

## TRANSFORMACIÓN POR PIRÓLISIS DE RESIDUOS OLIVÍCOLAS

Mansilla, A.M.; Salgán, E.M.; Álvarez, D.M.; Bálsamo, N.F.; Crivello, M.E.

Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET, UTN, FRC, Córdoba, Argentina.

ayelenmansilla12@gmail.com – 71900@quimica.frc.utn.edu.ar

### Resumen

La industria olivícola en Córdoba es una actividad socioeconómica relevante a nivel regional, específicamente para la zona noroeste de la provincia. Como todo emprendimiento productivo, en el marco de la economía circular, se genera biomasa residual que es necesario transformar en productos amigables con el medioambiente. Así el objetivo del presente trabajo es transformar los carozos de aceitunas verdes, mediante pirólisis rápida y catalítica, en biolíquidos y biocarbón, aunque también se produce un gas pobre denominado biogás. La biomasa se acondicionó mediante los procesos de secado y molienda a un tamaño de partícula conveniente. Luego, en un reactor pirolítico, se procedió a la carbonización bajo un tiempo constante a diferentes temperaturas seleccionadas (300 a 450°C) en condiciones de atmósfera controlada. Se utilizaron catalizadores para orientar la selectividad de los biolíquidos, ya que los mismos se presentan como una mezcla compleja, y para obtener un biocarbón de mayor área superficial. Analizando los biolíquidos por cromatografía gaseosa con espectroscopia de masas se observó que un aumento de temperatura aumenta el porcentaje de líquido obtenido, lo que indicaría una mejor separación de los compuestos constituyentes de la biomasa inicial. En cuanto al catalizador, se experimentó con óxidos metálicos mixtos con diferente contenido de Ce incorporado y la tendencia observada fue un aumento en la obtención de productos de menor masa molecular como aldehídos y compuestos fenólicos. El área del biocarbón en estas condiciones operativas no cumple los requisitos para ser un material adsorbente, pero con una posterior activación fisicoquímica se espera lograrlo.

### Abstract

The olive industry has become an important, social and economic activity in the province of Córdoba. This industry generates large amounts of biomass waste that could be transformed by sustainable process into eco-friendly and added value products. The aim of this work is the production of biochar and bioliquid, also accompanied by a poor gas (biogas) from green olives solid waste through fast and catalytic pyrolysis. The fast pyrolysis was chosen due to the moderate working temperatures and the short reaction times used because of the high heating rates employed. The pyrolysis process was carried out at different temperatures (300 to 450 °C). The catalysts were used in order to increase selectivity to certain products in the bio-oil, that represents a complex mixture itself and besides, to modify the biochar specific surface area. The bio-oil obtained were analysed by gas chromatography and mass spectrometry. It was observed that the highest temperature produced a large amount of bio-oil, implying a better separation of the compounds from the biomass waste. The catalysts tested were mixed metal oxides with different Ce loads incorporated. The presence of catalyst caused an increase in the low molecular mass products obtained, such as aldehydes and phenolic compounds. The biochar specific surface area under these operational conditions does not reach the

requirements to be an adsorbent material, but with subsequent physical-chemical activation it is expected to be able to achieve it.

*Palabras clave: Biomasa residual, Carozos de aceituna verdes, Biolíquidos, Biocarbones*

## INTRODUCCIÓN

La biomasa residual de la industria olivícola se constituye de las hojas, frutos, ramas del olivo como así también los desechos producidos en la elaboración del producto final. La cantidad de residuo que se genera es elevada por lo que el tratamiento o disposición final de los mismos se torna un problema ambiental importante para este sector agroindustrial [1].

En el marco de la responsabilidad social se vuelve necesario encontrar una solución que permita que estos residuos olivícolas se transformen en compuestos que impacten de manera menos adversa sobre el ambiente. Es por esto que el objetivo de este trabajo se fundamenta en la obtención de biolíquidos y biocarbones como productos de la transformación de la biomasa residual del olivo mediante pirólisis.

Por la constitución de la biomasa, rica en lignina, celulosa y hemicelulosa, los biolíquidos que se obtienen poseen todo el potencial para ser utilizados como fuentes renovables de energía o bien como fuente de productos químicos de mayor valor agregado. En tanto los biocarbones, por sus características, pueden ser útiles para producir materiales con propiedades adsorbentes como los carbones activados.

La pirólisis se define como la descomposición química de la materia por el calentamiento a elevadas temperaturas sin la presencia de oxígeno, es decir, en una atmósfera completamente inerte [2].

La cinética de reacción de la pirólisis de biomasa es comúnmente estudiada por análisis termogravimétrico (TGA) y el esquema cinético más aceptado es el de reacciones paralelas independientes (ERPI). Este esquema asume que cada componente de la biomasa reacciona de forma independiente en una franja determinada de temperatura y es la sumatoria de reacciones quien define la reacción total del proceso.

Según Collard y Blin las franjas de temperaturas de obtención de los distintos compuestos son:

- Hemicelulosa: 200-400 °C
- Celulosa: 300-400°C
- Lignina: 200-450 °C [3].

Dependiendo de las condiciones de operación, el proceso de pirólisis puede dividirse en tres subclases:

- Pirólisis convencional (Conventional Pyrolysis): Ocurre a bajas velocidades de calentamiento. La temperatura de trabajo es aproximadamente 500 °C. Según el tiempo de residencia a su vez puede ser pirólisis lenta (Slow Pyrolysis) o pirólisis intermedia (Intermediate Pyrolysis). En el primer caso, los tiempos de residencias son de varias horas. En el segundo caso, el tiempo de residencia varía entre los 5-10 min.

- Pirólisis rápida (Fast Pyrolysis): Este proceso de conversión también ocurre en ausencia de agentes oxidantes y a temperaturas moderadas, entre 400-600 °C. La diferencia radica en que la biomasa es calentada a velocidades tan altas como 1000 °C/s, dado que bajo estas condiciones se obtiene biolíquido en mayor proporción.

- Flash pirólisis (Flash Pyrolysis): Esta pirólisis se caracteriza por una velocidad de calentamiento muy alta, mayor a 1000°C/s, temperaturas de reacción que varían entre los 900-1300°C y tiempos de residencias muy cortos, en general, menores 0,5 s.

- Pirólisis Catalítica (Catalytic Pyrolysis): por la complejidad de los biolíquidos obtenidos en el pirólisis convencional, es que se incorporan catalizadores apropiados, directamente en el reactor, con el fin de aumentar la selectividad a ciertos productos generados durante la pirólisis.

En referencia a los productos, se obtienen tres fracciones durante el proceso pirolítico:

- Fracción gaseosa: denominada biogás cuando la materia prima de alimentación es biomasa. Mezcla compleja de compuestos

gaseosos que dependiendo de las características orgánicas del material pirolizado y de las condiciones de operación, se obtendrá proporciones y compuestos diversos, en general los productos son de bajo peso molecular.

- Fracción líquida: denominada biolíquido cuando proviene de la biomasa, es la fracción condensable, líquida a temperatura ambiente, integrada por una muy amplia gama de compuestos orgánicos. Dependiendo la materia prima inicial y las condiciones del proceso de pirólisis, el color puede ser negro, marrón, marrón rojizo, hasta verde oscuro. El biolíquido es una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos que depende de la degradación térmica de la celulosa, hemicelulosa, lignina y otras biomoléculas originalmente presentes en la biomasa vegetal [4].

- Fracción sólida: biocarbón cuando proviene de algún tipo de biomasa, es el sólido residual que se obtiene al finalizar el proceso de pirólisis. Por sus características pueden ser utilizados en distintas aplicaciones industriales como: combustible sólido en calderas, carbón activado, como materia prima del carbono para la fabricación de nanotubos de carbono [5], etc.

Con el fin de mejorar la calidad del biolíquido obtenido durante el proceso de pirólisis, en términos de promover la selectividad a ciertos productos dentro de la complejidad que representa la mezcla de biolíquidos obtenidos, se probaron catalizadores del tipo óxidos metálicos mixtos de Mg y Al con diferente contenido de Ce sintetizados a partir de precursores denominados hidróxidos dobles laminares que consisten en nanoarcillas aniónicas sintéticas [6-8]. Analizando además una característica principal del biocarbón, tal como el área superficial para la aplicación como posible material adsorbente.

## DESARROLLO

En primera instancia se seleccionó dentro de los distintos tipos de residuos sólidos los más apropiados para la pirólisis. Se optó por los carozos obtenidos del proceso de deshuesado. En un trabajo previo se informó la caracterización fisicoquímica del hueso de la aceituna (humedad, lípidos, proteínas, hidratos de carbono, cenizas y fenoles totales y análisis

termogravimétrico) con el objetivo de establecer la posible composición en cuanto a los principales componentes orgánicos de los biolíquidos [9]. Así se verificó la posible transformación de estos residuos en productos de mayor valor agregado mediante pirólisis. Se procedió entonces a realizar diferentes ensayos pirolíticos bajo condiciones óptimas de operación previamente estudiadas. Para ello se llevaron a cabo las siguientes etapas de transformación de la biomasa:

- Acondicionamiento de la muestra:

Se tomaron carozos de aceitunas verdes de mesa y se los trituró hasta llevar a tamaño de malla 100. Luego se secaron en horno eléctrico a 100 °C durante 2 h para eliminar la humedad excedente de la muestra.

- Disposición de la muestra:

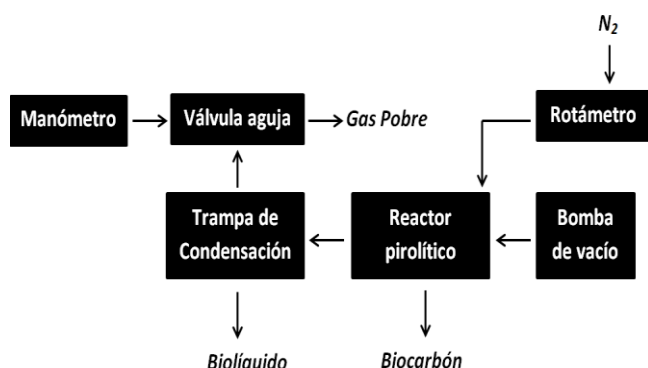
Los carozos previamente molidos y secados eran pesados (0,5 g) y colocados en una nave de cerámica o crisol para posteriormente colocarla en el reactor.

En los ensayos llevados a cabo con catalizador, este se pesaba (10% p/p del peso de la biomasa) y luego se mezclaba con la muestra.

- Reacción:

El sistema de reacción consistió en un horno tubular para laboratorio marca Indef, modelo: T-150 que es una mufla cilíndrica fabricada en fibra cerámica provista de termocupla y controlador-programador P.20, un reactor de cuarzo de lecho fijo horizontal, ubicado en el interior del horno (Esquema 1). La muestra sólida se coloca en una cápsula de alúmina y se introduce en el reactor por medio de un brazo de hierro móvil. La introducción de la cápsula a la zona de pirólisis se realiza una vez logradas todas las condiciones de reacción como presión, temperatura y caudal de gas transportador. En el otro extremo del reactor, opuesto al ingreso de la muestra, se encuentra conectado a una bomba de vacío, que permite tiempos de residencia muy cortos de los productos formados (< 1s). Una vez que los productos primarios emergieron de la zona de pirólisis, fueron atrapados a temperaturas criogénicas (-170°C) evitando reacciones secundarias. El flujo de gas transportador en el sistema, generalmente nitrógeno ultra seco, ayuda a la transferencia de

los productos líquidos formados hacia la zona de condensación.



**Esquema 1: Esquema del sistema de pirólisis**

Se probaron cuatro temperaturas (300, 350, 400 y 450 °C) para los diferentes ensayos sin catalizador.

Una vez alcanzada la temperatura en estudio, se introdujo la muestra al reactor por un período de 20 min de reacción. Transcurridos 15 min de finalizada la reacción se extraía la trampa de líquidos para luego obtener el biolíquido resultante mediante extracción con acetona que finalmente se evaporaba en un evaporador rotatorio para proceder a pesarlo. La cromatografía de gases con un espectrómetro de masas acoplado (GC-MS) permitió la identificación de los compuestos presentes en el biolíquido. El residuo sólido se dejó enfriar en el horno durante 90 min para después pesarlo y envasarlo.

La composición química del biolíquido se determinó mediante un cromatógrafo de gases Varian 3800 acoplado con un detector de espectrómetro de masas con una columna capilar HP-5 de 30m x 0,250 mm. La caracterización de los productos se realizó por comparación con la biblioteca NIST considerando un match superior a 80 %. Para cada reacción, se establecieron los rendimientos de la fracción líquida y sólida por peso directo y se calculó la fracción gaseosa por diferencia.

En cuanto al empleo de catalizador, se experimentó con óxidos metálicos mixtos con diferente contenido de Ce incorporado que se mezclaba con la biomasa inicial previo a la inserción de la muestra en el horno. La

temperatura de trabajo en este caso fue de 450°C y la variable que se modificó fue el porcentaje molar de Cerio incorporado en la matriz de óxidos de Mg y Al (10, 15 y 30 %). Se utilizaron estos materiales debido a que presentan gran interés por la posibilidad de nano-diseño a medida, alta área superficial, estabilidad térmica, dispersión homogénea y control de accesibilidad de los sitios activos y bajo costo de síntesis.

En tercera instancia, se analizaron los porcentajes de masa obtenidos de líquidos y sólidos de las diversas pruebas experimentales con el objeto de establecer cuáles condiciones generaban mayor cantidad de estos productos (Tabla 1). Como se indicara por CG-MS se realizó la identificación de los biolíquidos obtenidos y por adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y empleo del método BET se determinó el área superficial de los residuos carbonosos de la pirólisis.

Con respecto a los biolíquidos obtenidos por pirólisis rápida, como se puede visualizar en la Tabla 1, un aumento en la temperatura de reacción generó un aumento en el porcentaje de los biolíquidos obtenidos. Esto indicaría que a mayor temperatura hay una mejor separación de los compuestos que inicialmente integraban la biomasa residual. Como se mencionara, el porcentaje de gases solo se cuantificó por diferencia respecto de los porcentajes de los sólidos y líquidos obtenidos, ya que no se profundizó en el análisis de dicho producto.

**Tabla 1: Porcentajes de biolíquidos, biocarbones y biogás a Temperaturas de operación.**

Temperaturas (°C)	Biolíquidos (%)	Biocarbones (%)	Biogás (%)
300	7,6	45,8	46,6
350	15,8	37,8	46,4
400	16	36,1	47,9
450	16,7	31,9	51,4

Los cromatogramas de los análisis por CG-MS permitieron analizar la composición de los compuestos obtenidos en los biolíquidos y los que se identificaron en mayor proporción fueron: pentanal, 2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol, metilester de ácido octodecanoico y ácido oleico.

La presencia del catalizador en el proceso mostró un aumento en la formación de metoxifenoles y pentanal y una disminución de los ácidos grasos insaturados y ésteres. Es decir, una tendencia al aumento en la obtención de productos de menor masa molecular, verificando mayor selectividad a medida que el contenido de Ce aumentó. Cabe destacar que pentanal, 2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol, son compuestos con aplicación en la industria alimenticia como saborizantes.

El área superficial obtenida de los biocarbones, alrededor de  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , no satisfizo los criterios para ser considerados carbones activados, por lo que se buscará incrementarla mediante activación fisicoquímica para obtener un material con características adsorbentes.

## CONCLUSIONES

El análisis preliminar de la biomasa residual permitió determinar la factibilidad de la pirólisis como proceso para la transformación de los carozos de aceituna verde en nuevos y más valiosos productos.

Los ensayos de pirólisis a las distintas temperaturas de trabajo denotaron que a mayor temperatura se obtiene mayor porcentaje de biolíquido y menor porcentaje de biocarbón.

Trabajar a su vez con catalizadores de óxidos metálicos mixtos con diferente contenido de Ce, permitió orientar la obtención de productos de menor masa molecular como aldehídos y compuestos fenólicos a medida que el porcentaje de Cerio aumentaba.

En función de todo lo analizado, es que la pirólisis se posiciona como una gran alternativa para la transformación de biomasa residual, acompañando el cambio propuesto para el desarrollo hacia la sustentabilidad.

## AGRADECIMIENTOS

Al financiamiento otorgado a través de la beca EVC-CIN y de la Universidad Tecnológica Nacional. A mis directoras de Beca EVC-CIN.

## REFERENCIAS

[1] Siciliano, A.; Stillitano, M.A.; De Rosa, S. (2016). Energetic valorization of wet olive mill wastes through a suitable integrated

treatment:  $\text{H}_2\text{O}_2$  with lime and anaerobic digestion. *Renewable Energy*, 85, 903-916.

- [2] Li, L.; Rowbotham, J.S.; Greenwell, H.C.; Dyer, P.W. (2013). An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion. En *New and Future Developments in Catalysis* (173-208). Edimburgo, Reino Unido.
- [3] Collard, F.X.; Blin, J. (2014) A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608.
- [4] Shen, D.; Jin, W.; Hu, J.; Xiao, R.; Luo, K. (2015). An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 761-774.
- [5] Hidalgo, P.; Navia, R.; Hunter, R.; Coronado, G.; González M. (2019). Synthesis of carbon nanotubes using biochar as precursor material under microwave irradiation. *Journal of Environmental Management*, 244, 83-91.
- [6] Bálsamo, N.; Mendieta, S.; Heredia, A.; Crivello, M. (2020). Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product. *Molecular Catalysis*, 481, 110290-110298.
- [7] Bálsamo, N.F.; Mendieta, S.N.; Vasiliev, A.; Crivello M.E. (2019). Effect of cesium incorporation in hydrotalcite-like compounds. *Adsorption*, 25, 1329-1335.
- [8] Balsamo, N.F.; Sapag, M.K.; Oliva, M.I.; Pecchi, G.A.; Eimer, G.A.; Crivello, M.E. (2017). Mixed oxides tuned with alkaline metals to improve glycerolysis for sustainable biodiesel production. *Catalysis Today*, 279(2), 209-216.
- [9] Bálsamo, N.F.; Mansilla, A.M.; Álvarez, D.M.; Labuckas, D.O.; Crivello, M.E. (2020). Evaluación preliminar de la biomasa en una industria de aceitunas de mesa. *Jornadas de Ciencias y Tecnologías 2020 UTN San Francisco*, 42-43.