

EVALUACIÓN DEL POTENCIAL ENERGETICO DEL BIO-OIL Y EL BIO-CHAR DE BIOMASA RESIDUAL DE LAS INDUSTRIAS FORESTALES DEL NEA

Tourn, Silvana C.; Dagnino, Eliana P.; Sequeira, Alfredo F.; Morales, Walter G. y Chamorro, Ester R.

Centro de Investigación en Química Orgánica-Biológica (QUIMOBIO) UTN-FRRe, Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (IMIT) CONICET-UNNE French 414, H3500CHJ, Resistencia, Chaco, Argentina
e-mail:tournsilvana@ca.frre.utn.edu.ar

Resumen. *Las industrias forestales de la región generan alrededor de 850 tn/día de aserrín de quebracho colorado agotado. Este residuo puede convertirse en biocombustibles con mayor densidad energética a partir de la pirólisis. Los biocombustibles pueden aprovecharse para alimentar las calderas de las mismas industrias y reducir costos. En este trabajo, se estudió mediante método estadístico de optimización, la pirólisis de biomasa residual a escala laboratorio. En el método estadístico de optimización experimental, se utilizó un modelo factorial (3^k). Para esto, se mantuvieron constantes, la masa de aserrín en 6 g, el flujo del gas inerte (N_2) en 14,5 ml/min y la temperatura a 550°C (con una rampa de calentamiento de 30°C/min). Los factores que se variaron fueron, el tamaño de partículas del aserrín y el tiempo de retención de pirólisis. Los resultados indicaron que no existen diferencias significativas en el rendimiento de los biocombustibles al variar los factores mencionados. El reactor de lecho fijo presentó un rendimiento de producto líquido del 49,7%, sólido del 23,8% y gas del 26,5%. Luego se caracterizaron los productos sólidos y líquidos de pirólisis, con el objetivo de evaluar su aprovechamiento como fuente energética en el sistema. El Poder Calorífico Superior (PCS) del producto líquido resultó de 31,5 MJ/kg con una densidad de 1,05 kg/dm³, pH de 2 y una humedad de 81,23%. El bio-char presentó un PCS de 29,45 MJ/kg y el análisis inmediato realizado arrojó 74,8% de carbono fijo. El análisis elemental del bio-char indicó 0,64% de N, 75,75% de C, 3,47% de H y 20,14% de O. A partir de estos resultados es posible verificar que el bio-char es un combustible más estable, pero con propiedades energéticas inferiores a las del producto líquido. El producto líquido de pirólisis presenta un mayor valor añadido, sin embargo, las características físicas revelan la necesidad de refinarlo para su posterior uso en calderas y hornos industriales.*

Palabras clave: Pirólisis, Bio-oil, Bio-char, Reactor de lecho fijo.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los extractos vegetales más utilizado en el mundo proviene del Quebracho Colorado, un árbol que crece en América del Sur, en la región denominada Chaco, que comprende el noreste de Argentina y el sur de Paraguay.

Las industrias forestales más importantes de la provincia del Chaco realizan la extracción acuosa del duramen del Quebracho Colorado para la obtención de taninos. Los taninos poseen muchas propiedades y debido a su versatilidad es utilizado con éxito en diferentes áreas industriales y alimenticias (UNITAN y otros, 2020; SILVATEAM y otros, 2020). Del proceso de extracción en la región, se obtienen 850 tn/día de aserrín de Quebracho Colorado Agotado. Actualmente, este residuo es quemado de forma directa en calderas acuotubulares para la producción de energía eléctrica por cogeneración.

La quema directa de la biomasa residual es una técnica sencilla que aprovecha únicamente su poder calorífico. Hoy en día, existen tratamientos más desarrollados de valorización de la biomasa lignocelulósica que maximizan los beneficios económicos y minimizan el impacto ambiental. La pirólisis, es un tratamiento térmico en ausencia o con muy baja concentración de oxígeno y a presión atmosférica, para obtener biocombustibles que podrían utilizarse en equipos de generación de energía existentes en las plantas industriales productoras de estos residuos.

Para estas industrias, poder reemplazar un combustible fósil utilizado en sus calderas, por un combustible producido a partir de sus residuos, se presenta como una clave para la economía circular. Existen tres tipos principales de pirólisis; lenta, convencional y rápida. La pirólisis lenta puede tomar días, tiene una velocidad de calentamiento muy baja, temperatura de trabajo de 400 °C y el producto principal es el char. La pirólisis convencional, tiene tiempo de residencia de vapores de 5 a 30 minutos, una velocidad de calentamiento de 20 a 100 °C por minuto, temperatura de trabajo de 450 °C a 650 °C y los productos principales son, líquido, gas y un sólido denominado biochar. La pirólisis rápida, tiene tiempo de residencia de vapores de 0,5 a 5 segundos, velocidad de calentamiento de 1000 °C por segundo, temperatura de trabajo de 450 °C a 650 °C y el producto principal es líquido (Bertero y Sedrán, 2015).

Con el objetivo de dar una respuesta rápida al sector industrial de la provincia, se inició la investigación y producción de biocombustibles a partir de pirólisis convencional. La pirólisis convencional puede llevarse a cabo con equipos de construcción simple y, es mayoritariamente utilizada y estudiada a escala laboratorio (Abnisa y otros, 2011; Pütün y otros, 2002; Tourn y otros, 2019).

El producto líquido de pirólisis de biomasa ligno-celulósica, es de color marrón oscuro, con aroma característico a humo y presenta baja viscosidad. Su composición y propiedades fisicoquímicas difieren de la de los derivados de petróleo (Mohan y otros, 2006). Los líquidos de pirólisis, presentan en general altos contenidos de agua y oxígeno, lo que determina poderes caloríficos bajos, tienen carácter ácido y son inestables térmicamente y al contacto con el aire (Bertero y Sedrán, 2015; Muenpol y otros, 2015; Yildiz y otros, 2016). En muchos casos, los líquidos de pirólisis se muestran en una única fase, debido a la presencia de gran cantidad de compuestos que contienen grupos carboxilos y/o hidroxilos, pero cuando el contenido de agua es elevado, ambas fases se separan espontáneamente (Oasmaa y Peacocke, 2001).

La fracción insoluble en agua, denominada tar y que representa entre 10 y 20 % p del líquido de pirólisis, es viscosa y más densa que la soluble en agua, denominada bio-oil y presenta mayor estabilidad y poder calorífico.

El producto sólido de pirólisis de biomasa, se denomina biochar y es de color negro, de partículas finas, amorfas y livianas. Los estudios previos indican que posee alta porosidad con micro, meso y macroporos (>2 nm, 2-50 nm y >50 nm) y baja densidad aparente, entre 0,30 y 0,43 g cm⁻³ (Escalante Rebolledo y otros, 2016). El biochar presenta composición química similar al carbón producido para combustible. Sin embargo, muestra relaciones O/C más altas que el carbón mineral, que también tiene su origen en la biomasa, pero que se forma por procesos geológicos. Esta característica hace que los valores caloríficos brutos del biochar varíen entre 14,3 - 25,4 MJ·kg⁻¹ (Acero Nítola y Gil Ramírez, 2018). Este contenido energético de los biocarbones se debe principalmente a diferentes contenidos de carbono, al contenido de humedad, el material no combustible o el sitio experimental. Por otra parte, varios estudios sugieren que los componentes del biocarbón son altamente recalcitrantes en los suelos y por esta característica, la adición de este producto al suelo puede actuar como un sumidero potencial de carbono (Verheijen y otros, 2009; Escalante Rebolledo y otros, 2016).

Los estudios en este trabajo se inician con la caracterización del Quebracho Colorado Agotado (QCA). Se realiza la determinación de las propiedades de este residuo comparables con las propiedades de los productos obtenidos a partir de su pirólisis. Esto permite demostrar la viabilidad del proceso para valorizar el aserrín de QCA.

En segunda instancia se describe el diseño, construcción y puesta a punto de un reactor de lecho fijo a escala laboratorio para la pirólisis convencional de la biomasa residual industrial de interés.

Luego se desarrolla la caracterización de los productos líquidos (bio-oil) y sólidos (bio-char) obtenidos a partir de pirólisis de QCA. Finalmente se analiza y se realizan conclusiones acerca de las propiedades de estos productos y sus posibles aplicaciones.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materia prima

Se utilizó como materia prima aserrín de QCA, residuo de la extracción de tanino, género *Schinopsis balansae* (quebracho colorado chaqueño, tanino puro en 20-21 %) de la región del Chaco Oriental, y *Schinopsis lorentzii* (quebracho colorado santiagueño, tanino puro en 15-18 %) de la región del Chaco Occidental y pertenece a la familia *Anacardiaceae*. El aserrín fue suministrado por una industria local (UNITAN S.A.I.C.A de la provincia del Chaco, Argentina), es un producto de la primera etapa del proceso de producción de extractivos, llamada Molienda y Difusión. En esta etapa, la madera es molida y sometida a 130 °C con agua en un proceso a contracorriente.

2.2. Caracterización de la materia prima

La toma y preparación de las muestras antes del análisis de cenizas, extractivos, carbohidratos y lignina soluble e insoluble en ácido se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento “Preparación de muestras para análisis de composición”, NREL/TP-510- 42620. Luego se procedió a la:

- a) Determinación del contenido de humedad y/o sustancias volátiles, utilizando balanza analítica para determinación de humedad y volátiles. El resultado se expresa en porcentaje.
- b) Determinación del contenido de sustancias extractivas solubles en agua y etanol, según norma estándar NREL/TP 510-42621. Se cuantificó la cantidad, en porcentaje en base seca, del material extraído por el método de extracción soxhlet.

c) Determinación del contenido de carbohidratos, celulosas y hemicelulosas, según norma estándar NREL/TP-510-42618. Se hidrolizó la muestra sólida en dos etapas. La primera con solución de ácido sulfúrico al 72 %, durante 1 h a 30 °C y luego se diluyó hasta solución ácida del 4 % y se colocó en autoclave a 121 °C durante 1h. Para la cuantificación de los carbohidratos estructurales se utilizó la fracción líquida y por medio de cromatografía líquida de alta resolución (Shimadzu), con una columna Rezex™ RHM-Monosacharide H+ (8 %) (phenomenex) con las siguientes condiciones cromatográficas: H₂SO₄ 4 mM como fase móvil, 0,6 ml/min, 55 °C y detectores de índice de refracción y UV.

d) Determinación del contenido de lignina, según norma estándar NREL/TP-510-42618. Para ello se utilizó la fracción sólida del método detallado en el punto anterior y se lo calcinó en mufla a 575 ± 25 °C durante 2 h. El contenido de lignina soluble en ácido se determinó sobre la fase líquida, mediante medición espectrofotométrica a 320 nm.

e) Determinación del contenido de cenizas (sustancias inorgánicas), según norma estándar NREL/TP 510-42622. Se utilizó horno mufla a 575 ± 25 °C durante 3 h y el resultado se expresó como porcentaje en base seca.

2.3. Reactor de pirólisis

La pirólisis se llevó adelante en un reactor de lecho fijo con calentamiento externo. Basados en publicaciones previas, se diseñó, fabricó y puso a punto un equipo de pirólisis convencional que consta, de un reactor de lecho fijo calentado en un horno eléctrico con sistema de control y programación de temperaturas, un baño de enfriamiento y un dispositivo de recolección de líquidos y de evacuación de gases. En la Figura se muestra un diagrama del procedimiento de reacción del proceso de pirólisis convencional a escala laboratorio.

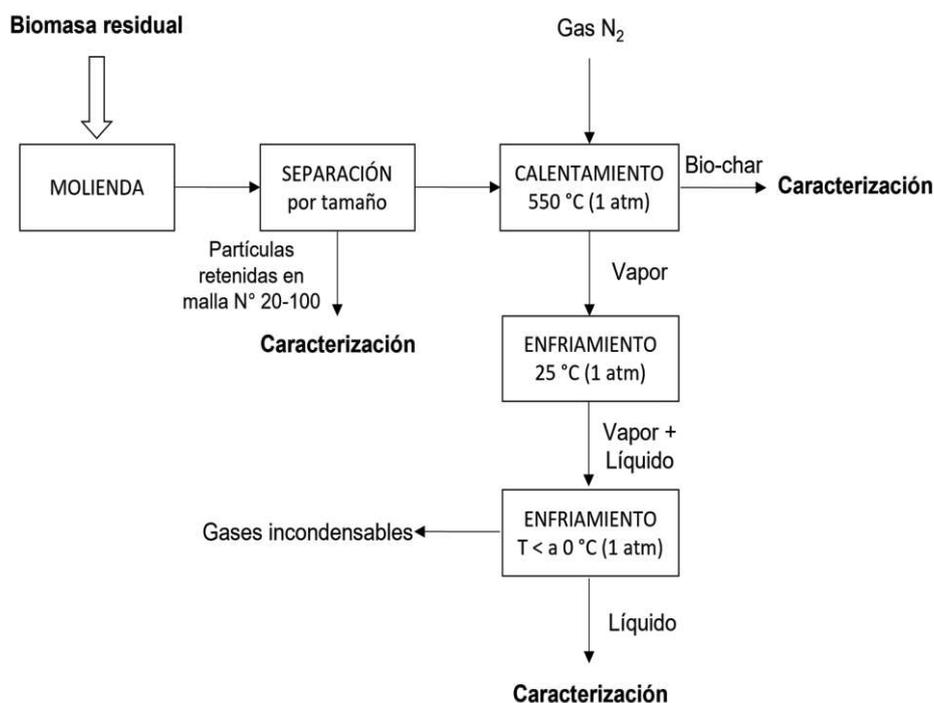


Figura 1. Diagrama del procedimiento de reacción del proceso de pirólisis convencional

El reactor de lecho fijo se construyó en acero inoxidable de grado AISI 304 y consta de un cilindro de 11 mm de diámetro interno y 265 mm de largo total. El reactor aloja la materia prima y permite el paso del gas inerte que desplaza el oxígeno contenido en todo el sistema y, al mismo tiempo remueve los vapores generados para minimizar las reacciones secundarias durante la pirólisis. El calentamiento se realiza con un horno eléctrico que consta de un cilindro de hierro, cubierto de una resistencia eléctrica, un aislante y un recubrimiento de chapa metálica. La resistencia eléctrica y la termocupla se conectan a un programador de temperatura que posibilita el calentamiento con una rampa de 30 °C/min hasta alcanzar los 550 °C y mantenerse a esa temperatura durante el tiempo de retención de la experiencia (30 a 60 min). En la Figura 2 se presenta el esquema del reactor de pirólisis y sus componentes.

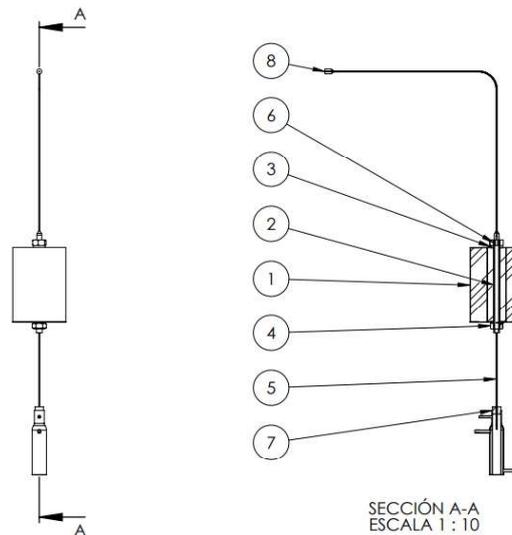


Figura 2. Esquema del reactor de pirólisis de biomasa y sus componentes. 1. Aislante y recubrimiento del horno eléctrico. 2. Reactor de lecho fijo de acero inoxidable. 3. Horno eléctrico. 4. Tuerca de acero inoxidable inferior. 5. Condensador de acero inoxidable. 6. Tuerca de acero inoxidable superior con acoples al tubo de cobre. 7. Condensador de vidrio pyrex. 8. Tubo conector de cobre con acople rápido para entrada de gas inerte.

Debido a que el equipo fue especialmente construido y puesto a punto para este proyecto, se realizaron aproximadamente 80 experiencias hasta alcanzar un buen régimen operativo del sistema. En este trabajo, para analizar la influencia de las condiciones de pirólisis sobre el rendimiento de los productos y garantizar repetitividad, se llevó a cabo un diseño de experimentos aplicando como estrategia el diseño factorial (3^k). Basándonos en la bibliografía disponible y en el modo operativo de nuestro sistema de pirólisis, durante las experiencias se mantuvieron constantes, la masa de aserrín en 6 g, el flujo del gas inerte (N_2) en 14,5 ml/min y la temperatura a 550 °C (con una rampa de calentamiento de 30°C/min). Los factores que se variaron fueron, el tamaño de partículas del aserrín y el tiempo de retención de pirólisis. Para variar el tamaño de partícula, se mezcló proporciones de partículas de diámetro (D_p) > a 0,841 mm (retenida en malla estándar N°20) y proporciones de D_p > a 0,142 mm (las que pasaron por malla estándar N° 20 y fueron retenidas en malla N° 100). En la tabla 1 se indican los factores y el dominio experimental.

Tabla 1. Factores y dominio experimental

Factores	Dominio experimental		
tamaño de partícula ($D_p > 0,841 \text{ mm}$)	25	50	75
tiempo de retención (min)	30	40	60

La Figura 3 presenta una imagen del sistema de conexión completa del reactor de pirólisis para la operación.

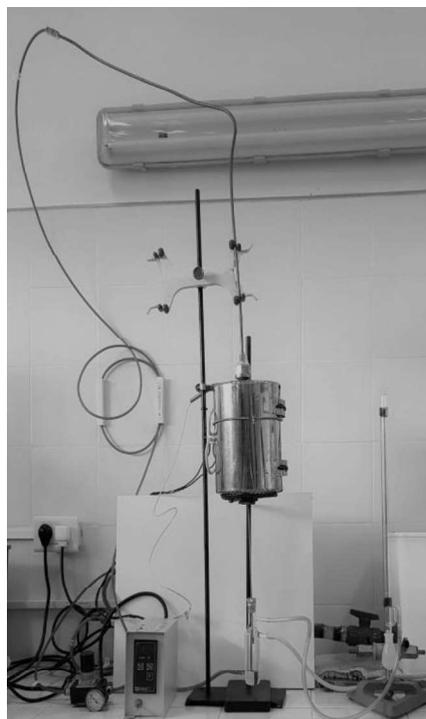


Figure 3. Fotografía del sistema de conexión completo para pirólisis de residuos ligno-celulósicos.

2.3. Caracterización fisicoquímica de los productos

La caracterización de los productos líquidos y sólidos se hizo a partir de:

Determinación del Poder Calorífico: para los dos productos en bomba calorimétrica de MAHLER de volumen constante, marca Julius Peters Berlin (JPB), modelo 1719.

Determinación de la densidad: por gravimetría a temperatura controlada y del pH.

Determinación del contenido de humedad en el bio-oil: se hizo según Norma IRAM 21320, por titulación con equipo de Karl-Fischer. Esta técnica es la recomendada para bio-oils (Oasma y Peacocke, 2001), ya que otras técnicas convencionales no pueden aplicarse debido a que los bio-oils contienen compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición (menores a 100 °C) y solubles en agua.

Composición elemental en el bio-char: se determinó por microanálisis elemental en un equipo TruSpec Micro de Leco.

Determinación del carbono fijo en el bio-char: se determina por diferencia a partir de conocer el contenido de humedad, cenizas y material volátil del biocarbón.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición de la Materia Prima

La Tabla 2 presenta la composición química de muestras de aserrín de quebracho colorado (*Schinopsis*

Balansae o *Lorentis*), antes y después de pasar por la etapa de “*Difusión*”, es decir, antes y después de ser sometido a 130 °C y 2 atm de presión con agua en un proceso a contracorriente en "autoclave" en la empresa que suministró la materia prima. Los llamaremos aserrín de quebracho colorado (QC) y aserrín de quebracho colorado agotado (QCA) respectivamente.

La concentración de glucanos representa la concentración de celulosa. Se expresa como glucanos ya que se determina a partir de los azúcares monoméricos (glucosa) determinados por HPLC y utilizando el factor de corrección anhidra. La misma aclaración es válida para las hemicelulosas que son representadas por los xilanos, ya que la xilosa es el azúcar monomérico más abundante en hemicelulosas (Dagnino et al., 2018).

La Tabla 2 permite comparar la composición del aserrín de quebracho colorado como materia prima de la empresa (QC) y como residuo de la misma (QCA). El contenido de extractivos de QCA indica que el tratamiento de difusión extrae aproximadamente un 22,06 % de su peso, que corresponde mayoritariamente a taninos y, aproximadamente un 3 % de carbohidratos debido a las condiciones del proceso de extracción en la empresa (130 °C, 2 atm).

Tabla 2. Características químicas del aserrín de QC y el aserrín de QCA

Componente/Materia Prima	QC	QCA
Carbohidratos estructurales totales	40,6	51,03
○ Glucanos (celulosa)	28,1	35,87
○ Xilanos (hemicelulosas)	12,5	15,16
○ Arabinanos	-	-
Lignina total	22,50	30,47
○ Lignina insoluble en ácido	22,04	30,00
○ Lignina soluble en ácido	0,46	0,47
Grupos acetilos	-	-
Material inorgánico total	3,17	3,65
Material orgánico soluble en agua y etanol	32,66	10,60
○ Extractivos solubles en agua	29,84	8,15
○ Extractivos solubles en etanol	2,82	2,45
Otros (compuestos no identificados)	1,07	4,25

Fengel, 1991, ha demostrado en estudios previos que, los taninos de interés industrial, pueden ser removidos mediante tratamientos sucesivos de extracción con agua fría (48 h), agua caliente (100 °C, 1 h) y una solución alcalina de NaOH al 1 % (100 °C, 1h). En su publicación, presenta tablas de la composición química de la albura y el duramen del aserrín de quebracho colorado de las mismas especies estudiadas en este trabajo. Dichos estudios determinaron que el contenido total de extractivos del aserrín de quebracho colorado en esas condiciones es de 16,8% en albura y 43,3% en duramen. En nuestros estudios el contenido de extractivos resultó ser de 32,66%, que es comparable al promedio de los valores citados por estos autores (Fengel, 1991). De la misma manera, también son similares los contenidos de celulosa, inorgánicos y lignina en el aserrín de quebracho colorado agotado. Siendo de 54,6% y 48,4% de celulosa, de 1,1% y 1,3% de inorgánicos, y de 21,0% y 23,4% de lignina, en albura y duramen respectivamente. Los valores de lignina, hallados por este autor, son inferiores a los encontrados en este trabajo, esto puede atribuirse a la diferencia de tratamiento que recibieron las materias primas

Riqué, 1947, en su tesis doctoral sobre aplicaciones industriales del quebracho colorado agotado de las mismas especies, llevó adelante la valoración de la lignina por un método original y modificado del Rictter, Seborg y Mitchel y, reportó 10 valores de porcentajes de lignina para la especie *Schinopsis Balansae* y 10 valores para la especie *Schinopsis Lorenzeti*. Los valores porcentuales de lignina por ambos métodos, variaron entre 28,24% y 32,73%. Para la determinación de carbohidratos, llevó a cabo una hidrólisis y sacarificación del quebracho colorado agotado. Los resultados de carbohidratos totales los reportó como azúcares reductores totales y presentó 10 valores porcentuales sobre la muestra de cada especie. Los valores variaron entre 57,5% y 61,7%. También reportó los azúcares fermentescibles y no fermentescibles de cada especie. Los valores variaron entre 37,1% y 39,6% para los azúcares fermentescibles, y entre 16,6% y 23,7% para los azúcares no fermentescibles (Riqué, 1947).

Al observar la Tabla 1, encontramos que el porcentaje de glucanos (azúcares fermentescibles) en el residuo (QCA), se acerca mucho a los valores reportados por Riqué, 1947. Lo mismo puede decirse de los xilanos (azúcares no fermentescible) y del porcentaje de lignina obtenido. Esto indicaría, que la materia prima estudiada por Riqué, ha recibido un tratamiento previo muy similar al QCA estudiado aquí.

3.2. Rendimiento de los productos de pirólisis

Como se mencionó en la introducción, la pirólisis convencional presenta tres productos principales, líquido, gas y bio char. El porcentaje de los productos de pirólisis dependen de los parámetros de reacción, tales como la temperatura, velocidad de calentamiento, tamaño de las partículas y del tipo de biomasa. Se hallaron varios autores que estudiaron el impacto de la temperatura en el rendimiento del producto líquido (Williams y Besle, 1996; Özbay et al., 2008; Pütün et al., 2002; Asadullah et al., 2007) e informaron que se obtiene un máximo rendimiento entre los 450 °C y 550 °C. Estos autores también aseguraron que las reacciones secundarias a estas temperaturas son más significativas y, que, el rendimiento del líquido disminuye a temperaturas superiores, mientras que las despolimerizaciones de carbohidratos y lignina son incompletas a temperaturas más bajas. Teniendo en cuenta estos estudios previos, durante la puesta a punto del sistema, se verificó mayor rendimiento del producto líquido y estabilidad a 550 °C. La rampa de calentamiento alcanzable con el horno es de 30 °C/min. La capacidad máxima del reactor es de 6 g de biomasa. El flujo de gas inerte para barrer el oxígeno contenido en el reactor, eliminar los vapores de la zona de reacción y minimizar las reacciones secundarias es de 14,5 ml/min. El baño refrigerante en el condensador de vidrio se mantuvo a temperaturas próximas a 0 °C. A 120 °C se comenzó a observar la condensación de los vapores que salían del reactor. La condensación era apreciable hasta 30 min después de alcanzar los 550°C.

El análisis estadístico demostró que los dos factores estudiados no tienen efecto significativo (p valor > 0,05) sobre las variables de salida. Tampoco en las interacciones entre los factores estudiados. En la Tabla 3 se presentan los rendimientos (% peso) de los productos obtenidos.

Tabla 3. Rendimientos (% en peso) en la pirólisis de aserrín de quebracho colorado agotado (QCA) con una masa de 6 g, a 550 °C, rampa de calentamiento 30 °C/min, partícula retenida en malla estándar N° 20 ($D_p > 0,841$ mm), flujo de N_2 de 14,5 ml/min y tiempo de retención de 40 min.

	QCA % en peso
Líquido de pirólisis	49,7
Bio-oil	45,7
Tar	4,0
Bio-char	23,8
Gases	26,5

El rendimiento del líquido de pirólisis, se calculó mediante una relación de pesos (cantidad de líquido recolectado en un lote/total de biomasa alimentada en ese lote) x 100. El sólido producido, se dejó enfriar dentro del reactor y se pesó en balanza de precisión. A partir de la relación de pesos se calculó el rendimiento del sólido. La masa de gases se determinó por diferencia.

Al analizar otros autores se halló que el rendimiento del líquido estuvo dentro del rango esperado para residuos lignocelulósicos (Asadullah y otros, 2007). Esos mismos autores, estudiaron la producción de bio-oil mediante pirólisis del bagazo de caña de azúcar en un reactor de lecho fijo y, reportaron que el máximo rendimiento de líquido se alcanzó con una masa de 200 g, a 500 °C, con rampa de calentamiento de 5 °C/min y flujo de N₂ de 200 ml/min. El rendimiento total de líquido fue de 66,0 % p base seca. Este rendimiento elevado puede deberse a que su sistema contaba con dos condensadores de vapor, el primer condensador recolectaba los vapores condensables hasta 60 °C y el segundo condensador recolectaba los condensables hasta -5 °C, pero para ello han necesitado hacer circular un caudal de N₂ mucho mayor. Este concepto de diseño podría utilizarse para optimizar la producción de líquido, aunque debe evaluarse el costo operativo de aumentar 13 veces el flujo del gas inerte como los autores mencionados (Asadullah y otros, 2007).

Por otra parte, Bertero, en 2012, reportó rendimientos de productos de pirólisis convencional en un reactor de lecho fijo con dimensiones y sistema de operación muy similar. Este autor, reportó la producción de líquido pirolítico de diferentes residuos ligno-celulósicos (aserrín de pino, aserrín de mezquite y cáscara de trigo). El mayor rendimiento que obtuvo fue con el aserrín de pino, a partir de 7-11g de biomasa, 550 °C, con una rampa de calentamiento de 15°C/min durante 60 min y, con un flujo de N₂ de 20 ml/min. El aserrín de pino con un rendimiento de 50,3 % p base seca de líquido, presentó el porcentaje más elevado (Bertero, 2012). Si bien este autor ha trabajado con biomásas diferentes, podemos considerar que el reactor de lecho fijo utilizado aquí, presenta rendimientos semejantes con características de diseño optimizadas, ya que, cuenta con el condensador/colector de vidrio, que facilita el montaje y las condiciones de operación.

3.3. Características fisicoquímicas del líquido de pirólisis

Debido a que el líquido de pirólisis es utilizado como combustible, es importante conocer su poder calorífico superior (PCS). El PCS de los bio-oils es inferior al de los combustibles fósiles, debido a su contenido de agua, sin embargo, el contenido de agua reduce la viscosidad y ayuda a la atomización y a la combustión (Zhang et al., 2007).

El poder calorífico superior tanto del aserrín como del líquido de pirólisis, varía según la biomasa. Los antecedentes afirman que, el PCS de diversos bio-oils generalmente es 50% inferior al de los combustibles fósiles.

El producto líquido de la pirólisis presentó dos fases, y un PCS de aproximadamente el 75% del fuel-oil. Este valor más elevado se debe a que se hizo el estudio de las dos fracciones homogeneizadas y la fracción tar tiene un poder energético más elevado (Saires y otros, 2022).

La densidad, 1,05 kg/dm³ resultó un valor comparable a la bibliografía (Asadullah y otros., 2007). La Tabla 4, es una tabla comparativa que presenta propiedades fisicoquímicas de diferentes biomásas y sus productos líquidos de pirólisis.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de diferentes biomásas y sus productos líquidos de pirólisis.

Combustible	Aserrín QCA seco ^a	Aserrín de Pino ^b	Cáscara de trigo ^b	Bio-oil aserrín QCA^f	Bio-oil aserrín de pino ^b	Bio-oil cáscara de trigo ^b	Fuel-oil ^d
Poder Calorífico Superior [MJ/kg]	19,24	15,40	14,10	31,50 ^c	10,03	84,60	40,00
Densidad [Kg/dm ³]	0,45			1,05	1,07	1,06	0,94
Humedad [%]		10,20	18,80	81,23 ^e	49,60	84,40	18,00
pH				3	3	6	-

^a De la empresa que provee la materia prima.

^b De Bertero, 2012.

^c Determinado en la Fac. de Ingeniería – UNNE

^d De Zhang et al., 2007.

^e Determinado en INCAPE –UNL

^f Producido en nuestro laboratorio

3.4. Caracterización fisicoquímica del bio-char

El poder calorífico del bio-char obtenido por pirólisis a 550 °C de aserrín de QCA, resultó de 29,45 MJ/Kg. Por otro lado, a partir del análisis inmediato del bio-char del QCA, se determinó el contenido de humedad (9,30%), cenizas (1,30%) y materia volátil (23,90%) y por diferencia se obtuvo el contenido de carbono fijo (CF), que resultó de 74,80%. El poder calorífico tiene una relación directamente proporcional con el contenido de carbono fijo (Okoroigwe & Saffron, 2012), a mayor contenido de carbono fijo, mayor es el poder calorífico del biochar.

La composición elemental del bio-char de QCA reportó 75,75% de C, 3,47% de H, 0,64% de N y 20,14% de O. Son valores obtenidos de 3 repeticiones con una desviación estándar relativa menor a 1% ± 0,01. El contenido de oxígeno se calculó por diferencia. El alto contenido de carbono hace que el biochar actúe como recalcitrante de este elemento en los suelos, retardando su retorno a la atmósfera como CO₂, situación que mitiga el cambio climático.

Por otra parte, si bien la proporción de N es baja, su presencia en suelos disminuye la necesidad de utilizar fertilizantes nitrogenados para el crecimiento de los cultivos. De esta manera, resulta beneficioso para enmienda de suelos.

El poder calorífico, el CF y la composición elemental presentan valores esperables y similares a los reportados en trabajos previos de obtención de bio-char a partir de pirólisis de biomasa lignocelulósica (Colantoni y otros, 2016; Chellappan y otros, 2018; Sahoo, S. S. y otros, 2021).

4. CONCLUSIONES

El contenido de extractivos de quebracho colorado agotado (QCA), indica que el tratamiento extrae aproximadamente un 22,06% de su peso, que corresponde mayoritariamente a taninos y, aproximadamente un 3% de carbohidratos debido a las condiciones del proceso de extracción en la empresa. El quebracho colorado agotado presentó cantidades de carbohidratos y lignina acordes con otros autores.

El rendimiento de los productos resultó ser mayor o igual a 49,70% en peso, en las condiciones de operación y son comparables a los obtenidos por otros autores con materias primas similares. Resultando, entonces, un reactor de pirólisis de lecho fijo de buen rendimiento con características de diseño mejoradas.

La densidad de la mezcla de bio-oil y tar obtenida a partir del aserrín de quebracho colorado agotado, es comparable con otros bio-oils de pirólisis, mientras que el PCS es un 25% superior a los bio-oils obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos, representando un 75% del PCS de fuel-oil. Este valor más elevado se debe a que se hizo el estudio de las dos fracciones homogeneizadas y la fracción tar tiene un poder energético más elevado.

El bio-char, combustible sólido estable, presentó un poder calorífico interesante, aunque inferior al de bio-oil. El contenido de carbono fijo es alto, indicando un alto poder calorífico comparado con otros bio-chars de biomasa lignocelulósicas reportados. Esto indica que podría ser utilizado como combustible. Por otra parte, su composición elemental muestra una relación O/C (0,26) e H/C (0,04). La relación O/C en bio-chars frescos sirve como índice del grado de carbonización y para evaluar el grado de oxidación posterior a la pirólisis. La mayoría de los biocarbones tienen proporciones O/C dentro del rango 0,2-0,6, siendo menos estables para su utilización en suelo los que presentan una relación de 0,6, con base en esto, el biocarbón del QCA demuestra ser estable. La relación H/C se utiliza como indicador de carbonización, en este caso es baja, lo que muestra un biochar altamente carbonizado y aromatizado.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abnisa, F., Daud, W. W., & Sahu, J. N. (2011). Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, 35(8):3604-3616.
- Acero Nítola, J. A., & Gil Ramírez, M. (2018). Valoración del potencial energético y de adsorción del Biochar obtenido de lodos de PTAR.
- Asadullah, M., Anisur Rahman, M., Mohsin Ali, M., & Rah, M. (2007). Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel*, 86(16), 2514-2520.
- Bertero, M. (2012). Procesamiento catalítico de bio-oils para su uso como fuente energética y de materias primas. Tesis doctoral. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL-CONICET). Santa Fe.
- Bertero, M., & Sedran, U. (2015). Coprocessing of bio-oil in fluid catalytic cracking. In *Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass* (pp. 355-381). Elsevier.
- Colantoni, A., Evic, N., Lord, R., Retschitzegger, S., Proto, A. R., Gallucci, F., & Monarca, D. (2016). Characterization of biochars produced from pyrolysis of pelletized agricultural residues. *Renewable and sustainable energy reviews*, 64, 187-194.
- Chellappan, S., Nair, V., Sajith, V., & Aparna, K. (2018). Synthesis, optimization and characterization of biochar based catalyst from sawdust for simultaneous esterification and transesterification. *Chinese journal of chemical engineering*, 26(12), 2654-2663.
- Dagnino, E. P., Felissia, F. E., Chamorro, E., & Area, M. C. (2018). Studies on lignin extraction from rice husk by a soda-ethanol treatment: Kinetics, separation, and characterization of products. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 209-216.
- Escalante Rebolledo, A., Pérez López, G., Hidalgo Moreno, C., López Collado, J., Campo Alves, J., Valtierra Pacheco, E., & Etchevers Barra, J. D. (2016). Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana*, 34(3), 367-382.
- Fengel D. and Weneger G. (1984). *Wood: Chemistry*. NY and Berlin.

- Gómez, L. A., Cruz-Dominguez, A., Jiménez-Madrid, D., Ocampo-Duran, Á., & Parra-González, S. (2016). Biochar como enmienda en un oxisol y su efecto en el crecimiento de maíz. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 19(2), 341-349.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3):848-889.
- Muenpol, S., Yuwapornpanit, R., & Jitkarnka, S. (2015). Valuable petrochemicals, petroleum fractions, and sulfur compounds in oils derived from waste tyre pyrolysis using five commercial zeolites as catalysts: impact of zeolite properties. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(5):1149-1159.
- Oasmaa, A., & Peacocke, C. (2001). A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids. Espoo: Technical Research Centre of Finland.
- OKOROIGWE, E.C.; SAFFRON, C.M. 2012. Determination of bio-energy potential of palm kernel shell by physicochemical characterization. *Nigerian J. Technol.* 31(3):329-335.
- Özbay, N., Apaydin-Varol, E., Uzun, B. B., & Pütün, A. E. (2008). Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy*, 33(8), 1233-1240.
- Pütün, A. E., Apaydin, E., & Pütün, E. (2002). Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition. *Energy*, 27(7):703-713.
- Riqué, T. (1947). Aplicaciones industriales del aserrín de quebracho agotado (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales).
- Saires P., Ariza Barraza C., Bertero M., Pujol R., Falco M., Sedrán U. (2022). Caracterización de tars de pirólisis de biomásas residuales. XXII Congreso Argentino de Catálisis 2022. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
- Sahoo, S. S., Vijay, V. K., Chandra, R., & Kumar, H. (2021). Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo. *Cleaner Engineering and Technology*, 3, 100101.
- SILVATEAM (2020). Indunor. Retrieved October 7, 2020, from <https://www.silvateam.com/es/quienes-somos/la-empresa/indunor.html>
- Tourn S., Kohli M., Sequeira A., Cáceres M., Morales W. y Chamorro E. (2019) Obtención de bio-oil: Caracterización de materia prima. Diseño y construcción de un reactor a escala laboratorio. Actas de X Congreso Argentino de Ingeniería Química 2019. Santa Fe, Santa Fe, Argentina.
- UNITAN (2020). Welcome MORE THAN A CENTURY. Retrieved October 7, 2020, from <http://www.unitan.net/>
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van Der Velde, M., Diafas, I., & Parsons, C. (2009). Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties processes and functions. Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability, Ispra, Italy.
- Williams P, Besler S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renew Energy* 1996; 7:233–50.
- Yildiz, G., Ronsse, F., Van Duren, R., & Prins, W. (2016). Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57:1596-1610.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy conversion and management*, 48(1), 87-92.