

PIRÓLISIS DE RESIDUOS AGRÍCOLAS: ESTUDIO COMPARATIVO DE CÁSCARA DE MANÍ Y CÁSCARA DE ARROZ

Fermanelli, C.S.; Gonzalez, D.E. Saux, C.; Pierella, L.B.

CITeQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), CONICET – UTN, FRC, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina (5016) Córdoba, Argentina

cfermanelli@frc.utm.edu.ar

Resumen

Se realizaron pirólisis de residuos biomásicos de origen agrícola en un reactor de lecho fijo a diferentes temperaturas, en el rango de 350°C a 650°C. Se investigó el efecto de la temperatura de pirólisis y el tipo de biomasa sobre el rendimiento y composición de los productos de reacción (bio-oil, bio-gas y bio-carbón), encontrándose que las temperaturas óptimas son de 550°C para la cáscara de arroz y 500°C para la cáscara de maní. El máximo rendimiento a bio-oil fue de 45.35% para el primero y de 50.76% para el segundo. No se encontraron diferencias significativas en la composición química de los bio-oils obtenidos a esas temperaturas.

Introducción

La biomasa es considerada una fuente potencial y renovable de energía que puede ser utilizada para la producción de una amplia variedad de químicos y de materiales. Por su parte, los residuos agrícolas constituyen una fuente de biomasa mundialmente producida y poco aprovechada. De acuerdo a datos publicados por la Dirección de Estimaciones Agrícolas y Delegaciones, dependiente del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación, la producción anual de maní oscila el millón de toneladas y la de arroz el millón y medio. La cáscara de maní, principal desecho de su industrialización, representa el 20-25% del peso (Bolsa de comercio de Córdoba, 2006) y la del arroz el 20% (CIAT, 2010), lo que implica altos volúmenes y elevada disponibilidad de biomasa residual.

El principal interés en la pirólisis, es la conversión de la biomasa en potenciales combustibles como bio-oil y bio-carbón; incluso el bio-oil puede ser considerado una fuente de compuestos químicos de interés y el bio-carbón se puede convertir en productos de mayor valor agregado aún, como carbón activado (Meyer y col., 2011).

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de diferentes temperaturas (350-650°C) sobre la pirólisis de cáscara de maní y arroz.

Materiales y métodos

La cáscara de arroz fue provista por la empresa Duval Flores, de La Paz, Entre Ríos, y la de maní por Lorenzatti, Ruetsch y Cia., de Ticino, Córdoba. Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio, de lecho fijo, bajo atmósfera de nitrógeno y durante 10 minutos. El reactor se colocó dentro del horno una vez alcanzada la temperatura de reacción. Una trampa de productos condensables se colocó en baño salino a la salida del reactor. Los productos no condensables se recolectaron en una trampa de gases. Los bio-oils se analizaron en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar modelo ZB-1 de 30 m de longitud y 0.53 mm de diámetro, con flujo de N₂ como gas portador. La identificación de los compuestos se realizó por CG-MS, en un cromatógrafo Shimadzu QP 5050 GC-17 A, con una columna HP-5 de 25 m de largo y 0.2 mm de diámetro interno y He como gas portador. La base de datos NIST fue usada como referencia para determinar los químicos presentes.

En relación a la composición, datos publicados (Gurevich Messina y col., 2015) indican que la cáscara de maní posee 30.9% de lignina, 54.6% de celulosa y 14.5% de hemicelulosa (en base a FND libre de cenizas). El análisis proximal revela un contenido de humedad del 6.5%, volátiles 68.8%, ceniza 5.5%, carbono fijo 19.2%. Con respecto a la cáscara de arroz, la misma posee 10.89% de humedad, 73.41% de volátiles, 15.14% de cenizas y 11.44% de carbono fijo (Biswas y col., 2017). Banerjee y colaboradores (2009) reportaron para ese residuo, 42,2% de celulosa, 18,5% de hemicelulosas, 19,4% de lignina y 17,3% de material inorgánico.

El residuo sólido remanente (carbón) se cuantificó por diferencia de pesada antes y después de la reacción. De igual forma se calculó el rendimiento a bio-oil, pesando la trampa de líquidos antes y después de la corrida. Para completar el balance de masas, el rendimiento a productos gaseosos se estimó por diferencia entre producto sólido, líquido y la biomasa inicial. Las ecuaciones Eq. (1), (2) y (3) se usaron para calcular los rendimientos de los productos.

$$\text{Bio - oil (\% p/p)} = \frac{W_{\text{bio-oil}}}{W_{\text{biomasa}}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Carbón (\% p/p)} = \frac{W_{\text{carbón}}}{W_{\text{biomasa}}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Gas (\% p/p)} = 100 \% - \text{bio - oil (\%p/p)} - \text{carbón (\%p/p)} \quad (3)$$

Donde W_{biomasa} es la masa inicial de la biomasa, $W_{\text{carbón}}$ es el peso del residuo sólido remanente luego de la reacción y $W_{\text{bio-oil}}$ es el peso del producto líquido.

Resultados y discusión

La Figura 1 presenta los rendimientos a las diferentes fracciones de productos en el rango de todas las temperaturas estudiadas para cada una de las cáscaras evaluadas. Como puede observarse, partiendo de

350°C, va disminuyendo el rendimiento a bio-carbón, que para los dos casos resulta máximo a esta temperatura y concomitantemente va aumentando el rendimiento hacia bio-oil. El punto óptimo, en el caso del arroz se encontró a los 550°C, con el 45% y a 500°C para el caso del maní, con el 51%, disminuyendo en este último caso superado el mencionado punto. No se observa el mismo comportamiento en el caso de la pirólisis de arroz, donde se observa que la curva se hace asíntota, hasta la temperatura máxima analizada en este estudio. En la Figura 2 se muestra el Balance de masas para los productos de reacción, en la temperatura óptima de cada residuo.

El rendimiento a bio-carbón es notablemente mayor cuando la fuente de biomasa utilizada fue cáscara de arroz, lo cual se explica debido al alto contenido en sustancias inorgánicas que la misma presenta.

Como puede observarse, la cáscara de maní presenta mejores rendimientos hacia la fracción líquida y a menores temperaturas de reacción.

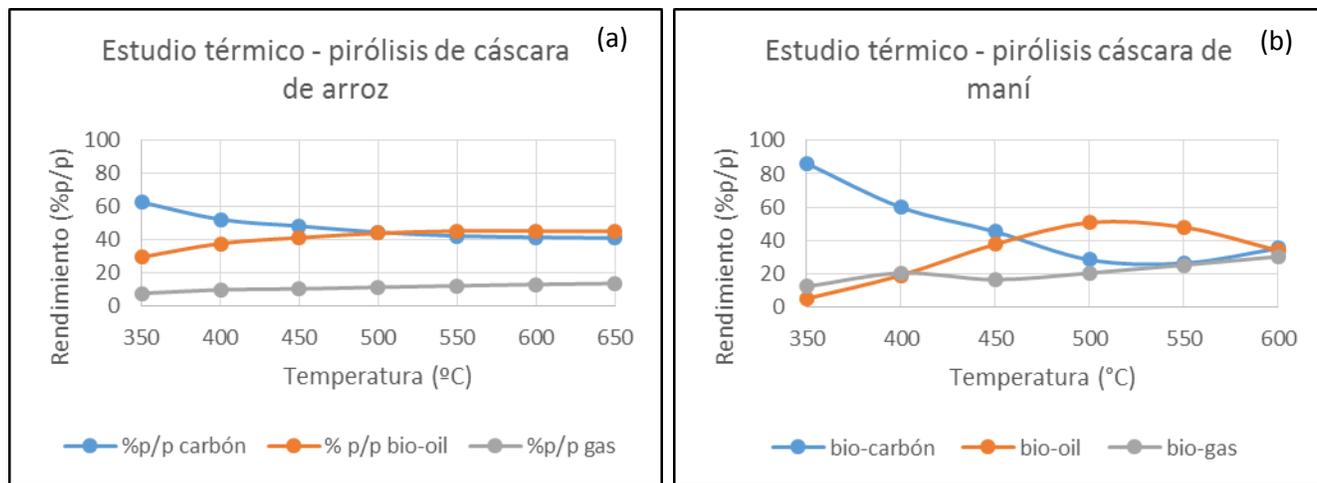


Figura 1: Rendimiento a productos de reacción en pirólisis térmica de cáscara de arroz (a) y de maní (b).

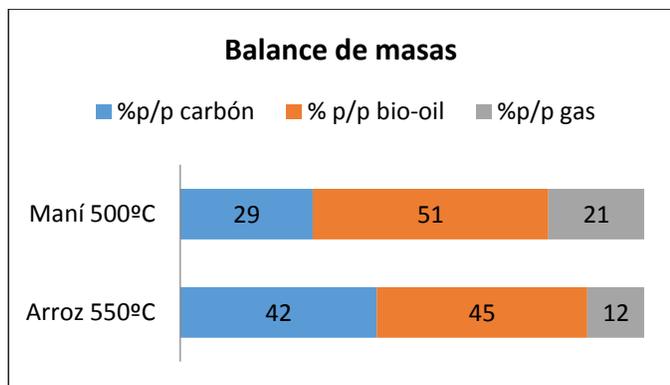


Figura 2: Balance de masas productos de reacción de pirólisis de cáscara de maní y cáscara de arroz.

La Tabla 1 presenta un listado de los compuestos químicos presentes en ambos bio-oils a las temperaturas óptimas de reacción. No se observaron diferencias significativas en el rendimiento individual a cada compuesto.

Tabla 1. Productos presentes en los bio-oils de pirólisis de cáscara de maní y de arroz.

Compuestos presentes en el bio-oil	
metanol	2-ciclopenten-1-ona-2,3-dimetil
ácido metoxiacético	4,5-dihidro,2(1H)pentanelone
ácido acético vinil ester	o-guaiacol
2-amino-3-metil-1-butanol	1-vinil heptanol
N-nitrosodimetil amina	3-metil heptano
ácido 2-amino-4-metil-4-pentanoico	terpineol
ácido propanoico	resarcinol
etiliden acetona	2,3-dimetilciclohexanol
nitro etil propionato	1-propanona, 1-ciclohexil, 2-metil, 2-metil sulfinil
3-furaldehído	ácido bencenoacético, 10-undecinil ester
furfural	etil guaiacol
2-pentanona-4-hidroxi-4-metil	p-vinil guaiacol
2(5H)furanona	eugenol
ciclobutano-2-etil-1-metil-3-propil	propilguaiacol
1,2-ciclopentanodiona	vainillina
2(5H)furanona-5-metil	cis-isoegenol
furfural-5-metil	etanone, 1-(3-hidroxi-4-metoxifenil)
4-metil-2(5H)-furanona	vainillin lactoside
N-butil-tert-butilamina	4-hidroxi-2-metoxicinaldehído
1,2-ciclopentanodiona-3-metil	

Conclusiones

Mediante la técnica de pirólisis térmica de cáscaras de maní y arroz, ambos residuos de sus respectivos procesos productivos, fue posible obtener un bio-oil de composición química de interés. En este trabajo se evaluó el efecto de la temperatura de operación sobre los rendimientos a los tres productos de la pirólisis (sólido: bio-carbón, líquido: bio-oil y gaseoso: bio-gas) para cada sustrato. Se determinó que la temperatura que mayor rendimiento a bio-oil produjo fue de 500 °C para el caso de la cáscara de maní y de 550 °C en el caso de la cáscara de arroz. De los resultados % de rendimiento hacia cada uno de los productos, la cáscara de maní presentó un rendimiento superior hacia el bio-oil que su par de arroz, aunque la composición química de ambos líquidos presentó características similares.

Agradecimientos

Las autoras desean expresar su agradecimiento a CONICET (PIP11220130100146CO), UTN (UTN4333), Mincyt Córdoba (PIOdo 2015) y SPU (Universidades Agregando Valor 3454).

Referencias

- B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, T. Bhaskar. (2017). Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource Technology* 237, 57–63.
- S. Banerjee, R. Sen, R. Pandey, T. Chakrabarti, D. Satpute, B. Giri, S. Mudliar. (2009). Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from rice husk and process optimization. *Biomass and Bioenergy* 33, 12, 1680-1686.
- Bolsa de Comercio de Córdoba. Cap. 15: Encadenamiento Productivo del Maní. El Balance de la Economía Argentina (2006). <http://www.bolsacba.com.ar/files/C1506.pdf>.
- L.I. Gurevich Messina, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman (2015). *J. of Analytical and Applied Pyrolysis* 113, 508–517.
- S. Meyer, B. Glaser, P. Quicker. (2011). Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9473–9483.
- Producción eco-eficiente del arroz en América Latina / editado por V. Degiovanni B., C.P. Martínez R. y F. Motta O. – Cali, CO: Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), 2010. Tomo 1, capítulos 1-24. ISBN 978-958-694-102-0.