura 22. Equipo de microondas.

El método de irradiación seleccionado para llevar a cabo los experimentos nos permitió un control de la potencia de irradiación y la temperatura. Los experimentos realizados en este equipo fueron de dos tipos: i) tratamiento con ácido fosfórico de la celulosa microcristalina con calentamiento asistido por microondas y ii) reacciones de pirólisis catalizadas y no catalizadas asistida por microondas de celulosa microcristalina y celulosa tratada con ácido fosfórico con calentamiento convencional. Las condiciones empleadas para los diferentes ensayos se especifican en el capítulo 3.

2.5 Caracterización fisicoquímica de materias primas y productos

Como resultado del proceso de pirólisis mencionado anteriormente, se obtienen tres productos de distinta naturaleza: una fracción sólida, una gaseosa y una líquida. A continuación se describen los métodos y técnicas empleadas para la caracterización de dichos productos. Cabe aclarar que sólo se estudiaron productos líquidos y sólidos debido al interés de estos materiales.

2.5.1 Análisis elemental (AE)

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno. La técnica está basada en la completa oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro en exceso a una temperatura aproximada de 1000 °C. Como resultado de la combustión, los compuestos de carbono se convierten en dióxido de carbono, el hidrógeno se transforma en vapor de agua, el azufre en dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno se convierten a N₂. De forma análoga se puede llevar a cabo una determinación directa de oxígeno.⁶²

El análisis se realizó en un analizador elemental Perkin Elmer modelo 2400 Serie II. La cantidad de muestras que se analizó fue de 2,0 mg. Este equipo realiza la combustión de la muestra a 1000 °C y seguidamente el análisis de cromatografía de los productos gaseosos de combustión. En este equipo se determinó el contenido de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre. El contenido de oxígeno se determina por diferencia teniendo en cuenta el % de cenizas.⁶³

2.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA), es una técnica termo-analítica que mide la cantidad y razón de cambio de peso de un material como una función de la temperatura o tiempo en atmósfera controlada, este análisis es rápido y de bajo costo.⁶⁴ Se mide el cambio en la masa de una sustancia en función del aumento de la temperatura y el cambio se correlaciona con la estabilidad

térmica de un material, que se relaciona directamente con la volatilidad del material o la descomposición térmica de los productos gaseosos. La técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación. El análisis puede incluir las variables de intervalo de temperatura, velocidad de calentamiento, tipo de rampa de calentamiento, entre otras. Las variables que pueden ser modificadas en el equipo son: gas transportador, la velocidad de calentamiento, tamaño de partícula y cantidad de muestra, dependiendo de los resultados que se desean obtener.

Para el análisis de termogravimetría se utilizó un equipo Shimadzu DTG 60. Para todas las pruebas se usó una masa inicial de aproximadamente 5 mg. Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno y aire sintético utilizando un caudal de oxígeno de 50 cm³/min para la remoción de lo evaporado y el producto craqueado del horno. Las muestras se calentaron de 25 a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.6 Balance de masa de las pirólisis

Se realizaron reacciones de cada tipo de material a distintas temperaturas 200, 250, 300, 350, 400 y 500 °C efectuándose cada experimento por triplicado. Las reacciones se realizaron isotérmicamente a la temperatura seleccionada por el término de 20 min.

Se evaluaron los porcentajes de recuperación en masa de los productos sólidos, líquidos y gaseosos de los diferentes tipos de materiales tratados en este trabajo. Los productos volátiles condensables de pirólisis recogidos en la trampa sumergida en N₂ o aire líquido fueron extraídos posteriormente con acetona. Luego se evaporó el solvente en un rotavapor para determinar la masa de la fracción líquida de las distintas reacciones.

El residuo sólido carbonoso que queda en la navecilla o portamuestra fue extraído directamente del reactor y se pesó.

El peso de la fracción gaseosa se determinó por diferencia de la masa inicial y la masa de la fracción líquida y sólida.

Para las reacciones catalíticas, el catalizador heterogéneo (0,1 g) se mezcló con el material de partida (1 g) previo a las reacciones de pirólisis. El peso del biocarbón se calculó pesando el residuo sólido (biocarbón + catalizador) que queda después de las reacciones y se sustrajo el peso inicial de catalizador.

De esta forma se pudo hacer una cuantificación relativa en función de una misma masa de material de partida, a fin de poder determinar la cantidad de producto sólido, líquido y gaseoso a partir del material pirolizado a cada temperatura.

2.6.1 Determinación del Poder Calorífico (PC)

El poder calorífico es la cantidad de energía o contenido calórico por unidad de masa que se desprende al producirse una reacción química de oxidación. Es el parámetro que determina la energía aprovechable de un material desde el punto de vista de su uso como combustible. El poder calorífico está relacionado con el contenido de humedad, de tal manera que la magnitud del poder calorífico puede variar según como se exprese. Debido a esto se usa la denominación *poder calorífico superior (PCS)* para el calor verdaderamente producido en la reacción de combustión, y *poder calorífico inferior (PCI)* para el calor realmente aprovechable, es decir, el producido sin considerar la energía de condensación del agua.

En este trabajo se calculó el poder calorífico, PCS a partir de la correlación presentada por Friedl y col.⁶⁵ para combustibles sólidos, en base a los datos de composición elemental del material. Se realizó un promedio de los valores obtenidos mediante las siguientes ecuaciones (Ecuación 2 y Ecuación 3):

$$PCS_{(OLS \text{ model})} = 1.87C^2 - 144C - 2820H + 63.8C \times H + 129N + 20147 \quad \text{Ecuación 2}$$

$$PCS_{(PLS \text{ model})} = 5.22C^2 - 319C - 1647H + 38.6C \times H + 133N + 21028 \quad \text{Ecuación 3}$$

2.6.2 Contenido de cenizas

El contenido o porcentaje de cenizas indica la cantidad de materia sólida no combustible por kilogramo de material. Un alto contenido de materia inorgánica disminuye el poder calorífico de la materia prima que se utiliza como fuente de energía, además de limitar sus posibles aplicaciones para otros procesos.⁶⁶ Por otro lado, las cenizas no intervienen en los equilibrios químicos de las reacciones, pero pueden tener un efecto catalítico acelerando las reacciones de los gases con el residuo carbonoso.⁶⁷

Para determinar el contenido de cenizas la muestra, previamente secada, se calcinó a 550 °C durante 4 h en atmósfera oxidante, en un horno Thermolyne 21100.

2.6.3 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS)

Esta técnica se utiliza para el análisis e identificación de compuestos en mezclas orgánicas. Existen diferentes equipos de cromatografía de gases, algunos de ellos pueden acoplarse directamente con distintos tipos de espectrómetros de masas de barrido rápido. El caudal de las columnas capilares es generalmente lo suficientemente bajo como para que la salida de la columna pueda introducirse directamente en la cámara de ionización de un espectrómetro de masas. La muestra de entrada de la fuente de iones es muy pequeña (microlitros), donde los componentes de la muestra se convierten en iones gaseosos mediante el bombardeo con electrones, fotones, iones o moléculas o con energía eléctrica o térmica. La señal de salida de la fuente de iones es un flujo de iones positivos o negativos gaseosos que son acelerados en el analizador de masas. El espectrómetro de masas contiene un detector que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser procesada, almacenada y mostrada en pantalla. Los espectrómetros de masas requieren

un complejo sistema de vacío para mantener una baja presión en todos los componentes, salvo en el sistema de procesamiento de la señal y lectura.

La mayoría de los espectrómetros de masas cuadrupolar se suministran con los accesorios necesarios para ser acoplados a un equipo de cromatografía de gases.⁶⁸

En esta tesis el empleo de la espectrometría de masas como sistema de detección, ha permitido caracterizar ampliamente la mayor parte de los compuestos obtenidos en la fracción líquida generada durante las reacciones de pirólisis, ya que los espectros de masas de los compuestos orgánicos analizados por GC/MS, son característicos de cada compuesto y no dependen del equipo o las condiciones analizadas utilizadas.

Existen bibliotecas que contienen una gran cantidad de compuestos y sus correspondientes espectros de masas, los cuales se utilizan para asignar por comparación con ellos, el tipo de compuesto al que corresponde cada pico del cromatograma. Además, en el espectro de masas se obtiene normalmente el denominado ion molecular (M^{*+}), debido a la pérdida de uno de los electrones de valencia de la molécula analizada. Este fragmento proporciona el peso molecular del compuesto.

Los productos líquidos obtenidos en las pirólisis fueron analizados por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) en un equipo Shimadzu GC-MS-QP provisto de un espectrómetro 5050A, equipado con una columna de VF-5ms, utilizando helio como gas carrier a una velocidad de flujo de 0,5-1,1 $\mu\text{L}/\text{min}$, con una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde los 80 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) a los 280 $^{\circ}\text{C}$ (15 min). El volumen de inyección empleado en todos los análisis fue de 0,2 μL de muestra líquida. El método de ionización utilizado fue impacto electrónico (EI) con una energía de ionización de 70 eV. La temperatura de la interfase de GC/MS se realizó a 280 $^{\circ}\text{C}$. La identificación de los picos cromatográficos se realizó mediante el uso de la biblioteca NIST MS.

2.6.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Es la herramienta analítica que proporciona la mayor información estructural y estereoquímica en un tiempo asequible. Es una técnica no destructiva y tiene aplicaciones en todas las áreas de la química y en algunas de la biología.

La Resonancia Magnética Nuclear es una espectroscopia de absorción cuyo fundamento es la absorción de energía (radiofrecuencias) por un núcleo magnéticamente activo, que está orientado en el seno de un campo magnético, y que por efecto de esa energía cambia su orientación.^{69,70} Las partes fundamentales de un espectrómetro de RMN son un imán, actualmente una bobina superconductora, que suministra el campo magnético principal, un oscilador de radiofrecuencias que suministra la energía necesaria para cambiar la orientación de los núcleos, una bobina detectora que recibe las señales y un sistema informatizado que gobierna todo el aparato y que incluye un sistema de amplificación y registro.

Entre los núcleos más frecuentes en los compuestos orgánicos son magnéticamente activos el protón (^1H), carbono (^{13}C), nitrógeno (^{15}N), fósforo (^{31}P) y flúor (^{19}F).

Las muestras, generalmente, son disoluciones en disolventes que no tengan átomos de protio (^1H). Frecuentemente se usan el deuterocloroformo, hexadeuterodimetilsulfóxido, óxido de deuterio, deuterobenceno, deuteropiridina y otros.

Los espectros más comunes son representaciones de la intensidad de absorción frente a la frecuencia de resonancia (generalmente a través del parámetro δ) y presentan señales cuya posición, forma y tamaño están íntimamente relacionadas con la estructura molecular. El análisis detallado de estos espectros proporciona valiosa información estructural y estereoquímica. Espectros bidimensionales permiten relaciones entre distintos núcleos o distintas magnitudes del mismo núcleo.

Indiscutiblemente, la aplicación más importante de la espectroscopía de RMN es la identificación y elucidación estructural de moléculas orgánicas.

Un espectro de RMN pocas veces basta por sí mismo para la identificación de un compuesto orgánico. Sin embargo, si se utiliza junto con otras

informaciones, tales como los espectros de masas, infrarrojos y ultravioleta, así como el análisis elemental, puede permitir establecer de modo inequívoco la estructura del compuesto analizado.

En este trabajo de tesis se utilizó esta técnica para caracterizar Levoglucosan y Levoglucosenona, productos mayoritarios en algunos de los biolíquidos obtenidos por pirólisis rápida de celulosa. Los espectros ^1H y ^{13}C fueron registrados por medio del espectrometro Bruker Avance II 400 MHz (campo magnético ^1H a 400.16 MHz y ^{13}C a 100.56 MHz). Las muestras fueron disueltas en acetona deuterada.

2.6.5 Microscopía electrónica de barrido o *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Es una técnica analítica aplicada al estudio de una gran variedad de materiales, siendo esta una técnica no destructiva. En el microscopio electrónico de barrido se obtienen imágenes de una muestra generadas a partir de las distintas señales que ocurren debido a interacciones entre los electrones del haz incidente y los átomos del material irradiado. Las señales más importantes corresponden a la emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos x. Básicamente para la formación de una imagen, el haz incidente recorre la superficie de una muestra deteniéndose cierto tiempo en cada pixel de la misma para colectar sincronizadamente la señal en cada punto.⁷¹

El equipo se compone de varios elementos básicos: un cañón emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, bobinas de barrido, portamuestras móvil y con giro universal, sistemas de obtención y análisis de la imagen.

Para analizar una muestra en este se requiere generalmente condiciones de alto vacío (10^{-7} Torr) en el interior de la cámara.

Para que el haz de electrones acelerados interactúe con una muestra, esta debe ser conductora, para ello la muestra es recubierta con una capa de carbón o metal como el oro. El detector acoplado al sistema mide la cantidad de electrones enviados y arroja la intensidad de la zona de la muestra siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones.

El estudio de los materiales celulósicos se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 100 CXII. Los materiales carbonosos se estudiaron en un microscopio electrónico de barrido Sigma Zeiss acoplado a un espectrómetro EDS Oxford, el cual operó a 20 kV.

2.6.6 Microscopía electrónica de transmisión o *Transmission Electron Microscopy* (TEM)

Es una técnica que se basa en el estudio de la interacción de los electrones con la materia. Se utiliza para obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. Los electrones en un microscopio electrónico se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E), en un sistema sometido a vacío. Estos electrones atraviesan la muestra produciéndose la dispersión de los mismos en diferentes trayectorias características de la estructura del material observado. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Colocando una barrera física de pequeña apertura angular por debajo del plano de la muestra, los electrones dispersados según ciertos ángulos, serán

eliminados del haz, siendo la imagen formada menos intensa en aquellas zonas correspondientes a una mayor masa de la misma. La imagen formada es aumentada y proyectada sobre una pantalla fluorescente para su visualización en tiempo real, pudiendo registrarse tanto digitalmente como en negativos para su estudio posterior.⁷²

La morfología de la superficie y el tamaño de partícula de los catalizadores sintetizados con estructura *core-shell* se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL 100CX II operando a 200 keV. Se utilizaron grillas de Cu como soporte de las muestras.

2.6.7 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Es una técnica que se utiliza para medir la absorción en el infrarrojo tanto cualitativa como cuantitativamente de especies orgánicas. Se utiliza para la detección de grupos funcionales.⁶⁴ Tiene como características principales su rapidez, alta resolución, sensibilidad y precisión y exactitud de la longitud de onda. El procedimiento típico para determinar la transmitancia o la absorbancia con este tipo de instrumento, consiste en la obtención de un interferograma de referencia mediante barridos de una referencia (generalmente aire) de 20 a 30 veces, acumulando los datos, y almacenando los resultados en la memoria del ordenador del instrumento. Las muestras se colocan en la trayectoria de la radiación y se repite el proceso. Se calcula la relación entre los datos espectrales de la muestra y la referencia, y se obtiene la transmitancia a distintos número de ondas.

Para la obtención de los espectros de infrarrojos de los biocarbones se utiliza un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Bruker IFS 28v con una resolución de 2 cm^{-1} en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Las muestras de biocarbón en polvo se mezclan con KBr anhidro y por medio de una prensa se realizan discos, los cuales son posteriormente analizados.

2.6.8 Difracción de rayos X o X-Ray Diffraction (XRD)

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos, de extendido uso, debido principalmente a su campo de aplicación. Constituye una herramienta básica de trabajo en distintas disciplinas.

Esta técnica se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo, de un haz de rayos X sobre una muestra plana. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción, y puede interpretarse aplicando la ley de Bragg.⁷³

Dependiendo de la estructura cristalina, en el espectro se registran los picos correspondientes al ordenamiento de la muestra.

Los tamaños de los diferentes cristales de los metales utilizados, se calcularon a partir del ensanchamiento de los picos derivados del metal, aplicando la ecuación de Scherrer (Ecuación 4).

$$B_{cristal} = \frac{k \cdot \lambda}{L \cos \theta} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde λ es la longitud de onda utilizada, L el tamaño medio de cristal medido en la dirección perpendicular a la superficie, θ es el ángulo de Bragg y k una constante que para cristales cúbicos pequeños toma el valor de 0.9.⁷⁴

Los análisis de las muestras aquí estudiadas se realizaron en los siguientes equipos: i) Siemens D5000 con una configuración 2θ utilizando radiación Cu K α y grafito como segundo monocromador. Con un paso de $0,025^\circ$ y un tiempo de adquisición de 20 s por paso. ii) Philips PW1710 que opera a 45 KV y 30 mA, el equipo opera con un monocromador de grafito con el fin de conseguir

una radiación de Cu K α 1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y iii) Panalytical X'Pert Pro (40 mV, 40 mA), que utiliza Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) como radiación y grafito como monocromador. Los datos fueron recolectados en 2θ en el rango de 5.0175 - 59.9675° . Con un paso de $0,035^\circ$ y un tiempo de adquisición de 2 s por paso. los parámetros de red y el tamaño de los cristales se determinaron mediante análisis de Rietveld.⁷⁵ Los índices de cristalinidad de las muestras se calcularon basándose en los datos de difracción de rayos X.⁷⁶

2.6.9 Sortometría de N₂ (área superficial BET, volumen y distribución del tamaño de poro)

El área superficial, el volumen y distribución del tamaño de poros se determinan a partir de isotermas de adsorción-desorción de gases. La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo.

En la caracterización de la estructura porosa de un sólido los parámetros a determinar son la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaños de poros. Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N₂, CO₂, hidrocarburos, entre otros) a temperatura constante, obteniéndose así la isoterma de adsorción.^{77,78} Para determinar la superficie específica total de materiales sólidos a través de la adsorción de gas se siguió el modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller conocido como BET.⁷⁹ Para realizar este ensayo se deben emplear gases que presente buenas propiedades para la adsorción física y que tengan una interacción baja (fuerzas de Van der Waals) con la superficie del sólido. Al disminuirse la presión, estos gases deben desorberse rápidamente. Generalmente se emplea nitrógeno a la temperatura de ebullición (77 K). Se utilizó el método de Barrett, Joyner y Halenda (método BJH) para calcular una distribución de tamaños de poro.⁸⁰ En este trabajo se tomó como diámetro medio de poro el máximo de la curva obtenida por este método.

El análisis de las isotermas de adsorción también aporta gran información acerca de la estructura porosa de la muestra. El primer paso en su interpretación es la identificación de su forma y, a partir de ella, del posible mecanismo de adsorción. La mayor parte de las isotermas pertenecen a uno de los seis grupos reconocidos por la IUPAC en 1985.⁸¹ Estas pueden presentar ciclos de histéresis que en ocasiones se pueden relacionar con determinadas estructuras.

En este trabajo se determinó la adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K sobre los materiales celulósicos y los biocarbones. Las isotermas se obtienen en un aparato automático de adsorción, Nova 1200e Quantachrome. Antes de cada análisis las muestras se desgasifican a 393K por 4 h y a 10⁻⁶ mm Hg de presión. El volumen de nitrógeno adsorbido se mide a una presión relativa que va desde 10⁻⁷ hasta 0,995.

2.6.10 Desorción de amoníaco temperatura programada (NH₃-TPD)

Esta técnica se emplea en catálisis para la determinación del número y el tipo de sitios ácidos disponibles en la superficie de un catalizador a partir de la medición de la cantidad de amoníaco adsorbido sobre la superficie del mismo a diferentes temperaturas. La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción de ese gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, el de conductividad térmica y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados. Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la requerida para la formación de enlaces. El gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie. En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción

desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura. La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas. Esto implica que antes de hacer un experimento se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se utiliza un sistema de bombas de vacío.

Mediante este experimento se determina el tipo de centros activos que posee un determinado sólido, así como la cantidad relativa de ellos. La adsorción de un material alcalino (o base) en estado gaseoso sobre un sitio fuertemente ácido, es más estable que la adsorción de esa misma base en un sitio de acidez débil. La temperatura es un parámetro de referencia para medir la fuerza de acidez de un catalizador. Con el aumento de temperatura, se estimula la desorción de la base adsorbida en los sitios ácidos del material. La base adsorbida mediante fisorción, desorbe preferentemente a baja temperatura y la quimisorbida, desorbe a altas temperaturas. Con este fundamento, se dice que las mediciones cuantitativas de la desorción de una base en función de la temperatura, proporciona información sobre las propiedades ácidas intrínsecas del catalizador. La cuantificación de la base desorbida en función de la temperatura (T), puede presentarse como un perfil de desorción en un gráfico ó termograma de desorción. Este gráfico generalmente consta de uno o más picos. La posición del pico principal ($T_{\text{máx}}$) da información concerniente a la fuerza de los sitios ácidos, mientras que el área bajo la curva está relacionada con el número de este tipo de sitios. Los sitios ácidos de un sólido adsorben amoníaco en una cantidad equimolar. Después de saturar la superficie del sólido con amoníaco e incrementar la temperatura linealmente, las moléculas de amoníaco desorberán conforme se iguale su energía de interacción con el sitio ácido; los sitios débiles se desorberán a baja temperatura ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las moléculas desorbidas se cuantifican con un detector de conductividad térmica y la acidez total se reporta como el número de moles totales de amoníaco desorbidos por gramo de sólido.

La densidad de los sitios se obtiene al dividir el valor de acidez total por el área superficial.

El análisis por desorción a temperatura programada de amoníaco (NH_3 -TPD) de alguno de los catalizadores preparados, se realizó en un equipo AutoChem II analyzer Micromeritics. Se emplearon masas de catalizadores en el rango de 0,1- 0,3 g, que se colocaron en un reactor de cuarzo para ser desgasificadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Luego la muestra se llevó a saturación con una mezcla de NH_3/He (4,55 % amoníaco, 95,55 % He). La adsorción de amoníaco se llevó a cabo durante 1 hora a $140\text{ }^\circ\text{C}$. Luego el flujo de la mezcla de amoníaco fue reemplazado por gas inerte (He) a 50 mL/min durante 1 hora a la misma temperatura. Finalmente la temperatura se elevó a una velocidad de calentamiento de $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a medida que se seguía la concentración de amoníaco desorbida mediante TCD.

A partir del perfil de TPD se puede determinar la cantidad de NH_3 adsorbido por gramo de catalizador así como también, la temperatura de adsorción de esta base.

2.6.11 Titulación potenciométrica con n-butilamina

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es utilizado para una estimación rápida y comparativa de acidez de catalizadores. El procedimiento consiste en suspender el catalizador en un disolvente adecuado e ir registrando en un pHmetro las variaciones del potencial (E) producidas al añadir gota a gota una solución de n-butilamina preparada con el mismo solvente. El punto final de la valoración se obtiene al alcanzarse el potencial del electrodo correspondiente al disolvente puro. La masa de sólido y la cantidad de base utilizada para alcanzar el equilibrio depende de la acidez del sólido.⁸² Se han usado diferentes solventes para dispersar el sólido, el acetonitrilo es el que ha dado mejores resultados. La base utilizada para la titulación potenciométrica es la n-butilamina, que es una base orgánica fuerte, con una constante básica de disociación del orden de 10^{-6} , por lo que se espera su

adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, sin distinguir tipo de sitio ácido, titulando así la acidez total del sólido. La cantidad de base utilizada en la valoración N (meq. base/g sólido) indica el número total de sitios ácidos valorados. La fuerza de sitios ácidos en el sólido, se asigna de acuerdo al valor del potencial desarrollado por la suspensión luego de 3 h de agregada la primer gota de la solución titulante (0.02 mL). Para dicho potencial, los rangos son los siguientes: $E > 100$ mV corresponde a sitio muy fuerte; $0 < E < 100$ mV a sitio fuerte; $-100 < E < 0$ mV a sitio débil y $E < -100$ mV a sitio muy débil.⁸²

El método proporciona una medida cuantitativa del número de centros ácidos fuertes y débiles, que podría relacionarse a los sitios Brønsted y Lewis. Presenta una clara ventaja sobre los restantes métodos por la sencillez del equipo experimental utilizado. Su mayor inconveniente es que no permite evaluar la fuerza ácida a la temperatura real de reacción, a la que la distribución de sitios ácidos puede ser diferente.

Las medidas de acidez utilizando titulación potenciométrica se llevaron a cabo mediante el agregado de 0,2 mL de solución 0,025 N de n-butilamina en acetonitrilo a 100 mg de catalizador, manteniéndolo agitado durante 3 horas.

La **Tabla 4** recoge un resumen de los métodos de análisis fisicoquímicos realizados a las materias primas y a los productos (biocarbón y biolíquidos) obtenidos después del proceso de pirólisis.

Tabla 4. Resumen de los análisis fisicoquímicos realizados a los materiales a pirolizar y a sus respectivos productos obtenidos en el proceso de pirólisis.

Material a pirolizar			
Celulosa microcristalina	Celulosa tratada con ácido	Pulpa de papel	Pulpa de papel tratada con ácido
XRD, SEM	XRD, SEM	XRD, SEM, AE, PCS, Contenido de cenizas	XRD, SEM
Productos			
Biolíquido	Biocarbón	Biolíquido	Biocarbón
GC/MS, RMN	XRD, SEM, TEM, BET, TGA, FTIR	GC/MS	XRD, SEM, BET, AE, PCS, contenido de cenizas

CAPÍTULO 3

PIRÓLISIS DE CELULOSA MICROCRISTALINA

3 Pirólisis de celulosa microcristalina

3.1 Introducción

El estudio del comportamiento de degradación térmica de la celulosa ha recibido especial atención en los últimos tiempos. Por una parte la celulosa es el mayor componente en peso de la biomasa y por otra parte, se consigue en forma natural con elevados grados de pureza. La naturaleza nos provee una fuente inagotable de recursos renovables. La biomasa es uno de ellos cuya composición química es muy compleja, entre los compuestos que la forman, podemos mencionar los azúcares, hidroxí y amino ácidos, lípidos, biopolímeros tales como celulosa, hemicelulosa, quitina, almidón, lignina y proteínas. En la descomposición térmica de la biomasa se rompen los enlaces de estas moléculas liberando su energía y obteniéndose productos finales de alto valor añadido que pueden ser utilizados con distintos fines.

Si bien la naturaleza química de la celulosa es conocida y a pesar del trabajo extensivo de investigación experimental de la degradación térmica de esta macromolécula, la cinética y los mecanismos exactos del proceso térmico permanecen aún en un estado de controversia. Esto es, precisamente la motivación de gran parte de este trabajo de investigación, estudiar la degradación térmica, evaluar la influencia de la cristalinidad mediante tratamiento químico al material de partida y analizar cómo influye el empleo de diferentes catalizadores heterogéneos ya que diversos estudios indican que estos parámetros afectan los mecanismos de reacción de la biomasa durante la pirólisis y así poder analizar luego un material más complejo como es la biomasa.⁸³⁻⁸⁵

La celulosa es un biopolímero formado a partir de la fotosíntesis en la cual la glucosa y otros carbohidratos son producidos a partir de agua y dióxido de carbono. La glucosa primero se transforma en anhidroglucosa mediante la remoción de una molécula de agua, este intermediario posteriormente se

polimeriza generando largas cadenas moleculares de celulosa que contienen entre 5.000 y 10.000 unidades de glucosa. Debido a la naturaleza de los enlaces entre unidades de glucosa, la unidad repetitiva del polímero de celulosa consiste en dos unidades de glucosa enlazadas, a este dímero se denomina celobiosa. Cadenas individuales de celulosa tienden a alinearse unas con otras en arreglos cristalinos en los cuales se interconectan mediante múltiples enlaces de puente de hidrógeno, **Figura 23**. La formación de tantas uniones de este tipo es responsable de la estructura altamente rígida de la celulosa y su efectivo empleo como material de pared celular en organismos, siendo muy abundante en árboles y otras plantas.⁸⁶

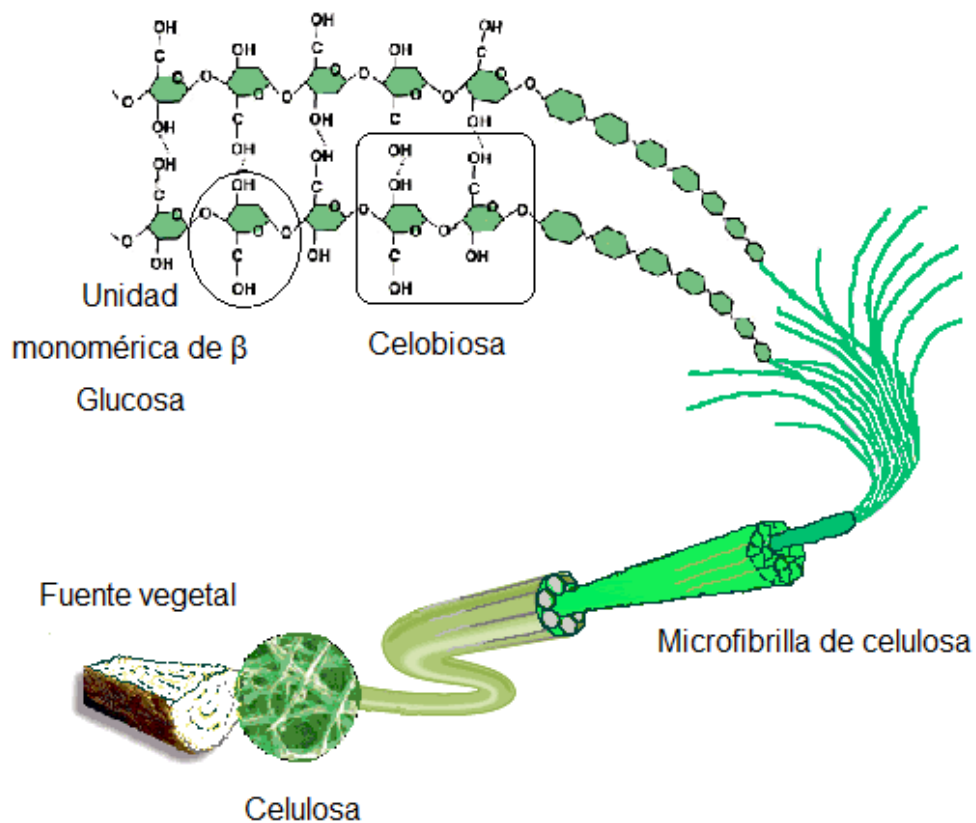


Figura 23. Composición de la celulosa (extraído de la referencia ⁸⁶).

Una forma de aprovechar parte de esta celulosa es sometiéndola a procesos de pirólisis. Como se mencionó anteriormente, esta técnica consiste en aplicar calor a materia orgánica, en ausencia de oxígeno. El proceso puede producir carbón, líquidos orgánicos condensables y gases no condensables entre otros compuestos. Las condiciones de pirólisis pueden ajustarse para favorecer la producción de uno u otro producto. Cuando este proceso se aplica a material celulósico se produce la degradación de la cadena polimérica y se pueden obtener una gran variedad de productos con rendimientos diversos y que poseen diferentes aplicaciones en el sector industrial como por ejemplo: para fabricar pinturas, adhesivos, telas sintéticas, solventes, también se emplean en alimentación, carpintería, papel, producción de calor etc. Además estos productos químicos constituyen la mayor fuente de abastecimiento de materia prima para la obtención y comercialización de productos químicos orgánicos que compiten y reemplazan a aquellos derivados de la industria petroquímica.

Entre los productos que pueden encontrarse en el biolíquido generado del tratamiento térmico de celulosa, se destaca la obtención de levoglucosenona⁸⁷⁻⁸⁹, este compuesto presenta múltiples aplicaciones como material de partida en la síntesis asimétrica de productos con importantes actividades biológicas y más recientemente en la preparación de un auxiliar quiral para la obtención de compuestos enantioméricamente puros.⁹⁰

3.2 Objetivos de este capítulo

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, este capítulo se basa en el estudio del mecanismo de degradación térmica de celulosa microcristalina, dado que su composición es relativamente bien conocida, y dará origen a un menor número de reacciones que los materiales celulósicos más complejos provenientes de la biomasa. En este sentido la investigación se ha centrado principalmente para que el proceso de transformación de la celulosa tenga un mayor desarrollo hacia la generación de productos químicos de alto valor agregado.

El estudio térmico del material se llevó a cabo mediante aplicación de las diferentes técnicas pirólíticas (descriptas en el capítulo 2) de celulosa y celulosa tratada con ácido fosfórico. Las reacciones se realizaron en sistemas catalizados y no catalizados. En las pirólisis catalíticas se emplearon diferentes catalizadores heterogéneos (sílicas, óxidos y materiales mesoporosos) que presentan diferentes propiedades como acidez, área superficial, rédox entre otras. El estudio térmico de celulosa se focalizó en establecer los rangos de temperatura de la conversión del material polimérico, analizar cómo afecta la naturaleza del catalizador en la composición del pirolizado y en los rendimientos de los productos de pirólisis y estudiar cómo influye el tratamiento previo al material de partida en la degradación térmica de la celulosa.

3.3 Resultados

3.3.1 Caracterización de las muestras de celulosa

3.3.1.1 Espectroscopía de rayos X (XRD)

Las moléculas de celulosa tienen una fuerte tendencia a formar enlaces por puentes de hidrógeno intra e intermoleculares. Cada unidad de glucosa forma enlaces intramoleculares e intermoleculares. La existencia de estos enlaces tiene un efecto importante en la reactividad que presentan las cadenas celulósicas. Los enlaces hidrógeno intermoleculares permiten una estructura fibrilar terciaria de alta cristalinidad. Las zonas que presentan elevada cristalinidad son difíciles de penetrar por disolventes y reactivos. Por el contrario, las zonas relativamente más desordenadas (amorfás) son más accesibles y más susceptibles a todas las reacciones químicas (y favorecen el hinchamiento que se limita únicamente a la región amorfa de la fibra – hinchamiento intercrystalino y no cambia su estructura cristalina). El grado de

cristalinidad de la celulosa microcristalina constituye un impedimento estérico al ataque de reactivos. No ocurre lo mismo con la celulosa amorfa que es más fácil de ser atacada.⁹¹⁻⁹³

Nickerson⁹⁴ afirmó que las proporciones de celulosa cristalina y amorfa tienen gran influencia en sus propiedades y comportamiento. Incluso, Buschle-Diller y col.⁹⁵ afirman que variaciones en la cristalinidad de la celulosa debido a la utilización de diferentes tratamientos, puede influir en los procesos de degradación de la misma.

Basándose en lo expuesto anteriormente, se realizó el análisis de espectroscopía de rayos X (XRD) a las muestras de celulosa para determinar cambios en la cristalinidad del material cuando el mismo es tratado con ácido fosfórico con calentamiento convencional y con calentamiento asistido por microondas. La impregnación previa con ácido fosfórico se realiza para degradar las fibras de celulosa, y tiene como ventaja que aumenta la deshidratación y depolimerización favoreciendo el proceso de pirólisis posterior.^{96,97} Se conoce que este tratamiento eleva la conversión de la celulosa durante la pirólisis, ya que la depolimerización aumenta la movilidad de los segmentos. Además, el ácido fosfórico penetra en el espacio interfibrilar, rompiendo enlaces puente hidrógeno y formándose ésteres, que durante el posterior pirolizado dará origen a moléculas con dobles enlaces. Cabe señalar que todas estas reacciones ocurren principalmente en las regiones amorfas o en la superficie de los cristales, por ello es deseable realizar la pirólisis sobre el material con baja cristalinidad, para aumentar el rendimiento.

Las muestras de celulosa fueron caracterizadas por microscopía de rayos X. En la **Figura 24** se observan los patrones de difracción de rayos X para cada material de partida antes de las pirólisis de: **(a)** celulosa microcristalina (CM), **(b)** de celulosa pretratada con ácido fosfórico (CT) con calentamiento convencional y **(c)** celulosa tratada con ácido fosfórico con calentamiento asistido por microondas (CTM). Los máximos que se observan en los patrones de difracción de la **Figura 24** son producidos por reflexiones específicas de las

regiones cristalinas de la celulosa. En las figuras, se observaron los mismos picos correspondientes a los planos cristalográficos de la celulosa. Los patrones de difracción de celulosa (**Figura 24 a**) y celulosa tratada con ácido fosfórico utilizando microondas (**Figura 24 c**) no presentan diferencias importantes. En base a estos resultados podemos decir que el tratamiento con ácido fosfórico con calentamiento asistido por microondas no produce cambios apreciables en la estructura cristalina de la celulosa. Por lo contrario, se observan cambios en el patrón de difracción de la celulosa cuando es tratada con ácido fosfórico con calentamiento convencional (**Figura 24 b**). En base a estos resultados se calculó el índice de cristalinidad de celulosa y celulosa tratada con ácido con calentamiento convencional.

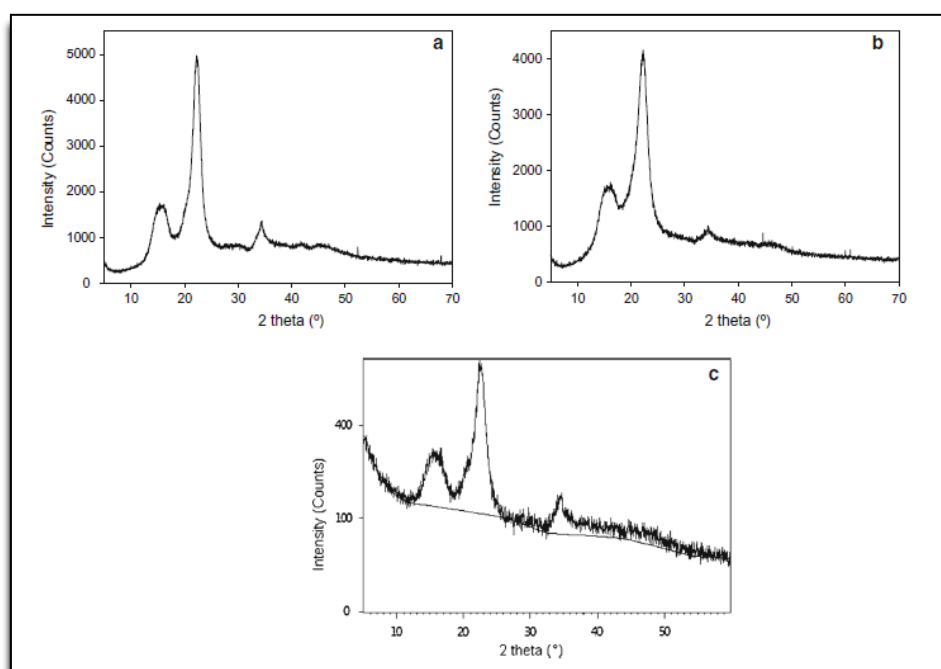


Figura 24. Patrones de difracción de rayos X: **(a)** celulosa microcristalina, **(b)** celulosa tratada con ácido fosfórico y **(c)** celulosa tratada con ácido fosfórico utilizando microondas.

El Índice de Cristalinidad (IC) es un parámetro que se utiliza para describir la cantidad relativa de cristalinidad de un material. Las cadenas de celulosa presentan dos regiones una región cristalina (más ordenada) y otra región amorfa (menos ordenada). El IC se utiliza para determinar cambios en la estructura cristalina de la celulosa después de tratamientos fisicoquímicos o biológicos.

El cálculo de IC se determinó a partir de la relación de la altura entre la intensidad del pico cristalino y la intensidad total después de la sustracción de la señal de fondo medida sin celulosa. El cálculo de los mismos arrojó un valor de 81 para la celulosa y 69 para el material tratado con el ácido.

Debido a esto, se puede decir que, el tratamiento con ácido fosfórico con calentamiento convencional produjo una reducción del número de microrregiones ordenadas en la macromolécula, aumentando el número de regiones amorfas. Esto está en concordancia con estudios previos realizados en cambios estructurales de celulosa después de la impregnación con ácido fosfórico.^{97,98}

3.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la aplicación de esta técnica se logró la caracterización morfológica de las muestras. Los cambios producidos en la morfología de la celulosa, debido al tratamiento con ácido son observados en la **Figura 25**.

En la **Figura 25 (a)** se observa claramente la morfología de la celulosa microcristalina. Se puede apreciar en las micrografías que el material presenta una estructura conformada por fibrillas aglomeradas entre sí, tiene forma de cintas y existen muy pocas regiones amorfas. Una imagen más ampliada de las fibras, muestra que su superficie es lisa. Por otro lado en la **Figura 25 (b)**, para la celulosa impregnada con ácido, se puede observar una diferencia significativa en la morfología, las fibras están más aglomeradas y la imagen ampliada muestra una superficie rugosa. Este cambio puede ser atribuido a

la deshidratación de la superficie de la celulosa catalizada por el ácido como ya se ha descrito en la literatura.⁹⁹

Además, en las micrografías de la celulosa antes del tratamiento químico se puede apreciar que las fibras están más separadas. Posterior al tratamiento químico, las fibras están ligeramente menos espaciadas, esto puede asociarse a la presencia de ácido que no fue removido en su totalidad formando como una especie de adhesivo entre las capas de la fibrilla de celulosa dándole un aspecto más aglomerado.

Por otra parte, es sabido que el proceso de secado, de una muestra de biomasa, asistido por irradiación de microondas constituye un método rápido y eficaz para disminuir el contenido de humedad de dicho material. Este tipo de secado se traduce en mayores rendimientos y calidad de los biolíquidos durante el proceso de pirólisis rápida.¹⁰⁰ Debido a lo anteriormente mencionado, se estudió la influencia de la irradiación de microondas durante el proceso de impregnación de la celulosa con ácido fosfórico en el material obtenido.

Las imágenes de SEM de este tipo de celulosa, **Figura 25 (c)** muestran una morfología diferente respecto de lo observado para los otros materiales. Así se aprecia que la aglomeración de las fibras es menor que en el caso de la impregnación convencional de la celulosa, dando lugar a un material no tan amorfo y es concordante con lo anteriormente observado en los análisis de XRD.

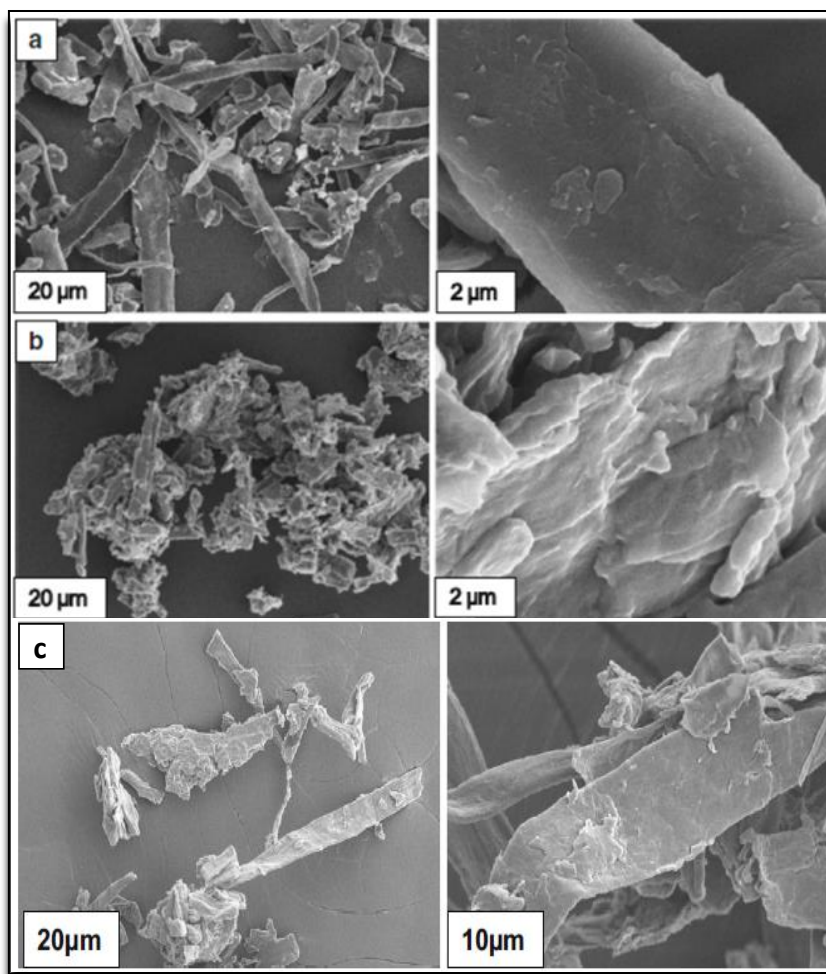


Figura 25. Imágenes de SEM de celulosa a bajas y altas magnificaciones: **(a)** CM, **(b)** CT y **(c)** CTM.

3.3.2 Caracterización de los catalizadores heterogéneos empleados en las diferentes reacciones de pirólisis

Debemos recordar que en el capítulo 2 se describieron en detalle las técnicas usadas para caracterizar los catalizadores, mientras que en la **Figura 14**, del mismo capítulo, se muestra un esquema en donde se especifica los catalizadores empleados en las diferentes pirólisis.

La textura porosa de algunos de los catalizadores se caracterizó mediante sortimetría de N_2 . Los resultados del área superficial determinada por el

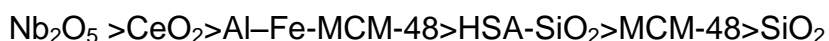
método BET así como el tamaño y volumen de poro se muestran en la **Tabla 5**. Los sólidos mesoporosos mostraron altas áreas superficiales y grandes valores de tamaño de poro como era de esperarse para estos materiales.

Las isotermas de adsorción de N₂ realizados a CeO₂, Fe-CeO₂, Nb₂O₅, Fe-Nb₂O₅ y SiO₂ exhibieron un comportamiento correspondiente a sólidos microporosos con bajas áreas superficiales (en el rango de 830-240 m²g⁻¹) y con tamaños de poro correspondientes al rango de la microporosidad, a excepción de HSA-SiO₂ que presentó una muy elevada área superficial de 810 m²g⁻¹ y poros relativamente grandes, con características mesoporosas.

En cuanto a los catalizadores de la familia MCM, ambos mostraron características típicas de sólidos mesoporosos: elevada área superficial (>1100 m²g⁻¹), radios de poros de 4-5 nm, y un gran volumen de poro.

Respecto a la acidez de los catalizadores, ésta, resulta un parámetro de gran influencia en la pirólisis. La concentración de los sitios ácidos, fue calculada mediante dos técnicas diferentes: Desorción a Temperatura Programada NH₃-TPD y titulación potenciométrica con n-butilamina.

Los resultados correspondientes a NH₃-TPD se muestran para algunos catalizadores en la **Tabla 5**. Se pudo determinar que todos los catalizadores mostraron sitios ácidos en la superficie, cuya concentración se expresa como mililitros de NH₃ adsorbidos por gramo de catalizador (mL NH₃ g⁻¹). El orden creciente de concentración de sitios ácidos se muestra a continuación:



La caracterización de la acidez mediante titulación con n-butilamina (**Tabla 5**), mostró que el orden de la concentración de sitios ácidos, medida como miliequivalentes (mEq) de base por gramo de catalizador, fue similar a la obtenida por NH₃-TPD. La fuerza de los sitios ácidos también se reporta en la **Tabla 5**.

En cuanto al catalizador mesoporoso Al-Fe-MCM-48 los datos indican que la acidez determinada se incrementa, tanto desde el punto de vista de la

concentración de los sitios ácidos, como desde el punto de vista de la fuerza de los sitios ácidos, si se compara con el catalizador mesoporoso MCM-48, esto es debido a la incorporación de iones Al y Fe a la estructura mesoporosa.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores heterogéneos.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Fe % (P/P)	Volumen del Poro (cm ³ /g)	Determinación de la acidez		
				mL NH ₃ /g ^a	mEq base/g ^b	Fuerza ácida
Nb ₂ O ₅	143	-	0,06	9,1	1,20	MF
CeO ₂	240	-	0,10	5,0	0,72	F
SiO ₂	310	-	0,05	0,7	n. d. ^c	MD
Fe- Nb ₂ O ₅	83	5,1	-	-	-	-
Fe- CeO ₂	83	4,8	-	-	-	-
HSA- SiO ₂	810	-	0,4	3,3	0,51	F
Si-MCM-48	1100	-	0,6	2,2	0,10	D
Al-Fe-MCM-48	1250	-	0,9	3,8	0,41	F

MF acidez muy fuerte, F acidez fuerte, D acidez débil, MD acidez muy débil

^a Medida de NH₃ adsorbido por TPD expresado en mL de NH₃ por gramo de catalizador seco

^b Medida de titulación potenciométrica con n-butilamina expresado en mEq de base por gramo de catalizador

^c No detectado

3.3.3 Pirólisis rápida de celulosa

En este apartado se estudió la influencia de las distintas variables de operación en el proceso de pirólisis rápida de celulosa. Se determinó el rendimiento de los productos obtenidos (biocarbón, biolíquidos y gases no condensables) y se analizó la composición de la fracción líquida. Esta fracción se obtuvo por enfriamiento y condensación de los gases generados durante la degradación térmica de la celulosa. El bio líquido generalmente presentó un color pardo-rojizo y se observaron variaciones en la composición de acuerdo al tiempo de permanencia de los volátiles en la zona de calentamiento, el empleo o no de catalizadores, tratamientos químicos al material de partida y la temperatura.

Los estudios de degradación térmica de celulosa microcristalina (CM), celulosa tratada con ácido fosfórico con calentamiento convencional (CT) y celulosa tratada con ácido fosfórico con calentamiento asistido por microondas (CTM) fueron llevadas a cabo en el equipo de pirólisis rápida descrito en el capítulo 2. Las reacciones de pirólisis de CM y CT se realizaron a diferentes temperaturas: 250, 300, 350, 400 y 500 °C durante 20 min y a una presión 0,01-0,05 Torr. Las pirólisis catalíticas y de CTM fueron llevadas a cabo a 300°C, durante 20 min y a 0,01-0,05 Torr de vacío. En las reacciones catalíticas se utilizaron los siguientes catalizadores: CeO₂, Nb₂O₅, SiO₂, HSA-SiO₂, Si-MCM-48 y Al-Fe-MCM-48 en una proporción de 0,1 g de catalizador por cada 1g de muestra. Cada experimento se realizó por triplicado para determinar la reproducibilidad de la técnica y considerar los errores asociados a dichos experimentos.

3.3.3.1 Pirólisis no catalítica

La **Tabla 6** recoge los resultados (expresados en % en peso) calculados en el balance de masas de los productos (fracción líquida, fracción sólida y fracción gaseosa) obtenidos en el proceso de pirólisis rápida de CM, CT y CTM en función de la temperatura. También se detalla la composición de la fracción líquida de acuerdo al material de partida y la temperatura de pirólisis.

Tabla 6. Resultados de las pirólisis rápida de celulosa microcristalina (CM), celulosa tratada con ácido fosfórico (CT) y celulosa tratada con ácido fosfórico mediante irradiación de microondas (CTM).

Celulosa	T (°C)	Rendimiento (% P/P) ^a de la fracción			Productos en la fracción líquida ^b				
		Líquida	Sólida	Gaseosa	LGO	LG	HA	Anh	Otros ^c
CM	250	3,0 ± 0,2	69 ± 4	28 ± 2	23	2	44	2	29
CM	300	25 ± 2	23 ± 2	52 ± 4	7	48	2	30	13
CM	350	38 ± 2	6,0 ± 0,4	56 ± 3	10	84	0	6	0
CM	400	54 ± 4	5,0 ± 0,4	41 ± 3	1	80	0	2	17
CM	500	59 ± 5	3,0 ± 0,3	39 ± 3	4	84	5	3	4
CT	250	5,0 ± 0,5	44 ± 4	52 ± 5	87	0	9	1	3
CT	300	7,0 ± 0,8	37 ± 4	56 ± 6	87	0	12	0	1
CTM	300	35 ± 2	22 ± 1	43 ± 3	62	0	29	5	4
CT	350	10 ± 1	40 ± 4	50 ± 6	50	0	2	48	0
CT	400	9 ± 1	36 ± 4	55 ± 6	31	15	4	49	1
CT	500	10 ± 1	25 ± 2	65 ± 7	3	9	60	19	9

^a Los valores resultan del promedio de tres experimentos y se informan con sus respectivos errores analíticos.

^b LGO: Levoglucosenona, LG: Levoglucosan, HA: Hidrocarburos aromáticos (Etilbencenos y Xilenos), Anh: Anhidroazúcares (1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranososa (DGP) y 1-hidroxi-3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-4-ona (LAC)). Los productos se determinaron por cuantificación relativa mediante GC/MS.

^c Principalmente 5-metil-furan-2-ona, 5-metil-2-furancarboxaldehído y 4-hidroxi-5,6-dihidropiran-2-ona

La temperatura mínima a la cual comienza a degradarse CM fue a partir de los 200 °C, obteniéndose muy buenos rendimientos de biolíquido a partir 400 °C. La cantidad de biolíquido aumenta con el aumento de la temperatura. Sin embargo, a 500 °C el porcentaje de la fracción líquida obtenida no sufre cambios significativos en comparación con la fracción líquida obtenida a 400 °C. Este hecho, podría deberse a que a temperaturas más elevadas se produce el fuerte craqueo de las moléculas orgánicas existentes en el gas de pirólisis favoreciendo la formación de compuestos de menor peso molecular que constituyen los gases no condensables.^{101,102} Al mismo tiempo, la fracción sólida disminuye con el aumento de la temperatura, ya que esta favorece la

descomposición térmica del biocarbón, y a 500 °C solo se obtiene un 3 % del mismo. Estos resultados pueden observarse gráficamente en la **Figura 26**.

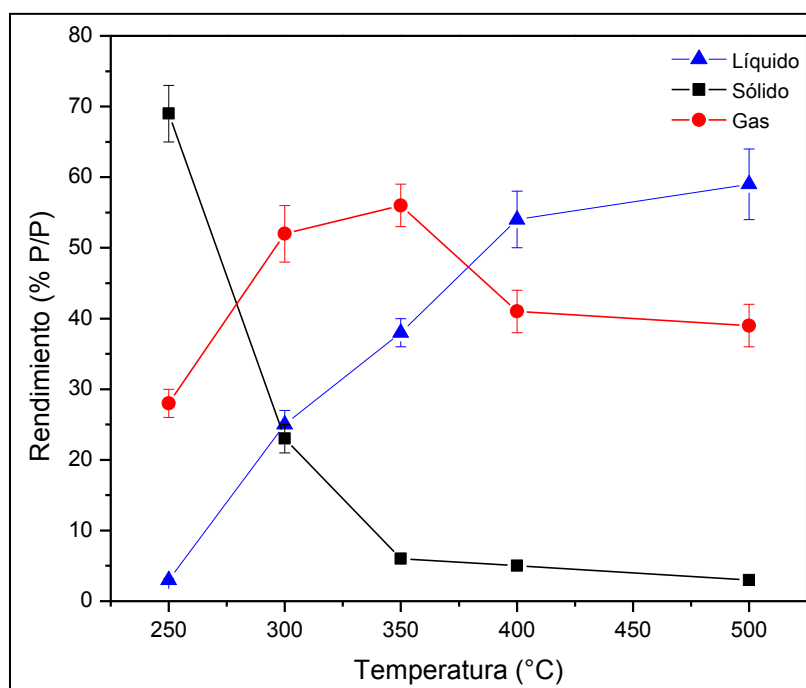


Figura 26. Variación de los productos obtenidos en la pirólisis de CM en función de la temperatura.

El análisis de los resultados muestra que es posible obtener muy buenos rendimientos de fracción líquida a partir de pirólisis rápida de CM (~ 60 % de biolíquido a 500 °C) si se compara con resultados reportados en bibliografía. Por ejemplo Demirbas⁵¹ estudió el efecto de la temperatura en las pirólisis de diferentes tipos de biomásas, obteniendo los máximos rendimientos de productos líquidos (42-48 %) a temperaturas entre 450- 550 °C. Cao y col.¹⁰³ realizaron la pirólisis de mazorca de maíz con un rendimiento de biolíquido de un 34 % a 600 °C. Por su parte, Williams y Nugranad¹⁰⁴ estudiaron el efecto de la temperatura en el rendimiento de la pirólisis de cáscara de arroz, el mayor rendimiento de aceite pirolítico (46 %) se presentó a la temperatura de 400 °C.

El pretratamiento del material de partida puede tener implicaciones significativas en la producción de productos químicos de interés en los procesos de pirólisis. El objetivo del pretratamiento es reducir la cristalinidad de la celulosa de modo que se facilite la degradación térmica del material alcanzando altos rendimientos de azúcares.⁹⁶

Este tipo de proceso ataca directamente a los enlaces existentes en la matriz celulósica alterando su estructura cristalina. El tratamiento se llevó a cabo utilizando ácido fosfórico diluido como se explicó en el capítulo 2, empleando dos metodologías: tratamiento con ácido fosfórico a la celulosa con calentamiento convencional y con calentamiento asistido por microondas.

En la **Tabla 6** se observan los resultados obtenidos en las pirólisis de celulosa tratada con ácido. En la misma se puede apreciar como el tratamiento químico al material de partida afectó el rendimiento de las fracciones sólida, líquida y gaseosa, en comparación con la celulosa microcristalina pura.

En la **Figura 27** se muestran como varían los rendimientos de las fracciones sólida, líquida y gaseosa, obtenidas en las pirólisis de celulosa tratada con ácido fosfórico con calentamiento convencional (CT), en función de la temperatura.

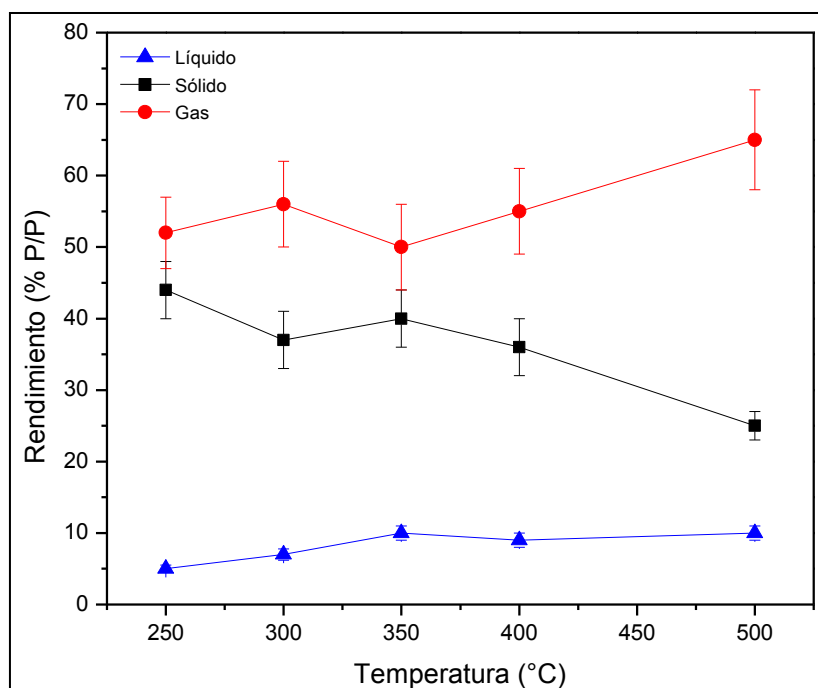


Figura 27. Variación de los productos obtenidos en la pirólisis de CT de acuerdo con la temperatura.

Los resultados muestran un incremento en la producción de gases al aumentar la temperatura de pirólisis y una disminución en el rendimiento en peso del biocarbón. Se puede observar que el porcentaje en peso de la fracción líquida aumenta hasta 350 °C y luego se mantiene prácticamente constante a temperaturas superiores. Como se mencionó anteriormente, el aumento de la temperatura produce el craqueo de las moléculas orgánicas existentes en el gas de pirólisis, incrementando la producción de gases no condensables.

Los resultados indican que la impregnación de la celulosa con ácido fosfórico con calentamiento convencional disminuyó considerablemente la cantidad de biolíquido, si se compara con la cantidad producida a partir de celulosa no tratada.

Los resultados cambiaron sustancialmente cuando se realizó la pirólisis de CTM. Se obtuvo un rendimiento aceptable de biolíquido a 300 °C (35 %), (ver **Tabla 6**). Este resultado está en concordancia con las imágenes de SEM (**Figura 25**) obtenidas para la celulosa impregnada con ácido en microondas.

En las micrografías se pudo observar que la fibra de celulosa se encuentra morfológicamente similar a la celulosa sin tratamiento. Este resultado también se comprobó mediante XRD, en donde se pudo apreciar que no hubo diferencias significativas en los patrones de difracción de CTM y CM.

No obstante, la impregnación del material con ácido fosfórico disminuyó el número de microrregiones ordenadas en las muestras de celulosa microcristalina, cuando esta fue tratada con ácido mediante calentamiento convencional, esto está en concordancia con la disminución del índice de cristalinidad determinado mediante XRD. Las modificaciones en la estructura cristalina del material producidas por el tratamiento con ácido, produjo un efecto pronunciado en la degradación térmica de la celulosa, se favorecieron los procesos de deshidratación y depolimerización, aumentando de esta manera los productos volátiles en las reacciones de pirólisis. Estos resultados se confirman mediante bibliografía.⁹⁷

Cabe destacar que la pirólisis de CTM (35 %) dio un mayor rendimiento de biolíquido comparado con las pirólisis de CM (25 %) y CT (7 %) a una misma temperatura. El efecto del tratamiento con ácido empleando irradiación de microondas mejoró notablemente el rendimiento de la fracción líquida lo que sugiere su aplicación como una metodología alternativa a tener en cuenta si se quiere tratar químicamente diferentes tipos de biomasa en un futuro.

A modo comparativo, en la **Figura 28** se muestra gráficamente como influye el pretratamiento en el rendimiento de los productos obtenidos en las pirólisis de CT y CTM comparado con CM.

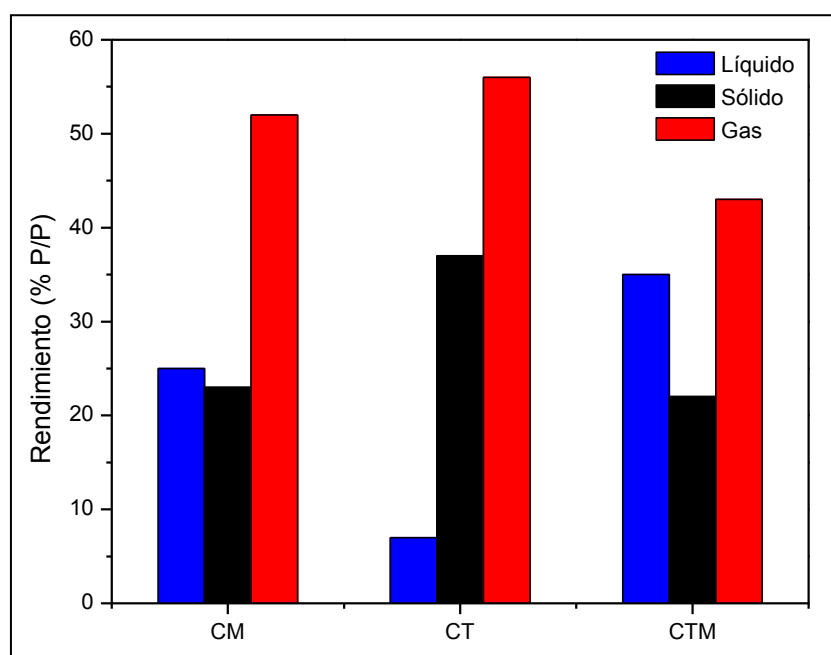


Figura 28. Rendimiento de los productos obtenidos en las pirólisis CM, CT y CTM a 300°C.

La fracción líquida fue caracterizada por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). El porcentaje del área del pico de los productos detectados depende del factor de respuesta del detector del espectrómetro de masas. Esto dificulta la cuantificación exacta de los productos. Se debe indicar que las áreas en porcentaje de los picos cromatográficos no representan la concentración real de los compuestos pero sirven para realizar una cuantificación aproximada. Los diferentes compuestos fueron identificados (similitud superior al 90 %), por comparación del espectro de masas con los compuestos de la librería NIST, disponible en el equipo.

El mecanismo de degradación térmica de la celulosa mediante pirólisis ha sido estudiado por diversos autores.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Estudios previos indican que la celulosa comienza a deshidratarse en el rango de temperaturas de 200-280 °C, por un proceso endotérmico para producir anhidrocelulosa. A temperaturas inferiores a 300 °C se produce una reducción del grado de polimerización de la celulosa

por rotura de enlaces, aparición de radicales libres, eliminación de agua, formación de grupos carbonilos y carboxilos, evolución de CO y CO₂ y, finalmente, producción del residuo sólido carbonoso.¹⁰⁸ A temperaturas superiores a 300 °C la celulosa se descompone por rotura de la cadena polimérica a nivel de los enlaces glucosídicos entre los monómeros de glucosa, para formar varios derivados anhidroazucarados, siendo el Levoglucosan el mayoritario.¹⁰⁶

Se propone que la degradación térmica de la celulosa puede ser representada por dos vías de reacción competitivas (**Figura 29**), una es la formación de anhidrocelulosa y la otra es la depolimerización para formar LG, el cual puede sufrir deshidratación e isomerización para dar otros anhidroazúcares como LGO y DGP.¹⁰⁹ Además de los productos mencionados anteriormente, el pirolizado contiene cantidades menores de los productos formados a partir de la deshidratación de las unidades de glucosa como furfural y derivados de furanos. Estos productos de deshidratación son muy importantes como intermediarios en la formación del residuo carbonoso.

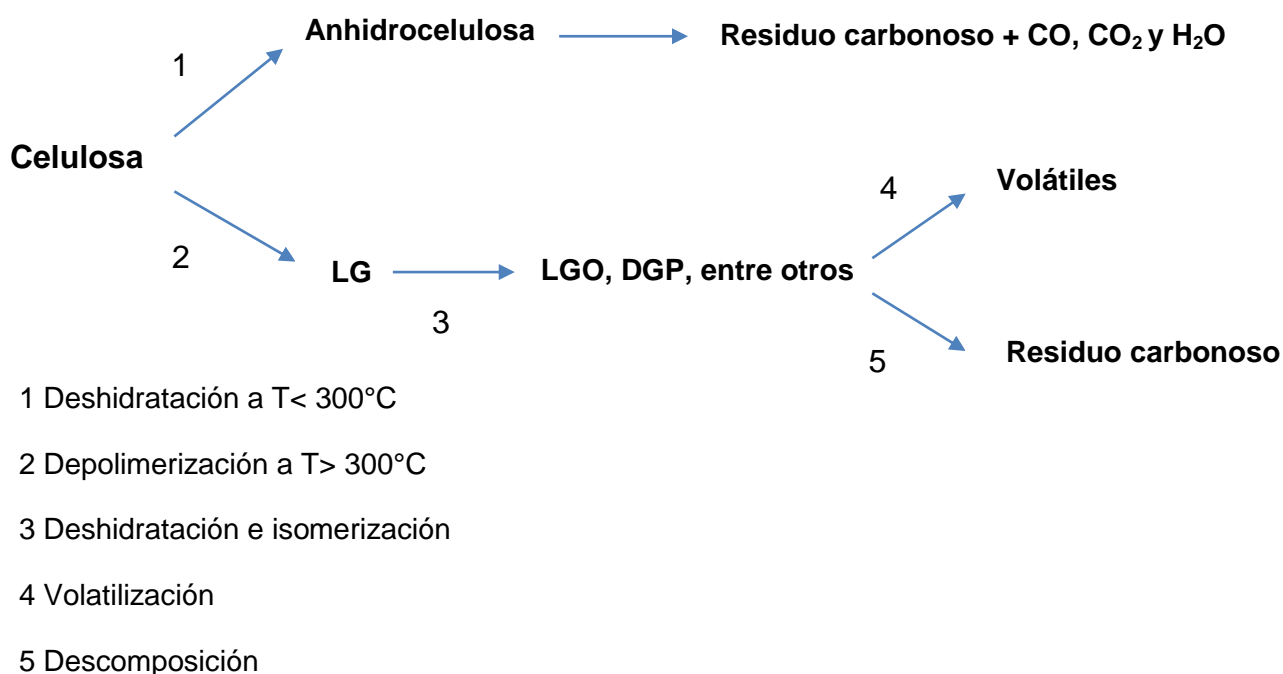


Figura 29. Mecanismo de degradación de la celulosa.

De acuerdo con los cromatogramas de la pirólisis rápida CM, a temperaturas superiores a 300 °C, se obtiene como producto mayoritario LG (ver **Tabla 6**), estos resultados están en concordancia con los reportados en la bibliografía.⁹⁷ El LG es una de las mayores fracciones en peso de los condensados obtenidos de la pirólisis, cuando se evitan reacciones secundarias.¹¹⁰

Es interesante señalar que resultó inesperada la formación de LGO a bajas temperaturas cuando este producto siempre fue minoritario en el biolíquido de pirólisis de CM. En base a estos resultados, el comportamiento térmico de LG fue verificado en nuestro sistema cuando la pirólisis rápida de LG puro fue llevada a cabo a 250 °C y 0.05 Torr. Bajo esas condiciones la composición del pirolizado fue de 29 % de LGO, 24 % de compuestos aromáticos, 12 % de DGP y 36 % de LG remanente. Por otra parte, aunque LG puede deshidratarse para dar LGO a bajas temperaturas, la cantidad de LG en el pirolizado a 250 °C es muy baja (solo 2 %). Además, nuestro estudio de pirólisis corroboró que LG es estable térmicamente generando solo un 29 % de LGO durante la pirólisis. En consecuencia, podemos concluir que LGO detectado a bajas temperaturas se produce simultáneamente con LG, y no surge de la transformación de este. La formación de LGO requiere la escisión del enlace glicosídico y de reacciones de deshidratación intramoleculares. De acuerdo con estudios anteriores esas dos reacciones se pueden llevar a cabo en diferentes órdenes, resultando en las diferentes vías de formación de LGO (**Figura 30**).^{108,109} Este hecho, podría explicar las considerables cantidades de LGO formadas a temperaturas donde la formación de LG no se ve favorecida.

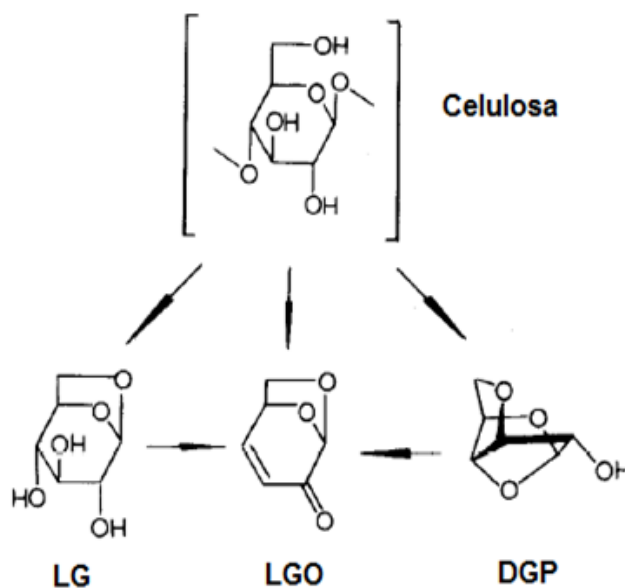


Figura 30. Deshidratación de celulosa y derivados de glucosa para formar LGO (adaptado de referencia¹⁰⁸).

Aparte de anhidroazúcares, otros compuestos se formaron durante la pirólisis. Así, se han identificado hidrocarburos aromáticos como xilenos y etilbenceno, y diferentes derivados de furanos en las reacciones a bajas temperaturas. Es sabido que la formación de esos compuestos ocurre a través de diferentes reacciones incluyendo fragmentaciones, reordenamientos y aromatización.^{111,112}

En el caso de la pirólisis de CT se observó un comportamiento diferente. Se obtuvo LGO como producto principal y con altos rendimientos en las reacciones de pirólisis a temperaturas inferiores a 400 °C y solamente una pequeña proporción de LG a temperaturas superiores a 350 °C. Un similar comportamiento ha sido descrito en el estudio térmico de materiales celulósicos impregnados con ácido fosfórico, demostrando que el efecto del tratamiento ácido conlleva a la formación de LGO como producto mayoritario.⁹⁷

¹⁰⁸ Halpern y col. ¹¹³ propusieron un posible mecanismo para la formación de LGO a partir de la deshidratación de LG cuando la reacción fue catalizada con ácido (**Figura 31**).

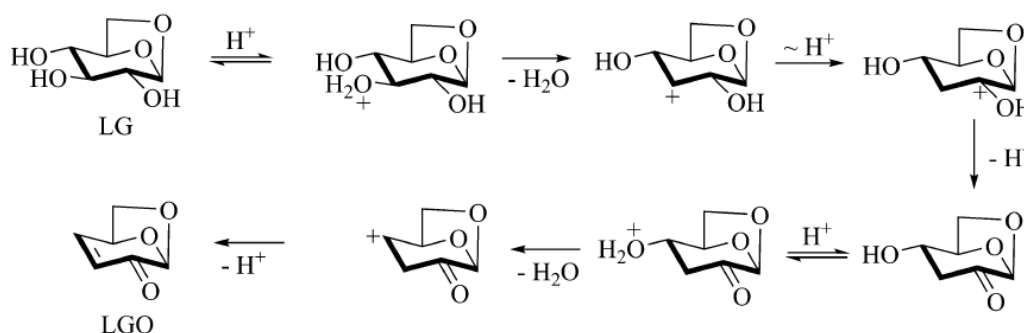


Figura 31. Etapas posibles en la conversión de LG a LGO en la pirólisis de CT (extraído de referencia¹¹³).

Otros anhidroazúcares como 1,4:3,6-dianhidro-α-D-glucopiranososa (DGP) y 1-hidroxi-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-4-ona (LAC) se obtuvieron en las reacciones de pirólisis de CT. Entre 350 °C y 400 °C se obtuvo DGP como producto principal. Este compuesto es un intermediario en la deshidratación de LG para dar LGO y su formación está fuertemente afectada por las condiciones de la reacción.^{114,115} A temperaturas superiores a 400 °C se obtuvieron hidrocarburos aromáticos como productos mayoritarios **Tabla 6**.

El análisis de la fracción líquida de CTM mostró variaciones en la composición del pirolizado respecto de la composición de la fracción líquida obtenida a partir de la pirólisis de CT. Se observó que la proporción de LGO disminuyó y aumentó la cantidad de aromáticos lo cual evidencia una diferencia estructural del material de partida. Teniendo en cuenta que la cantidad de bio líquido triplica a la obtenida con CT, el tratamiento con ácido a la celulosa con calentamiento asistido por microondas sería la condición más favorable para obtener LGO.

En la **Figura 32** se representa en forma gráfica los resultados del análisis cromatográfico de los productos obtenidos en la fracción líquida en las pirólisis de CM y CT.

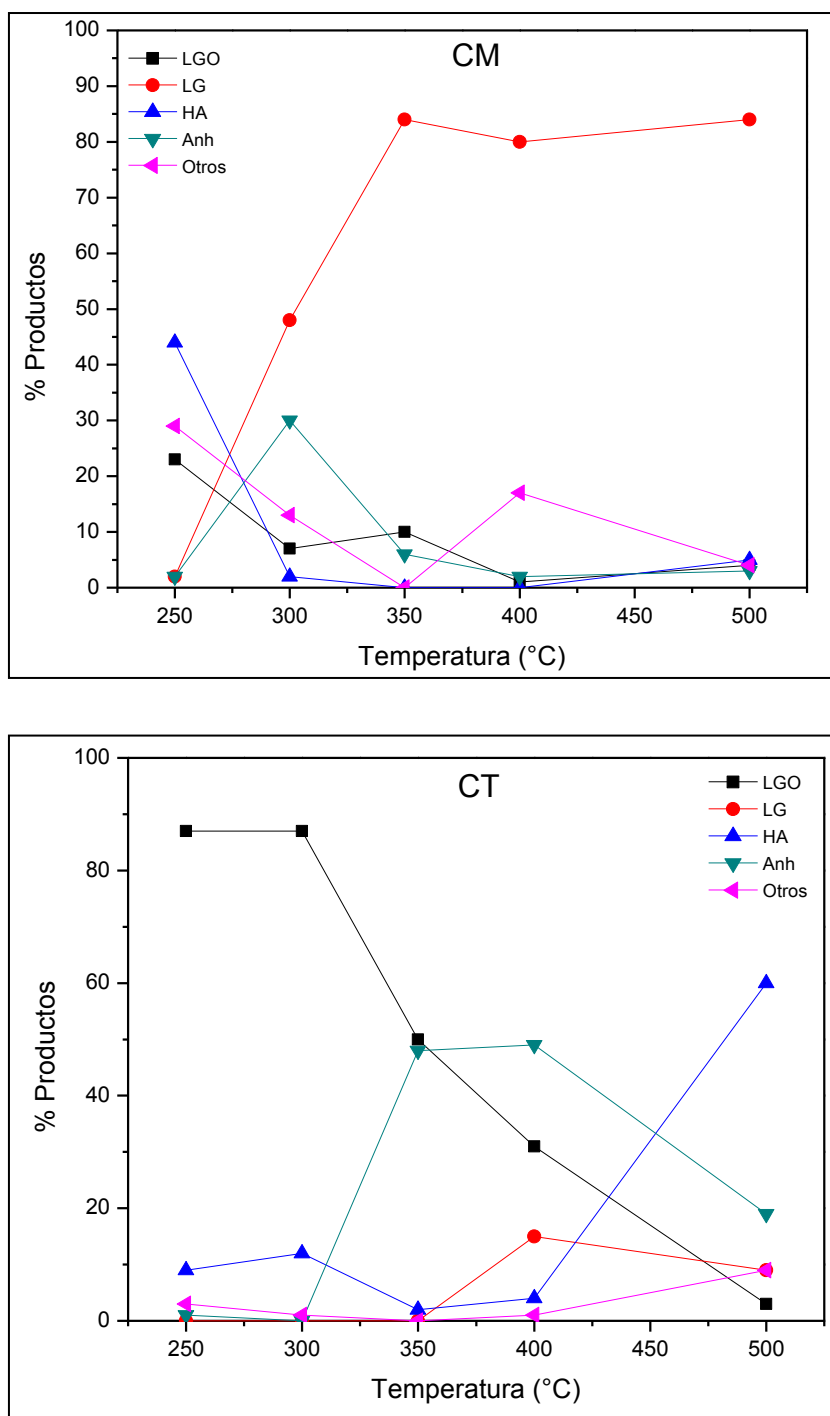


Figura 32. Composición de la fracción líquida obtenida por pirólisis CM y CT en función de la temperatura.

A modo comparativo, en la **Figura 33** se representa en forma gráfica el rendimiento y la composición del biolíquido obtenido en las pirólisis de CM, CT y CTM a 300 °C. Se puede observar cómo influye notoriamente el material de partida en la distribución de los productos obtenidos a una misma temperatura de trabajo.

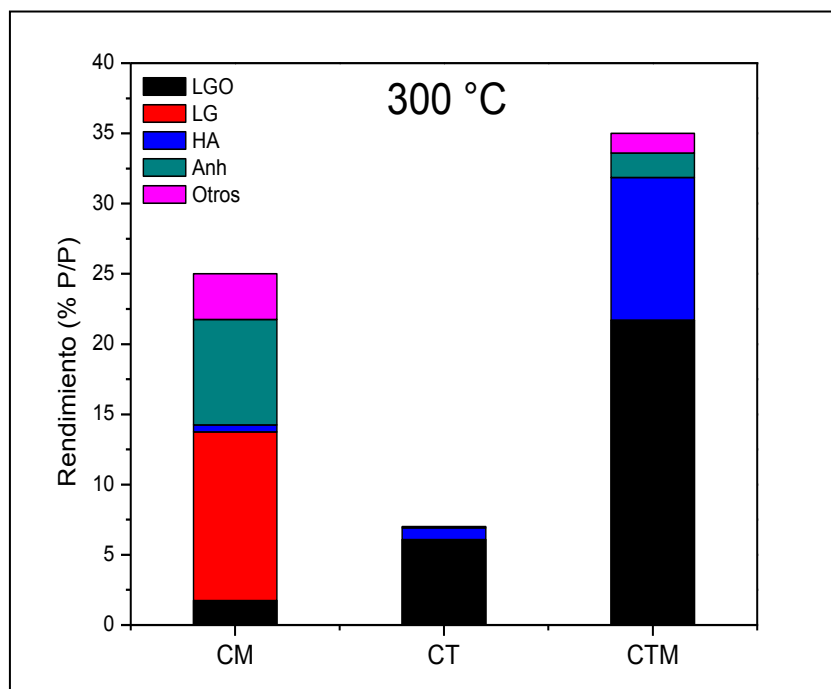


Figura 33. Rendimiento y composición del biolíquido obtenido en la pirólisis de CM, CT y CTM a 300 °C.

3.3.3.2 Pirólisis catalítica

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y con el objeto de aumentar el rendimiento de la fracción líquida y obtener una mayor proporción de los productos deseados, se emplearon diferentes catalizadores heterogéneos para determinar la influencia de los mismos en la conversión térmica de celulosa. Se sabe que la adición de un catalizador sólido, en las reacciones de pirólisis, permite, en la mayoría de los casos, modificar a conveniencia la distribución de

productos, logrando la selectividad hacia un producto determinado. Por otro lado, la utilización de catalizadores sólidos constituye una buena opción para optimizar el proceso de degradación térmica de materiales celulósicos ya que permiten una disminución en la temperatura de trabajo reduciendo el consumo energético del sistema. La pirólisis catalítica ha sido empleada en varios trabajos para transformar las moléculas que vienen de la descomposición primaria de la biomasa y obtener biolíquidos con propiedades mejoradas.¹¹⁶⁻¹²¹ En general la acidez de los catalizadores es la propiedad que resulta crucial. Por ejemplo el catalizador ácido HZSM-5 fue empleado en la pirólisis de madera de sauce y se logró un biolíquido con una concentración de compuestos fenólicos mucho mayor que cuando no se empleó catalizadores durante las pirólisis.¹²² Sin embargo, este catalizador llevaba a muy bajos rendimientos de líquidos debido a su elevada acidez. Por ello se comenzaron a estudiar catalizadores heterogéneos con acidez suave como los son algunos catalizadores mesoporosos.^{117,120} Pasando ahora a la pirólisis de celulosa y el empleo de catalizadores heterogéneos, los trabajos que pueden encontrarse en la bibliografía no son muy numerosos.¹²³⁻¹²⁶ Nuevamente se concluyó que la acidez de los catalizadores es un parámetro de importancia fundamental y que deberían emplearse sistemas con una acidez media, ya que la fuerte conlleva a una baja formación de líquidos debido a que se promueve la formación de gas.

Teniendo en cuenta las consideraciones antes mencionadas, para este estudio se seleccionaron seis catalizadores con diferentes propiedades físicas y químicas: Nb_2O_5 , CeO_2 , SiO_2 , HSA- SiO_2 , Si-MCM-48 y Al-Fe-MCM-48. La motivación de esta selección fue emplear catalizadores con una acidez media como lo son los de la familia de los mesoporosos MCM-48. Para completar el estudio se decidió utilizar por un lado catalizadores con una acidez elevada (como los son Nb_2O_5 y CeO_2) y por el otro sólidos con una acidez muy baja (como lo son las dos muestras de sílice SiO_2 y HSA- SiO_2).

En este trabajo se estudió la influencia de los catalizadores tanto en los rendimientos de las fracciones sólida, líquida y gaseosa como la distribución de los productos en el biolíquido (**Tabla 7**). Se seleccionó la temperatura de 300

°C, aunque en algunos casos se estudió a 350 °C, para realizar la mayor parte del estudio catalítico debido a que esta temperatura es menor que la temperatura de pirólisis no catalítica de celulosa en donde se obtienen mayores rendimientos del biolíquido (ver **Tabla 6**).

Tabla 7. Resultados de las pirólisis catalíticas de CM y CT. Comparación con resultados de pirólisis no catalítica a 300 °C.

Celulosa	Catalizador	Rendimiento de la fracción (% P/P) ^a			Productos en la fracción líquida ^b			
		Líquida	Sólida	Gaseosa	LGO	LG	HA	Anh
CM	-	25 ± 2	23 ± 2	52 ± 4	7	48	2	30
CM	Nb ₂ O ₅	45 ± 3	8,1 ± 0,5	47 ± 3	1	95	1	3
CM	CeO ₂	41 ± 3	8,0 ± 0,5	51 ± 3	6	75	2	16
CM	SiO ₂	44 ± 3	10 ± 0,6	46 ± 3	4	89	0	6
CM	HSA-SiO ₂	42 ± 3	12,0 ± 0,8	46 ± 3	1	81	3	15
CM	AlFe-MCM-48	40 ± 3	10,0 ± 0,6	49 ± 3	2	90	2	5 ^c
CM	Si-MCM-48	31 ± 2	18 ± 1	51 ± 3	16	29	2	53 ^c
CM ^h	Si-MCM-48	44 ± 3	15 ± 1	41 ± 2	0	57	2	41 ^c
CT	-	7,0 ± 0,8	37 ± 4	56 ± 6	87	0	12	0
CT	Nb ₂ O ₅	19 ± 1	36 ± 2	45 ± 2	37	30	3	30 ^d
CT	CeO ₂	10,0 ± 0,6	35 ± 2	55 ± 4	35	10	0	55 ^e
CT	SiO ₂	3,0 ± 0,2	39 ± 2	58 ± 4	46	0	1	54 ^f
CT	HSA-SiO ₂	20 ± 1	36 ± 2	44 ± 3	81	0	0	16 ^g
CT	AlFe-MCM-48	12,0 ± 0,8	36 ± 2	52 ± 3	95	0	0	3
CT	Si-MCM-48	16 ± 1	28 ± 2	56 ± 4	60	4	28	5
CT ^h	Si-MCM-48	10,0 ± 0,6	36 ± 2	55 ± 3	96	0	0	4

^a Los valores resultan del promedio de tres experimentos y se informan con sus respectivos errores analíticos.

^b LGO: Levoglucosenona, LG: Levoglucosan, HA: Hidrocarburos aromáticos (Etilbencenos y Xilenos), Anh: Anhidroazúcares (1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranos (DGP) y 1-hidroxi-3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-4-ona (LAC)). Los productos se determinaron por cuantificación relativa mediante GC/MS.

^c DGP fue el único anhidroazúcar detectado.

^d 13 % de DGP y 17 % de LAC.

^e 21 % de DGP y 34 % LAC.

^f 16 % de DGP y 38 % LAC.

^g 7 % de DGP y 9 % de LAC.

^h Reacciones realizadas a 350°C

Un estudio preliminar indicó que la estructura química y morfológica de todos los catalizadores permanece inalterada a 300 °C bajo las condiciones de pirólisis utilizadas.

De acuerdo a los resultados el comportamiento pirolítico de la celulosa microcristalina en presencia de los diferentes catalizadores heterogéneos se vio substancialmente modificado en comparación con las reacciones de pirólisis no catalíticas del mismo material. Todos los catalizadores promovieron la formación de bio líquido (31-45 % de rendimiento) a 300 °C a expensas de una disminución de la fracción sólida y gaseosa. En la **Figura 34** y en la **Figura 35** se muestran de forma gráfica los rendimientos en porcentaje en peso de las fracciones líquidas, sólidas y gaseosas obtenidas en las pirólisis catalíticas de CM y CT a 300 °C, para los diferentes catalizadores heterogéneos empleados.

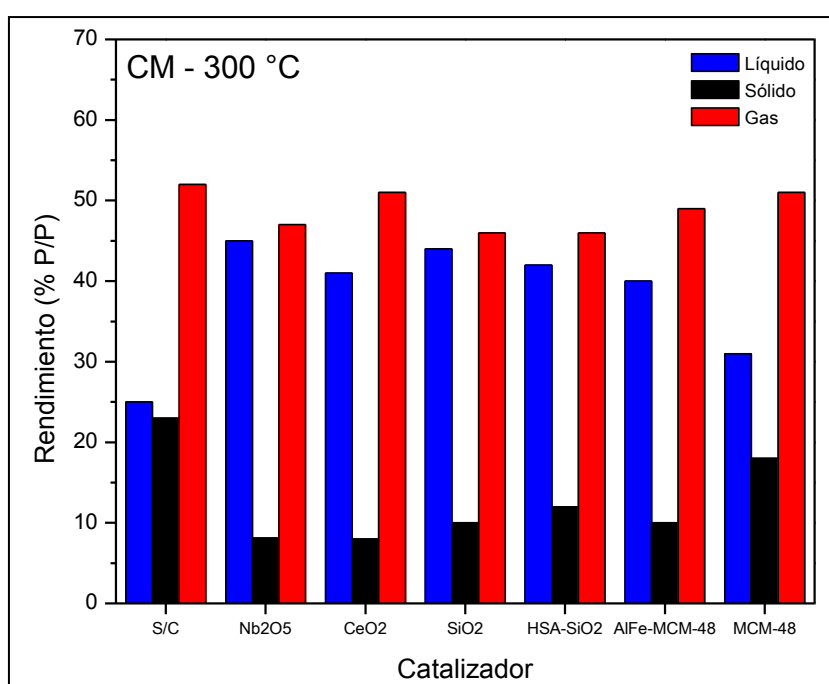


Figura 34. Rendimiento de las fracciones sólidas, líquidas y gaseosas en las pirólisis catalíticas de CM a 300°C.

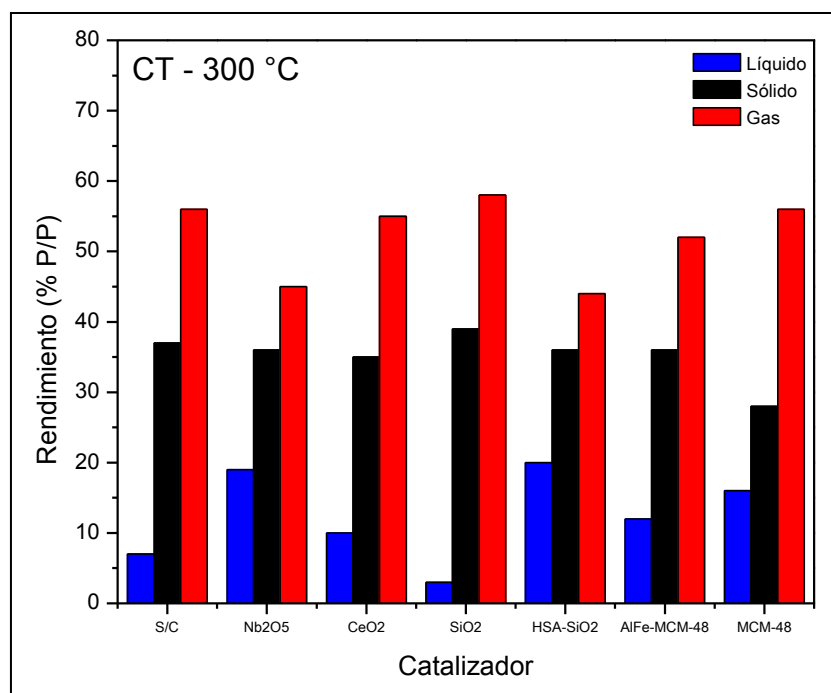


Figura 35. Rendimiento de las fracciones sólidas, líquidas y gaseosas en las pirólisis catalíticas de CT a 300°C.

Los resultados obtenidos reflejan que, en general, todos los catalizadores aumentaron la producción de biolíquido a temperaturas menores que las requeridas para obtener un rendimiento similar al de las reacciones de pirólisis no catalizadas ($T > 400$ °C).

Teniendo en cuenta que los catalizadores empleados en las reacciones catalíticas muestran diferentes propiedades ácidas, se observó, que esta propiedad no modificó sustancialmente el rendimiento de los productos líquidos. Por ejemplo el uso de niobia, que presenta una acidez casi trece veces mayor que sílica (**Tabla 5**), permitió obtener un valor casi idéntico de la fracción líquida utilizando sílica como catalizador. Así, el aumento de biolíquido estaría más asociado con la interacción de la celulosa con la superficie heterogénea del catalizador que a las propiedades ácidas del mismo. El incremento de la fracción líquida podría estar atribuido a una mayor transferencia de calor desde la superficie del catalizador hacia la celulosa ayudando a la degradación de la misma.

El efecto del catalizador mesoporoso MCM-48 fue menos pronunciado a 300 °C que el resto de los catalizadores empleados, en consecuencia se probaron reacciones con el mismo catalizador a temperaturas más elevadas. A 350 °C la cantidad de biolíquido obtenida fue similar a la obtenida a 300 °C. No se observaron cambios sustanciales en el rendimiento de la fracción líquida.

Cuando las pirólisis catalíticas fueron llevadas a cabo usando celulosa tratada con ácido fosfórico, la cantidad de las fracciones sólidas y líquidas aumentan ligeramente en comparación con las pirólisis no catalizadas de CT. La presencia de Nb_2O_5 y HSA- SiO_2 mejoró el rendimiento de la fracción líquida obteniendo 20 %, triplicando la cantidad obtenida en las pirólisis no catalíticas. Para el caso de los óxidos metálicos, la celulosa interactuó mejor con niobia que con ceria. En este caso, este comportamiento podría atribuirse a la mayor cantidad de sitios ácidos que tiene la niobia (**Tabla 5**).

Para el caso de los catalizadores a base de silicio, la performance catalítica fue mejor para el caso de HSA- SiO_2 que para Si-MCM-48 y SiO_2 . Nuevamente, en esta comparación, el diferente carácter ácido de esos catalizadores podría ser el responsable del comportamiento observado. Bajo este contexto podemos decir que los resultados obtenidos en las pirólisis catalíticas de CT, muestran que la acidez de los catalizadores juega un rol fundamental, si comparamos el comportamiento de los materiales que tienen similares características químicas. Sin embargo, en el caso de las reacciones catalizadas por Al-Fe-MCM-48 la formación de biolíquido no aumentó significativamente, a pesar de que este catalizador tiene un mayor número de sitios ácidos que Si-MCM48 debido a la incorporación de los iones Al y Fe a la matriz silícea. En este caso particularmente, podríamos señalar que la alta área superficial favoreció la formación de productos gaseosos. Debido a esto podemos decir que la superficie del catalizador es otra variable relevante.

Estos resultados ponen de manifiesto, la diversidad de factores relacionados tanto con el material de partida (cristalinidad, tipo de impregnación) como con el catalizador empleado y sus características fisicoquímicas que afectan la producción de las diferentes fracciones durante las pirólisis. El uso de

catalizadores mejoró considerablemente la eficiencia del proceso como se pudo observar en este trabajo. El efecto de la acidez de los catalizadores heterogéneos se vio reflejado en las temperaturas de degradación de CM en donde los catalizadores lograron un aumento en la fracción líquida a temperaturas menores a las requeridas en el proceso no catalítico. Sin embargo, la acidez de los catalizadores no fue el único parámetro que controló estos procesos, el efecto de la estructura del catalizador también jugó un rol fundamental. Debe tenerse en cuenta que es prácticamente imposible variar un parámetro, manteniendo el resto constante en una serie de catalizadores. Por ejemplo si se desea analizar una serie de catalizadores donde el área superficial varíe, es imposible que al mismo tiempo no varíe la acidez. Esto torna el análisis del efecto de una serie de catalizadores, en una tarea muy compleja.

Acerca de la composición del biolíquido, se obtuvo una concentración relativamente elevada de LG para todas las reacciones catalizadas de celulosa microcristalina. Considerando que la cantidad de biolíquido obtenido es superior que el de las reacciones no catalizadas a la misma temperatura, la conversión relativa de LG fue superior en las pirólisis catalíticas.

Las reacciones de pirólisis de CM utilizando MCM-48 como catalizador tuvieron un comportamiento muy diferente respecto de las otras reacciones catalíticas. Esto es, a 300 °C se obtienen bajos rendimientos de LG (29 %) aumentando hasta 57 % para temperaturas superiores. Además se observó un aumento de la concentración de DGP acompañado por un incremento de LGO que podría atribuirse a las propiedades intrínsecas del material catalítico, favoreciendo la deshidratación de LG a DGP y en menor medida a LGO. Tales características serían baja concentración y menor fuerza de los sitios ácidos combinados con una alta área superficial específica y presencia de mesoporos.

Un comportamiento más complejo se observó cuando se realizaron las pirólisis catalíticas de CT. Los rendimientos de LGO fueron más elevados cuando se emplearon MCM-48 y HSA-SiO₂ como catalizadores y, al igual que en las pirólisis no catalizadas de CT, tampoco se obtuvo LG. Por el contrario, el

empleo de ceria, niobia y sílica produjeron un biolíquido enriquecido en DGP y LAC.

Estos resultados indican que las reacciones de deshidratación de LG dependieron fuertemente del tipo de catalizador utilizado. Así, aquellos que presentan altas áreas superficiales, favorecieron la transformación de LG a LGO mientras que los óxidos, de menor área superficial, promovieron la formación de DGP y LAC, intermediarios en la síntesis de LGO, como los componentes más importantes en el biolíquido. Para explicar la diferencia en la producción de LGO entre los catalizadores con mayor y con menor área superficial específica, debe considerarse que los tres productos, LGO, DGP y LAC provienen de la deshidratación de LG. Sin embargo, el primer azúcar se origina por la pérdida de dos moléculas de agua, mientras que DGP y LAC surgen de la pérdida de una sola molécula de agua. Los resultados catalíticos indican que a mayor superficie expuesta mayor es el número de moléculas de agua abstraídas de LG.

En resumen se observó que la distribución de productos en el biolíquido, fue fuertemente influenciada tanto por la naturaleza del material de partida como así también por el tipo de catalizador heterogéneo empleado.

Para las reacciones pirolíticas de CM, el empleo de catalizadores mejoró el rendimiento de LG en comparación con las reacciones de pirólisis no catalizadas. En las pirólisis de CT, sólo los catalizadores mesoporosos mejoraron el rendimiento de LGO, el cual fue el compuesto predominante en las reacciones no catalizadas. El resto de los materiales catalíticos favorecieron la formación de otros anhidroazúcares importantes como DGP y LAC.

Los resultados anteriormente mencionados se representan gráficamente en la **Figura 36**.

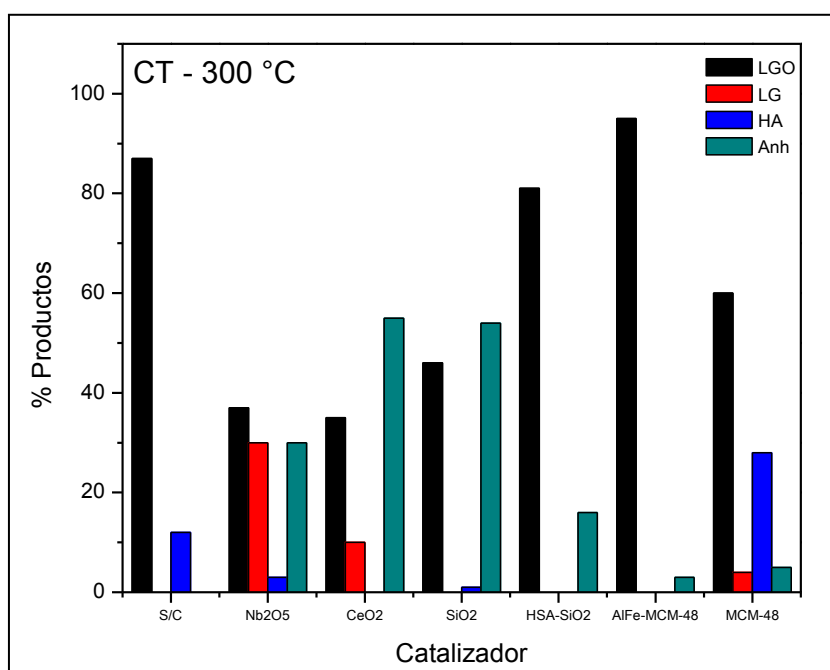
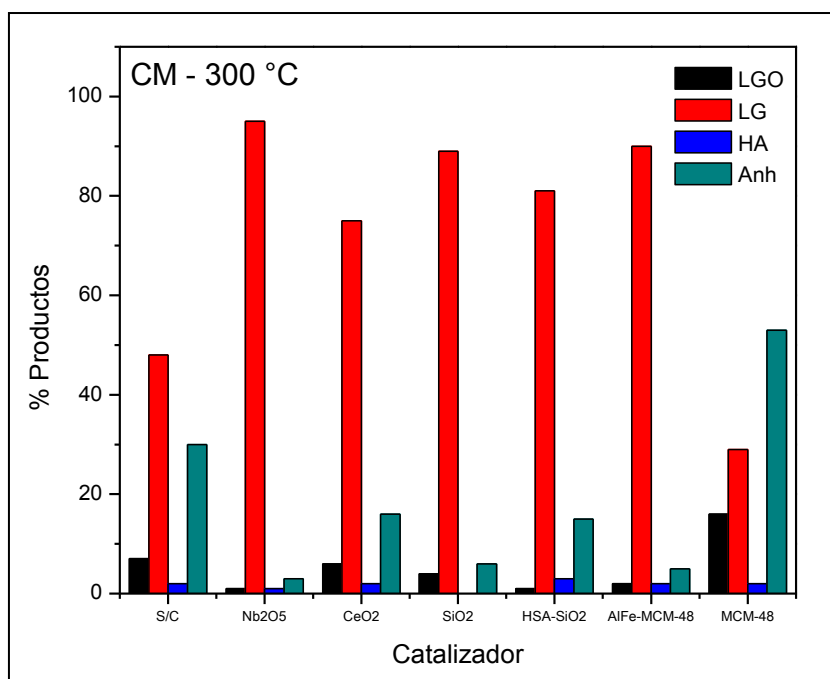


Figura 36. Composición de las fracciones líquidas en las pirólisis catalíticas de CM y CT.

Concerniente a los catalizadores y si se piensa en una aplicación tecnológica de las pirólisis catalíticas, la regeneración y reutilización del catalizador posterior a las pirólisis, son aspectos muy importantes a ser estudiados teniendo en cuenta la cantidad utilizada de los mismos (0,1 g) en las reacciones. Para evaluar un potencial re-uso de los catalizadores se decidió realizar una activación de CeO_2 y SiO_2 para utilizarlos nuevamente en reacciones de celulosa. En este contexto, el residuo sólido, que es una mezcla de biocarbón y catalizador, resultante de las primeras reacciones de pirólisis catalíticas con CeO_2 y SiO_2 fue activado mediante calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas en mufla. Este material, luego se mezcló con celulosa pura y se sometió nuevamente a proceso de pirólisis a $300\text{ }^\circ\text{C}$. En el caso del biocarbón resultante de los experimentos con ceria, el sólido obtenido en este segundo experimento ($\text{CeO}_2\text{-II}$) fue calcinado y sometido nuevamente a pirólisis con celulosa microcristalina.

Después de las calcinaciones, el análisis de XRD del sólido carbonoso conteniendo sílica o ceria, mostró que los catalizadores mantuvieron la estructura cristalina de los óxidos originales (**Figura 37**). Sin embargo, el análisis de los productos líquidos indicó que el comportamiento del catalizador se vio afectado después de la segunda pirólisis (**Tabla 8**). Se pudo determinar que la reutilización de SiO_2 modificó la distribución de los productos promoviendo la formación de hidrocarburos aromáticos a expensas de la formación de LG, aunque la cantidad de sólido, líquido y gas no cambió significativamente. Para las reacciones catalizadas con ceria, después de la primera calcinación, la formación de biolíquido, como así también el rendimiento de LG en la fracción líquida no se vieron afectadas respecto de la primera pirólisis. Por el contrario, después de la segunda calcinación, en la tercera pirólisis la fracción líquida decrece y se produce un aumento de la fracción gaseosa. Estos resultados mostraron una gran degradación de la celulosa para dar compuestos más volátiles, con la correspondiente pérdida de selectividad del catalizador hacia la formación de anhidroazúcares. En este caso se evidencia un aumento de la proporción de hidrocarburos aromáticos y una disminución de la cantidad de LG.

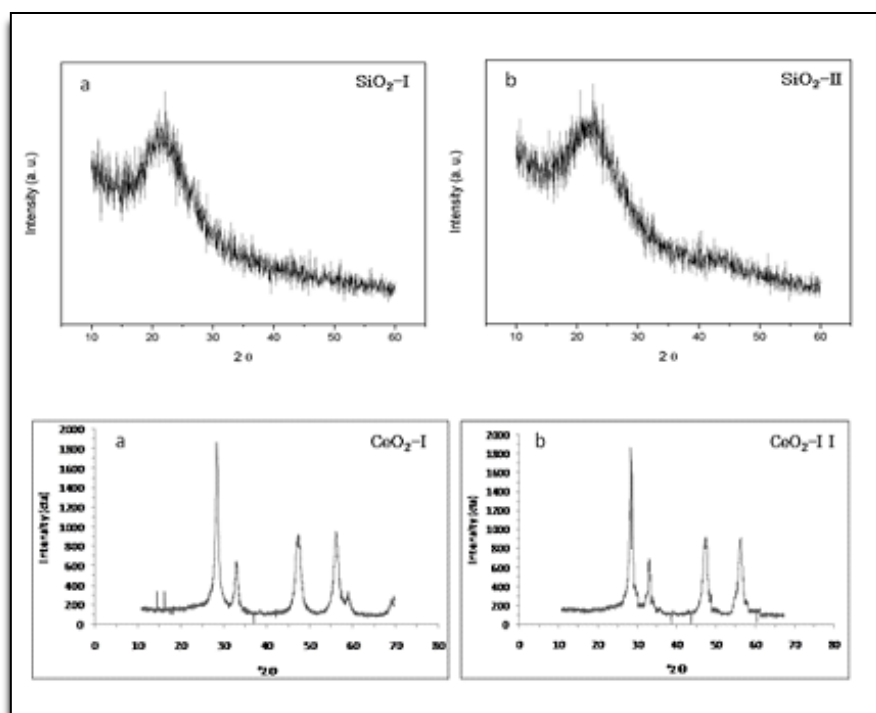


Figura 37. Difractogramas del biocarbón sólido conteniendo sílica y ceria después de la regeneración: **(a)** primera pirólisis y **(b)** segunda pirólisis.

Tabla 8. Distribución de los productos en pirólisis catalíticas de celulosa utilizando catalizador fresco y regenerado.

Catalizador	T (°C)	Rendimiento (% P/P) ^a			Productos en la fracción líquida ^b			
		Líquido	Sólido	Gas	LGO	LG	HA	Anh
SiO ₂ ^c	300	44 ± 3	10,0 ± 0,7	46 ± 3	4	89	0	6
SiO ₂ -I ^d	300	38 ± 2	10,0 ± 0,7	52 ± 3	9	67	17	7
CeO ₂ ^c	300	41 ± 2	8,0 ± 0,5	51 ± 3	6	75	2	16
CeO ₂ -I ^d	300	38 ± 2	20 ± 2	42 ± 3	2	80	1	16
CeO ₂ -II ^e	300	14,0 ± 0,9	26 ± 2	60 ± 5	0	16	77	3

^a Los valores resultan del promedio de tres experimentos y se informan con sus respectivos errores analíticos.

^b LGO: Levoglucosenona, LG: Levoglucosan, HA: Hidrocarburos aromáticos (Etilbencenos y Xilenos), Anh: Anhidroazúcares (1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranososa (DGP) y 1-hidroxi-3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-4-ona (LAC)). Los productos se determinaron por cuantificación relativa mediante GC/MS.

^c Catalizador fresco.

^d Catalizador después de la primera calcinación.

^e Catalizador después de la segunda calcinación.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, tanto el sólido conteniendo ceria como el sólido que contiene sílica, pueden ser regenerados y reutilizados al menos una vez como catalizador en las pirólisis. El empleo de estos sólidos como materiales catalíticos permitió generar buenos rendimientos de biolíquido enriquecido con LG.

3.3.4 Pirólisis de celulosa en sistema estático

Las pirólisis de celulosa se llevaron a cabo en dos sistemas estáticos. En uno de los sistemas se utilizó un reactor de microondas y en el otro un reactor tipo batch. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas empleados.

3.3.4.1 Pirólisis de celulosa asistida por microondas

Diversos autores estudiaron la degradación de diferentes tipos de biomasa mediante procesos térmicos asistidos por microondas.¹²⁷⁻¹³⁰

El empleo de esta metodología ha permitido obtener altos rendimientos de biolíquidos y selectividad hacia los productos deseados en tiempos muy cortos de reacción.

Con el fin de evaluar el efecto de la irradiación por microondas sobre la degradación térmica de CM y CT, se llevaron a cabo las reacciones de pirólisis inducidas por microondas tanto en presencia como en ausencia de catalizadores. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo de microondas diseñado para síntesis, que consta de una cavidad en la cual se introduce un reactor de cuarzo conteniendo en su interior la muestra, en este caso celulosa o celulosa más catalizador. La irradiación del sólido se produjo en un sistema cerrado de irradiación.

Los resultados experimentales y las condiciones de operación del equipo se muestran en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Distribución de los productos obtenidos mediante pirólisis inducidas por microondas.

Celulosa	Catalizador ^a	T(°C)/ Potencia (W) ^b	t (min) ^c	Rendimiento (% P/P) ^d			Productos en la fracción líquida ^e			
				Líquido	Sólido	Gas	LGO	Anh	Fur ^f	HA
CM	-	250/150	5	9±1	79±8	12±1	71	18	3	8
CM	-	250/150	10	3,0±0,3	84±8	13±1	61	28	-	6
CM	-	250/300	15	4,0±0,4	91±9	5,0±0,5	43	56	-	-
CM	-	300/150	5	5,0±0,5	66±7	29±3	66	4	-	30
CM	-	150-300/150	7	3,0±0,4	73±7	24±3	67	11	18	4
CT	-	250/150	5	2,0±0,3	50±5	48±5	49	2	41	8
CM	CeO ₂	250/300	15	5,0±0,6	88±9	7,0±0,8	17	22	-	61
		250-280/150	5	2,0±0,3	78±8	20±2	11	27 ^g	24	25
CM	Nb ₂ O ₅	250/300	5	4,0±0,5	87±9	9±1	77	3	20	-
		250-280/150	4	4,0±0,5	71±7	25±3	40	7	26	18
CM	SiO ₂	250/300	5	7,0±0,8	83±8	10±1	30	36	34	-
		250-280/150	6	4,0±0,5	73±7	23±2	31	12	28	16
CM	HSA-SiO ₂	250/300	5	2,0±0,3	83±8	15±2	32	8	0	60
		250-280/150	6	6,0±0,7	70±7	24±3	37	17	26	14
CM	AlFe-MCM-48	250/300	5	2,0±0,3	88±9	10±1	70	18	4	5
		250-280/150	6	2,0±0,3	65±7	33±3	34	21	29	10

LGO Levoglucosenona, LG Levoglucosan, HA Hidrocarburos aromáticos (Etilbencenos y Xilenos), Anh Anhidroazúcares (1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranos (DGP) y 1-hidroxi-3,6-dioxabicyclo [3.2.1]octan-4-ona (LAC))

^a 10% P/P de catalizador sólido mezclado con celulosa pura.

^b Máxima potencia alcanzada.

^c Tiempo total de irradiación.

^d Los valores resultan del promedio de tres experimentos y se informan con sus respectivos errores analíticos.

^e LGO: Levoglucosenona, LG: Levoglucosan, HA: Hidrocarburos aromáticos (Etilbencenos y Xilenos), Anh: Anhidroazúcares (1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranos (DGP) y 1-hidroxi-3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-4-ona (LAC)). Los productos se determinaron por cuantificación relativa mediante GC/MS.

^f Furanos.

^g Composición: 20 % de LG y 7 % de DGP

Para las pirólisis catalíticas y no catalíticas en microondas, la fracción líquida se vio reducida comparada con las reacciones de pirólisis rápida de celulosa, dando rendimientos de la fracción líquida que no superaron el 9 %.

El largo tiempo de residencia de los productos de pirólisis, en el reactor de microondas favoreció la formación del residuo sólido carbonoso o biocarbón, con rendimientos superiores a un 50 % y productos gaseosos a mayores temperaturas. Las pirólisis de CT en microondas no produjeron buenos rendimientos de biolíquido, por el contrario, sólo se obtuvo un rendimiento del 2 %, se favoreció la formación de biocarbón y productos gaseosos.

La composición del biolíquido fue analizada por GC-MS. Se encontraron, compuestos derivados de furanos, xilenos, LGO y otros anhidroazúcares como componentes mayoritarios. Las principales diferencias observadas en las reacciones de celulosa en microondas comparadas con las reacciones de pirólisis rápida fueron, un aumento sustancial de la producción de LGO y prácticamente nada de LG y en algunos casos una importante producción compuestos derivados de furanos. En vista a esos resultados, la irradiación por microondas promueve la deshidratación de LG para formar LGO. También, en las reacciones de pirólisis en microondas CT se obtuvieron LGO y furanos como productos principales en el biolíquido. Posiblemente la irradiación por microondas degrade más al polímero produciendo compuestos volátiles de menor peso molecular que no condensa constituyendo la fracción gaseosa. Esto se evidenció en un aumento considerable de la misma.

Las condiciones de irradiación afectaron la selectividad de los catalizadores. En consecuencia, para ceria, un incremento de la potencia a 250 °C promovió la formación de xilenos con altos rendimientos de los mismos. La selectividad se perdió cuando la temperatura se incrementó a 280 °C manteniéndose la potencia a 150 W. La misma tendencia se observó para las reacciones catalizadas con sílica, aunque en este caso la cantidad de LGO formada fue superior que con ceria.

De acuerdo con los resultados, solo Nb_2O_5 y Al-Fe-MCM-48 produjeron un aumento de LGO en la fracción líquida mejorando el rendimiento de la misma (70-77 %), probablemente debido a la naturaleza ácida de estos catalizadores. En este contexto, la ceria, con características ácidas similares no favoreció la formación de LGO y se observó pequeñas cantidades de LG (20 %) indicando que la deshidratación de LG fue muy baja en esas condiciones térmicas de operación.

En las pirólisis asistida por microondas no fueron ajustadas las condiciones para obtener mayores rendimientos de la fracción líquida, pero se observaron cambios en la transformación de la celulosa en comparación a los cambios producidos en la misma durante las pirólisis rápida.

3.3.4.2 Pirólisis de celulosa en reactor tipo batch

Las pirólisis de celulosa fueron llevadas a cabo en el reactor batch (descrito en el capítulo 2) a 500 °C durante 10 min. Las reacciones se realizaron con CT. El procedimiento se repitió con el empleo de los diferentes catalizadores heterogéneos: CeO_2 , Fe- CeO_2 , Nb_2O_5 y Fe- Nb_2O_5 . Como se explicará más adelante los resultados conseguidos con el empleo de catalizadores no presentó ventajas con respecto a la pirólisis libre de catalizador. La ventaja que se buscaba con el uso de estos catalizadores heterogéneos fue que se pudieran separar distintos compuestos a partir de un mismo material hasta agotarlo. Dado que esto no fue logrado, no fueron ensayados más catalizadores que los inicialmente propuestos.

Se ha planteado que durante la pirólisis de la celulosa la temperatura elevada (500 °C) produce la evaporación del agua proveniente del pretratamiento con soluciones de ácido fosfórico, formándose ésteres. Luego por eliminación del ácido fosfórico se forman dobles enlaces. La estructura de la celulosa se fija en un nuevo acomodamiento de enlaces intra e intermoleculares. Se han propuestos diversos mecanismos de degradación de la celulosa encontrados

en la bibliografía. Un mecanismo propuesto de degradación de la glucosa es que a partir de esta se genera levoglucosan como uno de los productos principales. La reacción inicial de pirólisis de celulosa produce glucosa como producto intermedio, esto es equivalente a la hidrólisis secuencial de la celulosa por adición de agua para formar glucosa, y la eliminación de agua para la deshidratación de la misma para formar anhidrosacáridos.¹³¹ Sin embargo, todos estos mecanismos fueron propuestos para pirólisis no realizadas en modo Batch. Cuando ésta es la metodología de pirólisis, es de esperar que los mecanismos difieran y se llegue a otros productos.

Los productos gaseosos condensables obtenidos en las reacciones de pirólisis en presencia y ausencia de los distintos catalizadores se analizaron por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. Los resultados se muestran en la **Tabla 10**.

El análisis de los pirolizados mostró una gran cantidad de productos, que resultan difíciles de analizar en detalle. Los productos detectados fueron: LG, otros anhidroazúcares, furfural, productos de alto peso molecular (provenientes de condensaciones), productos oxigenados de bajo peso molecular y olefinas de bajo peso molecular. Si bien se obtuvo una gran cantidad de productos, el interés de este trabajo se centró en la obtención de levoglucosan y en menor medida de derivados de furfural. El empleo de catalizadores durante la pirólisis produjo la aparición de una mayor cantidad de compuestos en comparación a lo obtenido en las reacciones no catalizadas.

Del análisis de los resultados, puede decirse que el empleo del catalizador Nb_2O_5 generó un biolíquido no tan complejo en cuanto a su composición, ya que presentó mayoritariamente furfural y compuestos de condensación de alto peso molecular (que en la Tabla figuran como “condensados”). Estos últimos productos presentan un número de átomos de C mayor a 18 y resultarían de reacciones de condensación catalizadas por la superficie ácida de la niobia. Así, el catalizador Nb_2O_5 no favoreció las reacciones de transglucosilación hacia la producción de LG.

El resto de los catalizadores resultaron desventajosos, ya que los compuestos obtenidos son muy diversos y complejos en su composición química.

El catalizador Fe-Nb₂O₅ presenta una menor superficie específica con respecto a Nb₂O₅ y la fijación de las especies de Fe también disminuyen su acidez. Estas características hacen que disminuya la producción de compuestos de condensación. Sin embargo, para las reacciones en presencia de Fe-Nb₂O₅, tampoco se observó la formación de LG. La presencia de especies de hierro favoreció la formación de productos oxigenados e hidrocarburos de cadena corta, y podría especularse que Fe-Nb₂O₅ no favorecería la formación de anhidrosacáridos, promoviendo otra ruta de descomposición de la glucosa sobre sitios redox del hierro.

En cuanto a los catalizadores CeO₂ y Fe-CeO₂ el resultado más notorio fue que ambos óxidos aumentaron la producción de productos más volátiles, indicando que estos catalizadores actúan en las primeras etapas de la pirólisis, catalizando la transformación de la glucosa. En cuanto a los productos obtenidos en las pirólisis con CeO₂, no se observó furfural, ni compuestos de condensación como en el caso de Nb₂O₅ y Fe-Nb₂O₅. Además de LG, se detectaron otros anhidrosacáridos. Podría suponerse que la ceria promueve la ruta de transglicosilación, desfavoreciendo la formación de furfural. Cabe destacar que también se observaron gran cantidad de olefinas de bajo peso molecular. En forma muy general, podría concluirse que las propiedades redox, asociadas con las especies Ce³⁺/Ce⁴⁺ serían responsables de estas reacciones.

El catalizador Fe-CeO₂ mostró tendencias similares a CeO₂, en lo referente a la distribución de productos. Dicho catalizador presenta características redox, tanto del soporte como de las especies de hierro. La presencia de estas últimas catalizarían la producción de olefinas, cuya concentración relativa es mayor en las reacciones en presencia de Fe-CeO₂ que cuando se empleó CeO₂ como catalizador.

Tabla 10. Distribución porcentual de los productos volátiles de la pirólisis de celulosa a 500 °C.

Catalizador	Anh. ¹	LG	Furfural	Furanos	Cond ²	Livianos ³
-	-	8	90	-	-	2
Nb ₂ O ₅	-	-	12	-	82	6
CeO ₂	19	-	-	70	-	11
Fe-Nb ₂ O ₅	-	-	68	-	-	32
Fe-CeO ₂	12	-	-	14	-	74

¹Anhidroazúcares distintos al LG.

²Productos de condensación N° de Carbonos >18

³Hidrocarburos de cadena corta. Aldehídos y cetonas.

3.4 Conclusiones

- ✓ Las pirólisis de celulosa microcristalina fueron llevadas a cabo mediante tres metodologías diferentes. Se obtuvieron productos muy disímiles en cuanto a su rendimiento y distribución de los compuestos obtenidos en la fracción volátil condensable.
- ✓ En las pirólisis rápida el tipo de celulosa de partida influyó notoriamente en el rendimiento de las fracciones sólida, líquida y gaseosa y en la composición del pirolizado.
- ✓ La pirólisis rápida de celulosa microcristalina tuvo un rendimiento máximo de biolíquido (54 %) a 400°C, enriquecido en levoglucosan.
- ✓ La pirólisis rápida celulosa tratada con fosfórico generó una escasa fracción líquida (7 %) favoreciendo la formación de Levoglucosenona (87 % a 300 °C), mientras que en las pirólisis de celulosa tratada con ácido

fosfórico con calentamiento asistido por microondas, la fracción líquida aumentó considerablemente (35 % a 300 °C) y solo se detectó un 62% de levoglucosenona.

- ✓ Las pirólisis catalíticas de celulosa produjeron mayores rendimientos de biolíquido a 300°C alcanzando valores de 40-45 % a 100 °C. Todos los catalizadores mostraron alta selectividad hacia la formación de levoglucosan.
- ✓ En las pirólisis catalíticas de celulosa impregnada con ácido fosfórico la cantidad de fracción líquida mejoró respecto de las reacciones no catalizadas. Los catalizadores mesoporosos y HSA-SiO₂ tuvieron una alta selectividad hacia la formación de levoglucosenona (hasta un 96 %) entre 300 y 350 °C.
- ✓ La aplicación de irradiación por microondas en las pirólisis (catalíticas y no catalíticas) de celulosa, no condujo hacia la formación cuantitativa de biolíquido, favoreciendo significativamente la producción de biocarbón.
- ✓ Del exhaustivo análisis de la fracción volátil de la pirólisis de celulosa tratada con ácido fosfórico en reactor batch, se deduce que los mecanismos de pirólisis son totalmente diferentes a las de las otras metodologías. Obteniéndose mezclas complejas de productos tanto en los experimentos catalíticos como no catalíticos.
- ✓ En las reacciones utilizando reactor batch el empleo de niobia no favoreció la formación de levoglucosan, mientras que ceria promovió la obtención de productos de menor peso molecular, favoreciendo de alguna forma la fragmentación de azúcares en compuestos hidrocarbonados (algunas olefinas) y oxigenados de pequeño tamaño. El agregado de hierro a ceria resultó en un aumento de la proporción de olefinas y compuestos oxigenados de menor peso molecular.

CAPÍTULO 4

PIRÓLISIS DE PULPA DE PAPEL DERIVADA DEL PROCESO KRAFT

4 Pirólisis de pulpa de papel derivada del proceso Kraft

4.1 Introducción

La búsqueda constante de un uso racional y eficiente de la energía incentiva la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías y métodos que produzcan beneficios económicos y ambientales. La obtención de combustibles y productos químicos a partir de biomasa se ha convertido en un área importante de estudio, ya que esto posibilitaría utilizar recursos renovables en lugar de combustibles fósiles.¹³²

Los productos de desechos generados como consecuencia de las distintas actividades del hombre contienen, en algunos casos, un alto porcentaje de biomasa posible de ser reutilizada favoreciendo la preservación del medio ambiente. El constante aumento de los residuos ya sea de procedencia tanto doméstica como industrial abre nuevas posibilidades de aplicación de tecnologías que buscan constantemente la eficiencia en los procesos reduciendo el consumo energético y aumentando la productividad.

Entre los residuos que se generan en una ciudad se encuentra una importante fracción conformada por papel/cartón que constituye entre el 15 y el 30 % en peso del total del material recolectado.⁸⁶ La reutilización de los residuos celulósicos de desperdicio resulta muy atractiva desde el punto de vista medioambiental y socio-económico ya que no solo se preservan los recursos forestales si no que, además, representa una disminución en el volumen de desechos sólidos urbanos o una reducción de su necesidad de incineración.

El papel es un producto de origen biológico que ofrece distintas alternativas para su reciclado. La fibra de celulosa es el principal constituyente del papel, por lo tanto una de las alternativas en la reutilización de este material puede ser su transformación en materia prima la cual, mediante tratamiento térmico de la misma (como se mencionó en el capítulo 3), se pueden generar productos químicos más simples y de alto valor agregado.

Como se estudió previamente, la ruptura de la estructura polimérica de la celulosa mediante pirólisis genera LG y LGO como productos mayoritarios, siendo, en el caso de LGO, uno de sus principales atractivos la posibilidad de utilizarse como material de partida quiral.⁹⁰ Por lo tanto, la posibilidad de obtener productos que posean interés económico a partir de papel de desecho es una alternativa a considerar en la preservación del medio ambiente.

En este capítulo se estudia la pirólisis rápida como tratamiento alternativo de residuos de fibras celulósicas, procedentes de una empresa recuperadora de papeles y cartón. Esta técnica permite la revalorización y el aprovechamiento de un residuo de pulpa de papel, producto que se obtiene a partir del proceso Kraft de producción de papel a partir de papel reciclado para la obtención de productos químicos que poseen valor añadido de sumo interés en la industria de la química fina.

Como se mostró en los capítulos anteriores, las variables como temperatura, presión, empleo de catalizadores, tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente del reactor, tratamientos con ácidos al material de partida, entre otros, influyen notablemente en el rendimiento de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis. El estudio termoquímico de celulosa microcristalina (capítulo 3) ha demostrado que el tratamiento con ácido fosfórico al material de partida conduce a la formación de LGO como producto mayoritario del biolíquido generado (**Figura 38**).

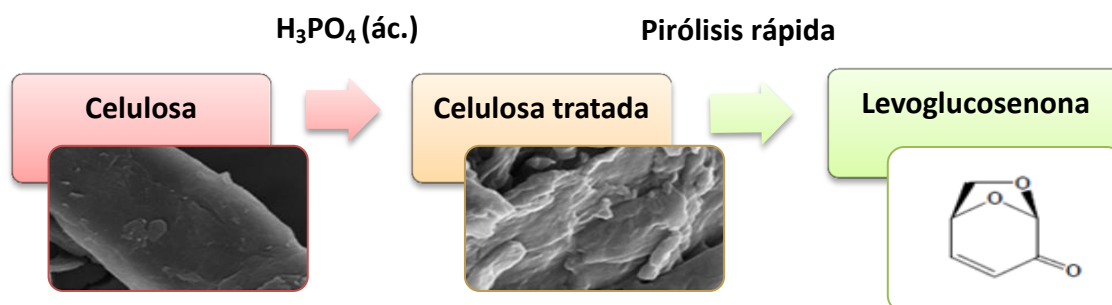


Figura 38. LGO a partir de celulosa.

4.2 Objetivos de este capítulo

Este capítulo se centra en el estudio de la composición y rendimiento del biolíquido obtenido por pirólisis rápida de pulpa de papel Kraft (PK), tal como se origina en el proceso Kraft, y pulpa de papel impregnada con ácido fosfórico con calentamiento convencional (T-PK) para determinar la influencia del mismo en la composición del pirolizado. El proceso de impregnación del material se describió en el capítulo 2. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las pirólisis catalítica de celulosa, también se evaluó el uso de sílica como catalizador en PK y T-PK. El principal atractivo de este estudio es el aprovechamiento de un residuo generado en la industria papelera para la obtención de productos de alto valor agregado.

4.3 Resultados

4.3.1 Caracterización de la pulpa de papel Kraft

4.3.1.1 Espectroscopía de raxos X (XRD)

Las muestras PK y T-PK fueron caracterizadas por microscopía de rayos X (XRD). Los patrones de difracción se muestran en la **Figura 39**.

Se observaron los picos de difracción correspondiente a la estructura cristalina de la celulosa en la pulpa de papel sin tratamiento y tratada con fosfórico. El ancho de los picos del patrón de difracción correspondiente a KP es más estrecho que en el patrón de T-KP indicando que el tratamiento con ácido fue eficaz para reducir las microregiones ordenadas en la macromolécula, aumentando el contenido relativo de regiones amorfas. Esto se confirma mediante estudios previos realizados por diferentes autores.^{97,98}

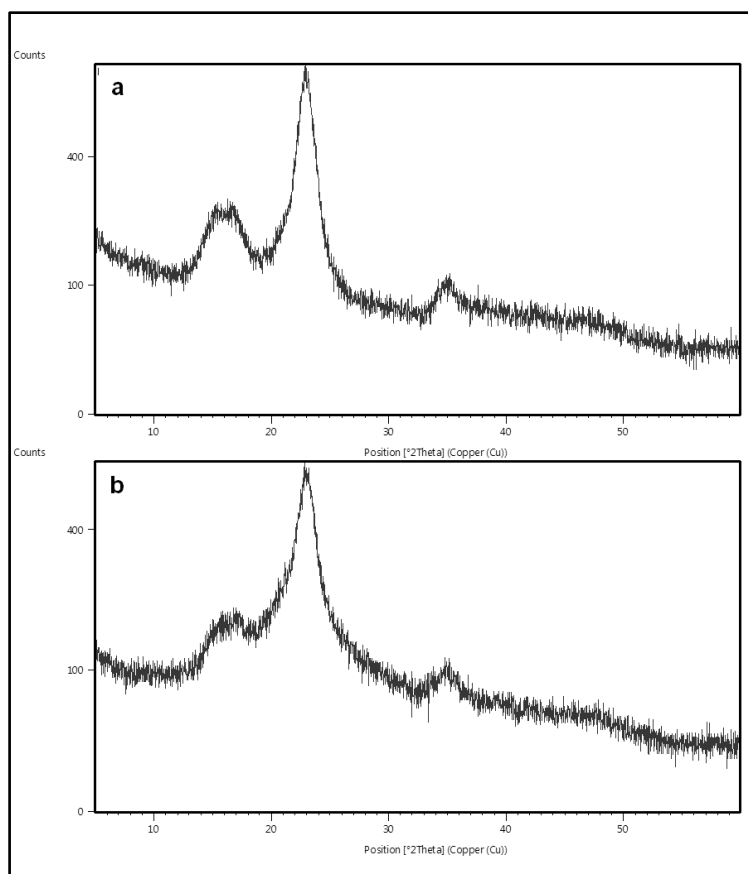


Figura 39. Patrones de difracción: **(a)** PK y **(b)** T-PK.

4.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los cambios morfológicos producidos en la pulpa celulósica, debido al tratamiento con ácido fueron observados también mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), tal como se demuestra en **Figura 40**. Se observa claramente la morfología de las fibras de celulosa en la pulpa de papel visualizándose muy pocas regiones amorfas. Una imagen más ampliada de las fibras de pulpa de celulosa, muestra que su superficie es poco rugosa. Por otro lado en la **Figura 40 (b)**, para pulpa impregnada con ácido, se puede observar en la imagen ampliada una superficie muy rugosa. Este cambio puede ser atribuido a la deshidratación y depolimerización de las fibras catalizada por el ácido, lo cual ya fue observado en las muestras de celulosa (capítulo 3).⁹⁹

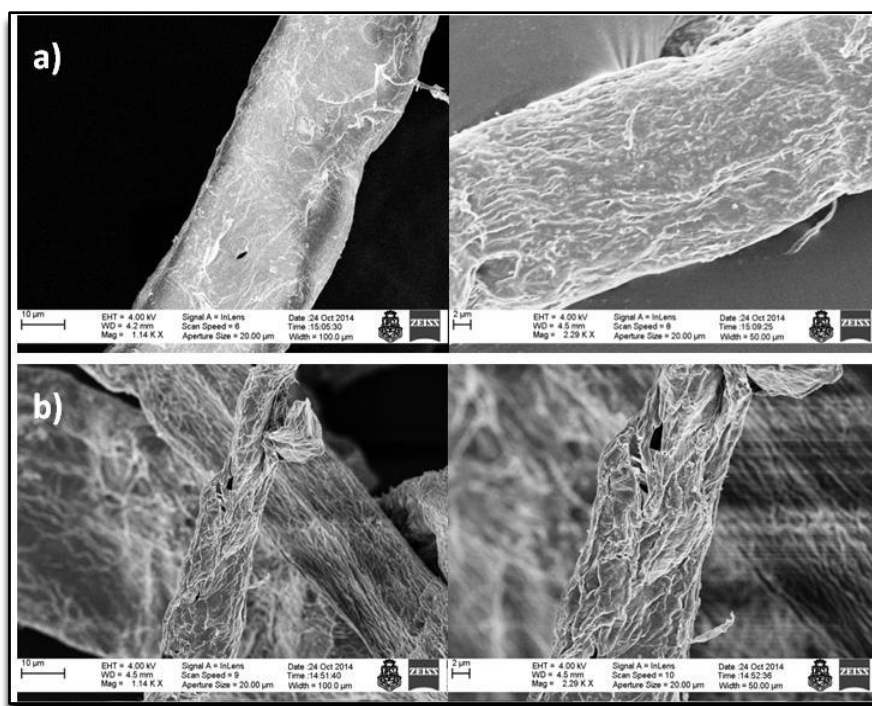


Figura 40. Imágenes de SEM de: (a) PK y (b) T-PK.

4.3.1.3 Análisis elemental

Se determinó la composición elemental de la pulpa de papel. Los datos se muestran en la **Tabla 11**. El contenido de oxígeno se calculó por diferencia, para ello se determinó el contenido de cenizas de la pulpa, con un tratamiento térmico de oxidación del material, a 550 °C durante 4 hs.

De acuerdo a los valores encontrados el contenido de oxígeno y de carbono fue similar, el contenido de hidrógeno y azufre fue bajo y se detectaron trazas de nitrógeno. Estos resultados fueron similares a los reportados por Demirbas y col. en la caracterización de diferentes tipos de biomásas con altas proporciones de celulosa como: madera, aserrín, residuos de cultivos agrícolas entre otros.¹³³

Tabla 11. Composición elemental de pulpa de papel Kraft (PK).

C (%)	N (%)	H (%)	O (%) ¹	S (%)	Cenizas (%)	COT (g Kg ⁻¹)	PC ² (MJ Kg ⁻¹)
46	0.03	5	41	0.8	7	930	17.3

¹ Calculado por diferencia. ² valor calculado de acuerdo a la literatura.¹³⁴

En la tabla también se muestran otros resultados de caracterización de PK, como el poder calorífico calculado, empleando las ecuaciones descriptas en el capítulo 3, y el contenido total de carbono, este último se calculó a partir del contenido de cenizas.¹³⁴ Estos factores tienen una notable influencia en la composición y el rendimiento de las fracciones líquidas y sólidas durante el proceso de conversión térmica. El poder calorífico de PK está directamente relacionado con el contenido de carbono presente en la misma, ya que concentraciones elevadas de carbono dan como resultado materiales con capacidades caloríficas altas.¹³⁵

4.3.2 Pirólisis rápida

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en las pirólisis de PK y T-PK. El estudio se realizó con el objetivo de determinar la composición de la fracción líquida y así poder encontrar las condiciones óptimas de pirólisis para la producción de productos químicos de alto valor agregado. Si bien existen en la bibliografía muchos estudios de pirólisis de materiales celulósicos no existen estudios térmicos de pulpa de papel como residuo.

Las reacciones de pirólisis de PK fueron llevadas a cabo a diferentes temperaturas (300, 350 y 400 °C), para evaluar cómo influye este parámetro sobre los rendimientos en las diferentes fracciones producidas (sólida, líquida y gaseosa) y en la composición del biolíquido.

Se analizó también la influencia del tratamiento ácido previo a la pulpa en la formación de los diferentes productos.

Como ya se evidenció en las pirólisis de celulosa, el empleo de catalizadores afecta significativamente la cantidad y calidad de los productos de pirólisis. Es por esta razón que también se estudiaron las pirólisis catalíticas de PK en presencia de sílica como catalizador. La elección de SiO_2 como material catalítico se debió a que además de ser un catalizador económico y accesible, el mismo presentó una performance muy interesante en las reacciones de celulosa microcristalina (CM) y celulosa tratada con ácido fosfórico (CT), promoviendo la formación selectiva de LG a 300 °C (ver capítulo 3). También cabe destacar que este óxido pudo regenerarse efectivamente manteniendo una actividad catalítica similar a un catalizador fresco. Los resultados se muestran en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Resultados de las pirólisis rápidas catalizadas y no catalizadas de PK y T-PK.

Muestra	Catalizador	T (°C)	Rendimiento de fracciones (% P/P) ^a			Productos en la fracción líquida (GC/MS)			
			Líquida	Sólida	Gaseosa	LG ^b	LGO ^c	Anh ^d	Otros ^e
PK	-	300	27±2	20±1	53±3	7	4	51 ^f	38
		350	34±2	9±1	57±4	51	3	24 ^g	22
		400	39±2	5±0,4	56±4	38	-	19 ^h	43
PK	SiO ₂	300	45±3	7±0,5	48±3	83	15	2	-
		350	51±3	2±0,1	47±3	72	-	14	14
		400	42±3	1±0,1	57±4	80	-	11	9
T-PK	-	300	8±0,5	37±2	55±4	2	89	6	3
		350	14±1	32±2	54±4	3	90	5	2
		350 ⁱ	36±2	11±1	53±3	52	19	24 ^g	5
		400	13±1	25±2	62±4	-	98	-	2
T-PK	SiO ₂	300	39±2	11±1	50±3	55	6	13	26
		350	43±3	3±0,2	54±3	84	9	6	1
		400	57±4	1±0,1	42±3	95	2	3	-

^a Los valores resultan del promedio de tres experimentos y se informan con sus respectivos errores analíticos.

^b LG: levoglucosan

^c LGO: levoglucosenona

^d Anh: Anhidroazúcares mayoritarios: 1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranososa (DGP), anhidrogalactosan, diacetoni-manosan, 1,6-anhidro- α -galactofuranosa.

^e Principalmente furanos: 5-metil-furan-2-ona y 5-metil-2-furancarboxaldehído.

^f Principalmente diacetoni-manosan.

^g Principalmente DGP y 2,3-anhidro-galactosan.

^h Principalmente DGP.

ⁱ En este experimento la pulpa tratada con ácido fue exhaustivamente lavada con agua destilada hasta lograr pH igual a 6 de la solución.

La **Tabla 12** recoge los resultados obtenidos en el proceso de pirólisis de PK y T-PK en función de la temperatura. Los resultados muestran que la fracción gaseosa predominó en todas las temperaturas de trabajo mientras que la fracción líquida aumentó con el aumento de la temperatura a expensas de la fracción sólida. Esto puede observarse de forma gráfica en la **Figura 41**.

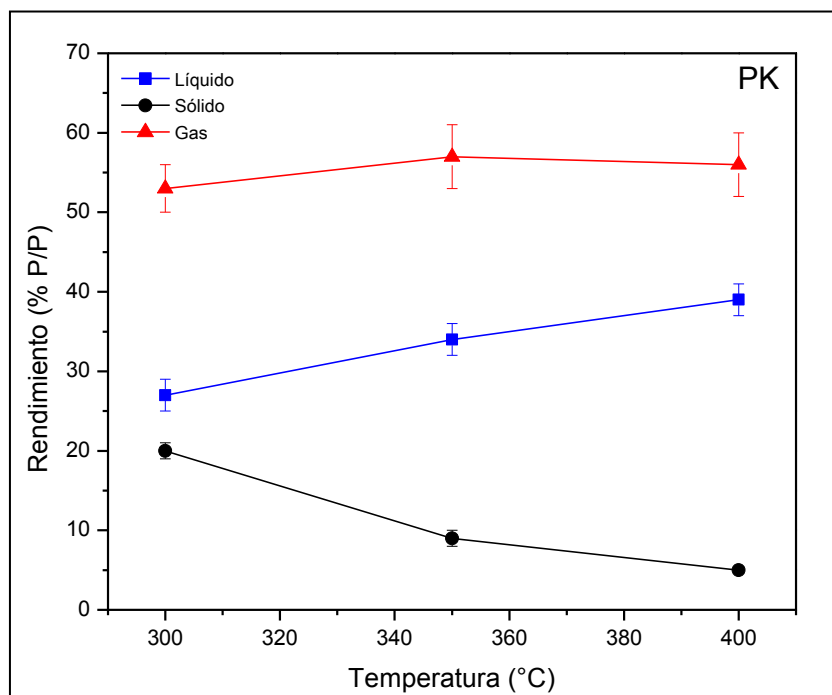


Figura 41. Productos de pirólisis de PK en función de la temperatura.

El aumento de la temperatura favorece la descomposición térmica del biocarbón a líquido. Al aumentar la temperatura se favorece la rápida volatilización acompañada de la formación de compuestos volátiles condensables, lo que concuerda con un aumento en la producción de líquido. A temperaturas bajas la degradación térmica del biocarbón ocurre por un proceso gradual de degradación, descomposición y carbonización lenta. Estos resultados están en concordancia con los encontrados en bibliografía referidos a procesos de pirólisis de biomasa y celulosa.^{101,136}

La impregnación de la pulpa de papel con ácido fosfórico disminuyó considerablemente la fracción líquida (ver **Tabla 12**). Esto está relacionado con que el tratamiento ácido conduce a una deshidratación del material celulósico, protegiendo de alguna manera a la pulpa de ataques térmicos durante las pirólisis. Esta disminución de la labilidad térmica también explica que el tratamiento con ácido aumente la fracción sólida, ya que los productos volátiles condensables pueden quedar atrapados en el biocarbón, mientras que la fracción gaseosa permanece constante. El proceso de impregnación del material de partida no favoreció la formación de la fracción líquida, el aumento de la fracción sólida podría atribuirse al hecho de que reacciones secundarias como el craqueo y algunos procesos de gasificación no fueron favorecidos, como tampoco se favorecieron las reacciones de coquización secundaria.¹³⁶

En la **Figura 42** se representa de forma gráfica los rendimientos de los productos sólidos, líquidos y gaseosos de las pirólisis de T-PK en función de las diferentes temperaturas de trabajo.

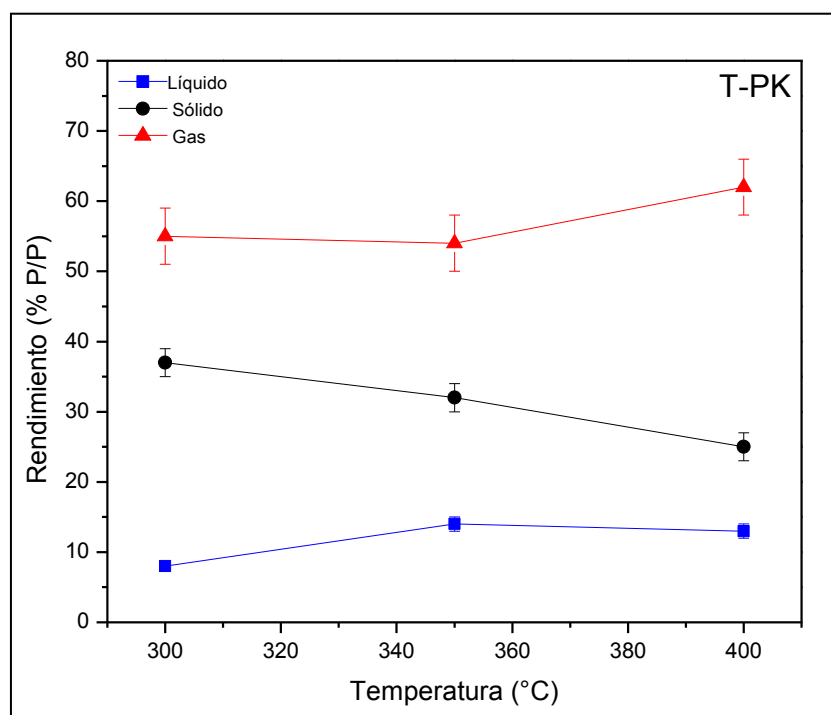


Figura 42. Productos de pirólisis T-PK en función de la temperatura.

Interesantemente, cuando T-PK fue lavada exhaustivamente con agua destilada hasta que el pH de la solución de lavado fue 6, posteriormente secada y sometida a condiciones de pirólisis, se observó que la cantidad de fracción líquida fue similar a la cantidad obtenida en la pirólisis de PK fresca. Esto demostró que en las muestras de T-PK, que no fueron minuciosamente lavadas quedó ácido fosfórico remanente que catalizó las reacciones de pirólisis produciendo una mayor deshidratación y depolimerización de T-PK.

En las pirólisis catalíticas de PK y T-PK, empleando SiO_2 como catalizador, se observó un incremento considerable de la fracción líquida con respecto a las pirólisis no catalíticas. Este comportamiento fue observado en las pirólisis catalíticas de celulosa microcristalina (capítulo 3) y en las pirólisis de biomásas lignocelulósicas.¹³⁷ Se puede observar en los gráficos de la **Figura 43** como influye el catalizador sólido empleado en los rendimientos de los productos de pirólisis obtenidos en función de la temperatura. Se puede apreciar que para las pirólisis de PK con SiO_2 como catalizador, la fracción líquida tiene un rendimiento máximo a 350°C y luego comienza a disminuir a temperaturas superiores. Este hecho, que el aceite pirolítico pase por un rendimiento máximo y luego disminuya a temperaturas más elevadas se debe al fuerte craqueo, el cual incrementa la producción de gas. Al mismo tiempo, la fracción sólida disminuye con el aumento de la temperatura, ya que esta favorece la descomposición térmica del biocarbón. Entonces se deduce que el catalizador de silíceo favorece la formación de líquidos hasta determinada temperatura. A partir de allí, por efecto térmico el craqueo de las moléculas es muy significativo y aumenta la producción de gas. El aumento de la temperatura produce el craqueo de las moléculas orgánicas existentes en el vapor de pirólisis, favoreciendo la formación de compuestos de menor peso molecular que constituyen los gases no condensables.

En el caso de las pirólisis de T-PK con SiO_2 como catalizador se puede apreciar que la fracción líquida aumentó constantemente con el aumento de la temperatura de trabajo, obteniéndose el rendimiento máximo de biolíquido de

(57 %) a 400 °C siendo esta condición la más apropiada para la formación de este producto.

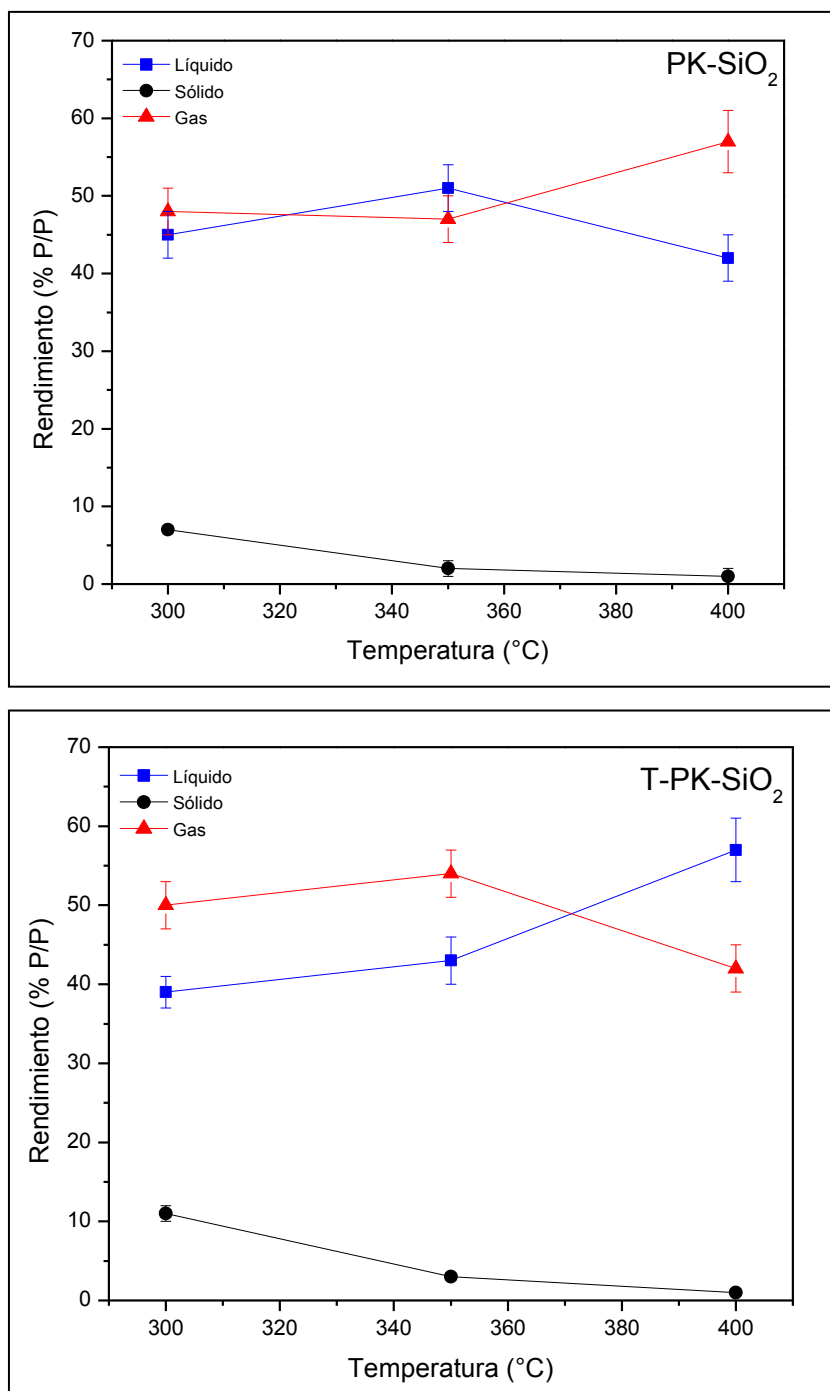


Figura 43. Productos obtenidos en las pirólisis de KP y T-KP con ácido en función de la temperatura empleando SiO₂ como catalizador.

Teniendo en cuenta los resultados, podemos decir que la temperatura favoreció la ruptura de los enlaces glicosídicos generando productos volátiles de descomposición primaria, los cuales interaccionaron efectivamente con sílica para dar una mayor proporción de productos condensables.

Por otra parte, se pudo observar que la sílica inhibió el efecto del ácido fosfórico durante la impregnación de la pulpa, relacionado a la formación de biocarbón a expensas de la fracción líquida. Esto podría deberse a una interacción de la superficie del dióxido de silicio y los grupos fosfatos remanentes en la superficie de la fibra de celulosa, como se ha descrito en la funcionalización de sílica gel¹³⁸ y otros óxidos.¹³⁹ Por lo tanto, la aparente formación de especies de silicio con fosfórico evitaría la acción catalítica del fosfórico en la degradación completa de la pulpa de papel hacia carbón y productos gaseosos.

La composición del biolíquido proveniente de todas las pirólisis fue analizada por GC-MS. Independientemente de las condiciones de reacción, los anhidroazúcares fueron los compuestos principales que constituyeron la fracción líquida (**Tabla 12**). Entre estos compuestos mayoritarios, podemos mencionar: levoglucosan (LG), levoglucosenona (LGO), 1,4:3,6-dianhidro- β -D-glucopiranososa (DGP) y 1-hidroxi-3,6-dioxabicyclo [3.2.1]octan-4-ona (LAC). Bajo ciertas condiciones experimentales algunos derivados de furanos también fueron identificados, pero en menor proporción que los anhidroazúcares.

Así, se determinó que, en las pirólisis no catalíticas de PK, el producto principal fue LG a todas las temperaturas de trabajo. A 350 °C, se obtuvo la mayor concentración de LG en el biolíquido (51 % a 350 °C). Si se comparan estos resultados con los obtenidos en las pirólisis rápida de CM (ver capítulo 3), podemos observar que el comportamiento de CM y PK fueron muy similares ya que, en las pirólisis de CM, se obtuvieron biolíquidos con altas concentraciones de LG. Por lo tanto podemos decir que la naturaleza del material celulósico influye en la composición química del biolíquido. LGO y algunos derivados de furanos también se formaron en las reacciones de pirólisis de PK, pero la concentración de los mismos en el biolíquido fue muy baja.

Por otra parte, la composición de la fracción líquida en la pirólisis de T-PK fue notablemente diferente de la composición del biolíquido proveniente de la pirólisis de PK. Se obtuvo LGO como producto principal (90 % a 350 °C). Estos resultados nuevamente confirman el efecto del tratamiento con ácido fosfórico en el material, previo a las reacciones de pirólisis.

En la **Figura 44** y en la **Figura 45** se muestran las composiciones de las fracciones líquidas obtenidas para las pirólisis de PK y T-PK en función de las temperaturas de trabajo.

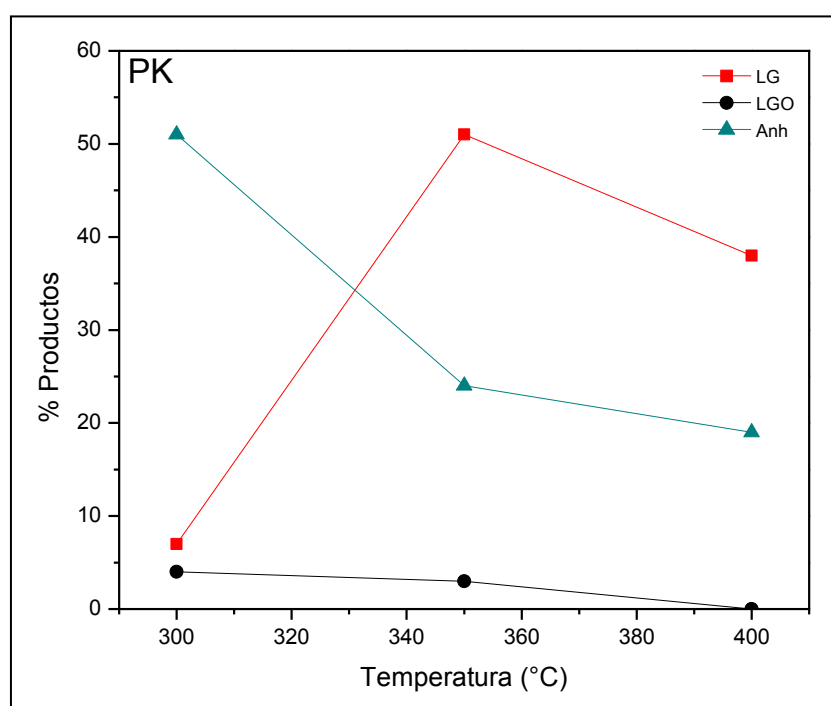


Figura 44. Variación de los principales productos de la pirólisis de PK.

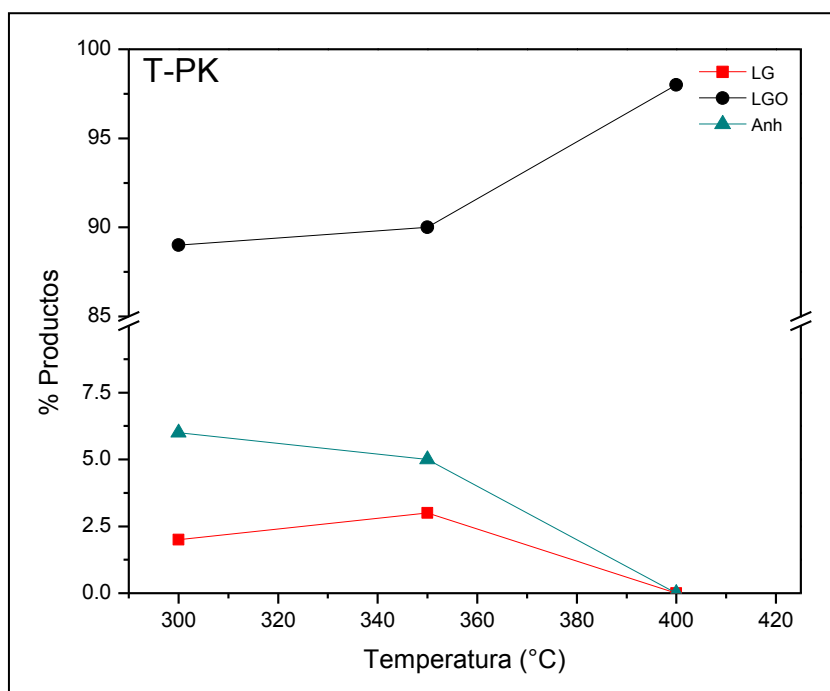


Figura 45. Variación de los principales productos de la pirólisis de T-PK.

Como se mencionó anteriormente en las pirólisis de PK se obtuvo LG como producto mayoritario. La selectividad hacia este producto aumentó durante las reacciones catalizadas con SiO_2 alcanzando una concentración de LG de 83 % a 300 °C. Interesantemente, la concentración de LG fue aún mayor cuando se realizó la pirólisis de T-PK con sílica a 400 °C obteniéndose, bajo estas condiciones de reacción, el rendimiento más alto (95 %). La concentración de LG obtenida en las pirólisis catalíticas de PK y T-PK fue mayor que la obtenida cuando se empleó celulosa microcristalina pura (capítulo 3) lo que indica que la pulpa de papel es un material ideal para la realización de la pirólisis cuando LG es el producto deseado. La naturaleza muy poco acídica de la superficie catalítica de la sílica evitaría la deshidratación de LG dando lugar a un alto rendimiento de este producto. Por otra parte es posible que se formen enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol de la sílice y LG que impiden su descomposición.

Este resultado muy interesante demuestra que se pueden obtener compuestos de interés como LG y LGO a partir de un desecho producido en el proceso de papel reciclado.

En la **Figura 46** y en la **Figura 47** se muestran los resultados obtenidos de la composición de las fracciones líquidas producidas en las pirólisis catalíticas de PK y T-PK en función de la temperatura de trabajo.

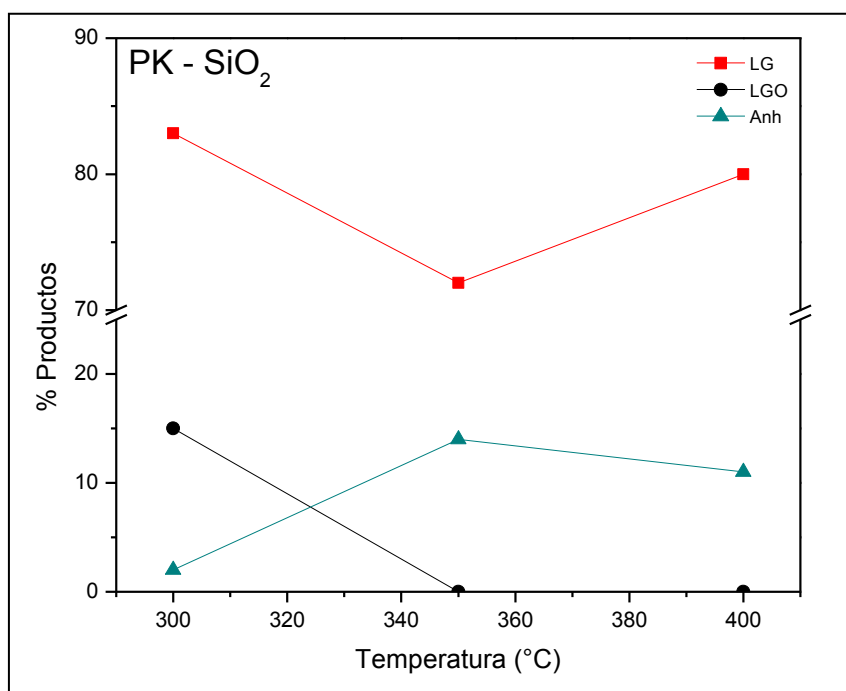


Figura 46. Productos de las fracciones líquidas obtenidas en las pirólisis catalíticas de PK en función de las temperaturas de reacción.

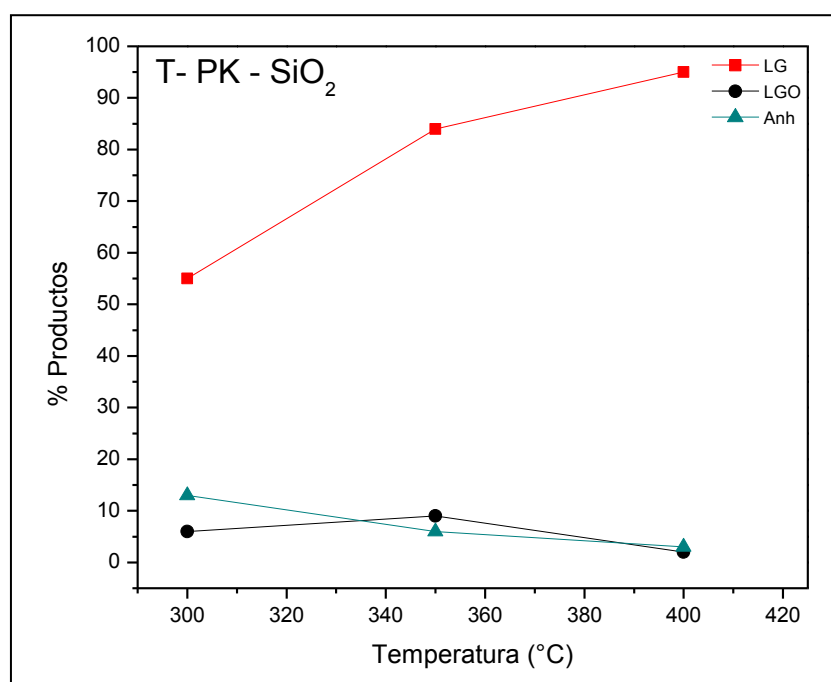


Figura 47. Productos de las fracciones líquidas obtenidas en las pirólisis catalíticas de T-PK en función de las temperaturas de reacción.

4.4 Conclusiones

- La pirólisis rápida de un material de desecho como la pulpa de papel Kraft produjo altos rendimientos de biolíquido enriquecido con anhidroazúcares de alto valor agregado como Levoglucosan y Levoglucosenona dependiendo de las condiciones experimentales.
- En el caso de las pirólisis catalíticas, los rendimientos de biolíquido obtenidos, fueron más altos que los obtenidos pirolizando un material más puro como la celulosa microcristalina.
- La concentración relativa de los productos en el biolíquido dependió fuertemente de la temperatura de pirólisis y de la impregnación con ácido.

- La formación de Levoglucosan se vio favorecida cuando se utilizó SiO_2 como catalizador, independientemente del tipo de pulpa empleada.
- La impregnación con ácido fosfórico del material de partida condujo a la formación preponderante de LGO en las reacciones no catalizadas, sin embargo, la presencia de SiO_2 inhibió la deshidratación de LG, obteniéndose este anhidroazúcar con excelentes rendimientos.

CAPÍTULO 5

APLICACIONES DEL BIOCARBÓN GENERADO EN LAS PIRÓLISIS DE MATERIALES CELULÓSICOS

5 Aplicaciones de los Biocarbones

5.1 Parte I: “Biocarbones provenientes de la pirólisis rápida de celulosa: aplicaciones como soporte de catalizadores de base de Pt para la electro-oxidación de alcoholes”

5.1.1 Introducción

El desarrollo de sistemas productores de energía amigables con el medio ambiente ha sido motivo de investigación en los últimos tiempos debido a la necesidad de atender la demanda energética del mundo. El uso de energías alternativas que buscan aumentar la eficiencia de la transformación ha motivado el desarrollo de nuevas tecnologías con el objetivo, entre otros, de cubrir los requerimientos energéticos de equipos electrónicos móviles y portátiles con bajo o nulo impacto ambiental. Las celdas de combustible son una fuente de energía alternativa ya que muestran un gran potencial como tecnología de producción de energía limpia, eficiente y de alta calidad, en especial, por la alta eficiencia en la conversión de combustible con bajas emisiones de contaminantes. Este tipo de tecnología podría proporcionar un apoyo importante en el suministro energético necesario para impulsar a la industria, el transporte, las comunicaciones, la educación, la tecnología y la agricultura, sin embargo, las celdas de combustibles se encuentran en una etapa de investigación y desarrollo.¹⁴⁰

Las celdas de combustibles son dispositivos electroquímicos que en presencia de un catalizador, transforman directamente y de manera continua la energía química de un combustible en energía eléctrica (**Figura 48**).¹⁴⁰ Este tipo de celda opera a bajas temperaturas y transforma directamente energía química en electricidad. La obtención de electricidad, en forma de corriente continua, se lleva a cabo sin la necesidad de ningún proceso de combustión, ya que la

oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos diferentes.

En estos sistemas se utilizan diferentes combustibles tales como el hidrógeno o moléculas orgánicas pequeñas, mayoritariamente alcoholes como el metanol y el etanol.^{141,142}

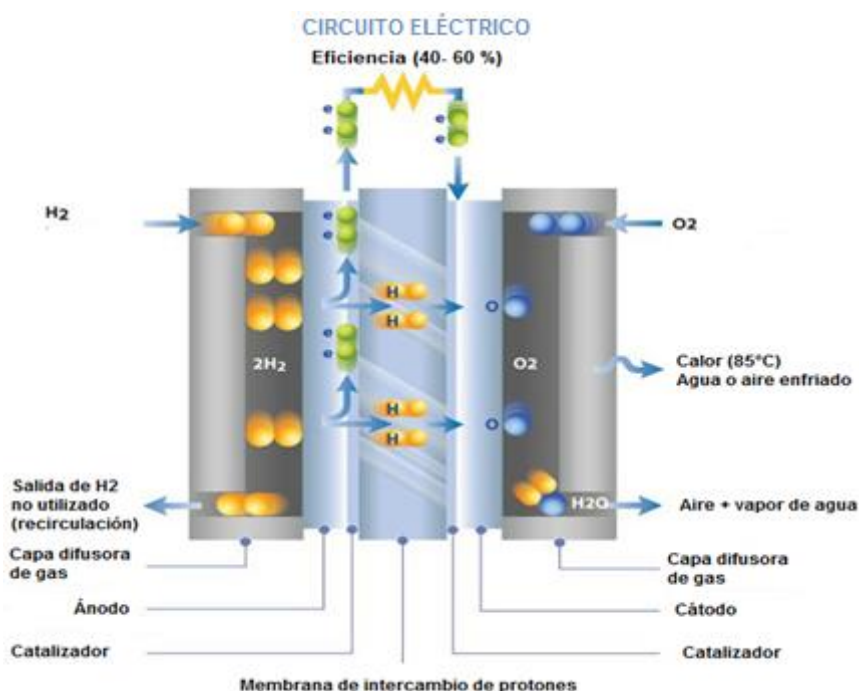


Figura 48. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible.

Entre los diferentes tipos de celdas de combustibles las de alcohol directo (*Direct Alcohol Fuel Cells*, DAFCs) adquieren cada vez mayor relevancia como una fuente alternativa de generación de energía ya que son las más adecuadas para aplicaciones portátiles y estacionarias, debido a las ventajas que presentan, entre éstas se destacan su bajo peso, rápido arranque y operación a bajas temperaturas.¹⁴³

Las celdas DAFCs son consideradas como el sistema ideal, ya que emplean combustibles líquidos alternativos al hidrógeno. Tienen como principio la

oxidación del alcohol en el ánodo que puede ser introducido en la celda como líquido o como gas y el electrolito puede ser una disolución ácida. Sin embargo, para las DAFCs, una desventaja de la operación a bajas temperaturas, es la reducida velocidad de las reacciones de oxidación y reducción; por lo tanto, es necesario el uso de electrocatalizadores capaces de acelerar la velocidad de estas reacciones. Los electrocatalizadores a base de Platino son los más indicados.¹⁴⁴ La electrooxidación de un alcohol sobre Pt como catalizador conduce a la formación de intermediarios de reacción durante los procesos de oxidación. Alguno de ellos, resultan perjudiciales, como especies de CO que son las responsables del envenenamiento de la superficie catalítica por bloqueo de los sitios activos para la reacción.^{145–147} Un modo de evitar ese proceso de adsorción indeseable es modificar la estructura del catalizador de Pt por el agregado de átomos de otros metales en combinaciones binarias y ternarias.¹⁴⁸ En la actualidad los catalizadores anódicos más activos para la electro-oxidación de alcoholes se basa en materiales de aleaciones Pt-Ru.^{144,149,150}

Teniendo en cuenta que las reservas naturales de Pt son limitadas y su costo es muy elevado, existe la necesidad de reducir su carga al mínimo y de proporcionarle al catalizador las mejores condiciones para maximizar su actividad catalítica. Una manera efectiva de reducir la cantidad de Pt sin comprometer el desempeño de la celda es utilizar catalizadores nanoparticulados que incrementan la relación superficie *versus* volumen. Así, las tendencias apuntan al uso de catalizadores bifuncionales, en forma de nanopartículas.

Por otra parte el uso de soportes catalíticos ejerce una enorme influencia en el desempeño del catalizador.^{151,152} Los materiales de carbono han sido utilizados como soportes de catalizadores de metales durante años. Estos materiales tienen la ventaja de ser estables tanto en medio ácido como básico, además poseen otras características como buena conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión, propiedades superficiales adecuadas y altas áreas superficiales específica. Por lo tanto, la optimización de los soportes

carbonosos es muy importante para el desarrollo de las celdas de combustibles. Un soporte carbonoso adecuado, reduce la cantidad necesaria de catalizador y en consecuencia sus costos, además, mejoran la dispersión de las nanopartículas facilitando la transferencia electrónica. Los materiales de carbono como soporte de catalizadores tienen una gran influencia en las propiedades de los metales soportados como en el tamaño de partícula, la morfología, la estabilidad y la dispersión.¹⁵² Pueden afectar el rendimiento de los electrocatalizadores alterando los mecanismos de transporte de masas, la conductividad eléctrica de la capa catalítica, el área electroquímica activa y la estabilidad de las nanopartículas metálicas durante el funcionamiento de la celda.^{153,154}

Un buen soporte carbonoso debería cumplir con los siguientes requisitos:^{155,156}

- ✓ Alta área superficial para conseguir una buena dispersión del catalizador.
- ✓ Estructura porosa adecuada para tener una buena difusión de los reactivos y productos hasta y desde las partículas de catalizador.
- ✓ Buena conductividad eléctrica para facilitar la transferencia de electrones entre los electrodos de la pila de combustible durante las reacciones electroquímicas.
- ✓ Química superficial adecuada para facilitar la interacción entre el precursor del metal y el soporte durante el proceso de síntesis y obtener una elevada dispersión y pequeño tamaño de las partículas de metal.
- ✓ Resistencia a la corrosión para garantizar la durabilidad del catalizador.
- ✓ Permitir la recuperación del metal.
- ✓ Ser reproducible.
- ✓ Barato.

5.1.2 Objetivos

Considerando los antecedentes en el área y con el objetivo de utilizar materiales carbonosos que reduzcan la carga del catalizador y maximicen el desempeño del mismo, este trabajo se centra en el estudio de dos materiales carbonosos, BCM (obtenido a partir de pirólisis de celulosa microcristalina) y BCT (obtenido a partir de pirólisis de celulosa tratada con ácido fosfórico), como soportes para la preparación de catalizadores Cu-Ru@Pt con estructura core-shell. Se evalúa la actividad catalítica de los mismos para la electrooxidación de alcoholes en medio ácido. Los materiales carbonosos utilizados en los experimentos fueron obtenidos a partir de la pirólisis rápida de ambos tipos de celulosa a 350°C (ver capítulo 3).

5.1.3 Resultados

5.1.3.1 Caracterización de biocarbones

Los biocarbones que se utilizaron como soportes de catalizadores se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de rayos X (XRD), análisis por termogravimetría (TGA), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y área superficial específica (BET).

5.1.3.1.1 Propiedades texturales de los biocarbones (Sortimetría de N₂)

El área superficial específica y la distribución de tamaños de poros, entre otras propiedades, condiciona el comportamiento de carbones como soporte, y por lo tanto, la actividad de los catalizadores soportados en ese material.

Las propiedades texturales de los biocarbones se analizaron a partir de isotermas de N₂ a 77 K.

En la **Tabla 13** se recogen los parámetros texturales de BCM y BCT obtenidos mediante esta técnica. Los biocarbones presentaron áreas superficiales muy diferentes, siendo el valor de BCT muy superior a la medida del material BCM. El aumento de la superficie puede ser atribuido al efecto del ácido fosfórico, el cual produce la deshidratación de la celulosa, materia prima para la obtención del biocarbón, dando como resultado una estructura más porosa y menos ordenada en el sólido producido luego de la pirólisis. La disminución de la estructura cristalina causada por el ácido, en el material inicial, facilita la ampliación de los poros existentes y la generación de otros nuevos posterior a las pirólisis. La baja área superficial de BCM indicaría que sólo unos pocos poros se generaron durante las reacciones de pirólisis. Esto podría deberse a una pirólisis incompleta, baja temperatura de reacción y a compuestos volátiles que quedaron atrapados dentro de los poros.¹⁵⁷

Tabla 13. Parámetros texturales de los biocarbones obtenidos mediante isotermas de adsorción de N₂ a 77K.

Muestras	BET (m ² g ⁻¹)	V _{TPoro} (cm ³ g ⁻¹)	D _{Poro} (nm)
BCM	199	0,0264	3,0
BCT	557	0,22	2,4

5.1.3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los biocarbones BCM y BCT se estudió mediante difracción de rayos X (XRD). En la **Figura 49** se muestra el patrón de difracción de BCM y de BCT ambos obtenidos a 350 °C. Las muestras presentan un patrón de difracción típico de un carbono ligeramente grafitico.

Así, se observan dos picos principales, uno a $2\theta = 20\text{-}30^\circ$ que confirma una estructura de carbono amorfo, mientras que el pico de difracción más débil a $2\theta = 40\text{-}50^\circ$ se asigna a la reflexión del grafito.^{45,158} Estos picos característicos de una estructura aromática se deben a que el aumento de la temperatura de pirólisis produce un aumento gradual en la aromaticidad de los biocarbones.⁴⁴

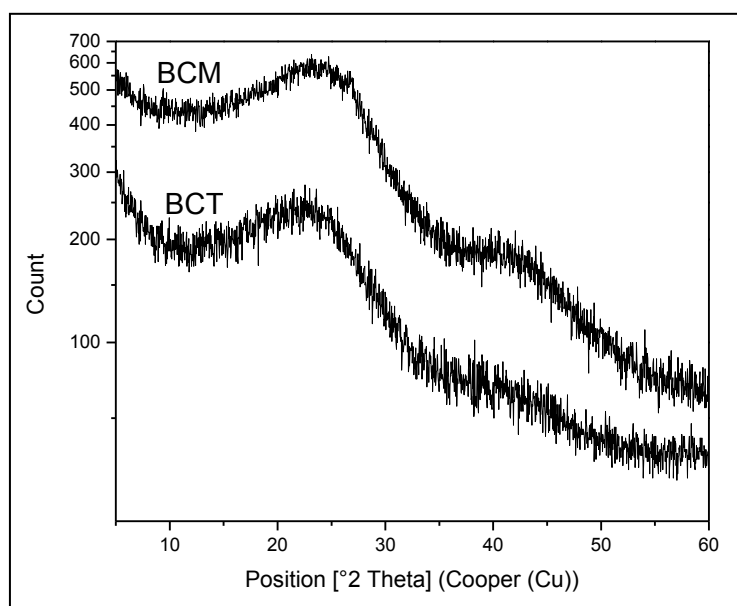


Figura 49. Patrones de difracción de biocarbones: BCM y BCT.

5.1.3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los carbones BCM y BCT también se analizó por SEM (**Figura 50**).

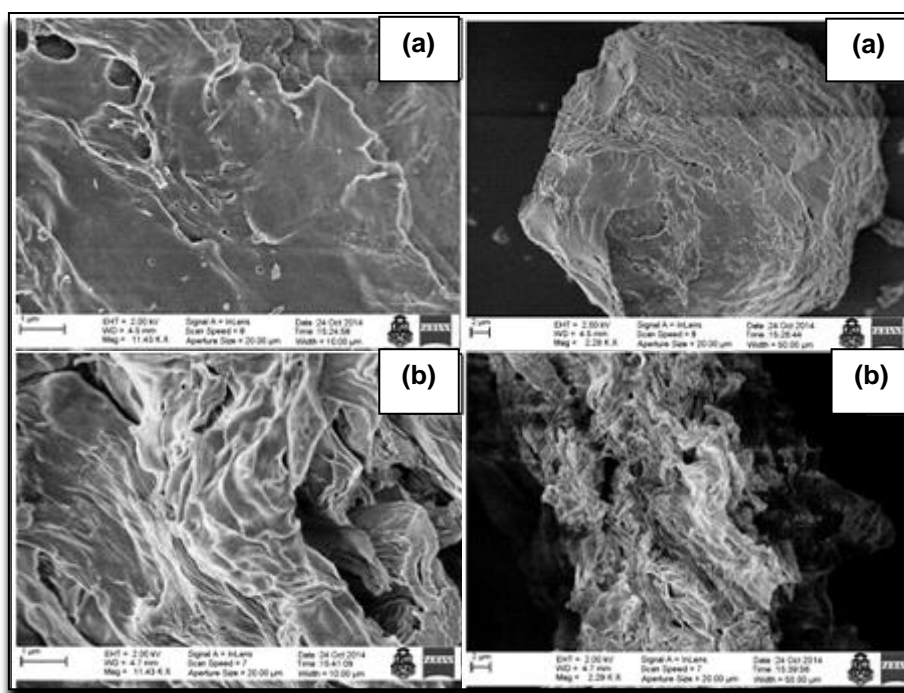


Figura 50. Imágenes de SEM de biocarbones: **(a)** BCM y **(b)** BCT.

Se puede observar que la superficie del biocarbón obtenido a partir de celulosa es más lisa, es decir presenta menos rugosidad que la superficie del biocarbón obtenido por pirólisis de celulosa pre-tratada. Esto está en concordancia con las imágenes de SEM de CM y CT mostradas en el capítulo 3. El resultado indica que el tratamiento térmico de la celulosa da como resultado un material carbonoso con una superficie que muestra irregularidades y algunos poros perdiendo la estructura de hebras característica de la celulosa original. Esta diferencia está en concordancia con las medidas de áreas superficiales específicas, el carbón que se observó más rugoso e irregular mediante SEM es también el que presentó el mayor valor de área superficial específica.

5.1.3.1.4 Análisis por termogravimetría (TGA)

Los biocarbones también fueron caracterizados por termogravimetría (TGA) para evaluar la pérdida de masa en función de la temperatura. La **Figura 51** y

la **Figura 52** muestran las curvas TGA (análisis termogravimétrico) y DTG (curva derivada) obtenidas en el calentamiento en atmósfera oxidante de BCM y BCT respectivamente.

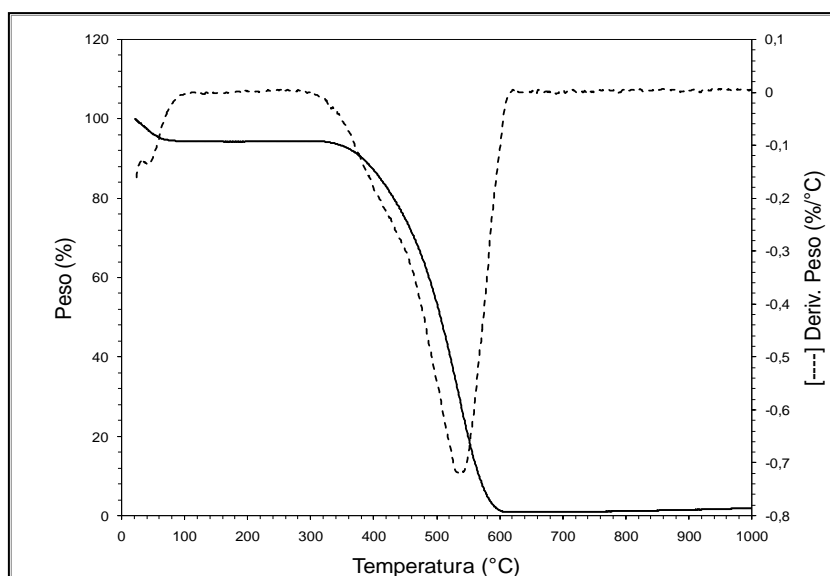


Figura 51. TGA de BCM.

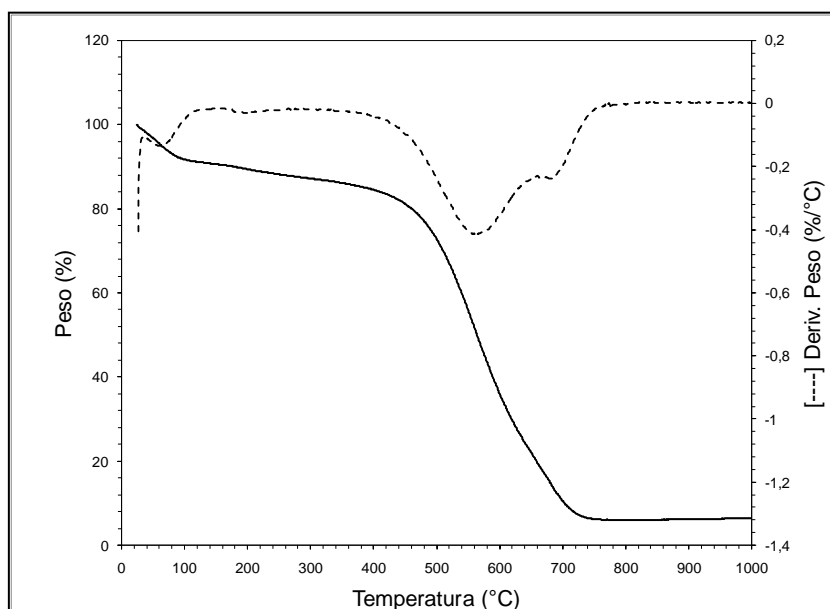


Figura 52. TGA de BCT.

Los gráficos de TGA de ambos biocarbones muestran una continua pérdida de masa a medida que aumenta la temperatura. Esta pérdida de masa se atribuye a la ruptura de enlaces químicos y la eliminación de productos volátiles en ambos biocarbones. En la **Tabla 14** se observan los resultados del análisis termogravimétrico de los biocarbones.

Tabla 14. Resultados obtenidos en el estudio de la descomposición térmica de los biocarbones mediante técnicas de termogravimetría.

Muestra	Intervalo de integración °C	Pérdida de masa %	Masa perdida (mg) ¹	Productos
BCM	20-100	10	0,52	H ₂ O
	350-600	88	4,69	CO ₂ -CO
BCT	50-200	20	1,20	H ₂ O
	450-750	75	4,46	CO ₂ -CO

¹ Masa inicial de BCM: 5,28 mg y BTC: 5,95 mg

En la curva de la **Figura 51**, correspondiente al análisis de BCM, aparecen dos zonas claramente diferenciadas, dos etapas posibles de pérdida de masa significativa, una pérdida de un 10 % en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 a 150 °C y otra pérdida de 88 % entre las temperaturas 380-600 °C, esto podría ser atribuido a la descomposición de grupos funcionales que contienen oxígeno (H₂O, CO₂ y CO). El proceso de carbonización de este biocarbón se completó a 600 °C ya que todo el oxígeno contenido en el mismo fue eliminado a esta temperatura.

Los resultados obtenidos del análisis gravimétrico para BCT mostraron que la mayor pérdida de masa (75 % P/P) se produjo a partir de los 450 °C. En este análisis se observaron tres etapas correspondientes a pérdidas de masas con el aumento de la temperatura. Una etapa comprendida entre las temperaturas

450-650 °C y las otras dos etapa entre 680-750 °C. La descomposición completa de este biocarbón se produjo a 750 °C, siendo esta temperatura mayor que la temperatura necesaria para la carbonización total de BCM. Este resultado indicaría una estabilidad térmica más elevada de BCT, lo que demuestra que el tratamiento con ácido fosfórico al material de partida induce un retraso en la carbonización del biocarbón.

5.1.3.1.5 Análisis mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Este análisis se realizó para determinar la presencia de grupos funcionales superficiales de los biocarbones. El grado de reactividad superficial de los biocarbones se debe a la presencia de grupos funcionales oxigenados, estos juegan un papel importante debido a que pueden actuar como sitios de anclaje de metales durante su impregnación en la preparación del catalizador y como sitios activos durante la reacción debido a sus propiedades ácido-base o redox.¹⁵⁹

La **Figura 53** muestra los espectros de IR de los biocarbones BCM (**Figura 53 (a)**) y BCT (**Figura 53 (b)**). Se puede observar en la **Figura 53 (a)**, una banda intensa y ancha a 3234- 3551 cm^{-1} asociada con la vibración característica del enlace O-H de grupos hidroxilo de alcoholes, ácidos y fenoles. Se puede observar un pico ancho y débil a 2990- 2820 cm^{-1} que corresponden a las bandas de estiramiento alifático y aromático de C-H asimétrico y C-H simétrico. Las bandas localizadas en la región comprendida entre 1000 y 1750 cm^{-1} se deben a la presencia de oxígeno en diferentes grupos funcionales. Por ejemplo la absorción a 1707 cm^{-1} indica la presencia de vibraciones C=O características de grupos carbonilos y las bandas anchas a 1165 y 1061 cm^{-1} , se pueden asignar a las vibraciones de estiramientos del enlace C-O que indican la presencia de alcoholes aromáticos y/o éteres. Las bandas intensas localizadas en la región comprendida entre 1640- 1580 cm^{-1} pueden ser asignadas a las vibraciones C=C presentes en vibraciones de olefínicos en regiones aromáticas. Si comparamos los espectros de IR de ambos materiales sólidos

podemos observar que, el espectro de IR de BCT presentó bandas de absorción e intensidad similares que el espectro de IR de BCM. La disminución o desaparición de la banda a 2900 cm^{-1} de BCT indicaría una disminución de vibraciones C-H asociadas a compuestos alifáticos, olefínicos y aromáticos. Estos resultados indicaron que tanto BCM como BCT poseen el mismo tipo de grupos funcionales, en general oxigenados, lo que podría otorgar determinada reactividad al material.

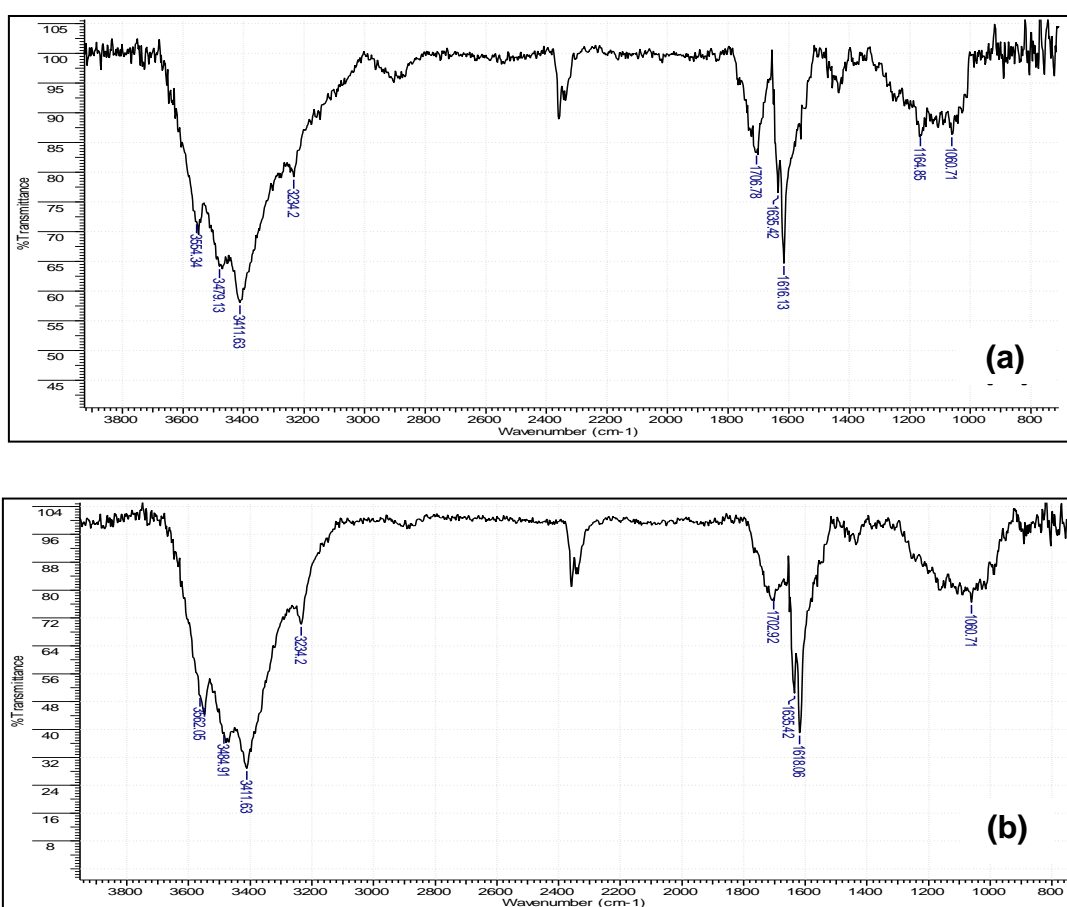


Figura 53. Espectros FT-IR: (a) BCM y (b) BCT.

5.1.3.2 Síntesis de catalizadores nanoestructurados tipo núcleo-coraza “*core-shell*”

La preparación de electro-catalizadores es uno de los aspectos más importantes en la tecnología de los procesos químicos. Los metales utilizados en la preparación de los mismos están dispersos sobre los soportes de alta área superficial para maximizar la superficie del componente activo, dado que la velocidad de la reacción química es generalmente proporcional a la cantidad de sitios activos.

La síntesis de nanopartículas con estructura *core-shell* se realiza mediante la reducción sucesiva de un metal (A), sobre un núcleo compuesto por otro metal (B). Normalmente, la capa del metal (A) se encuentra sometida a presión y por lo tanto puede presentar importantes propiedades catalíticas.¹⁶⁰ Con la estructura *core-shell* se consigue aumentar la actividad del metal utilizado en la superficie, en comparación con las partículas monometálicas del mismo.¹⁶⁰⁻¹⁶² De esta forma sustituyendo el núcleo de las nanopartículas con metales más baratos, se consigue una elevada eficiencia de la utilización del catalizador y reducir su costo. Esta mejora de la actividad se puede atribuir a los cambios electrónicos, estructurales y morfológicos inducidos en las nanopartículas *core-shell*. Esto implica que las propiedades catalíticas de un metal se pueden modificar seleccionando un metal apropiado como núcleo.¹⁶³ En la **Figura 54** se muestra una representación esquemática de una nanopartícula.

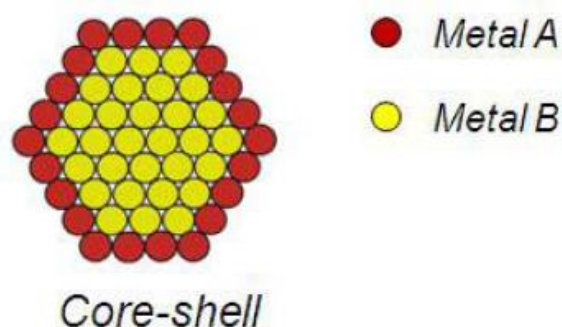


Figura 54. Representación esquemática de estructura *core- Shell*.

El Pt es conocido como el mejor catalizador para las celdas de combustibles sin embargo algunos intermediarios de reacción como el CO, se absorben fuertemente en los centros de Pt inhibiendo la electrooxidación, lo que resulta en una pérdida de la actividad de las celdas de combustibles. Se ha observado que al utilizar un catalizador de Pt/C combinado con Ru, Rh o Ir se obtiene una mayor tolerancia hacia el CO, siendo el rol del segundo metal incrementar la adsorción de especies OH sobre la superficie del catalizador a potenciales más bajos, así como disminuir la adsorción de las especies que envenenen el catalizador.¹⁶⁴ Los catalizadores más estudiados y utilizados en las celdas de combustibles de alcohol directo son los catalizadores bimetalicos Pt-Ru.^{165,166} Numerosos factores como la composición de la aleación, la uniformidad, la morfología, el tamaño de partícula, el estado electrónico y las impurezas, afectan las características de los catalizadores PtRu/C. Las propiedades del soporte carbonoso son también importantes respecto a las características de las partículas catalíticas bimetalicas Pt-Ru. Por este motivo se prepararon catalizadores Cu-Ru@Pt soportados sobre los biocarbonos obtenidos por pirólisis para determinar la influencia del soporte en la actividad del catalizador para electro-oxidación de metanol. El empleo de estos biocarbonos como soporte de catalizadores se debe a la combinación de su buena conductividad eléctrica (derivada de su estructura ligeramente gráfica), y una amplia porosidad que le permite que las resistencias difusionales de reactivos y

productos se reduzcan al mínimo según las características fisicoquímicas analizadas anteriormente.

Para la preparación de los catalizadores trimetálicos nanoestructurados Cu-Ru@Pt soportados sobre los biocarbonos, obtenidos a partir de celulosa microcristalina denominado PRC/BCM y celulosa microcristalina tratada con ácido denominado PRC/BCT, previamente oxidados, se empleó el método de desplazamiento galvánico.

La preparación de los catalizadores se ha llevado a cabo por medio de un proceso de dos etapas: i) en primer lugar las nanopartículas de cobre y rutenio depositadas sobre los soportes carbonosos se sintetizaron por reducción de los precursores metálicos con NaBH_4 en un buffer acuoso a temperatura ambiente. El procedimiento fue el siguiente: cantidades adecuadas de sales de CuSO_4 y RuCl_3 fueron disueltas en una solución ácida ($\text{pH} = 3$) mediante agitación magnética, luego se añadieron 50 mL de una dispersión acuosa del biocarbón (2 mg mL^{-1}). Después de 30 min de agitación mediante ultrasonido, el metal precursor se redujo por la adición de NaBH_4 a la suspensión en una relación en peso de 3:1 (agente reductor del metal: suspensión). La suspensión se filtró y se recogió el material (Cu-Ru/biocarbón), el cual es lavado con agua destilada y etanol. Luego el producto fue redispersado en agua destilada y se agitó durante 30 min mediante agitación magnética y finalmente, ii) posterior reemplazo galvánico parcial del Cu por platino para formar el catalizador nanoestructurado Cu-Ru@Pt mediante el siguiente procedimiento: una solución acuosa diluida de H_2PtCl_6 se añadió a la suspensión que contiene Cu-Ru/biocarbón y se dejó reaccionar por aproximadamente 2 horas bajo agitación magnética. El producto sólido obtenido fue filtrado y lavado con agua destilada y etanol. Finalmente el catalizador sólido se secó toda la noche en un horno a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. En la **Figura 55** se muestra una representación esquemática del catalizador sintetizado.

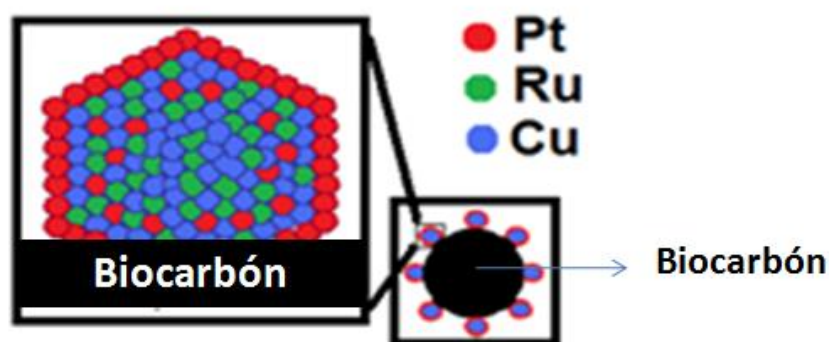


Figura 55. Representación del catalizador tipo *core-shell*.

5.1.3.3 Caracterización del catalizador Cu-Ru@Pt soportado sobre los biocarbones

5.1.3.3.1 Caracterización fisicoquímica del catalizador y soporte

La caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores es muy importante en distintas áreas de investigación tales como la preparación de nuevos tipos de electrocatalizadores con alta actividad y selectividad. Por lo tanto, se estudió en este apartado el tamaño y la morfología de las partículas metálicas en función del soporte utilizado.

Se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los catalizadores soportados en los diferentes materiales carbonosos mediante TEM, SEM, EDX y XRD. Todos los análisis realizados han mostrado que el estado del material soporte tiene una gran influencia en el comportamiento de los catalizadores nanoestructurados.

En la **Tabla 15** se muestran los resultados de la caracterización de los materiales *core-shell* sintetizados por el método de desplazamiento galvánico.

Tabla 15. Características de los catalizadores sintetizados en soporte de biocarbonos.

Catalizador	¹ Pt (% at.)	¹ Ru (% at.)	¹ Cu (% at.)	Pt:Ru	² <i>d_p</i> (nm)	³ ESA (m ² g _{Pt} ⁻¹)	⁴ <i>d_c</i> (nm)	<i>a_{fcc}</i> (nm)
PRC/BCM	46,8	32,3	20,9	1,45	3,5	16,7	2,9	0,3844
PRC/BCT	43,1	41,9	15,0	1,03	2,9	37,6	2,6	0,3861

¹ Composición atómica determinada por EDX ($\pm 1,7$ at. %).

² Tamaño medio de partícula mediante TEM.

³ Área superficial electroactiva por unidad de masa determinada a partir de Cu-UPD y análisis ICP-AES ($\pm 2,0$ m²g⁻¹).

⁴ Tamaño de cristalito calculado utilizando la ecuación de Scherrer's.

Se puede observar en la **Tabla 15** las cargas metálicas obtenidas por EDX, el diámetro medio de la nanopartícula (*d_p*) así como el área superficial electroactiva (*ESA*) de ambos catalizadores. Además se presenta la relación atómica Pt:Ru. Los contenidos de Pt y Ru de los catalizadores preparados fueron entre 32-47 % en peso, mientras que se consiguió una carga metálica de Cu en los catalizadores comprendida en el rango de 15- 20 %. De acuerdo con esos resultados la composición de los catalizadores trimetálicos con estructura *core-shell* depende de la presencia de grupos funcionales oxigenados y defectos de la superficie del soporte. Similares resultados han sido reportados en la bibliografía.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Como se mencionó anteriormente la interfaz del material es fuertemente distorsionada cuando se activa el material carbonoso, esta modificación de la superficie puede cambiar el potencial real del electrodo modificando las condiciones para la deposición de Ru y Cu.¹⁶⁹ Muchos son los factores que pueden afectar la composición, la morfología y la dispersión de los catalizadores, entre otros, el proceso de activación del soporte carbonoso conduce a cambios en la superficie del mismo influyendo en la interacción con el metal precursor.

Las imágenes TEM de los catalizadores *core-shell* sintetizados y sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de poros se muestran en la **Figura 56**. Los tamaños medios de las partículas de los

materiales sintetizados se muestran en la **Tabla 15**. Las micrografías de TEM revelaron la presencia de nanopartículas casi esféricas de tamaño entre 2 y 5 nm que aparecen distribuidas homogéneamente sobre los soportes de carbono. También puede observarse algunos aglomerados de partículas de aproximadamente 15 nm de tamaño que pueden atribuirse a la gran cantidad de grupos oxigenados existentes en los materiales carbonosos. Ambos catalizadores exhibieron una distribución de partículas estrechas. Las nanopartículas formadas en el catalizador PRC/BCM sintetizado tienen un tamaño medio de partícula de $3,5 \pm 0,7$ nm mientras que las nanopartículas de PRC/BCT tiene un tamaño promedio de partícula de $2,9 \pm 0,5$ nm.

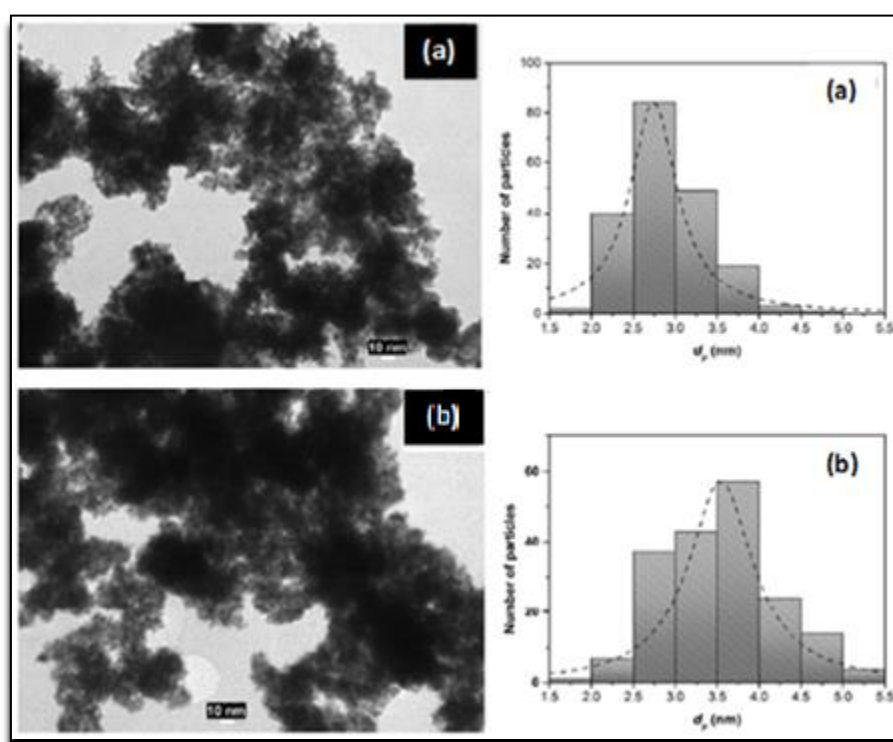


Figura 56. Imágenes de TEM de los catalizadores sintetizados utilizando como soportes los biocarbonos: **(a)** BCM y **(b)** BCT.

El área superficial electroactiva (ESA) de PRC/BCT fue del orden de $38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ mientras que el valor de ESA para PRC/BCM fue de aproximadamente la mitad

del correspondiente a PRC/BCT. Como puede observarse, a partir de estos resultados, se puede decir que el tratamiento con ácido al material de partida tiene una notable influencia en el tamaño y dispersión de las partículas. La presencia de defectos superficiales debido a la activación con fosfórico mejora la adsorción de los precursores metálicos del catalizador. Los defectos estructurales en la superficie del material soporte se comportan como centros de nucleación o sitios de anclaje para la formación de las nanopartículas.^{167,168}

Las propiedades morfológicas y cristalográficas de los catalizadores fueron estudiadas por difracción de rayos X (**Figura 57**). Ambos catalizadores presentaron difractogramas XRD típicos de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Pt indicando la efectiva reducción del precursor metálico, pero los picos aparecen desplazados a mayores ángulos de Bragg respecto a los patrones de difracción del Pt puro, lo que sugiere una aleación entre Pt, Cu y Ru. Se observaron picos a 2θ : 40,24°; 46,13° y 69,33° asociados a los planos cristalinos Pt (111), Pt (200) y Pt (220) respectivamente para PRC/BCM y para PRC/BCT se observaron picos a 2θ : 40,43°; 47,06° y 68,72°. Estos ligeros cambios a mayores ángulos (2θ) podrían tener que ver con las diferencias en las composiciones de los biocarbones. Además, no se observaron picos característicos del Ru metálico con estructura hexagonal empaquetada (hcp) ni del óxido de Ru indicando que el Ru se incorporó a la estructura fcc del Pt. Tampoco se observó en los gráficos picos característicos del Cu asociado a una estructura cristalina fcc ni el correspondiente óxido de Cu.

De acuerdo con la literatura, el tamaño y la morfología de las partículas metálicas soportadas en los materiales de carbono dependen de la interacción metal- soporte.^{170,171} A partir de los difractogramas de rayos X se calculó el tamaño medio del cristalito (d_c) mediante la ecuación de Debye-Scherrer¹⁷² utilizando los picos (111) y (220) correspondientes a las reflexiones del Pt (ver **Tabla 15**). A partir de estos resultados se deduce que el soporte utilizado tiene una gran influencia en el tamaño de los cristales metálicos, además los resultados de XRD están en concordancia con los resultados obtenidos mediante TEM. Se obtuvieron mayores tamaños de partículas utilizando BCM

como soporte que para el caso del catalizador soportado sobre BCT. Sin embargo, estas diferencias no fueron significativas. Esto podría atribuirse a que el BCT tiene un gran número de sitios de nucleación debido a los defectos en su superficie ocasionados por el tratamiento previo con el ácido, lo que conlleva a la formación de partículas más pequeñas. Por el contrario el soporte BCM, que tiene un mayor carácter gráfico, presenta un menor número de sitios de nucleación y por lo tanto se obtienen partículas de Pt de mayor tamaño.

Por otra parte, a partir de los patrones de difracción se calcularon los parámetros de red, los mismos se muestran en la **Tabla 15**. El valor del parámetro de red en los catalizadores disminuye con el aumento del tamaño de los cristales. El parámetro de red para el catalizador PRC/BCM fue menor que para PRC/BCT. La dependencia de los parámetros de red en el tamaño de los cristales se ha descrito anteriormente en la literatura.^{173,174}

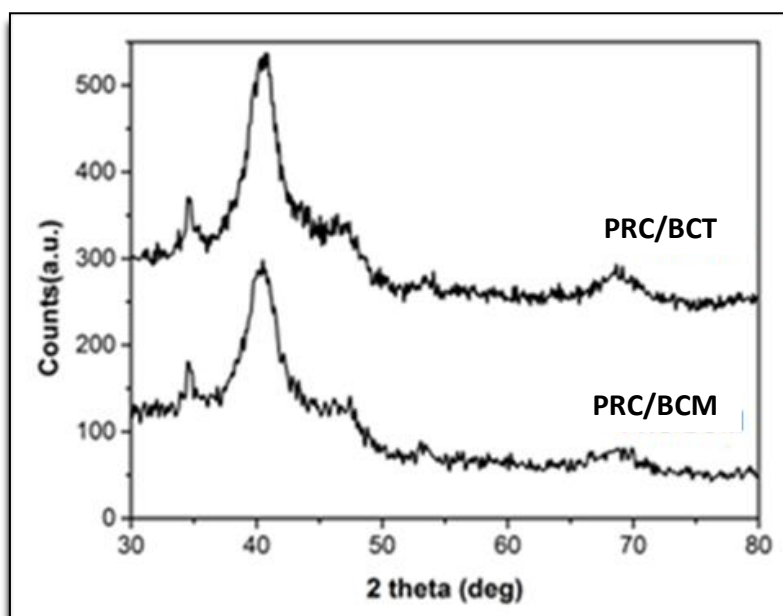


Figura 57. Difractogramas de los materiales PRC/BCT y PRC/BCM.

5.1.3.3.2 Caracterización electroquímica del catalizador y soporte

Las técnicas electroquímicas experimentales para el estudio de la cinética electródica, como la mayoría de los métodos fisicoquímicos, consiste en medir la respuesta a una señal impuesta. La señal perturba el estado de equilibrio del sistema y el comportamiento resultante constituye la respuesta, cuya detección permite obtener la información acerca de las propiedades del sistema. La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante la variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de especie electroactiva, cambios de presión o temperatura, o por medio de otros procedimientos de excitación. En general, a una variación de potencial o a la aplicación de una corriente, el sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento, que pueden seguirse por las variaciones del potencial del electrodo, de la corriente o de la carga.

En general, las técnicas electroquímicas experimentales proporcionan información acerca de la relación entre la densidad de corriente y el potencial, tiempo transcurrido desde el comienzo del proceso y en algunas ocasiones, de la carga transferida. La selección de la técnica a emplear para un estudio determinado requiere la elección de la variable eléctrica a controlar y considerar la posibilidad de obtención de la variable a medir.

Normalmente, las técnicas electroquímicas utilizan un sistema compuesto por tres electrodos: un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar o contraelectrodo.¹⁷⁵

Dentro de las técnicas electroanalíticas podemos mencionar:

- Voltamperometría cíclica (VC): aporta información con un dispositivo experimental relativamente sencillo. Consiste en variar el potencial del electrodo de trabajo con el tiempo, entre dos límites, superior e inferior, a la vez que se registra la corriente que circula a través de este electrodo. El barrido de potencial se puede realizar a distintas velocidades, cubriendo diferentes intervalos de potencial. La elección de estas

variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. En ciertas condiciones de perturbación, con determinados procesos electroquímicos, se puede lograr un verdadero estado estacionario. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema, y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga. En consecuencia, este método es útil para estudiar los procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodesorción que ocurren en la interfaz. El perfil corriente-potencial que se obtiene se denomina voltamperograma cíclico (VC) y depende de la naturaleza de la interfaz electroquímica. Aplicando diferentes programas de potencial es posible obtener información acerca de los procesos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo de trabajo en diferentes regiones de potencial.

- **Cronoamperometría:** mediante esta técnica se determina la variación de la corriente en función del tiempo debido a la aplicación de un salto de potencial sobre el sistema. Normalmente el experimento comienza con la aplicación de un potencial inicial, en el cual no circula corriente eléctrica en el sistema, para pasar posteriormente a otro potencial donde la corriente eléctrica depende del comportamiento difusional del sistema. Al aplicar el salto de potencial, la concentración en la superficie de la especie activa se hace cero, pero después, con la renovación de dicha especie procedente del seno de la solución, se obtiene un comportamiento característico de variación de la corriente en función del tiempo y de la distancia al electrodo **Figura 58**.

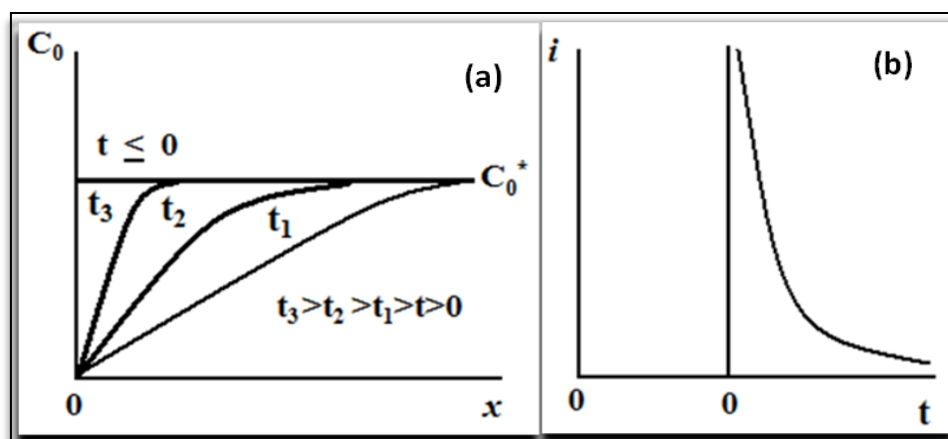


Figura 58. (a) Perfiles de concentración de la especie oxidada para diferentes tiempos durante un mismo experimento; **(b)** variación de la corriente en función del tiempo.

Para los experimentos se utilizó una celda electroquímica convencional. Esta celda consta de tres electrodos de vidrio. El dispositivo que controló los parámetros voltamétricos fue un potenciostato/galvanostato PAR273. Se utilizó una celda de tres electrodos, con un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado como referencia (SCE, + 0,21 V vs RHE).

Inicialmente se procede a la preparación del electrodo de trabajo a partir de diferentes materiales electrocatalíticos soportados sobre los materiales de carbono preparados mediante la técnica de electrodo de capa fina. Una alícuota (20 μL) de una mezcla homogénea de catalizador se deposita sobre una superficie de carbón vítreo pulida (un disco de 0,07 cm^2 de área geométrica). Luego los electrodos se secaron a 60 $^{\circ}\text{C}$ durante 30 min para asegurar la unión del catalizador al soporte de carbono vítreo. La mezcla homogénea del catalizador se preparó siguiendo un procedimiento descrito en la literatura.¹⁷⁶

La actividad catalítica de los electrodos fue evaluada por medio de voltametría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). Las pruebas de voltametría cíclica

sirven para determinar el comportamiento electroquímico del catalizador en solución de ácido sulfúrico 0,5 M y metanol 1,0 M. Las medidas se realizaron a 25 °C, en atmósfera inerte. Se realizaron tres repeticiones de cada medida, con una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹, en un intervalo de potencial de -0.04 a 0.96 V *versus* un electrodo de calomel saturado (ECS). El perfil voltamétrico se alcanzó después de 30 ciclos. El área superficial electroactiva de los materiales del electrodo fue determinada por reacciones de deposición de cobre bajo potencial (Cu-UPD).¹⁷⁷ El rendimiento de los electrocatalizadores fue evaluado por medio de voltametría cíclica. Las pruebas potencioestáticas se realizaron a diferentes potenciales durante 15 min.

En la **Figura 59** se ilustran los voltagramas cíclicos registrados a temperatura ambiente para los catalizadores Cu-Ru@Pt, soportados sobre los biocarbones estudiados en soluciones 0,5 M de H₂SO₄ y 1 M de MeOH en atmósfera inerte. Los voltamogramas muestran el comportamiento electroquímico de las aleaciones a base de platino en medio ácido. Se presentaron dos picos de oxidación, uno en el barrido directo, correspondiente a las reacciones de oxidación de metanol, y otro en el inverso, asociados a residuos sin oxidar. Las curvas de voltametría cíclica no muestra la presencia de picos anódico/catódicos asociados con disoluciones de Cu de los catalizadores trimetálicos soportados sobre los biocarbones lo que sugiere que el núcleo Cu-Ru está completamente encapsulado por al menos una monocapa de Pt uniforme. Este comportamiento es muy similar a los obtenidos en trabajos anteriores para catalizadores nanoestructurados de Cu *core* Pt *Shell*.¹⁷⁸ Además, en la región de potencial comprendida entre -0,25- 0,0 V se muestra el comportamiento típico de los catalizadores bimetálicos de Pt-Ru, sin una buena resolución de picos correspondientes a una adsorción/desorción de hidrógeno así como también, puede observarse la onda catódica en 0,0 V asociada con la adsorción irreversible de especies OH en los átomos de Ru.¹⁷⁷ Estos resultados están en concordancia con los resultados de XRD mostrados anteriormente.

Por otra parte, se puede observar en la **Figura 59** que la densidad de corriente de la doble capa en la curva VC del electrodo PRC/BCT es aproximadamente cuatro veces mayor que el del electrodo de PRC/BCM. Esta diferencia se podría explicar en términos de las propiedades texturales de los biocarbones utilizados como soportes de los electrocatalizadores. El tratamiento con ácido fosfórico a la celulosa condujo a una extensa porosidad en la estructura del material carbonoso e irregularidades en la superficie del mismo. Estas observaciones se confirmaron cuando se estudiaron las propiedades texturales de los biocarbones mediante fisisorción de hidrógeno, los resultados se muestran **Tabla 13**.

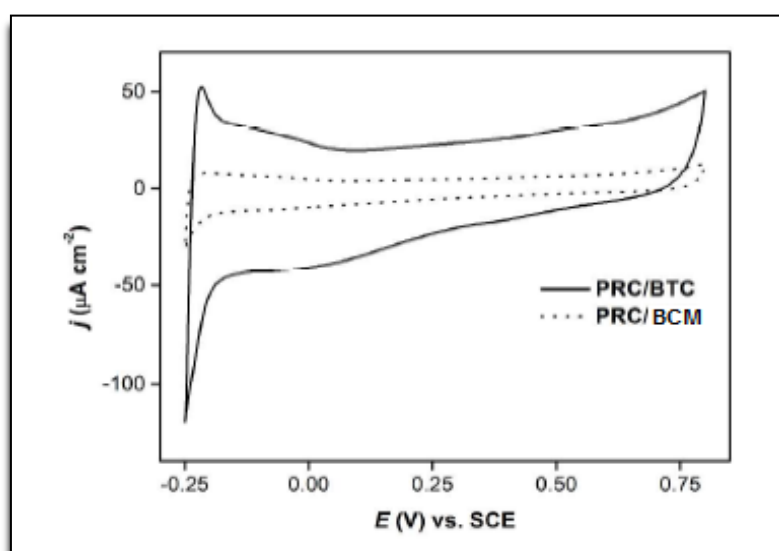


Figura 59. Voltagramas cíclicos de los electrocatalizadores sobre los diferentes soportes carbonosos (BCM y BTC) en una solución de 1M CH₃OH/ 0,5M H₂SO₄ a T= 25°C y con una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹.

5.1.3.4 Empleo del catalizador Cu-Ru@Pt/ biocarbones en electro-oxidación del metanol

Como se mencionó anteriormente, el Pt parece ser el mejor catalizador para la reacción de oxidación de metanol en medio ácido. Sin embargo, la electrooxidación utilizando catalizadores de platino se ve complicada por la adsorción de intermediarios sobre los sitios activos y, por lo tanto, la actividad catalítica disminuye con el tiempo. Se ha demostrado que la aleación de Pt con Ru proporciona electrocatalizadores anódicos más tolerantes a CO, con un mejor rendimiento. Entre ellos, las aleaciones Pt-Ru han demostrado ser las más eficaces. La presencia de Ru facilita la oxidación de las especies de CO y, en consecuencia, aumenta la actividad electrocatalítica de oxidación del metanol.

Es sabido que el soporte de los catalizadores ejerce una gran influencia en el rendimiento de los catalizadores. La actividad de los catalizadores PRC/BCM y PRC/BCT para la oxidación electroquímica de metanol fue estudiada con el fin de determinar su viabilidad como electrocatalizadores para celdas de combustible de metanol directo (DAFCs) utilizando dos soportes carbonosos diferentes. En la **Figura 60** se muestran las curvas de voltametría cíclicas registradas a temperatura ambiente para la electro-oxidación de metanol de los catalizadores PRC/BCM y PRC/BCT estudiados en una solución 1 M de CH₃OH y 0,5 M de H₂SO₄.

Se presentaron dos picos de oxidación, uno en el barrido directo, correspondiente a las reacciones de oxidación de metanol, y otro en el inverso, durante el barrido catódico, que se atribuye a la oxidación de los compuestos intermedios formados durante la oxidación del metanol, es decir, residuos sin oxidar. El potencial de comienzo de la oxidación para PRC/BCT fue en torno a 0,27 V mientras que el potencial de inicio cambia a 0,38 V para PRC/BCM. El menor potencial de arranque para PRC/BCT representa una menor demanda energética externa para dar inicio a las reacciones electroquímicas y a la operación de las celdas de combustible de metanol directo.

La actividad electrocatalítica para PRC/BCT fue cuatro veces superior a la del catalizador PRC/BCM en la región de potencial entre 0,3-0,5 V (región relevante para aplicaciones prácticas) pero para potenciales cerca del pico esta diferencia se reduce un 25 %. La mayor densidad de corriente para la electrooxidación de metanol fue de 228 mA mg⁻¹ (0,61 mA cm⁻²) para PRC/BCT y 71 mA mg⁻¹ (0,42 mA cm⁻²) para PRC/BCM. La mayor densidad de corriente se logró con el catalizador PRC/BCT durante el barrido positivo a un potencial de alrededor de 0.7 V correspondiente a la oxidación del metanol. Se puede observar que la actividad catalítica mejorada y el menor potencial de arranque de este catalizador podrían estar asociados con la alta cantidad de defectos superficiales en el soporte de biocarbón obtenido a partir de pirólisis de celulosa tratada con el ácido. Los defectos superficiales y alta área superficial ocasionados por el ácido permiten obtener un menor tamaño promedio de las partículas depositadas y una mejor distribución de las mismas en la superficie.

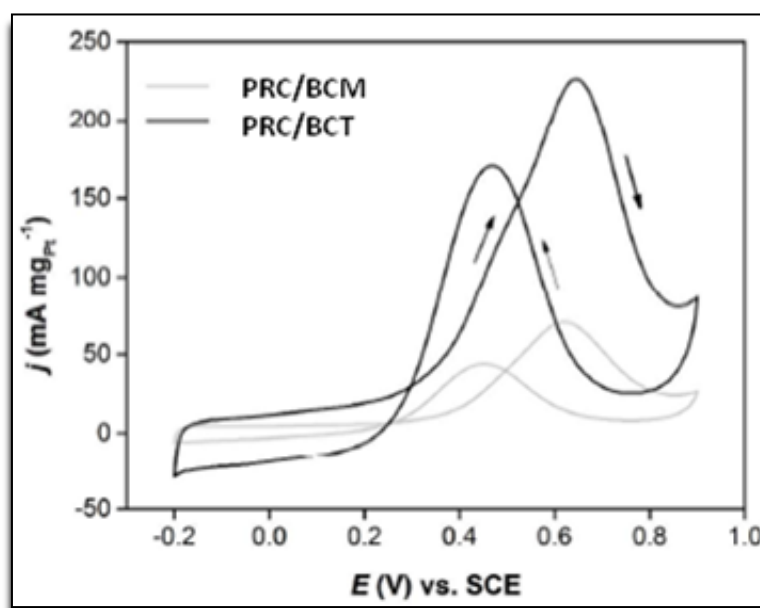


Figura 60. Voltagramas cíclicos de los electrocatalizadores sobre los diferentes soportes carbonosos (BCM y BTC) en una solución de 1M CH₃OH/ 0,5M H₂SO₄ a T= 25 °C y con una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹.

Se llevaron a cabo también experimentos potenciostáticos a diferentes potenciales con el fin de evaluar la estabilidad y la tolerancia al envenenamiento de los catalizadores tal como se sintetizaron. En la **Figura 61 (a)** se muestran las densidades de corriente potenciostáticas normalizadas por la superficie electroactiva en función del tiempo a 0,4 V para 900 s y en la **Figura 61 (b)** se muestra las actividades electrocatalíticas en función de miligramos de Pt por unidad de área (Pt mg cm⁻²). En ambos casos se consiguió una estabilización de la actividad en un corto período de tiempo. Se puede observar que la actividad catalítica en la oxidación de metanol para ambos electrodos aumenta hasta 0,5 V y luego cae bruscamente como consecuencia de especies adsorbidas en la superficie del catalizador provocando el envenenamiento del mismo y en consecuencia disminuyendo su actividad.¹⁷⁹ Para el catalizador PRC/BCT la actividad catalítica fue 5, 9 y 12 veces superior que para PRC/BCM a 0,3 V, 0,4 V y 0,5 V respectivamente.

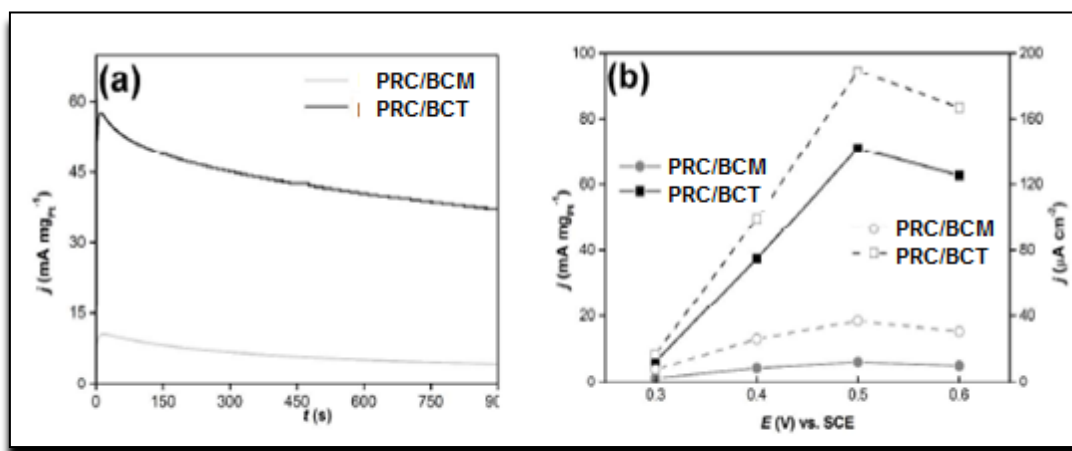


Figura 61. (a) Curvas cronoamperométricas a 0,4 V y **(b)** actividades catalíticas a diferentes potenciales normalizadas por la superficie electroactiva de Pt para PRC/BCT y PRC/BCM en 1 M CH₃OH/ 0,5 M H₂SO₄.

Las diferencias significativas entre los resultados de los experimentos de voltametría cíclica y cronoamperometría pueden atribuirse a una mayor tolerancia al CO de PRC/BCT.

Con el fin de completar la información sobre el rendimiento de los catalizadores trimetálicos soportados sobre los biocarbonos, se calculó la velocidad de envenenamiento (δ) y el número de recambio (TON, *turnover number*). La velocidad de envenenamiento fue determinada de acuerdo con la ecuación (5).¹⁸⁰

$$\delta = \frac{100}{I_0} \left(\frac{dI}{dt} \right)_{t>500s} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde $\left(\frac{dI}{dt} \right)_{t>500s}$ es la pendiente de la porción lineal de la corriente de reducción ($A s^{-1}$) y I_0 es la corriente en el comienzo de la polarización de vuelta extrapolada a partir del decaimiento de la corriente linear (A).

Además, TON, que se define como el máximo número de moléculas de un sustrato que puede convertirse en producto por unidad de tiempo por sitio de superficie activa a determinadas condiciones experimentales y a un cierto potencial dado, se determinó de acuerdo con la siguiente expresión:¹⁸¹

$$TON \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{sitio s}} \right) = \frac{j N_A}{n F 1,3 \times 10^{15}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde j es la densidad de corriente de estado estacionario ($A cm^{-2}$), n es el número de electrones producidos en la oxidación de una molécula de alcohol (6 e-para la oxidación de metanol a CO_2), N_A es la constante de Avogadro, F es la constante de Faraday y $1,3 \times 10^{15}$ es la densidad atómica superficial media de los sitios de Pt por cm^2 de catalizador a base de Pt.¹⁸²

Tabla 16. Velocidad de envenenamiento y número de recambio de los electrodos de PRC/BCM y PRC/BCT en la oxidación de metanol a diferentes potenciales.

Catalizador/biocarbón	0,4 V		0,5 V	
	δ	TON	δ	TON
	% s ⁻¹	Molec. Sitio ⁻¹ s ⁻¹	% s ⁻¹	Molec. Sitio ⁻¹ s ⁻¹
PRC/BCM	0,044	0,021	0,048	0,029
PRC/BCT	0,024	0,079	0,026	0,151

δ y TON de la reacción de oxidación del metanol a 0,4 V y 0,5 V se reportan en la **Tabla 16**. Se puede observar que la velocidad de envenenamiento, de las pseudo nanopartículas tipo *core-shell*, se reduce a la mitad cuando se utiliza como soporte de catalizador el biocarbón obtenido a partir de pirólisis de celulosa tratada con ácido fosfórico. Por otra parte, δ permanece casi constante cuando se aumenta el potencial. Este último comportamiento esta en concordancia con resultados reportados anteriormente.¹⁷⁶ Por otro lado el número de recambio es entre 4 y 5 veces mayor para el catalizador PRC/BCT que para PRC/BCM. Es interesante observar que la mejora del parámetro TON con el potencial aplicado es más notable en el catalizador soportado sobre el biocarbón BCT. El valor de TON es dos veces más alto para PRC/BCT cuando se aumenta el potencial de 0,4 a 0,5 V mientras que para PRC/BCM aumenta solo un 14%.

En general, el catalizador sintetizado sobre el soporte de biocarbón BCT fue más eficiente que el catalizador sintetizado sobre el soporte BCM para las reacciones de oxidación del metanol. El número de recambio fue más elevado y la mayor tolerancia a los intermediarios de la reacción que envenenan el catalizador y disminuyen la actividad de la celda, del catalizador Cu-Ru@Pt con estructura *core-shell* soportado sobre el biocarbón BCT, puede ser atribuido a la gran cantidad de defectos estructurales en la superficie del soporte

carbonoso que facilitan la oxidación de especies fuertemente adsorbidas en la superficie de las nanopartículas ya sea proporcionando especies OH_{ads} o mediante la modificación de la estructura electrónica del Pt en el nivel de Fermi que debilita los enlaces entre el Pt y los residuos.^{168,183,184}

El rendimiento del catalizador trimetálico Cu-Ru@Pt soportado sobre el biocarbón BCT fue muy prometedor cuando se compara con diferentes electrocatalizadores sintetizados con una carga de Pt similar o superior utilizando como soporte materiales de carbono convencionales descritos en la literatura como nanotubos de carbono,¹⁶⁹ xerogeles de carbono,¹⁸⁵ carbonos mesoporosos,^{186,187} nanofibras de carbono¹⁸⁸ y carbono negro.¹⁸⁹ Por ejemplo, Su y col.^{190–192} prepararon y caracterizaron catalizadores con nanopartículas de Pt y Pt-Ru soportados sobre diferentes materiales porosos de carbono n-dopados. Ellos reportaron actividades catalíticas del orden de entre 250 y 350 A mg^{-1} para catalizadores con un 40 % de Pt y soportes de carbono con áreas superficiales (BET) de $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aproximadamente. Mientras tanto Sebastián y col.¹⁸⁸ reportan densidades de corriente máximas en el rango de 200 a 250 mA mg^{-1} para catalizadores con una carga de Pt del 20 % y soportes de nanofibras de carbono con áreas superficiales (BET) entre 120 y $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Otros autores como Calderón y col. reportaron actividades catalíticas entre 100 y 300 mA mg^{-1} para catalizadores Pt-Ru (20 % p/p) soportados sobre xerogeles de carbono con áreas superficiales (BET) entre $600\text{-}750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aproximadamente.

Por otra parte el catalizador sintetizado en este trabajo (obtenido a partir de la pirólisis de celulosa tratada con ácido) es muy competitivo si se compara con otros catalizadores sintetizados a base de Pt soportados sobre materiales de carbono obtenidos a partir de diferentes tipos de biomasa. Zhou y col.¹⁹³ sintetizaron un carbón mesoporoso (ODC) a partir de la pulpa de okara (un subproducto de la producción de leche de soja y tofu) con un área superficial de $840 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y lo utilizaron como soporte de nanopartículas de Pt. Los autores reportan una densidad de corriente máxima de 294 mA mg^{-1} para el catalizador Pt/ODC sintetizado con nanopartículas de tamaño medio de 3 nm, ESA de 58.2

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ y con una carga de Pt de 20 %. Mientras que Fan y col.¹⁹⁴ prepararon nanoesferas porosas de carbono con un área superficial (BET) de $2440 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ a partir de pectina para soporte de catalizadores de Pt. Los autores reportaron una densidad de corriente máxima de 50 mA mg^{-1} . Se informó una densidad máxima de corriente de 450 mA mg^{-1} y una actividad catalítica 50 mA mg^{-1} a $0,65 \text{ V}$ vs SCE con un alambre de Pt como catalizador de 3 nm de diámetro y 50 nm de longitud con un área superficial específica de $55,6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ y una carga de Pt de un 23 %.

5.1.4 Conclusiones

- Los materiales carbonosos producidos a partir de pirólisis rápida de celulosa fueron utilizados eficientemente como soporte de catalizadores en la electro-oxidación de metanol.
- Las nanopartículas sintetizadas de Cu-Ru@Pt fueron soportadas sobre dos biocarbones diferentes, BCM que se obtuvo a partir de pirólisis rápida de celulosa microcristalina y BCT que se obtuvo a partir de pirólisis rápida de celulosa tratada previamente con ácido fosfórico.
- El catalizador trimetálico soportado sobre, BTC, tuvo mayores densidades de corriente que el catalizador soportado sobre BCM, lo que muestra un mejor desempeño de BTC como soporte para la oxidación de alcoholes en medio ácido.
- Los potenciales de arranque mostraron que la oxidación de las especies comienza a potenciales menores para el catalizador soportado sobre BCT que para el catalizador soportado sobre BCM. Esto representa una menor demanda energética externa para dar inicio a las reacciones electroquímicas y a la operación de las celdas de combustible de metanol directo.

- Este estudio demostró que es posible preparar catalizadores trimetálicos tipo “*core-shell*”, con bajo contenido de Pt, soportados sobre materiales carbonosos, obtenidos a partir de la pirólisis rápida de celulosa. Estos catalizadores presentan una actividad catalítica mejorada para la electrooxidación de metanol cuando se los compara con catalizadores comerciales con alto contenido de Pt.
- El comportamiento electrocatalítico observado para el catalizador soportado sobre BCT es muy alentador si se compara a este material con otros electrocatalizadores con alta carga de Pt, soportados sobre materiales carbonosos convencionales.
- Estos resultados nos permiten confirmar que el catalizador sintetizado sobre BTC sería viable para aplicaciones en celdas de combustible.

5.2 Parte II: “Biocarbones provenientes de pirólisis rápida de pulpa de papel Kraft: aplicaciones como enmiendas agrícolas”

5.2.1 Introducción

Ante la limitada disponibilidad de tierras aptas para cultivos limpios, surge la necesidad de ampliar las fronteras agrícolas mediante la generación de tecnologías para optimizar el uso de los recursos suelo y agua. Los residuos provenientes de la biomasa están siendo muy utilizados por sus beneficios agronómicos aprovechando restos de podas y de maderas incinerados. Es por ello que en los últimos tiempos, ha ido creciendo el interés en convertir los desechos orgánicos, mediante diversos tratamientos térmicos, en residuos sólidos carbonosos (biocarbones) que puedan ser utilizados como enmiendas agrícolas, debido a que los mismos poseen un gran potencial para mejorar la productividad del suelo. El carbón producido a partir de biomasa utilizado como enmiendas es muy promisorio, ya que combina la durabilidad química con altas áreas superficiales y capacidad de intercambio iónico mejorando las condiciones físicas, químicas y de fertilidad de los suelos. Diversos estudios han demostrado que las aplicaciones de biocarbones aumentan los rendimientos en muchos cultivos y mejoran la disponibilidad de nutrientes en suelos pobres.^{42,195}

El biocarbón es un subproducto de la pirólisis de biomasa. El empleo de esta técnica para la obtención de biocarbón y energía es especialmente interesante para las industrias agrícolas, que generan una cantidad importante de residuos orgánicos y que requieren energía para la operación de sus plantas. Las propiedades físicas y químicas del biocarbón, varían con las condiciones de pirólisis, como así también de la composición de la biomasa de partida. Este producto final puede ser utilizado como acondicionador de suelos, o bien como componente base para la elaboración de sustratos especializados de uso agrícola. Entre los efectos benéficos del biocarbón aplicado al suelo podemos mencionar que, además de su efecto sobre los rendimientos, el biocarbón

reduce la lixiviación de nutrientes. De esta forma se podría disminuir la contaminación de aguas subterráneas por residuos de fertilizantes. Promueven una mayor aireación de las raíces de los cultivos y retiene el agua aprovechable. Otro beneficio ambiental del biocarbón es la reducción de la emisión desde el suelo de gases con efecto invernadero como el metano y el óxido nitroso.¹⁹⁶ El biocarbón puede mantener niveles altos de materia orgánica y de nutrientes aprovechables para las plantas, pero no solo incrementan el contenido de los nutrientes si no también la retención de estos lo cual es especialmente importante en suelos que tienen baja capacidad de retención iónica.¹⁹⁷ La naturaleza recalcitrante del biocarbón hace que este sea un constituyente excepcional de la materia orgánica del suelo.

Sin embargo, para aplicar los biocarbones al suelo se debe realizar un estudio de fitotoxicidad y determinar presencia de metabolitos intermediarios fitotóxicos que pueden provocar efectos negativos en las plantas.¹⁹⁸ Los efectos fitotóxicos se deben a diversos factores, entre ellos podemos mencionar, los contenidos de amonio, de ácidos volátiles orgánicos de metales pesados y de sales. Estas sustancias en elevadas concentraciones, pueden generar efectos perjudiciales en el desarrollo de las plantas, inhibiendo la germinación de semillas o el crecimiento de las raíces por lo que es altamente riesgosa su utilización en los cultivos. Esto conlleva al empleo de bioensayos de germinación con especies sensibles a metabolitos fitotóxicos,^{199,200} para evaluar los efectos sinérgicos de estas sustancias sobre la germinación y el crecimiento de las plantas.

5.2.2 Objetivos

En el contexto enunciado, la investigación se orientó a determinar el posible efecto fitotóxico de la aplicación de biocarbones provenientes de la pirólisis de pulpa de papel Kraft al suelo mediante pruebas de germinación en extracto acuoso y en sustrato de semillas de lechuga. El estudio se centró en analizar algunas de las propiedades químicas y biológicas de biocarbones como son:

pH, conductividad eléctrica, fósforo asimilable, carbono y nitrógeno total, entre otras, a fin de determinar si estos factores son adecuados para utilizar el material carbonoso como enmienda en suelos. En virtud a lo referido anteriormente, se plantea el desafío de generar conocimientos para mejorar las propiedades físicas del suelo para el crecimiento de los cultivos mediante la aplicación de prácticas que conlleven al aprovechamiento de residuos.

5.2.3 Resultados

5.2.3.1 Caracterización del biocarbón

La caracterización de los materiales es de gran importancia para conocer sus propiedades fisicoquímicas y biológicas pues estos son factores limitantes que determinarían su uso potencial como sustrato o componente de un sustrato.²⁰¹ Los materiales orgánicos por sí solos, no suelen reunir las características idóneas para un cultivo. En general se utilizan como componentes de sustratos mezclándose con otros materiales para adecuar el sustrato a un cultivo determinado. Las propiedades físicas de un sustrato son de especial relevancia puesto que no se pueden modificar una vez implantado un cultivo, mientras que las químicas tienen la posibilidad de ser modificadas durante el cultivo mediante técnicas adecuadas.²⁰¹

5.2.3.1.1 Propiedades fisicoquímicas

Los biocarbones, denominados BPK, que se utilizaron en este trabajo fueron obtenidos por pirólisis rápida a 350 °C de pulpa de papel Kraft. Las propiedades de este material fueron descritas en el capítulo 4.

Para la caracterización de las propiedades físicoquímicas del biocarbón se realizaron diversos estudios como determinación de pH, conductividad eléctrica, nitrógeno total, análisis elemental, concentración de metales pesados, poder calorífico como así también se estudió sus características texturales. La **Tabla 17** resume todas las propiedades del biocarbón.

El contenido de C, N, H y S fueron calculados mediante análisis elemental y el contenido de O se determinó por diferencia teniendo en cuenta el contenido de cenizas. Este último se determinó por calcinación del material a 550°C durante 4 h. A partir de este ensayo se calculó el contenido orgánico total (TOC). El contenido total de nitrógeno (TN) se calculó mediante la técnica de Kjeldhal.

La concentración de iones (P y K) y la concentración de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Pb Ni y Zn) fue determinada en un equipo ICP-MS Agilent 7500CX. El área superficial específica BET y el volumen del poro del biocarbón fueron determinadas mediante isotermas de adsorción a 77 K.

Se calculó el poder calorífico utilizando las ecuaciones 1 y 2 (capítulo 2) descriptas por Friedl y col.¹³⁴

Para determinar los valores de pH y conductividad eléctrica se preparó un extracto acuoso del biocarbón. Para ello se pesó 1g de material y se añadieron a un vaso de precipitado 30 ml de agua destilada, la suspensión obtenida se agitó durante 10 min y a continuación se midió el pH, habiendo agitado la suspensión antes de introducir el electrodo. La conductividad eléctrica se midió en el mismo vaso de la medida de pH tras 15 minutos en reposo. Los valores de pH y de conductividad eléctrica del extracto fueron determinados usando un pHmetro Orion Research 901 provisto de un electrodo de vidrio y un conductímetro Hanna DIST4 respectivamente.

Los resultados obtenidos (**Tabla 17**) indican que el valor de pH del biocarbón proveniente del residuo de la industria papelera se encontró dentro de los rangos establecidos según la normativa vigente UNE-EN 13037:2000.²⁰² En la mayoría de las normas nacionales impuestas en diferentes países del mundo,

definen que los valores límites de pH en un compost deben estar en el rango de 6.0-8.5 para asegurar la compatibilidad del mismo con la mayoría de las plantas.²⁰³ El pH tiene una incidencia directa sobre la disponibilidad de los nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas. Además, influye en el valor de la capacidad de intercambio catiónico y la actividad biológica. Las plantas pueden sobrevivir en un amplio intervalo de pH, el crecimiento y desarrollo de los cultivos se pueden ver reducidos en condiciones de acidez y basicidad extrema. Bajo condiciones de cultivo intensivo valores adecuados deben estar próximos a la neutralidad o ligeramente ácidos. El valor de pH determinado para el extracto acuoso del biocarbón fue ligeramente ácido. La aplicación del biocarbón en suelos ácidos podría ser indeseable pero en suelos altamente básicos se necesitarían aplicaciones regulares. Este material también podría ser utilizado en mezclas con otros componentes que tengan carácter básico. Dependiendo de los requerimientos del suelo.

En cuanto a la medición de nitrógeno total, este biocarbón no aportaría cantidades significativas pero podría mejorar el contenido de nitrógeno del suelo, si bien este contenido no alcanzaría valores comparables al de las enmiendas clásicas, compost o vermicompost, presenta valores superiores al contenido de nitrógeno total presente en la mayoría de los suelos. Además la determinación de P total y K reveló un contenido significativo de estos componentes altamente deseables si se pretendiera utilizar este carbón como enmiendas en suelos pobres.

El valor de conductividad eléctrica (EC) determinada para el extracto acuoso del biocarbón fue aceptable para su incorporación al suelo, según la norma UNE-EN 13038:2001.²⁰² La conductividad eléctrica es un excelente indicador de la presencia de sales solubles que existen en el compost. Los altos contenidos de sales pueden repercutir directamente en la germinación de las semillas y en el desarrollo general del cultivo. Aunque dependerá de la tolerancia a la salinidad de las especies a cultivar, se debe intentar mantener valores de EC por debajo de $1,5 \text{ dSm}^{-1}$ y que no superen los 4 dSm^{-1} .²⁰⁴

La relación carbono/nitrógeno obtenida para este residuo indicaría que su incorporación en el suelo no generaría problemas de inmovilización de nitrógeno. La relación C/N se usa como índice para determinar el grado de madurez de la enmienda. Aunque numerosos autores establecen el valor óptimo de esta relación en 25/1, esta dependerá de la naturaleza química del material. Cuando el carbono está presente en formas resistentes a la degradación (ligninas, celulosa, hemicelulosa etc.) la relación C/N puede superar el valor de 20 sin perjuicio para las plantas.²⁰²

En cuanto al estudio de otros parámetros de toxicidad como el contenido de metales pesados, se determinó que el mismo fue generalmente muy bajo, aunque la cantidad de cadmio se encontró en el límite máximo determinado para la clase C de materiales permitidos en suelos como enmiendas o compostot especificado en la legislación española.²⁰²

Tabla 17. Propiedades químicas y físicas de BPK relevantes a procesos biológicos en suelos.

S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	223
Vol. de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	1.2
Acidez (mEq/g) ¹	0.5
C (wt.%)	71
N (wt.%)	0.07
H (wt.%)	2
O (wt.%) ²	26
S (wt.%)	0.4
C/N	465
TOC (g Kg^{-1})	975
TN (g Kg^{-1})	2.1
Cenizas (wt.%)	2.5
PC (MJ Kg^{-1}) ³	24.8
Cr ($\mu\text{g/g}$)	15.4
Cd ($\mu\text{g/g}$)	3.6
Zn ($\mu\text{g/g}$)	74.1
Cu ($\mu\text{g/g}$)	42.2
Pb ($\mu\text{g/g}$)	6.9
Ni ($\mu\text{g/g}$)	26.3
P ($\mu\text{g/g}$)	1900
K ($\mu\text{g/g}$)	11000
pH	5.18
CE (dSm^{-1} , 25 °C)	0.8

¹ Por titulación con *N*-butilamina.

² Calculado por diferencia.

³ Valores calculados.

Una de las principales funciones de los biocarbones en el suelo es proporcionar un aumento de la retención de nutrientes, así como también la de aportar nuevos nutrientes para mejorar la calidad del suelo. Por lo tanto las características superficiales de los mismos constituyen una de las propiedades fundamentales ya que mediante esta caracterización se puede determinar la capacidad de adsorción de agua y nutrientes. La presencia de poros en el biocarbón juega un papel importante, cuando se aplica al suelo proporcionando hábitats para diferentes microorganismos y otra biota.²⁰⁵

El área superficial específica calculada para el biocarbón obtenido a partir de pulpa de papel fue considerablemente alta. En la **Figura 62** se muestra la isoterma de adsorción correspondiente al cálculo del área superficial específica. Se pudo observar un importante aumento de la isoterma a bajas presiones relativas, lo que indicó que el material se comporta como un sólido microporoso. Además, para presiones relativas mayores que 0,4 se pudo apreciar un bucle de histéresis, que se asocia con la presencia de mesoporos. Estos resultados indicaron que el material en cuestión presenta dos tipos de poros: micro y mesoporos. Estas características del biocarbón podrían contribuir a un aumento en la capacidad de retención de agua y de nutrientes del suelo reduciendo la necesidad de fertilizantes.

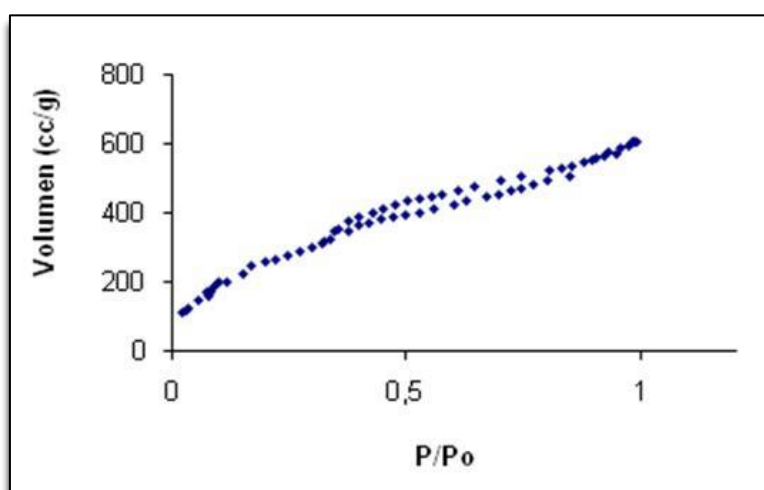


Figura 62. Isotherma (77 K, N₂) de BPK a 350°C.

Las características microestructurales de los biocarbonos también fueron analizadas por microcopia electrónica de barrido (SEM), **Figura 63 (b)**. Se pudo observar que se mantuvo la estructura fibrilar de la celulosa en los biocarbonos, después del proceso de pirólisis. Algunas hebras de celulosa se encontraron, distanciadas entre 10 y 15 μm , mientras que otras permanecieron aglomeradas. Una imagen más ampliada de la macrofibrilla de celulosa mostró que la superficie de la misma es más rugosa que la misma muestra antes de pirolizar.

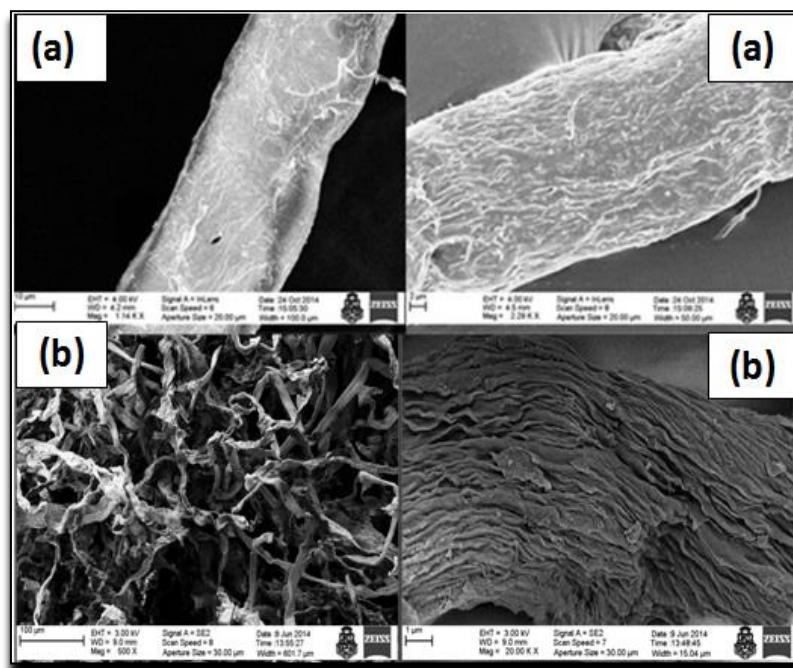


Figura 63. Imágenes de SEM de: **(a)** PK y **(b)** BPK.

Después de la pirólisis, el material sólido se convirtió en un material carbonoso con un alto contenido de carbono, 71 % de C, mientras que el material de partida, es decir, antes de pirolizar presentó un 46 % de C, disminuyendo drásticamente el contenido de oxígeno. Estas características se reflejan en el valor elevado del poder calorífico (PC) que está en el rango de valores obtenidos para biomásas como madera seca.

5.2.3.1.2 Propiedades biológicas: “Bioensayos de fitotoxicidad”

Para comprobar el efecto fitotóxico del biocarbón se realizaron bioensayos de germinación de semillas de lechuga en extracto acuoso, los cuales son unos experimentos sencillos que permiten obtener resultados en un corto período de tiempo. Una metodología muy utilizada por diversos autores es la desarrollada por Zucconi y col.,^{206,207} que se basa en que la salinidad elevada o la presencia de sustancias tóxicas (ácidos alifáticos de cadena corta, compuestos fenólicos etc.) pueden inhibir o retrasar la germinación y provocar una reducción del crecimiento de las radículas. Estos bioensayos determinan la germinación de las semillas y el crecimiento de las radículas emergidas en comparación con un control con agua destilada. Consiste en la colocación de semillas de una o varias especies en contacto con el extracto acuoso del material a testar, controlándose la tasa de germinación y el alargamiento de las radículas.

La evaluación de fitotoxicidad de los biocarbones se llevó a cabo mediante un procedimiento similar al descrito en bibliografía.²⁰⁷ En este ensayo se midió el crecimiento de semillas de lechuga criolla (*Latuca sativa*) en un extracto acuoso preparado con el biocarbón. Se utilizaron semillas de lechuga criolla debido a su sensibilidad a las sustancias tóxicas. El procedimiento requirió de placas Petri y papel de filtro circular que se colocó en el interior de las mismas. El papel se humedeció con el extracto acuoso. El extracto acuoso de biocarbón y agua destilada se preparó en una proporción 10 % P/P y se agitó mediante agitación magnética durante 30 min a temperatura ambiente. Luego se filtró el sólido y 10 mL del extracto acuoso se llevaron a una capsula de petri que contenía 25 semillas de lechuga distribuidas sobre papel de filtro, se utilizó agua destilada como control. Los experimentos se realizaron por triplicado. La cápsula de Petri se llevó a una cámara cerrada a 20°C con luz durante 7 días. El porcentaje de las semillas germinadas regadas con el extracto acuoso se comparó con el porcentaje de las semillas germinadas regadas con agua destilada. El índice de germinación (IG) fue calculado de acuerdo con la ecuación 7.²⁰⁷

$$IG_e(\%) = \frac{\%G_{extracto}}{\%G_{control}} \cdot \frac{Lr_{extracto}}{Lr_{control}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

siendo % G el porcentaje de germinación y Lr la longitud de la radícula.

En la **Tabla 18** se muestran los resultados que arrojaron los bioensayos de germinación con el biocarbón. Se considera que un material no es tóxico si presenta un índice de germinación superior al 80 %, siendo por lo tanto un posible sustrato para cultivo sin necesidad de mezclar con otro material.

Tabla 18. Valores de porcentaje de ensayos de germinación.

Germinación en extracto acuoso		
Material	Número de semillas germinadas	IG %
BPK	21	85

El valor del Índice de Germinación obtenido con el extracto del biocarbón derivado de pulpa de papel, fue superior al 80 %, lo que indicaría que este residuo ha alcanzado su etapa de madurez y por lo tanto no contiene sustancias fitotóxicas o están en muy baja concentración. El Índice de Germinación es el indicador más completo para describir el potencial fitotóxico de un material orgánico, ya que integra el porcentaje de germinación relativo y el crecimiento relativo de raíces.^{199,207} Por otra parte, el bioensayo realizado con semillas de lechuga permite aportar información sobre la salinidad del material ya que la misma es sensible a ella. Según los resultados obtenidos podemos decir que este material tiene una baja salinidad. La salinidad hace referencia a la concentración de sales solubles en la disolución del sustrato, midiéndose como conductividad eléctrica. Cuando ésta es elevada hace disminuir la

diferencia de potencial osmótico entre el sustrato y los tejidos de la planta impidiendo la absorción de agua por las raíces y pudiendo provocar estrés hídrico. La salinidad también produce fenómenos de toxicidad por la absorción excesiva de iones Cl^- y Na^+ .

5.2.4 Conclusiones

A partir de los datos experimentales obtenidos podemos concluir:

- ✓ El biocarbón, con alto contenido de carbono, como así también alta área superficial específica y distribución y tamaño de poro, determinaron su potencial uso como enmienda agrícola debido a que podría aportar las condiciones requeridas de un suelo para el crecimiento de cultivos.
- ✓ La baja concentración de metales pesados determinada en el biocarbón obtenido a partir de las pirólisis rápida de pulpa de papel, dio como resultado un material inocuo para su empleo en suelos.
- ✓ Además, su alto índice de germinación, determinado a partir del crecimiento de semillas de lechuga criolla mediante la aplicación del extracto de biocarbón en agua, demostró que la eliminación de este material en el suelo no presentaría consecuencias negativas. Su índice de germinación determinó que este material no es fitotóxico para las plantas y podría utilizarse como enmienda agrícola.
- ✓ Estos resultados abren perspectivas prometedoras para optimizar la producción de productos químicos valiosos y ecológicos a partir de biocarbones obtenidos de un residuo de la industria papelera.
- ✓ La posibilidad de obtener un material carbonoso, a partir de papel de desecho, que pueda ser utilizado como enmienda agrícola es muy

atractivo desde el punto de vista económico y una alternativa a considerar en la preservación del medio ambiente.

- ✓ El biocarbón producido a partir de pirólisis de pulpa de papel Kraft a 350°C presentó un alto poder calorífico, lo que conlleva a su posible aplicación como combustible sólido.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO A FUTURO

6 Conclusiones generales y trabajo a futuro

6.1 Conclusiones generales

La conclusión más importante de este estudio es que es factible, de una manera simple y eficiente, aprovechar materiales celulósicos de diferente pureza (celulosa microcristalina o residuo de pulpa Kraft) para la obtención de productos de alto valor agregado. Para realizar la transformación de los derivados celulósicos se emplearon distintos tipos de metodologías pirolíticas, catalizadas y no catalizadas, habiéndose explorado sistemas al vacío, sistemas estáticos e inducidos por microondas determinando en cada caso los productos predominantes.

Se estudiaron diferentes aspectos que mejoraran la producción de compuestos de interés, desde tratar los materiales de partida con ácido fosfórico o bien emplear en las pirólisis, catalizadores heterogéneos de acidez moderada a baja.

Se encontró que los mecanismos que se ponen en juego durante la pirólisis de la celulosa son muy complejos. Esta complejidad se vio reflejada en que la variación de cada uno de los parámetros experimentales (naturaleza del material inicial, temperatura, pre-tratamiento, empleo de catalizadores, entre otros) tuvo una marcada influencia en la naturaleza de los productos obtenidos, tanto de forma cualitativa como cuantitativa. En general pudieron establecerse importantes tendencias para los distintos tipos de material empleados.

En las pirólisis rápida de celulosa microcristalina sin pre-tratamiento y sin el empleo de catalizador, se obtuvo una cantidad máxima de biolíquido a 500 °C, lográndose casi 600 mg de líquido por cada gramo de celulosa de partida. Este pirolizado resultó enriquecido en levoglucosan. Ya sea el tratamiento ácido del material de partida, como el empleo de catalizadores heterogéneos modificó

significativamente estos resultados. Por un lado, la impregnación ácida conllevó a cantidades de líquido mucho menores, obteniéndose como máximo 320 mg de líquido por cada gramo de celulosa pirolizada a 300°C (para cualquier otra temperatura el rendimiento es menor). Además, el biolíquido resultó enriquecido en levoglucosenona en todos los casos. Por su parte, el empleo de pirólisis asistida por microondas no mejoró la producción de fase líquida (rendimientos < 10%), por el contrario favoreció la generación de biocarbón, por lo que esta metodología no sería efectiva para la obtención cuantitativa de anhidroazúcares. Al introducirse un catalizador heterogéneo, el mismo sólo tuvo un efecto notorio si se parte de la celulosa sin pretratamiento. Para todos los catalizadores empleados, a pesar de su naturaleza diversa, se observó un incremento en el rendimiento de biolíquidos, con respecto a la pirólisis libre de catalizador, en los experimentos realizados a 300°C. Se concluye que el aumento se logra por una promoción de las reacciones con altas selectividades hacia productos deseados y a la vez a una inhibición de las reacciones de condensación que aumentan la fracción de sólidos. Este resultado es destacable y remarca la importancia del empleo de catalizadores heterogéneos en las pirólisis rápidas si se busca maximizar el rendimiento a productos líquidos.

En cuanto a la composición del biolíquido proveniente de la pirólisis rápida de celulosa, se observó que todos los catalizadores promovieron la formación de levoglucosan, inhibiéndose la formación de otros anhidroazúcares que en la pirólisis libre de catalizador se encuentran en altas concentraciones. Entonces aquí también se manifiesta un destacado resultado del empleo de catalizadores que, a pesar de su diversidad en propiedades morfológicas y fisicoquímicas, todos los sólidos evaluados promueven la formación de levoglucosan.

Otro aspecto de relevancia fue la posibilidad de regenerar los catalizadores silica y ceria, por un tratamiento de calcinación que logró eliminar el residuo carbonoso y recuperar el catalizador sin alterar sus propiedades fisicoquímicas.

Esta regeneración permitió el reuso de estos sólidos en nuevos ciclos de pirólisis de celulosa.

Las pirólisis llevadas a cabo en un reactor estático en modo Batch dieron pobres concentraciones de anhidroazúcares, siendo los derivados de furanos los principales productos. Esto puede atribuirse a que en esas condiciones se descomponen los anhidroazúcares, probablemente por el elevado tiempo de residencia en el reactor.

Adicionalmente, la pulpa de papel procedente del proceso Kraft y utilizada como residuo de dicho proceso, también fue efectivamente transformada mediante la pirólisis rápida en biolíquidos con altísimas concentraciones de varios anhidroazúcares. La selectividad hacia levoglucosan se mejoró notablemente (83 % a 300 °C) cuando se realizaron los experimentos de pirólisis en presencia de SiO₂ indicando que esta metodología resulta excelente para el aprovechamiento eficiente de este desecho del procesado del papel. Además, cuando la pulpa fue previamente tratada con ácido, la selectividad del proceso cambió significativamente obteniéndose a 400 °C una elevada cantidad de biolíquido enriquecido en otro anhidroazúcar de interés como levoglucosenona. Más aún, la cantidad producida de este compuesto fue más elevada que cuando se utilizó celulosa microcristalina como material inicial. Estos conocimientos adquiridos claramente demuestran que cambiando condiciones simples en el experimento de pirólisis podemos modular la producción de uno u otro compuesto, lo cual posee un gran valor para aplicaciones a mayor escala.

De los estudios realizados durante esta tesis se puede afirmar que el carbón residual de las pirólisis constituye también un valioso producto de gran alcance y múltiples aplicaciones. Los biocarbones obtenidos de la pirólisis de celulosa, tratada y sin pretratamiento, presentaron áreas superficiales específicas elevadas entre 500 y 200 m²/g respectivamente, morfología porosa con micro y nanoporos, alto contenido de carbono, baja concentración de azufre y de iones

metálicos pesados sin demostrar fitotoxicidad en bioensayos de *L. Sativa*. Estas propiedades son determinantes en la aplicación de estos materiales carbonosos ya sea como soporte de nanocatalizadores metálicos en electrocatálisis, como aditivos y enmiendas de suelos.

Por último cabe mencionar que este trabajo de tesis se ha desarrollado en un marco interdisciplinario, en el cual han confluído áreas temáticas como ingeniería química, fisicoquímica orgánica, química de materiales, electroquímica y agronomía.

6.2 Trabajo a futuro

A partir del estudio presentado se visualiza una vía alternativa de aprovechamiento de residuos celulósicos para la producción de compuestos de interés para la industria farmacéutica. Para ello es preciso en trabajos futuros optimizar la separación y purificación de estos compuestos a partir del pirolizado líquido, específicamente los anhidroazúcares levoglucosán y levoglucosenona, para poder evaluar posteriormente sus aplicaciones en la síntesis de moléculas bioactivas.

Otro de los productos que se advierte como altamente aprovechable es el carbón obtenido en las pirólisis. Si bien en este trabajo pudieron examinarse solamente dos usos de los biocarbones, existen numerosas posibilidades de emplear este material, ya sea como adsorbentes de sustancias tóxicas (presentes en agua), como material de electrodos en baterías de Li, como aditivo en compósitos para generar nuevos materiales, como combustibles sólidos, entre otros.

LISTA DE ABREVIATURAS

AE	Análisis elemental
Anh	Anhidrosacáridos
BCM	Biocarbón obtenido por pirólisis rápida de celulosa microcristalina a 350 °C
BCT	Biocarbón obtenido por pirólisis rápida de celulosa microcristalina tratado con ácido fosfórico con calentamiento convencional
BET	Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método de Barrett-Joyner-Halenda
BPK	Biocarbón obtenido a partir de pirólisis rápida de pulpa de papel Kraft a 350 °C
CA	Cronoamperometría
CM	Celulosa microcristalina
COT	Carbono orgánico total
CT	Celulosa microcristalina tratada con ácido fosfórico con calentamiento convencional
CTM	Celulosa microcristalina tratada con ácido fosfórico con calentamiento asistido por microondas
DAFCs	<i>Direct Alcohol Fuel Cells</i> , (celda de combustible de alcohol directo)
DGP	1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranosas
dp	Diámetro de partícula (nm)
E	Potencial (V)

EC	Conductividad eléctrica (dSm^{-1})
EDX	Dispersión de energía de rayos X
ESA	Área superficial electroactiva ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
FP	Equipo de pirólisis rápida
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
GC/MS	Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas
HA	Hidrocarburos aromáticos
IC	Índice de cristalinidad
ICP-AES	Espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado
ICP-MS	Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente
IG	Índice de germinación
j	Densidad de corriente (A cm^{-2})
LAC	1-hidroxi-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-4-ona
LG	Levoglucosan
LGO	Levoglucosenona
mEq	Mili Equivalentes
NH₃-TPD	Desorción de amoníaco temperatura programada
NIST	<i>National Institute of Standards and technology</i> , (Instituto Nacional de Normas y Tecnología)
PC	Poder calorífico

PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PK	Pulpa de papel Kraft
% P/P	Porcentaje en peso de un compuesto en 100 g de una disolución
PRC/BCM	Electrocatalizador sintetizado sobre el biocarbón obtenido a partir de pirólisis rápida de celulosa microcristalina a 350 °C
PRC/BCT	Electrocatalizador sintetizado sobre biocarbón obtenido a partir de pirólisis rápida de celulosa tratada con ácido fosfórico
RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
RMN- ¹H	Resonancia magnética nuclear de protones
RMN- ¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
SEM	Microscopía electrónica de barrido o <i>Scanning Electron Microscopy</i>
TEM	Microscopía electrónica de transmisión o <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TGA	Análisis termogravimétrico
TN	Nitrógeno total
Torr	Unidad de presión, Torricelli
T-PK	Biocarbón obtenido por pirólisis rápida de pulpa de papel Kraft tratado con ácido fosfórico con calentamiento convencional
VC	Voltamperograma cíclico
XRD	Difracción de rayos X o <i>X-Ray Diffraction</i>

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Zhang, Q.; Chang, J.; Wang, T.; Xu, Y. Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research. *Energy Convers. Manag.* **2007**, *48* (1), 87–92.
- (2) Van der Werf, G. R.; Morton, D. C.; DeFries, R. S.; Olivier, J. G. J.; Kasibhatla, P. S.; Jackson, R. B.; Collatz, G. J.; Randerson, J. T. CO₂ Emissions from Forest Loss. *Nat. Geosci* **2009**, *2* (11), 737–738.
- (3) Luque, R. Catalizadores de Diseño Para La Producción de Compuestos Químicos de Alto Valor Añadido Y Biocombustibles a Partir de Biomasa. **2010**, *106*, 296–303.
- (4) Cortes, A. N. G. Estudio Termoquímico Y Cinético De La Pirólisis De Residuos Sólidos Urbanos. **1993**.
- (5) Arbeláez, J. I. M.; Janna, F. C.; Gutiérrez, C. A. G.; Rentería, C. F. V; Velasco, J. O.; Blanco, L. A.; Marrugo, G.; Aguirre, E. Y. O.; Monroy, E. F. C.; Reyes, J. R. A. *Pirólisis Rápida de Biomasa*; Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- (6) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (9), 4044–4098.
- (7) Jahirul, M.; Rasul, M.; Chowdhury, A.; Ashwath, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. *Energies* **2012**, *5* (12), 4952–5001.
- (8) Khasa, P. D.; Chakravarty, P.; Robertson, A.; Thomas, B. R.; Dancik, B. P. The Mycorrhizal Status of Selected Poplar Clones Introduced in Alberta. *Biomass and Bioenergy* **2002**, *22* (2), 99–104.

- (9) Chew, T. L.; Bhatia, S. Catalytic Processes towards the Production of Biofuels in a Palm Oil and Oil Palm Biomass-Based Biorefinery. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (17), 7911–7922.
- (10) Sidman, M.; Wynne, C. K.; Maguire, R. W.; Barnes, T. *THE A 2 1*; 1989; Vol. 3.
- (11) López Rivilli, P. V. Pirólisis de Biomasa: Una Alternativa de Química Sustentable, Universidad Nacional de Córdoba, 2010.
- (12) Taiz, Lincoln; Zeiger, E. *Fisiología Vegetal*; **2006**.
- (13) Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-Oil : A Critical Review. *Energy & Fuels* **2006**, *20* (4), 848–889.
- (14) Roberto E. Cunningham, Gerardo D. López, P. C. *Etanol de Lignocelulósicos: Tecnología Y Perspectivas*; Universidad de Santiago de Compostela, Servicio de Publicacions e Intercambio Científico, **1994**, Ed.
- (15) McKendry, P. Energy Production from Biomass (part 2): Conversion Technologies. *Bioresour. Technol.* **2002**, *83* (1), 47–54.
- (16) Basu, P. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*; Elsevier Science, **2010**.
- (17) Antal Jr., M. J.; Mok, W. S. L.; Roy, J. C.; -Raissi, A. T.; Anderson, D. G. M. Pyrolytic Sources of Hydrocarbons from Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1985**, *8*, 291–303.
- (18) Kalgo, A. S. The Development and Optimisation of a Fast Pyrolysis Process for Bio-Oil Production. **2011**, No. June, 300.
- (19) Di Blasi, C. Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34* (1), 47–90.
- (20) Hilal DemirbaŞ, A. Yields and Heating Values of Liquids and Chars from Spruce Trunkbark Pyrolysis. *Energy sources* **2005**, *27* (14), 1367–1373.

- (21) Tippayawong, N.; Kinorn, J.; Thavornun, S. Yields and Gaseous Composition from Slow Pyrolysis of Refuse-Derived Fuels. *Energy Sources, Part A* **2008**, 30 (17), 1572–1580.
- (22) Bridgwater, A. V; Czernik, S.; Piskorz, J. An Overview of Fast Pyrolysis. In *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*; Blackwell Science Ltd, 2001; pp 977–997.
- (23) Bridgwater, A. “Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook”. In *Cpl Press: Newbury 2008*; **2008**; Vol. 2.
- (24) Demirbas, A. Recent Advances in Biomass Conversion Technologies. *Energy Edu. Sci. Technol* **2000**, 6, 19–40.
- (25) Aguado, R.; Olazar, M.; Gaisán, B.; Prieto, R.; Bilbao, J. Kinetic Study of Polyolefin Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 (18), 4559–4566.
- (26) Moyano, E. L. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, **2002**.
- (27) Aroguz, A. Z.; Onsan, Z. I. Pyrolysis of Solid Waste Materials. *Chim. Acta Turc.* **1987**, 15, 415–429.
- (28) Kuester, J. L. *Fluidized Bed Pyrolysis to Gases Containing Olefins*; Arizona State Univ., Tempe (USA). Coll. of Engineering and Applied Sciences, 1980.
- (29) 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.* **1985**, 24 (3), 646–651.
- (30) Pyrolysis Characteristics of Biomass Resources. 2003, pp 1–22.
- (31) Jorge Iván Montoya Arbeláez, Farid Chejne Janna, Carlos Andrés Gómez Gutiérrez, Carlos F. Valdés Rentería, Jessi Osorio Velasco, L. Adriana Blanco, Gloria Marrugo, E. Yamile Ospina Aguirre, Edgar F. Castillo Monroy,

Julia Raquel Acero Reyes, José Aristóbu, N. M. S. *Pirólisis Rápida de Biomasa*; Universidad Nacional de Colombia, **2013**, Ed.; 2013.

(32) Beaumont, O.; Schwob, Y. Influence of Physical and Chemical Parameters on Wood Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1984**, *23* (4), 637–641.

(33) Corte, P.; Herault, V.; Castillo, S.; Traverse, J. High-Temperature Gasification of Carbonaceous Materials by Flash Pyrolysis: Thermal Aspects. *Fuel* **1987**, *66* (8), 1107–1114.

(34) Hugo, T. J. Pyrolysis of Sugarcane Bagasse. Stellenbosch: University of Stellenbosch 2010.

(35) Scott, D. S. The Flash Pyrolysis of Aspen-Poplar Wood. *Can. J. Chem. Eng.* **1982**, *60*, 666–674.

(36) Font, R.; Marcilla, A.; Verdu, E.; Devesa, J. Fluidized-Bed Flash Pyrolysis of Almond Shells. Temperature Influence and Catalysts Screening. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, *25* (3), 491–496.

(37) Piskorz, J.; Scott, D. S.; Westerberg, I. B. Flash Pyrolysis of Sewage Sludge. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, *25* (1), 265–270.

(38) Helt, J. E.; Mallya, N. *Pyrolysis Experiments with Municipal Solid Waste Components*; Argonne National Lab., IL (USA), **1988**.

(39) Verdu, E. “Pirólisis de Cáscara de Almendra”, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, **1988**.

(40) Devesa, J. Producción de Gases Por Pirolisis de Cascara de Almendra a Elevada Temperatura: Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, **1990**.

(41) Mašek, O.; Brownsort, P.; Cross, A.; Sohi, S. Influence of Production Conditions on the Yield and Environmental Stability of Biochar. *Fuel* **2013**, *103*, 151–155.

- (42) Lehmann, J.; Pereira da Silva, J.; Steiner, C.; Nehls, T.; Zech, W.; Glaser, B. Nutrient Availability and Leaching in an Archaeological Anthrosol and Ferralsol of the Central Amazon Basin: Fertilizer, Manure and Charcoal amendments. *Plant Soil* **2003**, *249*, 343–357.
- (43) Yanai, Y.; Toyota, K.; Okazaki, M. Effects of Charcoal Addition on N₂O Emissions from Soil Resulting from Rewetting Air-Dried Soil in Short-Term Laboratory Experiments. *Soil Sci. Plant Nutr.* **2007**, *53* (2), 181–188.
- (44) Zhu, L.; Yin, S.; Yin, Q.; Wang, H.; Wang, S. Biochar : A New Promising Catalyst Support Using Methanation as a Probe Reaction. **2015**.
- (45) Yan, Q.; Wan, C.; Liu, J.; Gao, J.; Yu, F.; Zhang, J.; Cai, Z. Iron Nanoparticles in Situ Encapsulated in Biochar-Based Carbon as an Effective Catalyst for the Conversion of Biomass-Derived Syngas to Liquid Hydrocarbons. *Green Chem.* **2013**, *15* (6), 1631.
- (46) Schröder, E.; Thomauske, K.; Weber, C.; Hornung, A.; Tumiatti, V. Experiments on the Generation of Activated Carbon from Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *79* (1–2), 106–111.
- (47) Leimkuehler, E. P.; Suppes, D. G. J. Applications of Activated Carbon. **2010**, No. May, 1–56.
- (48) Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Behaviour of Activated Carbons with Different Pore Size Distributions and Surface Oxygen Groups for Benzene and Toluene Adsorption at Low Concentrations. *Carbon N. Y.* **2005**, *43* (8), 1758–1767.
- (49) Badosz, T. J.; Ania, C. O. Chapter 4 Surface Chemistry of Activated Carbons and Its Characterization. In *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*; Technology, T. J. B. B. T.-I. S. and, Ed.; Elsevier, **2006**, *7*, 159–229.

- (50) Kim, K. H.; Kim, J.-Y.; Cho, T.-S.; Choi, J. W. Influence of Pyrolysis Temperature on Physicochemical Properties of Biochar Obtained from the Fast Pyrolysis of Pitch Pine (*Pinus Rigida*). *Bioresour. Technol.* **2012**, *118*, 158–162.
- (51) Demirbas, A. The Influence of Temperature on the Yields of Compounds Existing in Bio-Oils Obtained from Biomass Samples via Pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88* (6), 591–597.
- (52) Balat, M.; Balat, M.; Kırtay, E.; Balat, H. Main Routes for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals. Part 1: Pyrolysis Systems. *Energy Convers. Manag.* **2009**, *50* (12), 3147–3157.
- (53) Yaman, S. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Convers. Manag.* **2004**, *45* (5), 651–671.
- (54) Stamatov, V.; Honnery, D.; Soria, J. Combustion Properties of Slow Pyrolysis Bio-Oil Produced from Indigenous Australian Species. *Renew. Energy* **2006**, *31* (13), 2108–2121.
- (55) Murugan, S.; Ramaswamy, M. C.; Nagarajan, G. A Comparative Study on the Performance, Emission and Combustion Studies of a DI Diesel Engine Using Distilled Tyre Pyrolysis Oil–diesel Blends. *Fuel* **2008**, *87* (10–11), 2111–2121.
- (56) Gökalp, I.; Lebas, E. Alternative Fuels for Industrial Gas Turbines (AFTUR). *Appl. Therm. Eng.* **2004**, *24* (11–12), 1655–1663.
- (57) Newton, S. I. Introduction to Chemicals from Biomass. **1955**, No. i, 1–14.
- (58) Bozell, J.; Holladay, J.; Johnson, D.; White, J. Top Value Added Chemicals from Biomass-Volume II: Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin.. Report No. PNNL-16983.,. *Evaluation* **2007**, *II* (October), 87.
- (59) Karekezi, S.; Lata, K.; Coelho, S. T. Traditional Biomass Energy. In *International Conference for Renewable Energies. Bonn (Germany)*; 2004.

- (60) Xu, J.; Luan, Z.; He, H.; Zhou, W.; Kevan, L. A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Molecular Sieve. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (11), 3690–3698.
- (61) Bore, M. T.; Mokhonoana, M. P.; Ward, T. L.; Coville, N. J.; Datye, A. K. Synthesis and Reactivity of Gold Nanoparticles Supported on Transition Metal Doped Mesoporous Silica. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *95* (1–3), 118–125.
- (62) Beyer, M. L.; Beyer, H.; Walter, W. *Manual de Química Orgánica*; Reverté, 1987.
- (63) Speight, J. G. *Handbook on Coal Analysis*.
- (64) Chand, P.; Reddy, C. V.; Venkat, J. G.; Wang, T.; Grewell, D. Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean Oil. *Energy and Fuels* **2009**, *23* (2), 989–992.
- (65) Friedl, a.; Padouvas, E.; Rotter, H.; Varmuza, K. Prediction of Heating Values of Biomass Fuel from Elemental Composition. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *544* (1-2 SPEC. ISS.), 191–198.
- (66) Raveendran, K.; Ganesh, A. Heating Value of Biomass and Biomass Pyrolysis Products. *Fuel* **1996**, *75* (15), 1715–1720.
- (67) Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. C. Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics. *Fuel* **1995**, *74* (12), 1812–1822.
- (68) Karasek, F. W.; Clement, R. E. *Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Principles and Techniques*; Elsevier, **2012**.
- (69) Hennel, J. W.; Klinowski, J. *Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance*; Longman Scientific & Technical, **1993**.
- (70) Claridge, T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*; .NET Developers Series; Elsevier Science, **2008**.

- (71) Williams, T. J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3rd Edition. By Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, Joseph Michael Kluwer Academic Publishers, New York (2003) ISBN 0306472929; Hardbac. *Scanning* **2005**, 27 (4), 215–216.
- (72) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*; **1996**.
- (73) Warren, B. E. *X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley series in metallurgy and materials engineering; Dover Publications, **1969**.
- (74) Suryanarayana, C.; Norton, M. G. *X-Ray Diffraction A Practical Approach*; Springer US, **1998**.
- (75) Wiles, D. B. t; Young, R. A. A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Patterns. *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, 14 (2), 149–151.
- (76) Ioelovich, M. I.; Tupureine, A. D.; Veveris, G. P. Study of the Crystalline Structure of Cellulose in Plant Materials. *Khimiya Drev. (Wood Chem.* **1989**, 5, 3–9.
- (77) Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. F. Micropore Size Distributions of Activated Carbons and Carbon Molecular Sieves Assessed by High-Pressure Methane and Carbon Dioxide Adsorption Isotherms. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (36), 9372–9379.
- (78) Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martin-Martinez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. Use of Nitrogen vs. Carbon Dioxide in the Characterization of Activated Carbons. *Langmuir* **1987**, 3 (1), 76–81.
- (79) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309–319.
- (80) Barrett EP, Joyner LG, H. P. THE DETERMINATION OF PORE VOLUME AND AREA DISTRIBUTIONS IN POROUS SUBSTANCES .1.

COMPUTATIONS FROM NITROGEN ISOTHERMS. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73:373.

(81) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57 (4), 603–619.

(82) Covarrubias, C.; Quijada, R.; Rojas, R. Synthesis of Nanosized ZSM-2 Zeolite with Potential Acid Catalytic Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 117 (1–2), 118–125.

(83) Basch, A.; Lewin, M. The Influence of Fine Structure on the Pyrolysis of Cellulose. I. Vacuum Pyrolysis. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11 (12), 3071–3093.

(84) Broido., a.a. C. Javier-Son, E. M. B. Molecular Weight Decrease in the Early Pyrolysis of Crystalline and Amorphous Cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, 17, 3627–3635.

(85) Weinstetn, M.; Broido, a. Pyrolysis-Crystallinity Relationships in Cellulose. *Combust. Sci. Technol.* **1970**, 1 (4), 287–292.

(86) Union, I.; Interuniversitario, C. Química Verde En Latinoamérica.

(87) Lu, Q.; Zhang, X. M.; Zhang, Z. B.; Zhang, Y.; Zhu, X. F.; Dong, C. Q. Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose Mixed with Sulfated Titania to Produce Levoglucosenone: Analytical Py-GC/MS Study. *BioResources* **2012**, 7 (3), 2820–2834.

(88) Shafizadeh, F.; Furneaux, R. H.; Stevenson, T. T. Some Reactions of Levoglucosenone. *Carbohydr. Res.* **1979**, 71 (1), 169–191.

(89) Furneaux, R. H.; Gainsford, G. J.; Shafizadeh, F.; Stevenson, T. T. Synthesis and Thermal Chemistry of Isolevoglucosenone. *Carbohydr. Res.* **1986**, 146 (1), 113–128.

- (90) Zanardi, M. M.; Suárez, A. G. Synthesis of a Simple Chiral Auxiliary Derived from Levoglucosenone and Its Application in a Diels–Alder Reaction. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (9), 999–1002.
- (91) Kamide, K.; Saito, M. Cellulose and Cellulose Derivatives: Recent Advances in Physical Chemistry. In *Biopolymers*; Springer, 1987; pp 1–56.
- (92) Gacén, J.; Maillo, J. Algodón Y Celulosa. Estructura Y Propiedades. Terrassa (España): Universidad Politécnica de Cataluña 1987.
- (93) Scallan, A. M. A Quantitative Picture of the Fringed Micellar Model of Cellulose. *Text. Res. J.* **1971**, *41* (8), 647–653.
- (94) Nickerson, R. F. Accessibility of Cellulose by Formic Acid Esterification. *Text. Res. J.* **1951**, *21* (4), 195–202.
- (95) Buschle-Diller, G.; Zeronian, S. H. Enzymatic and Acid Hydrolysis of Cotton Cellulose After Slack and Tension Mercerization. *Text. Chem. Color.* **1994**, *26* (4).
- (96) Dobele, G.; Dizhbite, T.; Rossinskaja, G.; Telysheva, G.; Meier, D.; Radtke, S.; Faix, O. Pre-Treatment of Biomass with Phosphoric Acid prior to Fast Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *68-69*, 197–211.
- (97) Dobele, G.; Meier, D.; Faix, O.; Radtke, S.; Rossinskaja, G.; Telysheva, G. Volatile Products of Catalytic Flash Pyrolysis of Celluloses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58-59*, 453–463.
- (98) Zhang, J.; Zhang, J.; Lin, L.; Chen, T.; Zhang, J.; Liu, S.; Li, Z.; Ouyang, P. Dissolution of Microcrystalline Cellulose in Phosphoric Acid-Molecular Changes and Kinetics. *Molecules* **2009**, *14* (12), 5027–5041.
- (99) Zhao, H.; Kwak, J. H.; Conrad Zhang, Z.; Brown, H. M.; Arey, B. W.; Holladay, J. E. Studying Cellulose Fiber Structure by SEM, XRD, NMR and Acid Hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68* (2), 235–241.

- (100) Wang, X.; Chen, H.; Luo, K.; Shao, J.; Yang, H. The Influence of Microwave Drying on Biomass Pyrolysis†. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (1), 67–74.
- (101) Orfão, J. J. M.; Antunes, F. J. A.; Figueiredo, J. L. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials—three Independent Reactions Model. *Fuel* **1999**, *78* (3), 349–358.
- (102) Peng, W.; Wu, Q.; Tu, P. Effects of Temperature and Holding Time on Production of Renewable Fuels from Pyrolysis of *Chlorella Protothecoides*. *J. Appl. Phycol.* **2000**, *12* (2), 147–152.
- (103) Cao, Q.; Xie, K.-C.; Bao, W.-R.; Shen, S.-G. Pyrolytic Behavior of Waste Corn Cob. *Bioresour. Technol.* **2004**, *94* (1), 83–89.
- (104) Williams, P. T.; Nugranad, N. Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks. *Energy* **2000**, *25* (6), 493–513.
- (105) Antal Jr., M. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 2—Lignocellulose Pyrolysis. *Adv. Sol. Energy SE - 4* **1985**, 175–255.
- (106) Piskorz, J.; Radlein, D.; Scott, D. S. On the Mechanism of the Rapid Pyrolysis of Cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1986**, *9* (2), 121–137.
- (107) Shen, D. K.; Gu, S. The Mechanism for Thermal Decomposition of Cellulose and Its Main Products. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (24), 6496–6504.
- (108) Shafizadeh, F. Introduction to Pyrolysis of Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1982**, *3* (4), 283–305.
- (109) Ohnishi, A.; Katö, K.; Hori, T.; Nakayama, M. Crystal Structure and ¹H- and ¹³C-N.m.r. Studies of 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-Glucopyranose Obtained from Pyrolysis of Cellulose. *Carbohydr. Res.* **1981**, *96* (2), 161–166.
- (110) Antal Jr., M. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1—Carbohydrate Pyrolysis. In *Advances in Solar Energy SE - 3*; Böer, K., Duffie, J., Eds.; Springer New York, 1985; pp 61–111.

- (111) Li, X.; Zhang, H.; Li, J.; Su, L.; Zuo, J.; Komarneni, S.; Wang, Y. Improving the Aromatic Production in Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose by Co-Feeding Low-Density Polyethylene. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *455*, 114–121.
- (112) Paine III, J. B.; Pithawalla, Y. B.; Naworal, J. D. Carbohydrate Pyrolysis Mechanisms from Isotopic Labeling: Part 2. The Pyrolysis of D-Glucose: General Disconnective Analysis and the Formation of C1 and C2 Carbonyl Compounds by Electrocyclic Fragmentation Mechanisms. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82* (1), 10–41.
- (113) Halpern, Y.; Riffer, R.; Broido, A. Levoglucosenone (1,6-Anhydro-3,4-Dideoxy-.DELTA.3-.beta.-D-Pyranosen-2-One). Major Product of the Acid-Catalyzed Pyrolysis of Cellulose and Related Carbohydrates. *J. Org. Chem.* **1973**, *38* (2), 204–209.
- (114) Shafizadeh, F.; Furneaux, R. H.; Stevenson, T. T.; Cochran, T. G. Acid-Catalyzed Pyrolytic Synthesis and Decomposition of 1,4:3,6-Dianhydro-A-D-Glucopyranose. *Carbohydr. Res.* **1978**, *61* (1), 519–528.
- (115) Rutkowski, P. Pyrolytic Behavior of Cellulose in Presence of Montmorillonite K10 as Catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *98*, 115–122.
- (116) Carlson, T.; Tompsett, G.; Conner, W.; Huber, G. Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks. *Top. Catal.* **2009**, *52* (3), 241–252.
- (117) Adam, J.; Blazsó, M.; Mészáros, E.; Stöcker, M.; Nilsen, M. H.; Bouzga, A.; Hustad, J. E.; Grønli, M.; Øye, G. Pyrolysis of Biomass in the Presence of Al-MCM-41 Type Catalysts. *Fuel* **2005**, *84* (12–13), 1494–1502.
- (118) Carlson, T. R.; Vispute, T. P.; Huber, G. W. Green Gasoline by Catalytic Fast Pyrolysis of Solid Biomass Derived Compounds. *ChemSusChem* **2008**, *1* (5), 397–400.

- (119) Qiang, L.; Wen-zhi, L.; Dong, Z.; Xi-feng, Z. Analytical Pyrolysis–gas Chromatography/mass Spectrometry (Py–GC/MS) of Sawdust with Al/SBA-15 Catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *84* (2), 131–138.
- (120) Antonakou, E.; Lappas, A.; Nilsen, M. H.; Bouzga, A.; Stöcker, M. Evaluation of Various Types of Al-MCM-41 Materials as Catalysts in Biomass Pyrolysis for the Production of Bio-Fuels and Chemicals. *Fuel* **2006**, *85* (14–15), 2202–2212.
- (121) Nilsen, M. H.; Antonakou, E.; Bouzga, A.; Lappas, A.; Mathisen, K.; Stöcker, M. Investigation of the Effect of Metal Sites in Me–Al-MCM-41 (Me = Fe, Cu or Zn) on the Catalytic Behavior during the Pyrolysis of Wooden Based Biomass. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *105* (1–2), 189–203.
- (122) Iliopoulou, E. F.; Stefanidis, S. D.; Kalogiannis, K. G.; Delimitis, A.; Lappas, A. A.; Triantafyllidis, K. S. Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors Using Transition Metal-Modified ZSM-5 Zeolite. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *127*, 281–290.
- (123) Dobeles, G.; Rossinskaja, G.; Telysheva, G.; Meier, D.; Faix, O. Cellulose Dehydration and Depolymerization Reactions during Pyrolysis in the Presence of Phosphoric Acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *49* (1–2), 307–317.
- (124) Fabbri, D.; Torri, C.; Mancini, I. Pyrolysis of Cellulose Catalysed by Nanopowder Metal Oxides: Production and Characterisation of a Chiral Hydroxylactone and Its Role as Building Block. *Green Chem.* **2007**, *9* (12), 1374–1379.
- (125) Rutkowski, P. Pyrolytic Behavior of Cellulose in Presence of Montmorillonite K10 as Catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *98*, 115–122.
- (126) Wang, Z.; Lu, Q.; Zhu, X.-F.; Zhang, Y. Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose to Prepare Levoglucosenone Using Sulfated Zirconia. *ChemSusChem* **2011**, *4* (1), 79–84.

- (127) Yin, C. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Liquid Biofuels Production. *Bioresour. Technol.* **2012**, *120*, 273–284.
- (128) Wan, Y.; Chen, P.; Zhang, B.; Yang, C.; Liu, Y.; Lin, X.; Ruan, R. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass: Catalysts to Improve Product Selectivity. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *86* (1), 161–167.
- (129) Robinson, J.; Dodds, C.; Stavrinides, A.; Kingman, S.; Katrib, J.; Wu, Z.; Medrano, J.; Overend, R. Microwave Pyrolysis of Biomass: Control of Process Parameters for High Pyrolysis Oil Yields and Enhanced Oil Quality. *Energy & Fuels* **2015**, *29* (3), 1701–1709.
- (130) Wu, C.; Budarin, V. L.; Gronnow, M. J.; De Bruyn, M.; Onwudili, J. A.; Clark, J. H.; Williams, P. T. Conventional and Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass under Different Heating Rates. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *107*, 276–283.
- (131) Klass, D. L. Thermal Conversion: Pyrolysis and Liquefaction. *Biomass Renew. Energy, Fuels, Chem.* **1998**, 225–266.
- (132) Martinez-Merino, V.; Gil, M. J. Fuentes Renovables Para La Producción de Materias Primas Y Energía . *An. Quim.* **2012**, *108* (3), 205–214.
- (133) Demirbaş, A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Convers. Manag.* **2001**, *42* (11), 1357–1378.
- (134) Friedl, A.; Padouvas, E.; Rotter, H.; Varmuza, K. Prediction of Heating Values of Biomass Fuel from Elemental Composition. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *544* (1–2), 191–198.
- (135) Demirbas, M. F.; Balat, M.; Balat, H. Potential Contribution of Biomass to the Sustainable Energy Development. *Energy Convers. Manag.* **2009**, *50* (7), 1746–1760.

- (136) Nieva, M. L.; Volpe, M. A.; Moyano, E. L. Catalytic and Catalytic Free Process for Cellulose Conversion: Fast Pyrolysis and Microwave Induced Pyrolysis Studies. *Cellulose* **2014**, 22 (1), 215–228.
- (137) Mendes, F. L.; Pinho, a. R.; Figueiredo, M. a. G. Evaluation of the Impact of Temperature and Type of Catalyst on the Bio-Oil Quality Obtained by Biomass Catalytic Pyrolysis Process. *Defect Diffus. Forum* **2013**, 334-335, 13–18.
- (138) Puziy; Poddubnaya; Gawdzik; Sobiesiak; Tsyba. Functionalization of Carbon and Silica Gel by Phosphoric Acid. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2007**, 25 (8), 531–542.
- (139) Domanskii, A. I.; Orlov, Y. I.; Rummyantsev, P. F.; Shidlovskaya, O. V. Kinetic Regularities of the Interaction of Aluminum Oxide and Silicon Dioxide Single Crystals with Phosphoric Acid. *Glas. Phys. Chem.* **2007**, 33 (1), 55–61.
- (140) Hoogers, G. *Fuel Cell Technology Handbook*; Handbook Series for Mechanical Engineering; CRC Press, 2002.
- (141) Lamy, C.; Lima, a; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Léger, J. M. Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC). *J. Power Sources* **2002**, 105 (2), 283–296.
- (142) Cao, D.; Bergens, S. H. A Direct 2-Propanol Polymer Electrolyte Fuel Cell. *J. Power Sources* **2003**, 124 (1), 12–17.
- (143) Wee, J.-H.; Lee, K.-Y.; Kim, S. H. Fabrication Methods for Low-Pt-Loading Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems. *J. Power Sources* **2007**, 165 (2), 667–677.
- (144) Aricò, A. S.; Antonucci, P. L.; Modica, E.; Baglio, V.; Kim, H.; Antonucci, V. Effect of Pt_{0.5}Ru Alloy Composition on High-Temperature Methanol Electro-Oxidation. *Electrochim. Acta* **2002**, 47 (22–23), 3723–3732.

- (145) Perez, J. M.; Beden, B.; Hahn, F.; Aldaz, A.; Lamy, C. "In Situ" Infrared Reflectance Spectroscopic Study of the Early Stages of Ethanol Adsorption at a Platinum Electrode in Acid Medium. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 262 (1–2), 251–261.
- (146) Iwasita, T.; Pastor, E. A Demis and FTIR Spectroscopic Investigation of Adsorbed Ethanol on Polycrystalline Platinum. *Electrochim. Acta* **1994**, 39 (4), 531–537.
- (147) Hitmi, H.; Belgsir, E. M.; Léger, J.-M.; Lamy, C.; Lezna, R. O. A Kinetic Analysis of the Electro-Oxidation of Ethanol at a Platinum Electrode in Acid Medium. *Electrochim. Acta* **1994**, 39 (3), 407–415.
- (148) Lamy, C.; Rousseau, S.; Belgsir, E. M.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M. Recent Progress in the Direct Ethanol Fuel Cell: Development of New Platinum–tin Electrocatalysts. *Electrochim. Acta* **2004**, 49 (22–23), 3901–3908.
- (149) Camara, G. A.; Giz, M. J.; Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A. Correlation of Electrochemical and Physical Properties of PtRu Alloy Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 537 (1–2), 21–29.
- (150) Löffler, M.-S.; Natter, H.; Hempelmann, R.; Wippermann, K. Preparation and Characterisation of Pt–Ru Model Electrodes for the Direct Methanol Fuel Cell. *Electrochim. Acta* **2003**, 48 (20–22), 3047–3051.
- (151) Kim, M.; Park, J.-N.; Kim, H.; Song, S.; Lee, W.-H. The Preparation of Pt/C Catalysts Using Various Carbon Materials for the Cathode of PEMFC. *J. Power Sources* **2006**, 163 (1), 93–97.
- (152) Yu, X.; Ye, S. Recent Advances in Activity and Durability Enhancement of Pt/C Catalytic Cathode in PEMFC: Part I. Physico-Chemical and Electronic Interaction between Pt and Carbon Support, and Activity Enhancement of Pt/C Catalyst. *J. Power Sources* **2007**, 172 (1), 133–144.

- (153) Hall, S. C.; Subramanian, V.; Teeter, G.; Rambabu, B. Influence of Metal–support Interaction in Pt/C on CO and Methanol Oxidation Reactions. *Solid State Ionics* **2004**, *175* (1–4), 809–813.
- (154) Inoue, M.; Akamaru, S.; Taguchi, A.; Abe, T. Physical and Electrochemical Properties of Pt–Ru/C Samples Prepared on Various Carbon Supports by Using the Barrel Sputtering System. *Vacuum* **2008**, *83* (3), 658–663.
- (155) Chai, G. S.; Yoon, S. B.; Yu, J.-S.; Choi, J.-H.; Sung, Y.-E. Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Sizes as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (22), 7074–7079.
- (156) Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P. A Review of Anode Catalysis in the Direct Methanol Fuel Cell. *J. Power Sources* **2006**, *155* (2), 95–110.
- (157) Yu, J. T.; Dehkhoda, A. M.; Ellis, N. Development of Biochar-Based Catalyst for Transesterification of Canola Oil. *Energy and Fuels* **2011**, *25* (1), 337–344.
- (158) Dehkhoda, A. M.; West, A. H.; Ellis, N. Biochar Based Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *382* (2), 197–204.
- (159) Robles, S.; Mares, C. Disponible En: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62050314>. **2006**.
- (160) Ruvinsky, P. S.; Pronkin, S. N.; Zaikovskii, V. I.; Bernhardt, P.; Savinova, E. R. On the Enhanced Electrocatalytic Activity of Pd Overlayers on Carbon-Supported Gold Particles in Hydrogen Electrooxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (44), 6665–6676.
- (161) Baldauf, M.; Kolb, D. M. Formic Acid Oxidation on Ultrathin Pd Films on Au(hkl) and Pt(hkl) Electrodes. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (27), 11375–11381.

- (162) El-Aziz, A. M.; Kibler, L. A. Influence of Steps on the Electrochemical Oxidation of CO Adlayers on Pd(111) and on Pd Films Electrodeposited onto Au(111). *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *534* (2), 107–114.
- (163) Lu, L.; Wang, H.; Xi, S.; Zhang, H. Improved Size Control of Large Palladium Nanoparticles by a Seeding Growth Method. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (2), 156–158.
- (164) Avgouropoulos, G.; Ioannides, T. CO Tolerance of Pt and Rh Catalysts: Effect of CO in the Gas-Phase Oxidation of H₂ over Pt and Rh Supported Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *56* (1–2), 77–86.
- (165) Dickinson, A. J.; Carrette, L. P. L.; Collins, J. A.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. Preparation of a PtRu/C Catalyst from Carbonyl Complexes for Fuel Cell Applications. *Electrochim. Acta* **2002**, *47* (22–23), 3733–3739.
- (166) Paulus, U. A.; Endruschat, U.; Feldmeyer, G. J.; Schmidt, T. J.; Bönnemann, H.; Behm, R. J. New PtRu Alloy Colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts. *J. Catal.* **2000**, *195* (2), 383–393.
- (167) Calderón, J. C.; Mahata, N.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L.; Fernandes, V. R.; Rangel, C. M.; Calvillo, L.; Lázaro, M. J.; Pastor, E. Pt–Ru Catalysts Supported on Carbon Xerogels for PEM Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (8), 7200–7211.
- (168) Sieben, J. M.; Duarte, M. M. E.; Mayer, C. E. Electro-Oxidation of Methanol on PtRu Nanostructured Catalysts Electrodeposited onto Electroactivated Carbon Fiber Materials. *ChemCatChem* **2010**, *2* (2), 182–189.
- (169) Sieben, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Martínez, M. T.; Morallón, E. Single-Walled Carbon Nanotube Buckypapers as Electrocatalyst Supports for Methanol Oxidation. *J. Power Sources* **2013**, *242*, 7–14.
- (170) Bessel, C. A.; Laubernds, K.; Rodriguez, N. M.; Baker, R. T. K. Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (6), 1115–1118.

- (171) Ismagilov, Z. R.; Kerzhentsev, M. A.; Shikina, N. V.; Lisitsyn, A. S.; Okhlopkova, L. B.; Barnakov, C. N.; Sakashita, M.; Iijima, T.; Tadokoro, K. Development of Active Catalysts for Low Pt Loading Cathodes of PEMFC by Surface Tailoring of Nanocarbon Materials. *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 58–66.
- (172) Warren, B. E. *X-Ray Diffraction*; Dover Books on Physics; Dover Publications, 2012.
- (173) ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; SANTOS, L. G. R. A.; GARCIA, G.; TICIANELLI, E. A.; PASTOR, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon Supported Pt–Cr Alloys as Oxygen-Reduction Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36* (3), 355–362.
- (174) Salgado, J. R. C.; Quintana, J. J.; Calvillo, L.; Lazaro, M. J.; Cabot, P. L.; Esparbe, I.; Pastor, E. Carbon Monoxide and Methanol Oxidation at Platinum Catalysts Supported on Ordered Mesoporous Carbon: The Influence of Functionalization of the Support. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (45), 6796–6806.
- (175) Wang, J. *Analytical Electrochemistry*; Wiley, 2006.
- (176) Sieben, J. M.; Alvarez, A. E.; Comignani, V.; Duarte, M. M. E. Methanol and Ethanol Oxidation on Carbon Supported Nanostructured Cu Core Pt–Pd Shell Electrocatalysts Synthesized via Redox Displacement. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (22), 11547–11556.
- (177) Sieben, J. M.; Duarte, M. M. E.; Mayer, C. E. Supported Pt and Pt–Ru Catalysts Prepared by Potentiostatic Electrodeposition for Methanol Electrooxidation. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38* (4), 483–490.
- (178) Sieben, J. M.; Comignani, V.; Alvarez, A. E.; Duarte, M. M. E. Synthesis and Characterization of Cu Core Pt–Ru Shell Nanoparticles for the Electro-Oxidation of Alcohols. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (16), 8667–8674.

- (179) Cherstiouk, O. V.; Simonov, P. A.; Savinova, E. R. Model Approach to Evaluate Particle Size Effects in Electrocatalysis: Preparation and Properties of Pt Nanoparticles Supported on GC and HOPG. *Electrochim. Acta* **2003**, *48* (25–26), 3851–3860.
- (180) Jiang, J.; Kucernak, A. Electrooxidation of Small Organic Molecules on Mesoporous Precious Metal Catalysts: II: CO and Methanol on Platinum–ruthenium Alloy. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *543* (2), 187–199.
- (181) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *56* (1–2), 9–35.
- (182) Wieckowski, A. *Interfacial Electrochemistry: Theory: Experiment, and Applications*; Taylor & Francis, 1999.
- (183) Hsieh, C.-T.; Gu, J.-L.; Tzou, D.-Y.; Chu, Y.-C.; Chen, Y.-C. Microwave Deposition of Pt Catalysts on Carbon Nanotubes with Different Oxidation Levels for Formic Acid Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (25), 10345–10353.
- (184) Antonucci, P. L.; Alderucci, V.; Giordano, N.; Cocke, D. L.; Kim, H. On the Role of Surface Functional Groups in Pt Carbon Interaction. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24* (1), 58–65.
- (185) Alegre, C.; Calvillo, L.; Moliner, R.; González-Expósito, J. A.; Guillén-Villafuerte, O.; Huerta, M. V. M.; Pastor, E.; Lázaro, M. J. Pt and PtRu Electrocatalysts Supported on Carbon Xerogels for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Power Sources* **2011**, *196* (9), 4226–4235.
- (186) Kim, J. H.; Kwon, S. Y.; Bhattacharjya, D.; Chai, G. S.; Yu, J.-S. High-Performance Quaternary PtRuIrNi Electrocatalysts with Hierarchical Nanostructured Carbon Support. *J. Catal.* **2013**, *306*, 133–145.
- (187) Chen, Y. Z. and R. Z. and Y. C. and J. Z. and X. Z. and J. PtRu Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Polyhedral Mesoporous Carbons

as Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Nanotechnology* **2014**, *25* (13), 135607.

(188) Sebastián, D.; Suelves, I.; Pastor, E.; Moliner, R.; Lázaro, M. J. The Effect of Carbon Nanofiber Properties as Support for PtRu Nanoparticles on the Electrooxidation of Alcohols. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *132–133*, 13–21.

(189) Kuo, C.-W.; Lu, I.-T.; Chang, L.-C.; Hsieh, Y.-C.; Tseng, Y.-C.; Wu, P.-W.; Lee, J.-F. Surface Modification of Commercial PtRu Nanoparticles for Methanol Electro-Oxidation. *J. Power Sources* **2013**, *240*, 122–130.

(190) Su, F.; Poh, C. K.; Tian, Z.; Xu, G.; Koh, G.; Wang, Z.; Liu, Z.; Lin, J. Electrochemical Behavior of Pt Nanoparticles Supported on Meso- and Microporous Carbons for Fuel Cells. *Energy & Fuels* **2010**, *24* (7), 3727–3732.

(191) Liu, Z.; Su, F.; Zhang, X.; Tay, S. W. Preparation and Characterization of PtRu Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Porous Carbon for Electrooxidation of Methanol. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (10), 3824–3830.

(192) Su, F.; Tian, Z.; Poh, C. K.; Wang, Z.; Lim, S. H.; Liu, Z.; Lin, J. Pt Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanospheres as an Electrocatalyst for Fuel Cells. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 832–839.

(193) Zhou, T.; Wang, H.; Ji, S.; Feng, H.; Wang, R. Synthesis of Mesoporous Carbon from Okara and Application as Electrocatalyst Support. *Fuel Cells* **2014**, *14* (2), 296–302.

(194) Fan, Y.; Liu, P.-F.; Yang, Z.-J.; Jiang, T.-W.; Yao, K.-L.; Han, R.; Huo, X.-X.; Xiong, Y.-Y. Bi-Functional Porous Carbon Spheres Derived from Pectin as Electrode Material for Supercapacitors and Support Material for Pt Nanowires towards Electrocatalytic Methanol and Ethanol Oxidation. *Electrochim. Acta* **2015**, *163*, 140–148.

- (195) Lehmann, J.; Rondon, M. Bio-Char Soil Management on Highly Weathered Soils in the Humid Tropics. *Biol. Approaches to Sustain. Soil Syst.* **2006**, 517–529.
- (196) Rondon, M. a; Molina, D.; Hurtado, M.; Ramirez, J.; Lehmann, J.; Major, J.; Amezcua, E. Enhancing the Productivity of Crops and Grasses While Reducing Greenhouse Gas Emissions through Bio-Char Amendments to Unfertilized Tropical Soils. *18th World Congr. Soil Sci.* **2006**, No. 1, 138–168.
- (197) Glaser, B.; Lehmann, J.; Zech, W. Ameliorating Physical and Chemical Properties of Highly Weathered Soils in the Tropics with Charcoal – a Review. *Biol. Fertil. Soils* **2002**, 35 (4), 219–230.
- (198) Zucconi, F.; Monaco, A.; Forte, M.; Bertoldi, M. de. Phytotoxins during the Stabilization of Organic Matter. *Compost. Agric. other wastes/edited by JKR Gasser* **1985**.
- (199) Emimo, E. R.; Warman, P. R. Biological Assay for Compost Quality. *Compost Sci. Util.* **2004**, 12 (4), 342–348.
- (200) Warman, P. R. Evaluation of Seed Germination and Growth Tests for Assessing Compost Maturity. *Compost Sci. Util.* **1999**, 7 (3), 33–37.
- (201) ABAD, B. M.; NOGUERA, M. P.; CARRIÓN, B. C. Sustratos Para El Cultivo Sin Suelo Y Fertirrigación. Capítulo 8. *Fertirrigación. Cultiv. hortícolas y ornamentales. Ediciones Mundi–Prensa. Madrid, España.[Links]* **2005**.
- (202) Rodríguez, A. M.; Capa, M. B. 12. Evaluación de La Calidad Del Compost. In *Compostaje*; Mundi-Prensa Libros, 2008; p 285.
- (203) Hogg, D.; Barth, J.; Favoino, E.; Centemero, M.; Caimi, V.; Amlinger, F.; Devliegher, W.; Brinton, W.; Antler, S. Comparison of Compost Standards within the EU, North America and Australasia. *Main Report, Waste Resour. Action Program. Banbury, Oxon, UK* **2002**.

(204) Hogg, D.; Barth, J.; Favoino, E.; Centemero, M.; Caimi, V.; Amlinger, F.; Devliegher, W.; Brinton, W.; Antler, S. *Comparison of Compost Standards within the EU, North America and Australasia*; 2002.

(205) Thies, J. E.; Rillig, M. C. Characteristics of Biochar: Biological Properties. *Biochar Environ. Manag. Sci. Technol.* **2009**, 85–105.

(206) Zucconi, F.; Monaco, A.; Debertoldi, M. Biological Evaluation of Compost Maturity. *Biocycle* **1981**, 22 (4), 27–29.

(207) Zucconi, F.; Pera, A.; Forte, M.; De Bertoldi, M. Evaluating Toxicity of Immature Compost. *Biocycle* **1981**, 22 (2), 54–57.