



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

FACULTAD REGIONAL CÓRDOBA

DIRECCIÓN DE POSGRADO



*TRATAMIENTOS DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA
AGROALIMENTARIA DE LA REGIÓN
CENTRO PAMPEANA NORTE*

Ing. Agr. Carla Soledad Fermanelli

Tesis

Para optar al grado académico de

Magíster en Ingeniería Ambiental

Córdoba, 2018

**TRATAMIENTOS DE VALORIZACIÓN
DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA DE LA REGIÓN CENTRO
PAMPEANA NORTE**

Ing. Agr. Carla Soledad Fermanelli

Comisión Asesora de Tesis

Directora: Dra. Clara Saux _____

Co-directora: Dra. Agustina Córdoba _____

Tribunal Examinador de Tesis

Dra. María Soledad Renzini _____

Dra. Laura Carolina Lericci _____

Dr. Walter José Peláez _____

Presentación Formal Académica

19 de diciembre de 2018

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a mis directoras de tesis, las Dras. Clara Saux y Agostina Córdoba, por darme la oportunidad de ser su becaria y animarme constantemente a trabajar. ¡Gracias por todo el apoyo profesional y personal brindado!

A la Dra. Liliana Pierella, por darme la oportunidad de formar parte de su maravilloso grupo de investigación.

A las Dras. Laura Lericci, Candelaria Leal Marchena y Soledad Renzini, por su cariño y apoyo.

Quisiera agradecer a Paula Rusculleda, Adrián Chiapori y a todos mis compañeros del CITEQ. También al Lic. Alejandro Menzaque por su asistencia en los estudios térmicos.

A Eliana Diguillio, Emilce Galarza, Luciana Bonetto, Victoria Rocha y Ariel Vinuesa, que más que compañeros de trabajo, son mis amigos.

Quisiera agradecer muy especialmente a la Dra. Mariana Larrauri y al Ing. Agr. Francisco de Blas, amigos y colegas, de quienes recibí apoyo incondicional en el desarrollo de este trabajo de tesis.

A mis tías Betty, Marta y Lila y a mi tío Walter.

A mis amigas, Jime, Lu, Romi, Cande, Vane, Sil, Sole, Carlita, Juli, Stefi y Lea. A mis amigos Fer, Gas, Pablo, Fabri, Rober, Lalo, Agus, Rodri. ¡Me hacen tan feliz!

A mi familia que tanto amo, por ser y estar.

DEDICATORIA

A mi mamá, que me animó a emprender el camino.

A mi papá, que me apoyó en cada paso.

A mis hermanos, que amo.

RESUMEN

En las siguientes páginas se presenta un estudio de los residuos biomásicos generados por algunas de las principales industrias agroalimentarias de la Región Centro Pampeana Norte y las alternativas para su tratamiento y valorización.

Las industrias procesadoras de materias primas de origen agropecuario constituyen las actividades económicas predominantes de la mencionada región, conformada por las provincias de Córdoba, Santa Fe y Entre Ríos. En ella, la industrialización del maní, el arroz y el trigo revisten particular importancia, no sólo por su producción, sino también por los altos volúmenes de residuos que generan, lo que implica una elevada disponibilidad de biomasa residual. El objetivo del presente trabajo es valorizar mediante tratamientos físicos y químicos residuos de la industria agroalimentaria de la región Centro Pampeana Norte y evaluar su potencialidad para generar energía y/o productos de interés a partir de estos residuos. Las cáscaras de arroz y maní representan alrededor del 20% del peso de la cosecha, mientras que la de trigo (salvado/afrechillo) el 16%.

En el Capítulo I se presenta la caracterización agroclimática de la zona en evaluación, así como también la producción e industrialización del arroz, el trigo y el maní. Al final del capítulo se expone el volumen de bio-residuos de la industrialización de estos productos.

El Capítulo II presenta los objetivos de este trabajo de tesis y la metodología empleada para alcanzarlos.

En el Capítulo III se resumen los resultados de la caracterización física y química de los tres residuos, determinando el contenido de cenizas, volátiles y carbono fijo, así como el comportamiento térmico y el Poder Calorífico Superior (PCS), para cada uno de ellos. También se determinaron la composición elemental (contenido de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre); las proporciones de biopolímeros (hemicelulosa, celulosa, lignina) y el contenido de hierro, calcio, silicio, potasio y aluminio.

Teniendo en cuenta todas las características analizadas, en el Capítulo IV se evalúan los posibles tratamientos de valorización de estos residuos, tanto para la producción de energía, como para la generación de biocombustibles o de productos de mayor valor agregado. Entre las alternativas disponibles para producir bio-energía se encontraron procesos físicos como peletizado y briqueteado y termoquímicos como combustión, co-combustión, torrefacción, pirólisis y gasificación. Entre las opciones para generar productos de mayor valor agregado se analizaron la producción de carbón activado y de paneles aglomerados.

De las opciones estudiadas, la pirólisis de biomasa se presentó como un proceso térmico sencillo de gran potencial para ser aplicado en la región. Por este motivo, en el Capítulo V se estudia la pirólisis térmica de los residuos lignocelulósicos para la generación de bio-oil, bio-gas y bio-carbón. Las reacciones se realizaron en un reactor de vidrio de lecho fijo a 550 °C cuando las materias primas fueron las biomásas de los cereales y a 500 °C cuando se trató de la leguminosa. Se estudiaron los rendimientos de las diferentes fracciones así como también la composición de los bio-oils en cuanto a selectividad hacia hidrocarburos y compuestos de interés en la industria química fina. En relación a la fracción sólida, se estimaron los valores de Poder Calorífico Superior y área superficial BET.

Con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos mediante el proceso pirolítico, se realizaron copirólisis de las biomásas citadas con la relación 1:1 de las mezclas Arroz-Trigo, Trigo-Maní y Maní-Arroz.

Por último, el Capítulo VI presenta las conclusiones a las que se arribó luego de desarrollar todo el estudio.

ABSTRACT

A study of lignocellulosic biomass residues from the agri-food industry of the Middle North Pampean Region of Argentina and the alternatives for their treatment and valorization is presented.

Middle North Pampean Region is integrated by the provinces of Córdoba, Santa Fe and Entre Ríos. The manufacturing industries of agricultural origin products are the main economic activities of the area. The industrialization of peanuts, rice and wheat are of particular importance, not only for their production, but also for the high volumes of waste, which implies a high availability of residual biomass. The objective of the present work was to valorize biomass residues of the agro-alimentary industry of the Middle North Pampean Region through physical and chemical treatments and to evaluate their potential to generate energy and / or products of interest. Rice husk and peanut shells represent about 20% of the harvest weight, while wheat straw accounts for 16%.

Chapter I presents the objectives of this thesis work and the methodology employed to reach them.

Chapter II presents the agro-climate characterization of the area under evaluation, as well as the production and industrialization process of rice, wheat and peanuts. At the end of the chapter, the volume of bio-waste from the industrialization of these products is exposed.

Chapter III summarizes the results of the physical and chemical characterization of the three by-products, determining ash, volatile and fixed carbon content, as well as thermal behavior and High Heating Value (HHV) for each one of them. Elemental (content of Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Sulfur) and biopolymer (content of hemicellulose, cellulose and lignin) compositions of the residues were also determined, together with the proportions of iron, calcium, silicon, potassium and aluminum.

Taking into account the analyzed characteristics, in Chapter IV possible treatments for the valorization of these residues were evaluated, as much for the production of energy, as for generating products of greater added value. Physical and thermochemical processes were studied among the alternatives available to produce bio-energy. Pelletizing and briquetting were described for the former and combustion, co-combustion, roasting, pyrolysis and gasification, for the latter. Among the options to generate higher value-added products, the production of activated carbon and agglomerated panels were analyzed.

Of the options studied, the pyrolysis of biomass was found to be a simple thermal process with great potential to be applied in the region. For this reason, Chapter V studies the thermal pyrolysis of lignocellulosic waste for the generation of bio-oil, bio-gas and bio-char. The reactions were carried out in a glass fixed-bed reactor at 550 °C when the raw materials were the biomasses of the cereals and at 500 °C when the legume was treated. We studied the yields of the different fractions as well as the composition of the bio-oils in terms of selectivity towards hydrocarbons and compounds of interest in the fine chemical industry. In relation to the solid fraction, HHV values and BET surface area were estimated.

In order to improve the results obtained through the pyrolytic process, co-pyrolysis of the aforementioned biomasses was performed with a 1:1 ratio of Rice-Wheat, Wheat-Peanut and Peanut-Rice mixtures.

Finally, Chapter VI presents the conclusions that were reached after developing the entire study.

Tabla de Contenidos

| | |
|--|-----------|
| AGRADECIMIENTOS | iv |
| RESUMEN | viii |
| ABSTRACT | x |
| Tabla de Contenidos | xii |
| Lista de Figuras | xvi |
| Lista de Tablas | xx |
| Lista de Abreviaturas | xxii |
| CAPÍTULO I: RESIDUOS BIOMÁSICOS DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA DE LA REGIÓN CENTRO PAMPEANA NORTE..... | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CARACTERIZACIÓN AGROCLIMÁTICA DE LA REGIÓN..... | 3 |
| Provincia de Córdoba | 3 |
| Provincia de Santa Fe | 10 |
| Provincia de Entre Ríos..... | 13 |
| PRINCIPALES CULTIVOS: PRODUCCIÓN E INDUSTRIALIZACIÓN | 16 |
| El arroz | 16 |
| El trigo | 18 |
| El maní..... | 20 |
| RESIDUOS DE PRODUCCIÓN | 23 |
| CONCLUSIONES | 23 |
| BIBLIOGRAFÍA | 24 |
| CAPÍTULO II: OBJETIVOS Y METODOLOGÍA..... | 27 |
| OBJETIVO GENERAL | 27 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 27 |
| METODOLOGÍA..... | 28 |
| CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA BIOMASA..... | 31 |
| INTRODUCCIÓN | 31 |
| MATERIALES Y MÉTODOS | 32 |
| Materiales | 32 |

| | |
|--|-----------|
| Métodos..... | 32 |
| Análisis Termogravimétrico – TGA..... | 32 |
| Análisis proximal..... | 33 |
| Análisis elemental: determinación de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre (CHONS)..... | 34 |
| Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)..... | 34 |
| Composición química – Determinación de Fibra..... | 35 |
| Poder Calorífico Superior (PCS)..... | 42 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 42 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 51 |
| CAPÍTULO IV: ALTERNATIVAS DE VALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS BIOMÁSICOS DE LA INDUSTRIALIZACIÓN DEL TRIGO, EL ARROZ Y EL MANÍ..... | 55 |
| INTRODUCCIÓN..... | 55 |
| BIOENERGÍA..... | 59 |
| PROCESOS BIOQUÍMICOS..... | 60 |
| Digestión Anaeróbica de Biomasa para Bio-gas..... | 60 |
| Digestión Anaeróbica de Biomasa para Bio-hidrógeno..... | 62 |
| Digestión Aeróbica..... | 63 |
| PROCESOS TERMOQUÍMICOS..... | 63 |
| Combustión y co-combustión de biomasa con carbón para generar calor y energía..... | 63 |
| Gasificación de Biomasa..... | 65 |
| Pirólisis de Biomasa para Bio-oils..... | 66 |
| Pirólisis de biomasa para carbón vegetal..... | 66 |
| Carbón activado..... | 67 |
| PROCESOS FÍSICOS..... | 69 |
| Pellets y briquetas..... | 69 |
| Paneles aglomerados..... | 71 |
| CONCLUSIONES..... | 73 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 74 |
| CAPÍTULO V: PROPUESTA DE UNA ALTERNATIVA DE VALORIZACIÓN DE BIOMASA: PIRÓLISIS..... | 79 |
| INTRODUCCIÓN..... | 79 |

| | |
|---|------------|
| Tipos de conversión termoquímica | 80 |
| Pirólisis de biomasa | 81 |
| MATERIALES Y MÉTODOS | 88 |
| Materiales | 88 |
| Métodos | 89 |
| Sistema de reacción | 89 |
| Análisis de los productos de reacción | 91 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 94 |
| Temperatura óptima de reacción..... | 94 |
| Composición del bio-oil..... | 103 |
| Gases | 107 |
| Carbones | 108 |
| COPIRÓLISIS | 109 |
| CONCLUSIONES | 113 |
| BIBLIOGRAFÍA | 115 |
| CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES GENERALES..... | 119 |

Lista de Figuras

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 1.1 | Mapa de la República Argentina. En rojo se señalan las provincias que componen la Región Centro Pampeana Norte: Córdoba, Santa Fe y Entre Ríos. | 2 |
| Figura 1.2 | Temperatura media anual en la República Argentina en el período 1981 – 2010. | 5 |
| Figura 1.3 | Precipitación media anual en la República Argentina en el período 1981 – 2010. | 6 |
| Figura 1.4 | Órdenes de suelos de la República Argentina. | 8 |
| Figura 1.5 | Partes constitutivas del grano de arroz. | 17 |
| Figura 1.6 | Partes constitutivas del grano de trigo. | 19 |
| Figura 1.7 | Esquema de la industrialización del grano de trigo. | 20 |
| Figura 1.8 | Estructura de la cadena del maní . | 22 |
| Figura 3.1 | Constitución de las fibras vegetales. | 36 |
| Figura 3.2 | Fórmula química de la Celulosa. | 36 |
| Figura 3.3 | Estructura de la Hemicelulosa. | 37 |
| Figura 3.4 | Estructura de la Lignina. | 38 |
| Figura 3.5 | Monómeros de la Lignina. | 38 |
| Figura 3.6 | Diagrama del método de Van Soest para determinación de fibra. | 41 |
| Figura 3.7 | Curvas TGA-DrTGA de la cáscara de arroz. | 43 |
| Figura 3.8 | Curvas TGA-DrTGA del salvado de trigo. | 43 |
| Figura 3.9 | Curvas TGA-DrTGA de la cáscara de maní. | 44 |
| Figura 3.10 | Curvas del Análisis Proximal del salvado de trigo. | 48 |
| Figura 3.11 | Fibra Detergente Neutro (FDN) y Fibra Detergente Ácido (FDA) de salvado de trigo, cáscara de maní y cáscara de arroz. | 49 |
| Figura 3.12 | Contenido celular, de hemicelulosa y lignocelulosa de tres subproductos de la industria agroalimentaria. | 50 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Figura 4.1 | Oferta Energética Total en Argentina. | 56 |
| Figura 4.2 | Modelo de Economía Circular. | 57 |
| Figura 4.3 | Modelo de Economía Lineal. | 57 |
| Figura 4.4 | Ilustración esquemática del reciclado en bucle abierto entre dos sistemas A y B. | 58 |
| Figura 4.5 | Pellets y briquetas de biomasa. | 70 |
| Figura 4.6 | Paneles aglomerados de fibras. | 71 |
| Figura 4.7 | Paneles aglomerados de partículas. | 72 |
| Figura 5.1 | Reactor tipo Batch. | 85 |
| Figura 5.2 | Reactor tipo semi-Batch. | 86 |
| Figura 5.3 | Reactor de lecho fluidizado. | 87 |
| Figura 5.4 | Esquema del sistema de reacción. | 90 |
| Figura 5.5 | Rendimientos de las tres fracciones de la pirólisis de cáscara de arroz a siete temperaturas diferentes. | 94 |
| Figura 5.6 | Modelo exponencial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-carbón derivado de la pirólisis de arroz, con respecto a la variación de temperatura. | 95 |
| Figura 5.7 | Modelo exponencial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-biol derivado de la pirólisis de cáscara arroz, con respecto a la variación de temperatura. | 96 |
| Figura 5.8 | Rendimientos de las tres fracciones de la pirólisis de cáscara de maní a siete temperaturas diferentes. | 97 |
| Figura 5.9 | Modelo exponencial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-carbón derivado de la pirólisis de maní, con respecto a la variación de temperatura. | 98 |
| Figura 5.10 | Modelo polinomial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-oil derivado de la pirólisis de maní, con respecto a la variación de temperatura. | 99 |
| Figura 5.11 | Rendimientos de las tres fracciones de la pirólisis de salvado de trigo a siete temperaturas diferentes. | 100 |
| Figura 5.12 | Modelo exponencial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-carbón derivado de la pirólisis de salvado de trigo, con respecto a la variación de temperatura. | 101 |
| Figura 5.13 | Modelo polinomial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-oil derivado de la pirólisis de cáscara trigo, con respecto a la variación de temperatura. | 102 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Figura 5.14 | Balance de masas de fracciones sólida, líquidas y gaseosas de pirólisis de tres de residuos agrícolas. CA: cáscara de arroz, CM: cáscara de maní, ST: salvado de trigo. | 103 |
| Figura 5.15 | Curva de calibración agua:acetona en un cromatógrafo gaseoso con TCD (Dectector de Conductividad Térmica). | 105 |
| Figura 5.16 | Selectividad de Hidrocarburos y Compuestos Oxigenados en bio-oils de pirólisis de tres de residuos agrícolas. CM: cáscara de maní, ST: salvado de trigo, CA: cáscara de arroz. | 106 |
| Figura 5.17 | Selectividad hacia Furfural y 5-Hidroximetil-furfural en bio-oils de pirólisis de tres de residuos agrícolas. CA: cáscara de arroz, ST: salvado de trigo, CM: cáscara de maní. | 107 |
| Figura 5.18 | Distribución típica de los productos gaseosos en pirólisis térmica de biomasa. | 108 |
| Figura 5.19 | Balance de masas de copirólisis Trigo-Maní. | 110 |
| Figura 5.20 | Balance de masas de copirólisis Maní-Arroz. | 110 |
| Figura 5.21 | Balance de masas de copirólisis Arroz-Trigo. | 111 |
| Figura 5.22 | Selectividad de Hidrocarburos y Compuestos Oxigenados en bio-oils de copirólisis de tres de residuos agrícolas. | 112 |
| Figura 5.23 | Selectividad hacia Furfural y 5-Hidroximetil-furfural en bio-oils de copirólisis de tres de residuos agrícolas. | 113 |

Lista de Tablas

| | | |
|------------------|--|-----|
| Tabla 3.1 | Composición de la biomasa de tres subproductos de la agroindustria. | 46 |
| Tabla 4.1 | Clasificación de las fuentes de biocombustibles de subproductos. | 60 |
| Tabla 5.1 | Contenido de agua en el bio-oil de la pirólisis térmica de tres residuos de biomasa agroindustriales. | 102 |
| Tabla 5.2 | Caracterización de los carbones de tres subproductos de la agroindustria. | 109 |
| Tabla 5.3 | Área superficial de los carbones obtenidos por copirólisis de tres residuos de biomasa agroindustriales. | 111 |
| Tabla 5.4 | Contenido de agua en el bio-oil copirólisis de tres residuos de biomasa agroindustriales. | 113 |

Lista de Abreviaturas

- %p/p = porcentaje peso en peso
- °C = grados centígrados
- °C/min = grado centígrado por minuto
- 5-HMF = 5-hidroximetilfurfural
- AC = antes de Cristo
- ANOVA = Análisis de la Varianza
- ASTM = American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales).
- BEN = Balance Energético Nacional
- BET = Método Brunauer, Emmet y Teller
- CA = cáscara de arroz
- CG-EM = Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas
- CHONS = Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno, Azufre.
- cm = centímetro
- CM = cáscara de maní
- CTAB = bromuro de cetil trimetilamonio
- DQO = demanda química de oxígeno
- DSC = Calorimetría de Barrido Diferencial
- DTA = Análisis Térmico Diferencial
- DTG = Termogravimetría Diferencial
- e = número de Euler ($\approx 2,71828$)
- Ec = ecuación
- EDTA = ácido etilendinitrilotetracético
- FAO = Food and Agriculture Organization of the United States. (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura).
- FBC = combustión en lecho fluidizado
- FCC = craqueo catalítico fluidizado
- FDA = Fibra Detergente Ácido
- FDN = Fibra Detergente Neutro
- FID = detector de ionización de llama
- g = gramo

ha = hectárea
ICP-AES = Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente
K = Kelvin
kcal/kg = kilocaloría por kilogramo
kcal/Nm³ = kilocaloría por metro cúbico normal
kg/cm² = kilogramo por centímetro cuadrado
kJ/kg = kilojoule por kilogramo
km = kilómetro
km² = kilómetro cuadrado
m = metro
m²/g = metro cuadrado por gramo
mg/L = miligramo por litro
min = minuto
ml = mililitro
ml/min = mililitro por minuto
mm = milímetro
msnm = metros sobre el nivel del mar
Na₂HPO₄ = fosfato dibásico de sodio
ND = no detectable
NIST = National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología).
NO_x = óxidos de nitrógeno
p = p-valor
PCS = Poder Calorífico Superior
pH = potencial de hidrógeno
ppm = parte por millón
R² = R cuadrado (coeficiente de determinación)
s = segundo
S = Sur
SDN = Solución Detergente Neutro
SDS = lauril sulfato de sodio
SO_x = óxidos de azufre
ST = salvado de trigo
t = tonelada

TCD = detector de conductividad térmica

TEP = tonelada equivalente de petróleo

TG = Termogravimétrico

TGA = Análisis Termogravimétrico

USDA = United States Department of Agriculture. (Departamento de Agricultura de Estados Unidos).

CAPÍTULO I

RESIDUOS BIOMÁSICOS DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA DE LA REGIÓN CENTRO PAMPEANA NORTE

INTRODUCCIÓN

La región Centro Pampeana Norte, con casi 40 millones de hectáreas, integra la región agrícola, ganadera e industrial por excelencia de la Argentina. La misma concentra gran parte de la población del país, estando conformada por las provincias de Córdoba, Santa Fe y Entre Ríos (**Figura 1.1**). Las actividades económicas predominantes se centran en la producción agropecuaria y en las industrias procesadoras de materias primas de origen agropecuario (*Región Pampeana*, 2002). Estas últimas, luego de los procesos de producción, generan una serie de residuos que cuando no son debidamente gestionados, se liberan al medio ocasionando serios problemas de contaminación ambiental (Bragachini and Mathier, 2016). En este contexto, la industrialización del maní, el arroz y el trigo revisten particular importancia debido al volumen de residuos que generan, dado que no en todos los casos son adecuadamente dispuestos o no tienen un uso económico rentable.

De acuerdo a datos publicados por la Dirección de Estimaciones Agrícolas y Delegaciones, dependiente del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación (Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca, 2018), el promedio de producción anual de las últimas 5 campañas agrícolas (2012/2013-2016/2017) es de casi 1 millón de toneladas para el caso del maní, 1,5 millones para el arroz y 12 millones para el trigo. En conjunto, la Región produce casi el 100% de la producción nacional de maní, el 46% de la producción de arroz y el 44% de trigo (promedio de las campañas mencionadas).

El **objetivo** del presente capítulo es caracterizar agroclimáticamente la Región Centro Pampeana Norte y determinar el volumen de residuos biomásicos originados por la industrialización del arroz, el trigo y el maní.

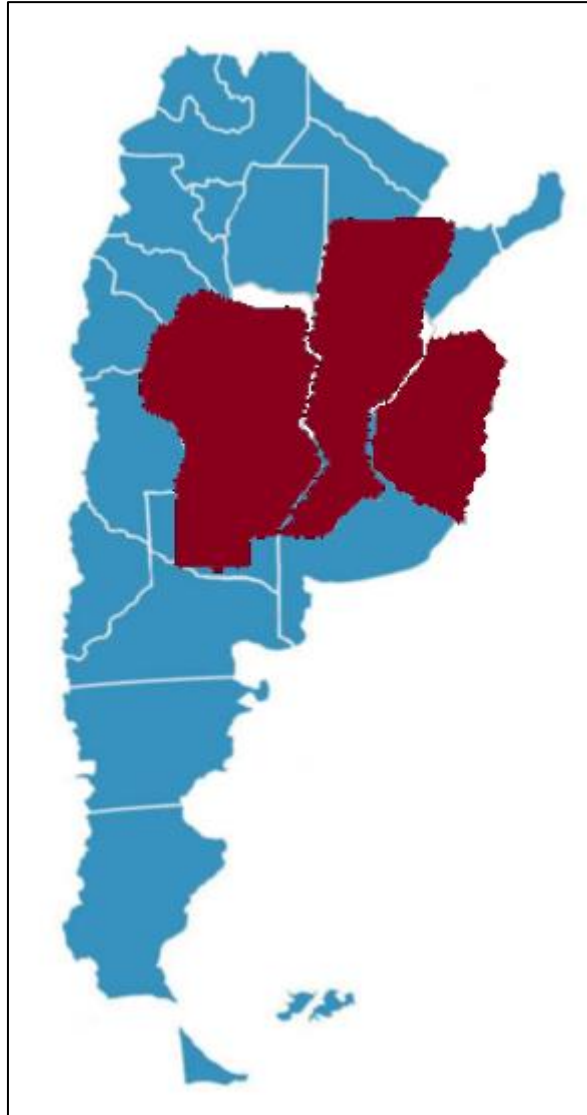


Figura 1.1 Mapa de la República Argentina. En rojo se señalan las provincias que componen la Región Centro Pampeana Norte: Córdoba, Santa Fe y Entre Ríos.

CARACTERIZACIÓN AGROCLIMÁTICA DE LA REGIÓN

Provincia de Córdoba

La provincia de Córdoba, ubicada en el centro del territorio nacional, tiene una superficie de 165.321 km² y conviven en ella dos formas de relieve: la planicie y las sierras. La variación de altitud es de unos 2.800 m con su máxima altura representada por el cerro Champaquí de 2.884 msnm y el punto más bajo a 79 msnm ubicado en proximidad a la laguna de Mar Chiquita (Hang *et al.*, 2015).

La planicie es extensa y variada ya que comprende ambientes como la depresión lacustre de Mar Chiquita, las Salinas Grandes en el noroeste, la planicie medanosa al sur y en el este la llanura pampeana que constituye el espacio más transformado por la mano del hombre. Las sierras están localizadas al oeste, se disponen en tres cordones en dirección norte-sur y están separados por valles de alto valor turístico (Mercado, Moore and Moreno, 2004).

En las sierras se originan las aguas superficiales que fluyen hacia el este y hacia el oeste del territorio provincial. Los sistemas hidrológicos de Córdoba y grandes cuencas se asocian a los principales ríos de la provincia. El sistema hidrológico de Morteros constituido por los ríos Suquía y Xanaes, constituye una cuenca endorreica que desagua en Mar Chiquita. La cuenca del Río Tercero está formada por los ríos Ctlamochita y Chocancharagua. Esta cuenca es de tipo exorreica, dado que ambos ríos confluyen para formar el río Carcarañá y desembocan en el río Paraná. La cuenca del Río Quinto está formada por el río Popopis que nace en la provincia de San Luis y al ingresar a la provincia de Córdoba se dirige hacia la depresión geomorfológica como Bañados de la Amarga, donde se consume en los períodos de baja precipitación, mientras que en épocas lluviosas forma dos brazos uno hacia el noreste que ingresa a la provincia de Santa Fe, y el otro hacia el sureste que ingresa a la provincia de Buenos Aires (Luti *et al.*, 1979).

Las condiciones edafoclimáticas de la provincia hacen de la actividad agropecuaria una de las principales fuentes de riqueza. Del total de la superficie del territorio cordobés el área dedicada a la agricultura es aproximadamente el 48,5%. El sistema de labranza predominante desde hace más de 15 años es la siembra directa, y los cultivos predominantes son soja (5.000.000 ha), maíz (1.900.000 ha), maní (370.000 ha), sorgo (227.000 ha), girasol (26.000 ha). Algunos cultivos intensivos que se detectan son papa, olivo y vid. La actividad ganadera está

conformada por ganado vacuno (4.500.000 cabezas), porcino (825.000 cabezas), ovino (237.000 cabezas), equino (142.000 cabezas), caprino (128.000 cabezas), además de numerosos criaderos de aves (Hang *et al.*, 2015).

El clima de la provincia de Córdoba es de tipo templado con variaciones dependientes de factores relacionados con la latitud, continentalidad-oceanidad, relieve, geomorfología y circulación de masas de aire. Estos factores determinan la ocurrencia de tres climas, uno templado pampeano en el sector oriental de la provincia, otro de transición en el centro, y la presencia de un tercer clima con características áridas en el noroeste provincial, debido al aumento de las condiciones de aridez en sentido este-oeste (Gorgas *et al.*, 1998). En la **Figura 1.2** se presenta el mapa de las temperaturas medias anuales en el período 1981-2010 de la República Argentina.

Las características del régimen térmico están determinadas por las temperaturas del mes más cálido (enero), del mes más frío (julio) y de la amplitud térmica anual. Las temperaturas medias del mes de enero varían de 23,5 °C en el sur a 26 °C en el norte de la provincia. Las temperaturas medias del mes de julio oscilan entre 8 °C en el sur y 11,5 °C en el norte. La amplitud térmica anual no supera los 16 °C y los valores más elevados se observan en el sur y oeste provincial. El período libre de heladas es de aproximadamente 300 días (Gorgas *et al.*, 1998).

En relación con el régimen de precipitaciones, existe un gradiente decreciente en sentido este-oeste, el cual se observa claramente en la **Figura 1.3**. En promedio, en la porción oriental del territorio las precipitaciones son de 900 mm y hacia la región occidental de la provincia son inferiores a 600 mm anuales. El 80% de las precipitaciones se concentran en el semestre primavera-estival, y el resto en el semestre otoño-invernal. Este régimen de precipitaciones se denomina monzónico (Hang *et al.*, 2015).

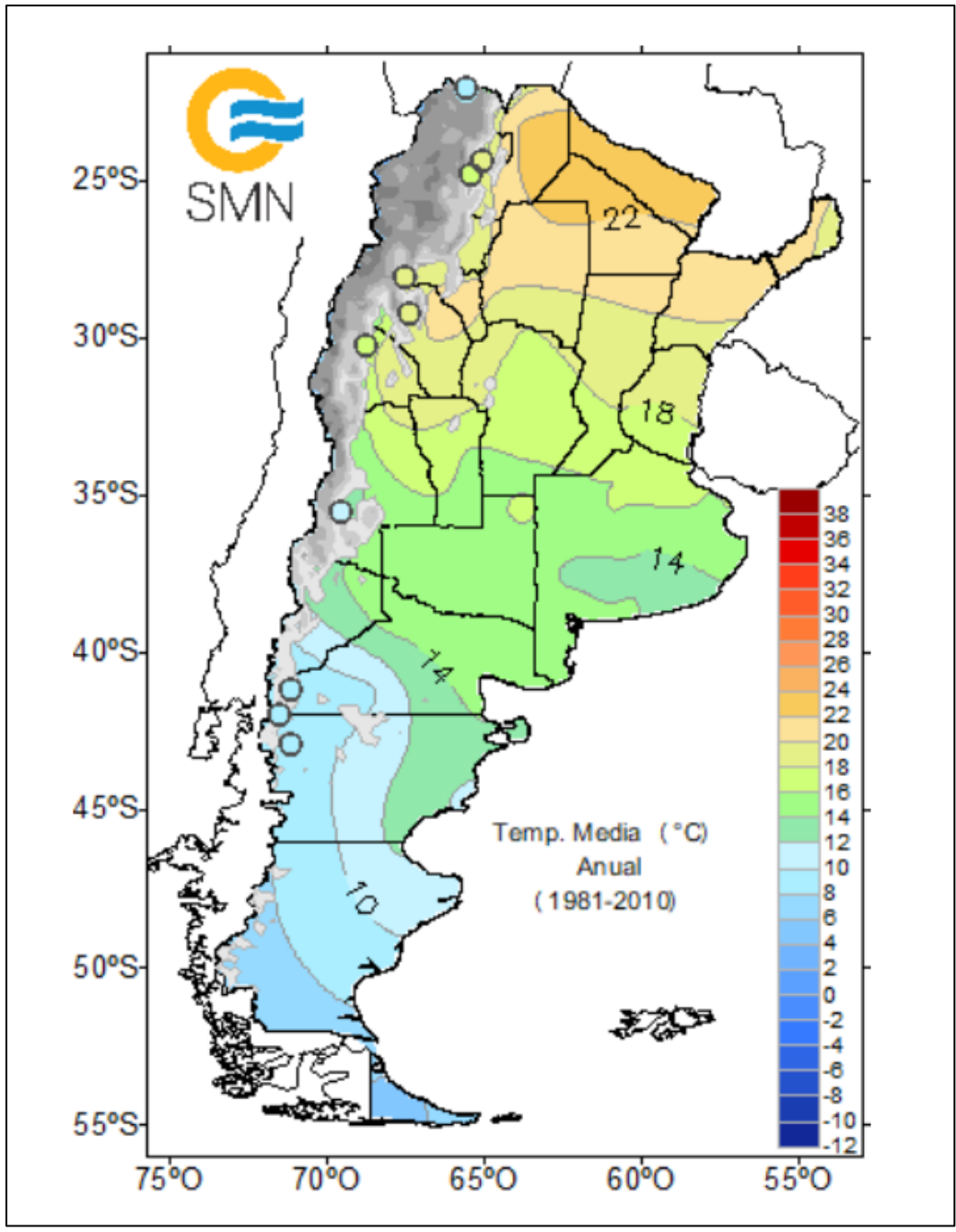


Figura 1.2 Temperatura media anual en el período 1981 – 2010. Tomado de la web del Servicio Meteorológico Nacional. <https://www.smn.gov.ar/caracterizaci%C3%B3n-estad%C3%ADsticas-de-largo-plazo>.

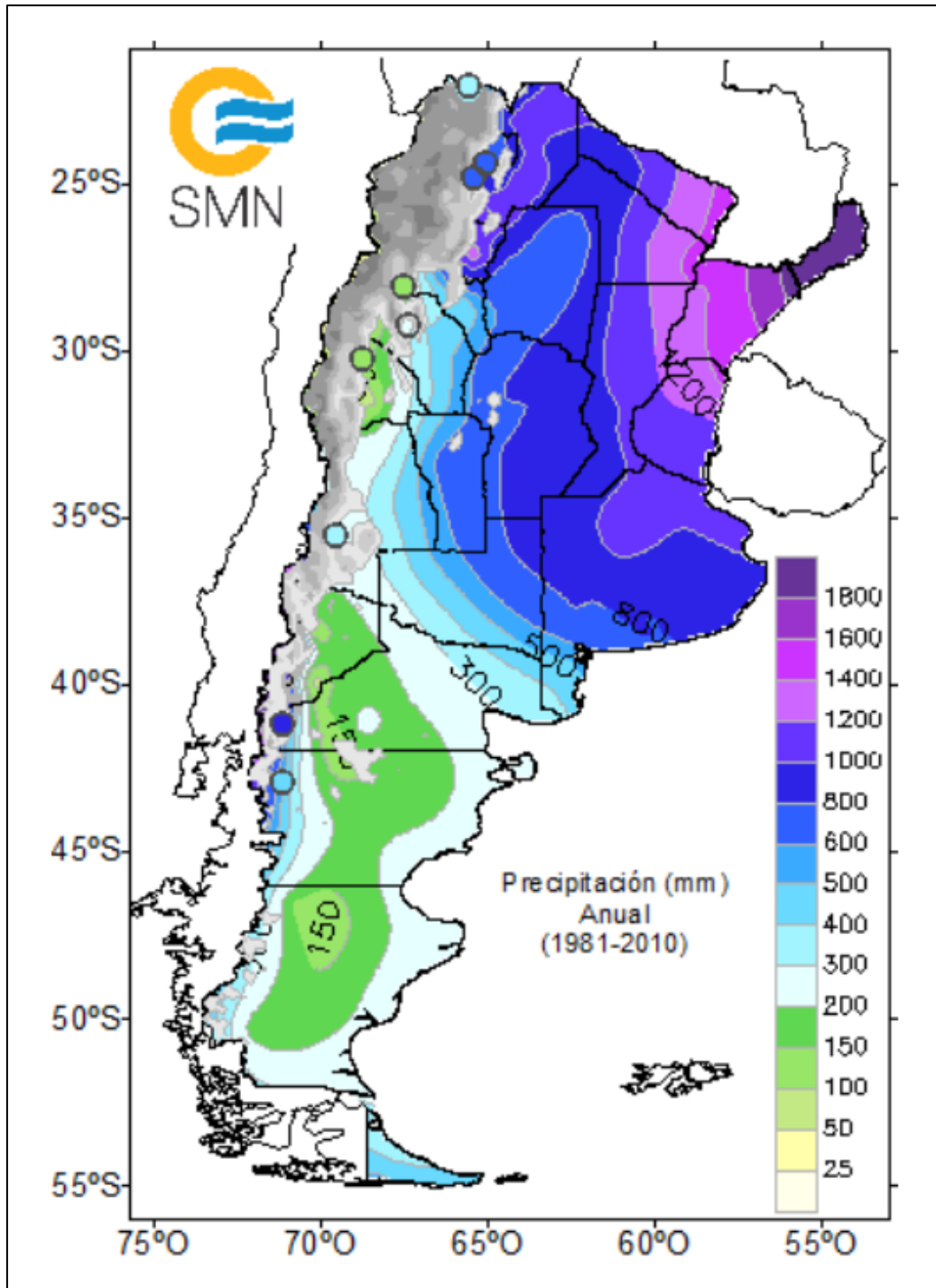


Figura 1.3 Precipitación media anual en el período 1981 – 2010. Tomado de la web del Servicio Meteorológico Nacional. <https://www.smn.gob.ar/caracterizaci%C3%B3n-estad%C3%ADsticas-de-largo-plazo>.

El material que dio origen a los suelos de la llanura de la provincia de Córdoba, que constituyen los de mayor valor agrícola, es un sedimento transportado por el viento denominado loess, que proviene del desgaste de rocas muy diversas; también participan las cenizas volcánicas. El origen predominante del loess de Córdoba fue el cordón montañoso de Los Andes. La gran diversidad de materiales que lo conforman, contribuyen a su heterogeneidad y buena fertilidad química natural. Los vientos responsables del transporte tuvieron dirección oeste-este de modo que la granulometría del sedimento es más gruesa cerca de la fuente de origen (oeste de la provincia) y se hace más fina a medida que el lugar de deposición se aleja de la fuente (este de la provincia). El loess pampeano presenta diferencias importantes con los loess existentes en otros continentes o regiones. En el loess pampeano predominan silicatos provenientes de la descomposición de las rocas feldespáticas. Esos silicatos contienen grandes reservas de potasio e importantes reservas de fósforo (Jarsún *et al.*, 2006). Otra diferencia es el menor contenido de carbonatos de calcio; el loess pampeano contiene entre 3 y 10% de carbonatos de calcio mientras que en los loess de Alemania, por ejemplo, el contenido alcanza el 25-30% (Hang *et al.*, 2015).

De acuerdo con lo descrito se puede concluir que los suelos de la provincia de Córdoba presentan un gradiente granulométrico en sentido oeste-este, con mayor presencia de arena hacia el oeste, limo en el centro y arcilla al oeste.

La **Figura 1.4** muestra los órdenes de suelos predominantes en la República Argentina. En base a la clasificación propuesta por el Soil Taxonomy desarrollado por el USDA (Soil Survey Staff, 2014), en la provincia de Córdoba se encuentran cuatro órdenes de suelos: Molisol, Alfisol, Entisol y Aridisol.

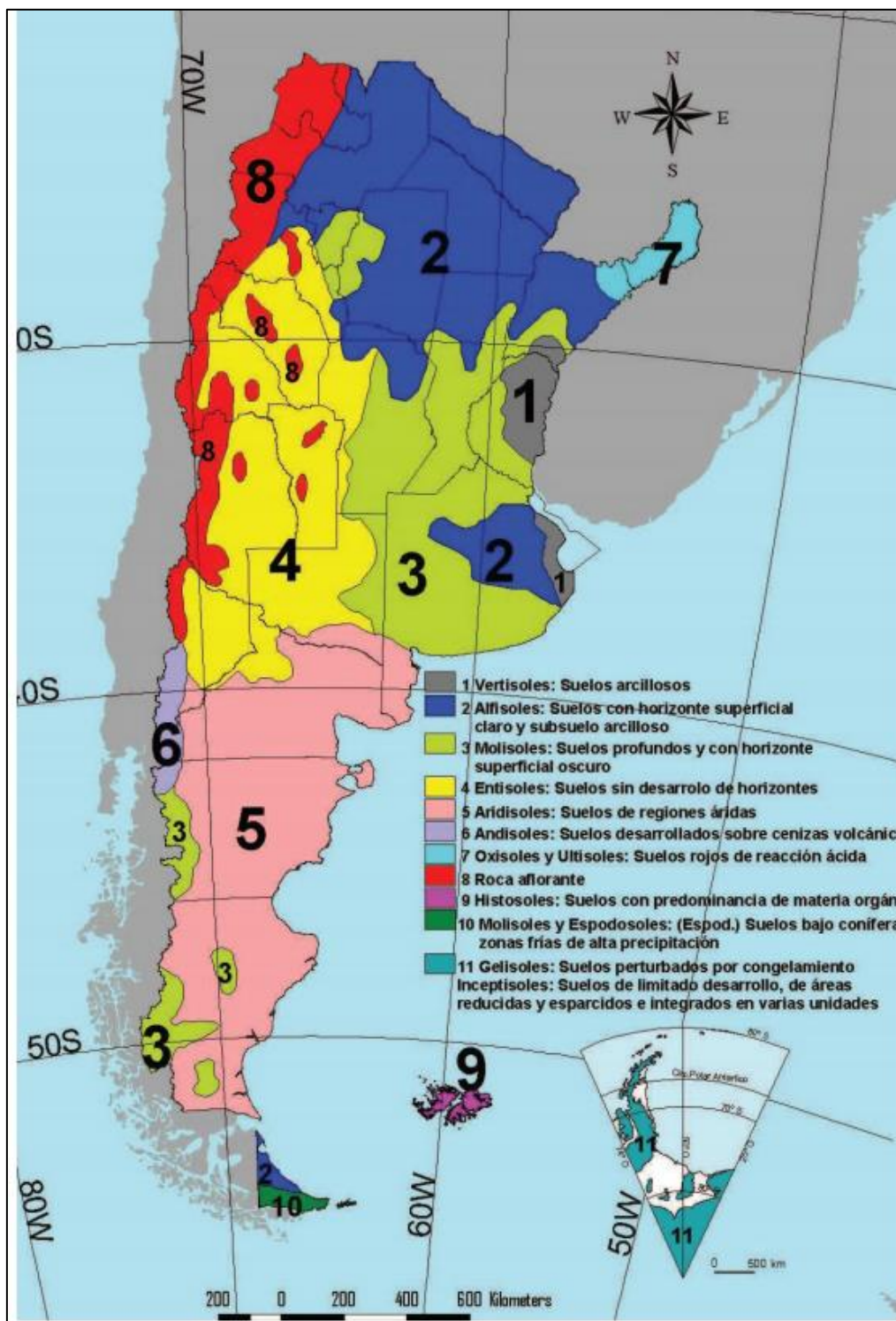


Figura 1.4 Órdenes de suelos. Tomado de Argentina 200 Años 200 Suelos (Panigatti, 2010)

Los Molisoles son los suelos agrícolas con mayor potencial productivo, representan el 61% del total de los suelos de la provincia y se encuentran ampliamente distribuidos, desde áridos al oeste hasta subhúmedos-húmedos al este (Luti *et al.*, 1979; Hang *et al.*, 2015).

Esta amplia distribución indica gran variabilidad entre ellos, y el factor común que los agrupa es la presencia de un horizonte de superficie con más de 1% de materia orgánica, saturación de bases mayor al 50% y un desarrollo del horizonte superficial superior a 18 cm.

Los Alfisoles representan el 7% de los suelos de la provincia de Córdoba. Este grupo de suelos, si bien tienen aptitud agrícola, suelen manifestar limitantes asociadas a problemas de drenaje debido a la presencia de un horizonte subyacente con alto contenido de arcilla con o sin elevado porcentaje de sodio intercambiable. Los Alfisoles presentes en Córdoba se caracterizan por un fuerte hidromorfismo, lavado y empobrecimiento de los horizontes superficiales, capa freática fluctuante cercana a la superficie, drenaje deficiente, horizontes subsuperficiales densos, presencia de salinidad y alcalinidad sódica. Se encuentran en la región natural denominada Bañados del Río Dulce al norte de la Laguna Mar Chiquita, en la Depresión del Mar de Ansenusa, Depresión Tortugas San Antonio, en la Pampa Loessica Plana al sur de la laguna, en la Pampa Loessica Alta y Pampa Anegadiza en el sur de la provincia (Hang *et al.*, 2015).

Los Entisoles representan el 13% del territorio provincial y se encuentran dentro de las regiones naturales denominadas Sierras del Norte, Sierras del Sur y Pampa Medanosa. Se caracterizan por ser suelos de escaso desarrollo, formados sobre materiales de acarreo de diferente edad, en algunos casos transportados por el agua (aluviales) y en otros por deslizamiento por gravedad (coluviales) (Hang *et al.*, 2015).

Los Aridisoles abarcan aproximadamente el 5% del territorio. Son suelos de bajo contenido de materia orgánica y escasa fertilidad, presentan textura gruesa, son permeables y sensibles a la erosión. Los Aridisoles se encuentran principalmente al noroeste de la provincia asociados a condiciones de fuerte déficit hídrico, con elevado contenido de sales y a veces condiciones de sodicidad (Hang *et al.*, 2015).

Provincia de Santa Fe

La provincia de Santa Fe es, por su extensión, la décima provincia de Argentina y aunque es mediterránea, tiene salida al mar mediante el río Paraná, luego devenido en el río de la Plata. Por sus recursos naturales es una de las provincias más ricas de la Argentina.

El relieve santafesino consiste en una extensa llanura de acumulación, inclinada en dirección noroeste-sudeste. Toda la provincia pertenece a la Llanura Platense. El río Salado señalaría la separación aproximada entre la zona norte, incluida en la región chaqueña, y la zona sur que pertenece a la llanura pampeana (Hotschewer, 1953).

Dentro de la región Chaqueña se encuentran las subregiones del Chaco Oriental y de la Diagonal Fluvial de la Región Chaqueña. El Chaco Oriental, conocido también como los Bajos Submeridionales, está caracterizado por la uniformidad de los suelos, en donde la falta de drenaje causa la formación de cañadas, lagunas y zonas anegadizas, en coincidencia con los períodos de mayores precipitaciones. En la Diagonal Fluvial, en el noroeste provincial, existe un relieve plano con una suave inclinación hacia el sur y el este lo cual condiciona el sentido del escurrimiento de los numerosos arroyos, cañadas y lagunas que los surcan. Allí se genera una formación arbórea conocida como cuña boscosa (Universidad Nacional del Litoral, 2018).

El relieve de transición en el centro provincial, suavemente ondulado a plano o deprimido en las cercanías de los arroyos y los ríos, marca el nexo con la zona pampeana del sur. La Pampa constituye la parte meridional de la gran llanura platense. La Pampa Norte que se abre a partir de aquí es caracterizada por la monótona llanura sólo interrumpida por los ríos, arroyos y suaves lomadas (Universidad Nacional del Litoral, 2018).

Por último la Pampa Ondulada, situada al sudeste del río Carcarañá, es una franja litoral que topográficamente se caracteriza por estar a menos de 100 msnm; presentando ondulaciones suaves con desniveles inferiores a 5 metros y valles fluviales abarrancados, aterrizados y meandrosos (Universidad Nacional del Litoral, 2018).

El punto más alto de la provincia se sitúa en el área rural de la localidad de Armstrong, al sudoeste de la provincia, con una altitud de 133 msnm.

Más allá de las características uniformes del relieve, cada región presenta marcadas diferencias en lo que a calidad y tipo de tierra, posibilidad de evacuación de excedentes hídricos, volumen y calidad de aguas subterráneas y flora y fauna se refiere (Hotschewer, 1953).

La hidrografía presenta como rasgo destacado la presencia del río Paraná, que también cumple la función de límite provincial. Todos los ríos y arroyos que cruzan el territorio santafesino depositan sus aguas, directa o indirectamente en el Paraná. El territorio santafesino en su totalidad pertenece a la cuenca del río Paraná y por éste a la del río de la Plata. Sólo muy pocos cursos de agua, localizados en un pequeño sector del oeste provincial, de pobre caudal, desaguan en la laguna cordobesa de Mar Chiquita.

El Paraná es navegable por buques de ultramar desde Santa Fe, Capital de la Provincia, hasta su desembocadura en el Río de la Plata y por barcazas y buques de poco calado desde aún más al Norte. Este sistema fluvial que junto al Río de la Plata conforma una red navegable de más de 3.000 km, provoca una importante participación de Santa Fe en la actividad económica. El 40% de los cereales con destino a los mercados mundiales se despachan por el Paraná, así como productos agrícolas y forestales del Nordeste son transportados por su curso en trenes de barcazas.

La inclusión de la provincia en dos zonas geográficas como la chaqueña al norte y la pampeana al sur, marca dos ambientes climáticos claramente diferenciados. En la zona norte, el clima se caracteriza por temperaturas elevadas durante todo el año (promedio 21 C) y un invierno muy suave y de corta duración. Las precipitaciones oscilan entre 880-1.100 mm anuales, y varían de acuerdo con la estación del año, ya que los veranos son mucho más lluviosos que los inviernos. La cantidad y variedad de especies de árboles disminuye hacia el oeste, donde la humedad y las precipitaciones son más escasas. Como el relieve de Santa Fe es llano, los vientos pueden ingresar a la provincia sin ninguna dificultad. Uno de ellos es el viento Norte, que al soplar provoca un ascenso de la temperatura en toda la región (Universidad Nacional del Litoral, 2018).

En la llanura Pampeana, el clima se caracteriza por temperaturas más moderadas. Si bien las precipitaciones son suficientes, llueve menos a medida que nos dirigimos hacia el oeste. En invierno suelen registrarse temperaturas muy bajas, en especial cuando avanza sobre la provincia una masa de aire frío o polar que proviene del sur del país. En estas ocasiones, la temperatura desciende a menos de 0 °C y llegan a producirse algunas heladas, pero no es

común que nieve. La vegetación natural en la llanura templada es el pastizal, aunque en la actualidad ha sido reemplazado por una variedad de cultivos, entre los que se encuentran especies para alimentar a los ganados (INTA, 1992).

El viento Pampero, que proviene del sudoeste del país, también afecta a la provincia. Es un viento fresco y seco que suele provocar grandes tormentas cuando se encuentra con una corriente de aire cálido. Estas tormentas causan alarma en la población, sobre todo porque pueden venir acompañadas de granizos, que destruye los cultivos y provoca graves destrozos en las áreas urbanas (Universidad Nacional del Litoral, 2018).

Los suelos de la provincia de Santa Fe, por su génesis, son ricos en calcio, potasio y magnesio y presentan una reacción levemente ácida. La mayor proporción de ellos (casi el 60%) corresponde al orden Molisoles (Udoles, Alboles, Acuoles, Ustoles), en menor proporción se encuentran Alfisoles y una mínima proporción de Entisoles (Fluventes y Psamentes) (INTA, 1990). Existen algunos trabajos que muestran que la incorporación de esos suelos a la producción ha generado disminución del contenido de carbono orgánico, acidificación y pérdida de cationes intercambiables, aunque en general no muestran la magnitud del deterioro respecto a las situaciones prístinas (Carrizo *et al.*, 2011), (Espino, Seveso and Sabatier, 1983).

Los cultivos más importantes son la soja, el maíz, el trigo y el girasol, el sorgo, el arroz y el algodón. En el norte, se destacan los cultivos industriales (caña de azúcar y algodón). En el centro-este, en el límite con el río Paraná, se encuentra la región hortícola-arrocera. Los suelos bajos y anegables del departamento San Javier resultan muy favorables para el cultivo de arroz, ya que este cereal exige altas temperaturas y mucha humedad para su crecimiento. En el Sur se encuentra la principal región agrícola provincial y una de las más importantes del país (Universidad Nacional del Litoral, 2018).

Con respecto a la actividad ganadera, en la región del norte predomina la cría de ganado vacuno destinado a la producción de carne. La raza ganadera que más se adapta a estas condiciones es el cebú, una variedad de ganado vacuno de gran tamaño resistente a los climas cálidos y con lluvias insuficientes. En la cuenca lechera del centro se destaca tanto la cría de razas ganaderas productoras de leche como la producción de leche y derivados. Esta es una de las principales zonas productoras de leche del país. La raza característica es la holando-argentina. En el sur de Santa Fe, la ganadería está orientada a la cría de animales de excelente

calidad destinados a la producción de carne y, como consecuencia de ello, se han instalado en este sector numerosos frigoríficos (Klocker Horning, 1987).

Provincia de Entre Ríos

La Provincia de Entre Ríos está ubicada en la región centro-este de la República Argentina. Con una superficie de 78.781 km², ocupa el 2,83% del total de la superficie del país. Geográficamente forma parte de la Mesopotamia Argentina e integra políticamente junto con las Provincias de Córdoba y Santa Fe, la Región Centro. De especial relevancia para el MERCOSUR, Entre Ríos cobra importancia por su posición geográfica estratégica que comprende un paso obligado en el eje norte-sur de la República Argentina con Brasil y el eje este-oeste comprendido por el Corredor Bioceánico que une Uruguay y Chile (*Gobierno de Entre Ríos*, 2018).

Geográficamente es el componente más meridional de la Mesopotamia argentina, conformada por los ríos Uruguay y Paraná en el Litoral argentino. Un 15% de su territorio está compuesto de islas y tierras anegadizas. A menudo se la considera como una provincia de carácter «insular», por estar rodeada por ríos y arroyos. Sus principales accesos están constituidos por puentes y un túnel subfluvial. La red de agua superficial y profunda, a través de acuíferos y apta para el consumo inmediato, es hasta 12 veces mayor que en cualquier otra provincia argentina (Felquer and Moreira Bahler, 1962).

La provincia de Entre Ríos tiene un relieve llano surcado por cientos de cursos de agua, con las suaves ondulaciones de las lomadas entrerrianas denominadas impropriamente cuchillas, aunque a diferencia de las cuchillas de la Banda Oriental no tienen un origen geológico rocoso sino que se tratan en gran medida de albardones fosilizados. Se originan en la meseta del Payubré en la provincia de Corrientes, aproximadamente a los 30 de latitud sur, y ya en Entre Ríos a unos 20 o 30 km del límite se bifurcan en la cuchilla Grande (al este, extendida de norte a sur) y la cuchilla de Montiel (al oeste, de noreste a sureste). Por el valle central entre las dos cuchillas corre el río Gualeguay, que divide en dos partes a la provincia. La cuchilla Grande se bifurca hacia los 31 50' S en dos ramales paralelos que originan el valle del río Gualeguaychú. La cuchilla de Montiel se bifurca hacia los 32 S, formándose un ramal perpendicular que llega al río Paraná en la punta Gorda del departamento Diamante, generándose un valle entre ambas ramas en el departamento Nogoyá por donde discurre el arroyo Nogoyá. La homogeneidad del

paisaje ondulado se interrumpe al sur en la zona deprimida del delta del Paraná. En el norte del departamento La Paz existe otra zona deprimida denominada Bajo del Yacaré o esteros del Yacaré. Al noreste, el río Uruguay forma terrazas fluviales, sumergidas hoy en gran parte por el embalse de Salto Grande (Saurrala and Barros, 2010). Durante el plegamiento andino se crearon líneas de falla por donde corren longitudinalmente los ríos Gualeguaychú, Gualeguay y el arroyo Nogoyá. Desde su propio nombre, la provincia denota la fuerte presencia de cauces hídricos que han determinado su demarcación geográfica e influido en su economía. Los dos principales, el Paraná y el Uruguay, aglutinan a las grandes localidades en sus márgenes (Rodríguez, 2009).

Entre Ríos posee cinco tipos de suelos: los Molisoles ocupan el 24% del territorio provincial, sobre la costa del Paraná; los Vertisoles, que representan el 30% del territorio, se encuentran desde los departamentos Tala y Uruguay hacia el norte; los Alfisoles con el 11% del territorio provincial se encuentran en áreas elevadas y onduladas de los departamentos Feliciano, Federal, La Paz, Paraná, Tala y Villaguay. Los Entisoles, que representan el 8% se ubican al noreste, en una franja paralela al río Uruguay hasta Concepción del Uruguay y en el delta inferior. Suelos del orden Inceptisoles con el 6% del territorio provincial, se observan en los valles de los ríos Gualeguay, Gualeguaychú y Feliciano, por último, el 21% de la superficie posee una mezcla de Entisoles e Inceptisoles en el delta del Paraná (INTA, 1990).

El clima de la provincia se divide en dos regiones climáticas, la más importante se ubica en el centro-sur del territorio, de clima Templado húmedo de llanura, con valores normales típicos de los climas templados con temperaturas promedio de 10 °C en invierno y 26 °C en verano, las precipitaciones anuales en esta región promedian los 1.000 mm. Los inviernos suelen ser bastante fríos (aunque no gélidos) con heladas y nieblas matutinas continuas muy comunes. La pequeña región al norte de la provincia, de clima Subtropical húmedo de llanura, presenta una amplitud térmica reducida, suaves inviernos con temperaturas promedio de 13 °C y veranos con temperaturas que rondan los 27 °C, las precipitaciones anuales promedian los 1.300 mm. La provincia entrerriana es recorrida por vientos provenientes del océano Atlántico, además de vientos locales como el Pampero, la Sudestada y el Viento Norte (Ecológica and Metropolitana, 2012).

La actividad económica entrerriana se sustenta principalmente en la agricultura, la ganadería y el turismo y en menor medida en la minería y la industria. La actividad agrícola se caracteriza por el cultivo de arroz, soja, trigo, maíz, cítricos, arándanos, nueces de pecán y la

forestación de eucaliptus. Entre Ríos es la primera productora nacional de mandarinas, naranjas, arroz y nueces de pecán, y la segunda de pomelos. La mayoría de las arroceras se localizan en el centro y este de la provincia (concentrada mayormente en los departamentos de San Salvador y Villaguay). Gran parte de esta producción, que alcanza hasta las 750.000 toneladas por año, se exporta en gran medida a países del Mercosur (Ministerio de Economía, 2015).

En relación a la actividad ganadera, hay un claro predominio de los sectores vacuno y avícola. En menor escala está la producción de ovinos. La actividad ganadera obtuvo un impulso cuando la provincia fue declarada libre de aftosa (Ministerio de Economía, 2015).

La actividad industrial tiene un fuerte vínculo con el sector agropecuario, destacándose la elaboración de alimentos y bebidas, molinos harineros, molinos arroceros y frigoríficos. También existen industrias relacionadas con la madera, los productos químicos, la metalurgia y las maquinarias (Ministerio de Economía, 2015).

PRINCIPALES CULTIVOS: PRODUCCIÓN E INDUSTRIALIZACIÓN

El arroz

El arroz (*Oryza sativa* L.) es un cereal cultivado por la humanidad desde hace más de 10.000 años y es el segundo, después del trigo, en producción y uso para la alimentación. Una de las características de este cereal es que es de autoconsumo, es decir, se consume principalmente donde se produce: sólo se comercializa el 7,5%, mientras que de maíz y trigo se comercializan el 18 y el 20%, respectivamente, de la producción mundial (Pincioli, Ponzio and Salsamendi, 2015).

De acuerdo a datos de la FAO, la producción mundial de arroz en 2016 fue de 740 millones de toneladas, mientras los asiáticos China e India concentran más del 50% de la producción mundial, Argentina produce 1,4 millones de toneladas (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2018).

El área productora de arroz en Argentina se encuentra ubicada en la región litoral mesopotámica. Las principales provincias productoras son Corrientes, Entre Ríos, Santa Fe, Chaco y Formosa con un 43, 30, 19, 3 y 4% de la superficie sembrada respectivamente. Entre Ríos y Corrientes concentran el 70-75% del área cultivada y el 90% de la capacidad de molienda (Pincioli, Ponzio and Salsamendi, 2015).

El arroz es una gramínea anual de origen subtropical, clasificada como planta C3 por su vía fotosintética, y con gran capacidad de adaptación a diferentes condiciones de ambiente. Su fruto es un cariopse, seco e indehisciente, constituido por el ovario fecundado y maduro.

El grano de arroz recién cosechado está formado por el cariopse y la cáscara, esta última compuesta por las glumelas (palea y lema). Industrialmente se considera al arroz cáscara o arroz paddy, aquel comprendido por el conjunto de cariopse y glumelas (**Figura 1.5**). A su vez, el cariopse está formado por el embrión (planta preformada), el endosperma, capa de aleurona (tejido rico en proteínas), tegumento (cubierta seminal), y el pericarpio (cubierta del fruto). El embrión es extremadamente pequeño, localizado en la zona ventral del cariopse.

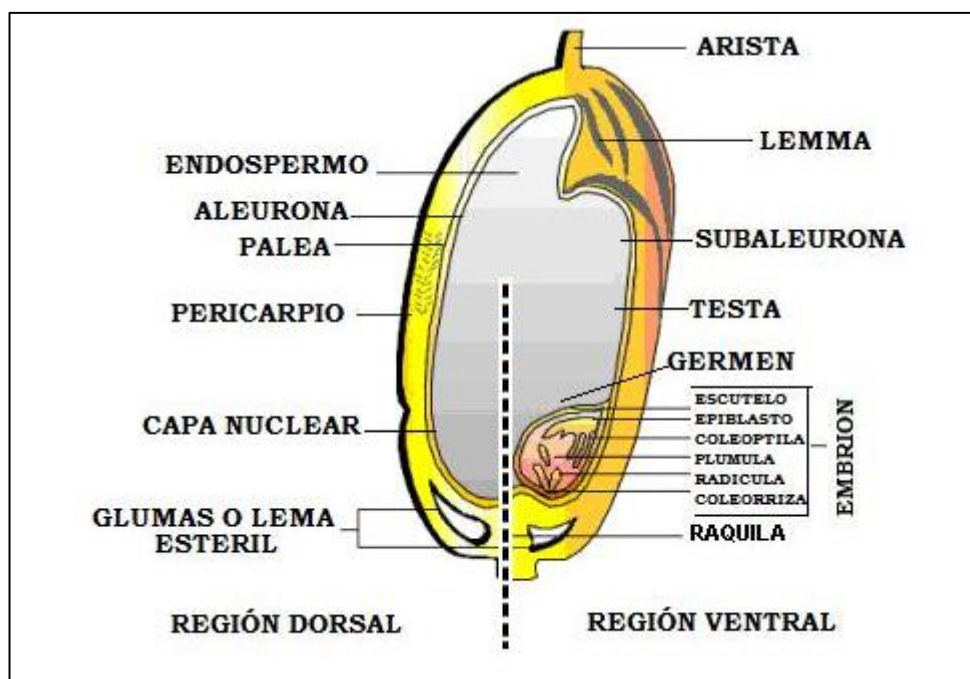


Figura 1.5 Partes constitutivas del grano de arroz. Tomado de http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/semillas/index.php?option=com_content&view=article&id=20&Itemid=24

El arroz es uno de los cereales más consumidos por el hombre en el mundo. En Argentina, como en la gran mayoría de los países consumidores, el uso más difundido de este cereal es como grano entero, pulido, constituido fundamentalmente por el parénquima amiloproteico.

El producto obtenido por el orizocultor no es utilizable directamente para el consumo humano, dado que el grano está revestido de sus envolturas. Para poder consumirse debe descascarillarse de las glumelas que lo envuelven herméticamente y que la trilla no ha podido separar. El proceso de industrialización tradicional del arroz, involucra las actividades que transforman el arroz cáscara (materia prima) en arroz elaborado (blanco o pulido).

Como subproducto del descascarillado se obtienen las glumelas. Un cierto porcentaje de granos de paddy está roto y aparecen partículas ligeras durante el descascarillado; las pequeñas roturas y las partículas muy finas de glumillas y de granos constituyen el “salvado”. Comercialmente, el arroz descascarillado, tal como sale del descascarillador es llamado “arroz cargo o integral”, el primer nombre fue dado antiguamente por los exportadores que pedían el arroz de esta forma por cargamento o en cargos, en oposición a los arroces blanqueados que

servían a la alimentación local; el arroz cargo encierra siempre una pequeña cantidad de paddy que ha escapado al descascarillado.

Después del descascarillado, el arroz es sometido al blanqueo, que tiene por finalidad eliminar la superficie del grano de arroz descascarillado (que corresponde sensiblemente a la cariósida) y, del exterior hacia el interior, las diferentes capas del pericarpio, así como los tegumentos seminales y la capa de aleurona. Así se obtiene el “arroz blanco” y un subproducto pulverulento constituido por los elementos de estas capas externas del cariósida, los “salvados” (o “harinas bajas de blanqueo”). Esta denominación de harina no indica, como en molinería, el producto de la molienda (por aplastamiento) del grano, sino el residuo debido al frotamiento sufrido por los granos de paddy.

Finalmente, el arroz blanco puede sufrir un pulido o hasta un glaseado, operaciones posteriores destinadas a mejorar la presentación del arroz (Angladette, 1969).

El trigo

El trigo (*Triticum aestivum*) presenta una de las producciones más atomizadas en el mercado de granos y su producción global en 2016 ascendió a los 750 millones de toneladas (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2018). En tanto que en Argentina, en la campaña 2017/2018, superó las 18.400 t (*Trigo Argentino. Informe Institucional sobre la calidad del trigo*, no date). Conjuntamente con el arroz y el maíz, el trigo es uno de los tres cereales más utilizados en la alimentación humana. En nuestro país tuvo importancia colonizadora, pues permitió el arraigo de poblaciones que con el tiempo constituyeron la base de nuestra actual región triguera. La misma, dividida en sub-regiones de acuerdo a diversos aspectos ecológicos, abarca las provincias de Buenos Aires, Entre Ríos, partes de Santa Fe y Córdoba, como así también La Pampa e incluso sudoeste de Santiago del Estero.

El grano de trigo es botánicamente un cariopse, es decir, un fruto seco indehisciente, en el que la semilla está bien adherida al fruto (**Figura 1.6**). Este último, como en todas las plantas, se compone de epicarpio, mesocarpio y endocarpio, todo lo cual constituye una delgada capa exterior debajo de la cual está la semilla, compuesta de un embrión y endosperma. De la periferia al centro se encuentran las siguientes partes: pericarpio (epicarpio, mesocarpio y

endocarpio) tegumento de la semilla (epispermo o testa), capa nucelar, capa de aleurona (periferia del endosperma), parénquima de gluten y almidón (parénquima amiláceo).

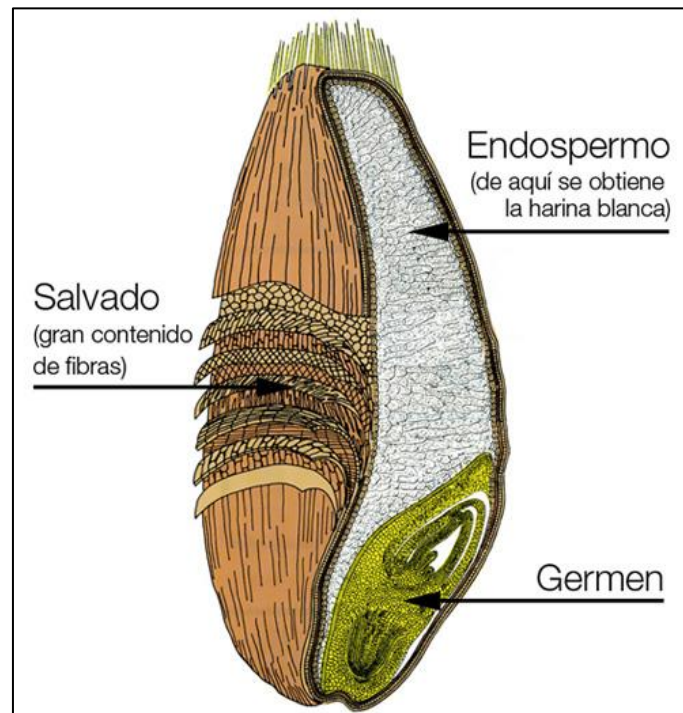


Figura 1.6 Partes constitutivas del grano de trigo. Tomado de <https://steemit.com/spanish/@albertocotua/harina-de-trigo>

La harina es el producto que se obtiene de la molienda del trigo, o también de otras especies, puesto que existe también la harina de centeno, maíz, arroz. La harina de trigo se encuentra en el parénquima amiláceo del endosperma del grano, y está constituida por almidón y gluten. No es homogénea. No tiene la misma composición química en todos los sitios del albumen (endosperma). La harina del centro del albumen es la de más alta calidad (tipo 0000). Rodeando a la capa de harina tipo 0000 se encuentra una capa de harina de calidad 000, rodeando a esta se encuentra una de calidad 00, luego 0, ½ 0, harinilla 1ª, que a su vez está rodeada de harinilla de 2ª (Soldano, 1978).

El conjunto de pericarpio, testa, capa nucelar y capa de aleurona recibe el nombre de afrecho o salvado, el cual es separado de la harina en la molienda. Junto con el afrecho se separa también la harina periférica tóxica. Por esta razón, la extracción normal de harina es del 72-75%.

La **Figura 1.7** muestra un esquema de la industrialización del grano de trigo.

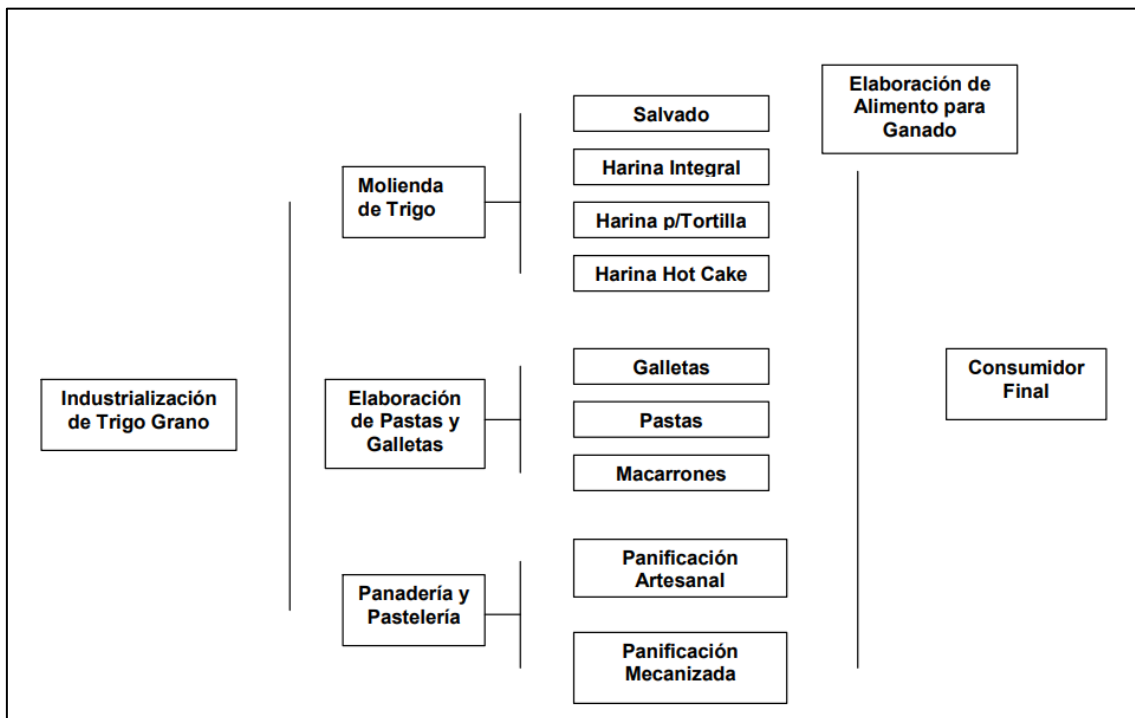


Figura 1.7 Industrialización del grano de trigo. Tomado de <http://www.oeidrus-bc.gob.mx/sispro/trigobc/Industrializacion/CadenaAgroIndustrial.pdf>

El maní

El maní (*Arachis hypogaea L.*) es una legumbre actualmente difundida en todo el mundo, originaria de Sudamérica. Es una planta herbácea que da frutos anuales. A pesar de ser una legumbre, muchas veces se considera al maní dentro de los cultivos oleaginosos por su alto contenido de aceite.

La producción mundial de maní se ha mantenido en los últimos años por encima de las 40 millones de toneladas. Según datos de la FAO, Argentina ocupa el sexto lugar, después de China, India, Nigeria, Estados Unidos y Sudán (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2018), pero es el primer exportador mundial de la legumbre (USDA, 2017). El importante rol del maní en el mercado mundial tiene básicamente dos razones: en primer lugar el reducido consumo anual per cápita (270 g) y en segundo, la calidad del maní argentino (baja aparición de aflatoxinas) (Bolsa de Comercio de Córdoba, 2006).

Hablar de maní argentino es hablar de maní cordobés, ya que la producción nacional es patrimonio exclusivo de la provincia, que acapara casi el 95% del total nacional (Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca, 2018). Como se observa en la **Figura 1.8**, del total, aproximadamente un 15% se destina a la industria, un 80% a la exportación, un 2% para semillas y otros usos y 3% para acumulación de stocks (Blengino, 2014).

Luego de la cosecha, una parte de la producción de maní se destina al consumo humano y otra al complejo oleaginoso. El primero involucra al maní confitería, confitería partido, blanchado, preparado o saborizado y pasta o manteca de maní. El segundo involucra las plantas aceiteras que producen aceite, harina y pellets.



Figura 1.8 Estructura de la cadena del maní (Blengino, 2014).

RESIDUOS DE PRODUCCIÓN

La industrialización de los tres granos estudiados en este trabajo de tesis, genera altísimos volúmenes de residuos, que actualmente no tienen un uso económicamente rentable en Argentina, con excepción quizás del afrechillo de trigo, que se usa para alimentación del ganado. El afrechillo representa el pericarpio de la semilla y se obtiene en el proceso de separación del almidón. Los afrechillos de importancia cuantitativa para nuestro país son los de trigo, maíz y arroz. Estos son por su origen alimentos con altos contenidos de pared celular y su calidad depende en gran medida de la eficiencia en el proceso de separación del almidón. Por su parte, las cáscaras de maní y arroz, en muchos casos son quemadas a cielo abierto, generando problemas ambientales y sociales.

La cáscara de maní, principal desecho de su industrialización, representa el 20-25% del peso (Bolsa de Comercio de Córdoba, 2006), la del arroz el 20% (Centro Internacional de Agricultura Tropical, 2010) y la del trigo (afrechillo), alrededor del 16% (Alasino, 2009), lo que implica altos volúmenes y elevada disponibilidad de biomasa residual.

CONCLUSIONES

La Región Centro Pampeana Norte posee características climáticas y edáficas únicas, que le permiten integrar la región agrícola, ganadera e industrial por excelencia de nuestro país.

La intensificación de la producción e industrialización de materias primas de origen agropecuario genera altísimos volúmenes de residuos con escaso o nulo uso económico y rentable. Estos residuos se van acumulando, o son inadecuadamente dispuestos originando cada vez más problemas a una sociedad cada día más exigente.

Una solución racional podría estar en el aprovechamiento de los residuos ya sea con fines energéticos o industriales, debido a que muchos de ellos presentan propiedades favorables para su explotación en estas áreas.

BIBLIOGRAFÍA

- Alasino, M. C. (2009) 'Harina de arveja en la elaboración de pan. Estudio del efecto de emulsionantes como mejoradores de volumen y vida útil.', p. 178.
- Angladette, A. (1969) *El Arroz*. Blume. Barcelona.
- Blengino, C. (2014) *MANÍ: INFORME SECTORIAL N1 Mayo 2014*. Available at: http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/sectores/otros/mani/informes/2014_05_May.pdf (Accessed: 28 August 2018).
- Bolsa de Comercio de Córdoba (2006) 'Capítulo 15 : Encadenamiento productivo del maní', in *El Balance de la Economía Argentina 2006 . Una nueva oportunidad*. Córdoba, pp. 531–548.
- Bragachini, M. and Mathier, D. (2016) 'La Bioenergía en el Sector Agropecuario Argentino como Herramienta para el Agregado de Valor en Origen', in Manfredi, I. (ed.) *15 Curso Internacional de Agricultura y Ganadería de Precisión con Agregado de Valor en Origen*. Manfredi.
- Carrizo, M. E. et al. (2011) 'Atributos químicos de suelos argiudoles cultivados y no cultivados del departamento Las Colonias (Santa Fe)', *Ciencia del Suelo*, 29(2), pp. 173–179.
- Centro Internacional de Agricultura Tropical (2010) *Produccion Eco-Eficiente del Arroz en America Latina Tomo I, Produccion Eco-Eficiente del Arroz en America Latina Tomo I*. Cali.
- Ecológica, C. and Metropolitana, Á. (2012) 'Entre Ríos - Aspectos Biofísicos', in. Available at: https://www.entrerios.gov.ar/ambiente/userfiles/files/archivos/Plan_Girsu/A - Area de Estudio/2- Aspectos Biofísicos/Capitulo 2 - Aspectos Biofisicos.pdf (Accessed: 4 September 2018).
- Espino, L. M., Seveso, M. A. and Sabatier, M. A. (1983) 'Mapa de suelos de la provincia de Santa Fe', *Tomo II. Santa Fe, Argentina. MAG Santa Fe e INTA EERA Rafaela*.
- Felquer, J. F. and Moreira Bahler, L. R. (1962) *Geografía de Entre Ríos*. Edited by N. Impresora. Paraná.
- Gobierno de Entre Ríos (2018). Available at: https://www.entrerios.gov.ar/portal/index.php?codigo=32&item=pagina_textos&menu=menu&modulo=&accion= (Accessed: 21 August 2018).
- Gorgas, J. A. et al. (1998) *Aptitud edáfica y agroclimática de Córdoba para el cultivo de maní*. Edited by I.-E. Manfredi. Manfredi.
- Hang, S. et al. (2015) *Suelos de Córdoba. Variabilidad de las propiedades del horizonte superficial*. Oncativo.
- Hotschewer, C. E. (1953) 'Evolución de la Agricultura en la Provincia de Santa Fe: su dependencia de factores geográficos y económicos'.
- INTA (1992) 'Carta de Suelos de la República Argentina: hoja 3160-14'.
- INTA, I. de S.- (1990) 'Atlas de Suelos de la República Argentina'.
- Jarsún, B. et al. (2006) *Recursos Naturales de la Provincia de Córdoba. Los Suelos*. Córdoba.
- Klocker Horning, A. (1987) *El manual de la ganadería con pastoreo rotativo intensivo y racional*. Edited by G. Impresiones. Santa Fe.
- Luti, R. et al. (1979) *Geografía física de la provincia de Córdoba*. Edited by Boldt. Buenos Aires.
- Mercado, R. D., Moore, M. B. and Moreno, R. D. (2004) *Enciclopedia geográfica de la Provincia de Córdoba*. Córdoba: La Voz del Interior.

- Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca (2018) *Datos Agroindustriales*. Available at: <https://datos.agroindustria.gob.ar/acerca> (Accessed: 13 August 2018).
- Ministerio de Economía, H. y F. (2015) *Provincia de Entre Ríos, Informe Ejecutivo 2015 - Institucional, Económico y Fiscal*. Available at: https://www.entrerios.gov.ar/minecon/userfiles/files/otros_archivos/inf_eje_prov.pdf (Accessed: 4 September 2018).
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (2018) *FAOSTAT*. Available at: <http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC> (Accessed: 22 August 2018).
- Panigatti, J. L. (2010) *Argentina 200 Años 200 Suelos*. INTA. Buenos Aires.
- Pincioli, M., Ponzio, N. R. and Salsamendi, M. (2015) *El Arroz - Alimento de millones*. Pincioli, Buenos Aires.
- Región Pampeana* (2002). Available at: http://www.mininterior.gov.ar/municipios/gestion/regiones_archivos/Pampeana.pdf (Accessed: 13 August 2018).
- Rodriguez, G. O. (no date) *Parque San Carlos. Zona de Protección de las Aves Silvestres. Provincia de Entre Ríos*. Available at: <https://web.archive.org/web/20090122134901/http://www.patrimonionatural.com.ar/HTML/provincias/entrerios/sancarlos/descripcion.asp> (Accessed: 21 August 2018).
- Saurrala, R. and Barros, V. (2010) 'Estudio de la climatología y la hidrología de la Cuenca Del Plata en un conjunto de modelos climáticos globales', 34(2009), pp. 5–15.
- Soil Survey Staff (2014) *Claves para la Taxonomía de Suelos, United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center*. doi: 10.1109/TIP.2005.854494.
- Soldano, O. R. (1978) *El Trigo*. Buenos Aires: Albatros. Available at: <https://books.google.com.ec/books?id=TL4tDwAAQBAJ&pg=SA1-PA49&dq=trigo+blando+y+duro&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwix8bF09jVAhVTziYKHfb6D2kQ6AEIXTAI#v=onepage&q=trigo+blando+y+duro&f=false>.
- Trigo Argentino. Informe Institucional sobre la calidad del trigo* (no date). Available at: <http://www.trigoargentino.com.ar/Est/filtros.aspx?idAnalisis=49&tipo=L> (Accessed: 23 August 2018).
- Universidad Nacional del Litoral (2018) *Santa Fe*. Available at: <http://www.unl.edu.ar/santafe/index.php/geografia.html> (Accessed: 15 August 2018).
- USDA, U. S. D. of A. (2017) *Global Oilseed Demand Growth Forecast to Outpace Production*. Available at: <https://public.govdelivery.com/accounts/USDAFAS/subscriber/new> (Accessed: 28 August 2018).

CAPÍTULO II

OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

OBJETIVO GENERAL

Valorizar mediante tratamientos físicos y químicos residuos de la industria agroalimentaria de la región Centro Pampeana Norte y evaluar la potencialidad de la misma para generar energía y/o productos de interés a partir de los mencionados residuos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Relevar los residuos de la industria agroalimentaria de la región Centro Pampeana Norte.
- 2) Caracterizar por distintas técnicas físico-químicas las diferentes fuentes de biomasa.
- 3) Evaluar diversas alternativas para la generación de productos de interés a partir de estos desechos.
- 4) Analizar las opciones para la generación de energía a partir de los residuos agropecuarios evaluados.
- 5) Diseñar, construir y optimizar un sistema de reacción destinado a la pirólisis térmica de los residuos lignocelulósicos de la industrialización del trigo, arroz y maní, a escala de laboratorio.
- 6) Obtener bio-gas, bio-carbón y bio-oil con características especiales a partir de la pirólisis y copirólisis de los mencionados residuos, para uso potencial como bioenergía, o como fuente de productos químicos de interés en la industria química fina.

METODOLOGÍA

- 1) Determinación de volumen, localización y época del año en que se producen los residuos de la industrialización del arroz, trigo y maní, así como también tratamientos y usos actuales.
- 2) Caracterización de los materiales biomásicos por:
 - a. Análisis Termogravimétrico (TGA), para determinar el comportamiento térmico y las reacciones de descomposición de los materiales lignocelulósicos.
 - b. Análisis elemental: determinación de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre (CHONS).
 - c. Análisis orgánico: Fibra Detergente Neutro (FDN) y Fibra Detergente Ácida (FDA) para determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina.
 - d. Análisis proximal: determinación de cenizas, volátiles y carbono fijo.
- 3) Evaluación de las diferentes alternativas físicas y químicas para la valorización de estos residuos en función de las características determinadas en el punto 2. Se analizará el agregado de valor a estos desechos mediante:
 - a. Elaboración de carbón activado.
 - b. Generación de energía térmica y/o eléctrica.
 - c. Obtención de paneles aglomerados.
 - d. Producción de compuestos químicos de interés.
- 4) Pirólisis térmica de biomasa
 - a. Diseño y construcción de un sistema de pirólisis adecuado para el tipo de alimentación.

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA BIOMASA

INTRODUCCIÓN

Las paredes celulares de las plantas representan la fuente de energía renovable más abundante de la Tierra y por mucho tiempo, su uso se limitó a la alimentación animal, generación de calor y a la industria papelera. Este abundante recurso, es hoy considerado una prometedora fuente de energía, que puede generar empleo y activar las economías rurales (Coordinación de Energías Renovables, 2008).

El futuro de la conversión energética de la biomasa parece bastante optimista, pero su uso presenta algunos inconvenientes. El más importante está relacionado con su propia naturaleza. Se trata de materiales altamente heterogéneos, de diversos orígenes, desde una alta variedad de residuos industriales hasta residuos de la transformación de la madera o cultivos energéticos. Teniendo en cuenta esto, el análisis y la caracterización de la biomasa son necesarios para predecir confiablemente su comportamiento, por ejemplo, como combustible (García *et al.*, 2013) y para evaluar su aptitud como materia prima en procesos físicos o químicos de valorización, de tal manera de poder determinar las condiciones de reacción y predecir las características de los productos (Dhyani and Bhaskar, 2017).

El presente capítulo tiene como **objetivo** conocer las características físicas y químicas de las diferentes fuentes de biomasa residual seleccionadas para este estudio. Para lograrlo se determinarán el contenido de cenizas, volátiles y carbono fijo, así como el comportamiento térmico y las reacciones de descomposición de los materiales lignocelulósicos y el poder calorífico superior. También se determinarán el contenido de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre (CHONS); el contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina y el contenido de Hierro, Calcio, Silicio, Potasio, Aluminio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se trabajó con tres fuentes diferentes de biomasa: cáscara de arroz, cáscara de maní y salvado de trigo. Las primeras fueron provistas por la empresa Duval Flores, de La Paz, Entre Ríos, las segundas, por Lorenzatti, Ruetsch y Cia., de Ticino, Córdoba y el tercero corresponde a salvado de trigo comercial. Cabe destacar que para la caracterización más abajo detallada, las muestras fueron empleadas en las mismas condiciones de recepción, sin ningún tipo de tratamiento físico o químico.

Métodos

Análisis Termogravimétrico: TGA-DrTGA

Los análisis termogravimétricos nos permiten observar cambios en las propiedades de la materia cuando se la somete a diferentes procesos de calentamiento. Dentro de los Análisis térmicos es conveniente diferenciar la Termogravimetría (TGA-DrTGA) del Análisis Térmico Diferencial (DTA) y de la Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). En la primera, las transformaciones químicas durante el ciclo de calentamiento causan cambios de masa (cantidad), que son medidos como una función de la temperatura que rodea al sólido (deshidratación, descomposición, evaporación). DTA y DSC se basan en cambios de energía.

El Análisis Termogravimétrico, por lo tanto, consiste en registrar la masa de una muestra que es sometida a una atmósfera controlada (composición química y flujo del gas) a medida que aumenta la temperatura en forma programada, o bien, en función del tiempo a una temperatura fija (Bach and Chen, 2017). Los resultados de estos análisis se representan en un termograma, que consiste en graficar la evolución de la masa, o su porcentaje, en función de la temperatura o del tiempo, según el caso. Es una técnica comúnmente utilizada para estudiar las reacciones de descomposición de materiales lignocelulósicos (Carrier *et al.*, 2011), la cinética en procesos pirolíticos, el comportamiento y la estabilidad térmica de los mismos (Nsafu *et al.*, 2015; Quan, Gao and Song, 2016). Brinda información sobre la estabilidad de la muestra original, los compuestos intermediarios y los productos finales, mostrando las temperaturas a

las cuales ocurren los cambios de peso. Esas temperaturas luego se emplearán para definir las temperaturas de los procesos térmicos de valorización.

Otra forma de representar estas variaciones de masa es lo que se conoce como DTG o Termogravimetría Diferencial, que consiste en la primera derivada matemática con respecto a la temperatura de la curva TG. Mediante este artilugio matemático, los cambios de pendientes en las curvas TG se transforman en picos que permiten ver más fácilmente la temperatura a la cual ocurren los cambios de masa.

Los instrumentos comerciales empleados en termogravimetría constan de: i) una balanza analítica sensible; ii) un horno; iii) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera controlada y iv) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

El comportamiento térmico de las tres biomásas utilizadas en este estudio, se determinó en una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100C Mettler Toledo. El material de referencia fue α -alúmina (α -Al₂O₃) en polvo marca Shimadzu. Las muestras se calentaron bajo atmósfera inerte de N₂, con un flujo de 75 ml/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, con una rampa de 10 °C/min.

Análisis proximal

Los análisis proximales constituyen los análisis más simples y comunes; permiten determinar contenido de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas en la biomasa. Estos valores afectan tanto el comportamiento durante su combustión, como el diseño de la planta. En este sentido, altos valores de humedad disminuyen el rendimiento de combustión, mientras altas relaciones materia volátil/carbono fijo, se relacionan con la reactividad del combustible. Las biomásas que poseen altos contenidos de materia volátil, presentan mayor conversión que las que tienen altos contenidos de carbono fijo (Dhyani and Bhaskar, 2017).

El análisis proximal se realizó utilizando la balanza termogravimétrica previamente descrita. La metodología aplicada fue la propuesta por (Saldarriaga *et al.*, 2015) que comienza con un período isotérmico a 105 °C durante 80 min para determinar el contenido de humedad de la muestra por pérdida de peso, bajo atmósfera de N₂, con un flujo de 75 ml/min. Posteriormente se calienta hasta 700 °C con una rampa de 5 °C/min y se mantiene a esa temperatura durante 30 min. La pérdida de peso en este lapso se atribuye a la materia volátil.

Se intercambia el gas inerte por aire, manteniendo la temperatura y el flujo por 5 min, lo que ocasiona la combustión del carbono fijo y permite finalmente la cuantificación de la ceniza. El método aquí aplicado es muy similar al método de evaluación estándar especificado por ASTM 5142, pero con menores temperaturas, debido a que éste último fue diseñado para caracterizar carbones y coques cuyas temperaturas de degradación, son, en los todos los casos, mayores que las empleadas para degradar biomasa.

Análisis elemental: determinación de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre (CHONS)

El análisis elemental genera resultados más completos que el análisis proximal, permitiendo la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en el material. La relación entre estos elementos provee una mejor comparación entre las materias primas (Dhyani and Bhaskar, 2017). Incluso algunos autores han reportado correlación entre estos resultados y el poder calorífico de la biomasa (Channiwala and Parikh, 2002; Friedl *et al.*, 2005).

El análisis elemental se basa en la completa e instantánea oxidación con O₂ puro, de una muestra de naturaleza orgánica o inorgánica, a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂, son transportados a través de un tubo de reducción y selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, un detector de conductividad térmica genera una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Un equipo marca LECO, CHN628 Series, Sulfur Add-On Module a TruSpec Micro Oxygen Add-On Module Elemental Determinators fue utilizado para la determinación elemental.

Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)

Los avances tecnológicos en la espectroscopia de emisión óptica han hecho posible la utilización de esta técnica para la cuantificación de los elementos metálicos en una sola muestra, al introducir las fuentes de excitación por plasma. Las elevadas temperaturas en los plasmas ICP (4.000 – 10.000 K), son suficientes para disociar las combinaciones químicas estables, incluso los óxidos refractarios, eliminándose las interferencias químicas.

La técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) se basa en la radiación emitida (característica para cada elemento) cuando un átomo o ión metálico excitado por absorción de energía de una fuente caliente, se relaja a su estado fundamental. La cantidad de energía emitida dependerá de la cantidad de átomos presentes del metal correspondiente. El primer paso, por tanto, es la atomización de la muestra. Para excitar los átomos se utiliza plasma de argón a 10.000 K, constituido por una mezcla gaseosa conductora de argón, electrones y cationes de la muestra a analizar. Para determinar la concentración, esencialmente, se necesita un nebulizador para conseguir un aerosol de partículas y un atomizador que mediante calentamiento (plasma) produce átomos o iones independientes. Así, basta con un sistema de excitación térmico (la propia fuente de atomización) y un detector. Para determinar la concentración de los metales se realizan en primer lugar las curvas de calibración correspondientes a cada metal en el intervalo de concentración comprendido entre 0 y 10 mg/L.

Los espectros de emisión obtenidos de esta manera aportan resultados cualitativos y cuantitativos acerca de la composición elemental de la muestra analizada. Esta técnica de análisis inorgánico elemental permite determinar metales y metaloides incluso a niveles de ultra traza (Knlseley, 1974).

En este trabajo de tesis se empleó un equipo ICP-OPTIMA 2100 DV, marca Perkin Elmer. Las muestras sólidas fueron sometidas a un tratamiento de digestión por microondas para favorecer la disgregación completa de todos los componentes antes de realizar el análisis, y de esta manera asegurar una correcta cuantificación elemental.

Composición química – Determinación de Fibra

La pared celular (**Figura 3.1**) constituye una interface dinámica que cambia durante el crecimiento y diferenciación de la célula. Juega un papel fundamental en la funcionalidad de las plantas, como proveer forma a las células, dando sostén a tejidos y órganos. (Francocci and Reca, 2016). Es una estructura altamente compleja formada por una mezcla de polisacáridos, proteínas y otros polímeros. La mayor parte de la biomasa vegetal está constituida por 40-50% de celulosa, 20-30% de hemicelulosa y 5-25% de lignina (Pattathil *et al.*, 2015).

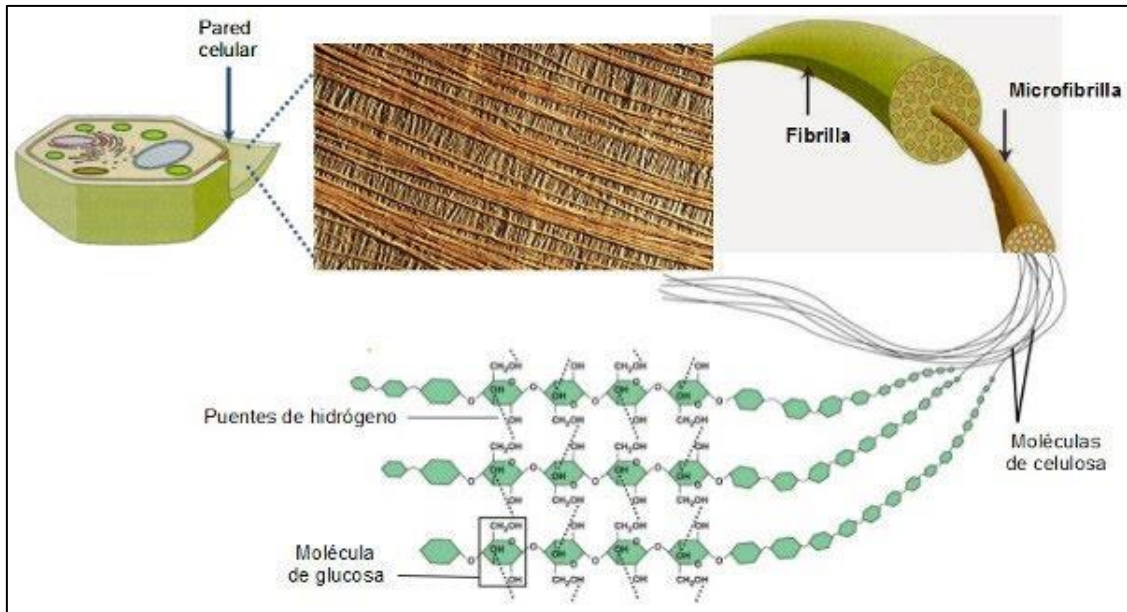


Figura 3.1 Constitución de las fibras vegetales. Fuente: Biología y Geología de I.E. S. Senara

La celulosa (**Figura 3.2**) es el polisacárido más abundante que representa el núcleo de las paredes celulares de las plantas, donde funciona como un andamio para la unión de otros componentes de la pared. Consiste en un empaquetamiento de microfibrillas formadas por cadenas de glucosas unidas por enlaces β -1,4. Las cadenas se orientan espacialmente de tal forma que quedan paralelas unas de otras (Francocci and Reza, 2016).

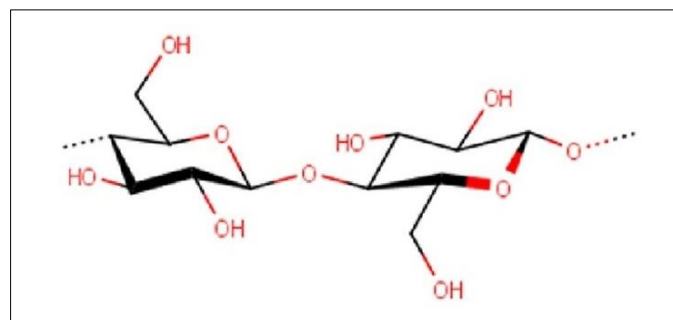


Figura 3.2 Fórmula química de la Celulosa (Kay Lup *et al.*, 2017).

Los tres grupos hidroxilos de cada piranosa (glucosa) pueden interaccionar formando enlaces puente hidrógeno intra e intermoleculares, lo que confiere a la celulosa su estructura cristalina (Harmsen *et al.*, 2010).

Las microfibrillas están compuestas por celulosa cristalina en el centro, luego por celulosa para cristalina o amorfa, rodeadas por hemicelulosa (Pecha and Garcia-Perez, 2015). Las hemicelulosas (**Figura 3.3**) constituyen un grupo heterogéneo de polisacáridos muy ramificados, cuyos elementos estructurales son diferentes monómeros como glucosa, galactosa, manosa, xilosa, arabinosa y ácido glucurónico. Las moléculas de hemicelulosa se asocian a las fibras de celulosa, rodeándolas y proporcionando una matriz reticulada que conecta celulosa y lignina. El grado de polimerización de las hemicelulosas es considerablemente menor al de las celulosas (Li, 2014) y a diferencia de estas últimas, son amorfas, con pocas fuerzas físicas y fácilmente hidrolizables por ácidos o bases diluidas, así como enzimas hemicelulolíticas (Dhyani and Bhaskar, 2017).

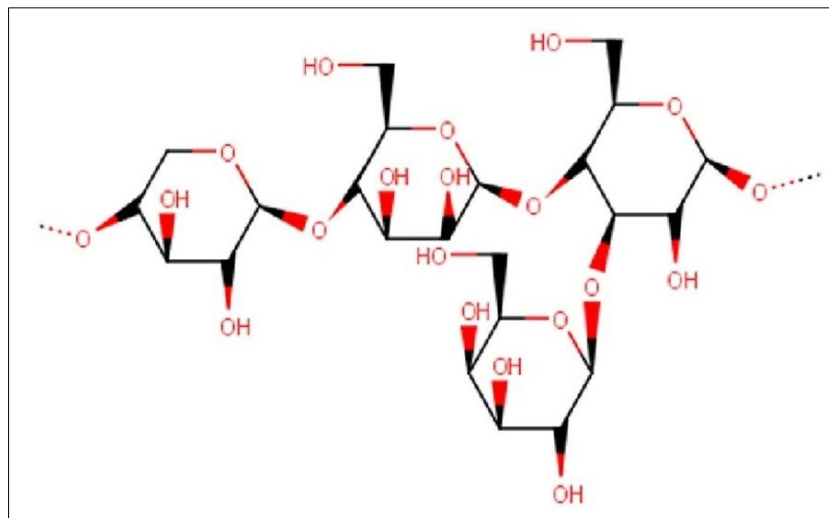


Figura 3.3 Estructura de la Hemicelulosa (Kay Lup *et al.*, 2017).

La lignina (**Figura 3.4**) consiste en un biopolímero aromático formado por unidades de fenilpropano sustituidas, acopladas aleatoriamente formando una estructura tridimensional amorfa. Estos monómeros presentados en la **Figura 3.5** se pueden categorizar como alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (Chávez-Sifontes and Domine, 2013).

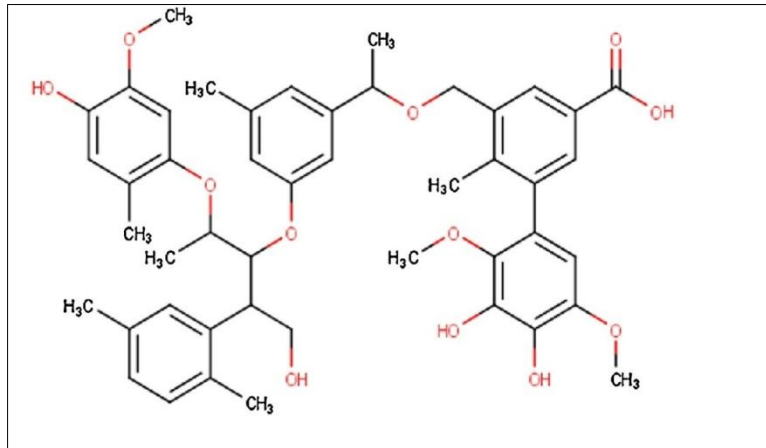


Figura 3.4. Estructura de la Lignina (Kay Lup *et al.*, 2017).

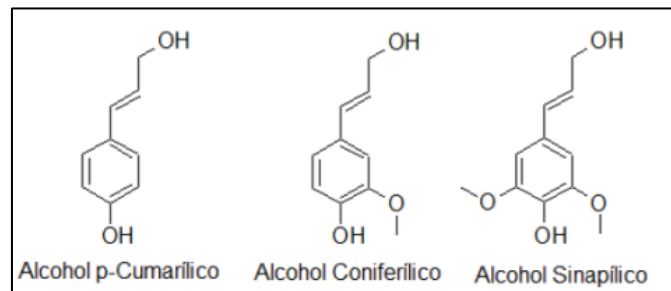


Figura 3.5 Monómeros de la Lignina.

La lignina está presente principalmente en la capa más externa de las fibras, manteniéndolas juntas y confiriéndole rigidez estructural a la pared celular. Físicamente, las microfibras de celulosa se recubren de hemicelulosa y los espacios vacíos son ocupados por la lignina (Lee *et al.*, 2014, 2017).

Aparte de estos tres componentes, la pared celular también se constituye de algunos extractivos y compuestos inorgánicos. En el primer grupo encontramos alcaloides, aceites esenciales, grasas, glucósidos, gomas, mucílagos, pectinas, fenoles, proteínas, resinas, saponinas, azúcares simples, almidón, terpenos y ceras que poseen variadas funciones como intermediarios metabólicos, sustancias de reserva o defensa contra microorganismos e insectos. En el segundo grupo encontramos elementos como potasio, calcio, sodio, silicio, fósforo y cloro (Mohan, Pittman and Steele, 2006).

Para evaluar los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa se siguieron los protocolos analíticos elaborados por el PROMEFA (Jaurena and Wawrzkievicz, 2013) que se basan en el análisis de Van Soest (Goering and Van Soest, 1970). El equipo utilizado fue un digestor QDS-10M, Mitamura Riken Kogyo Inc. Tokyo, Japan.

Las determinaciones de fibra insoluble en detergente neutro y fibra insoluble en detergente ácido se realizaron secuencialmente, esto es, realizando las determinaciones sobre el mismo set de muestras. En la **Figura 2.6** se presenta un diagrama del método de análisis de fibra de Van Soest.

- ***Fibra Detergente Neutro (FDN)***

Luego de disolver con detergente neutro los compuestos presentes en el contenido celular (proteínas, almidón, azúcares, ácidos orgánicos) junto con algunas sustancias de la pared celular de fácil digestión como las pectinas, se obtiene el residuo fibroso (FDN) constituido fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina.

La solución de detergente neutro (SDN) se obtuvo disolviendo en 800 ml de agua destilada, 30,0 g de lauril sulfato de sodio (SDS); 18,61 g de EDTA (ácido etilendinitrilotetracético) y 6,81 g de tetraborato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), por un lado. Por el otro, en 200 ml de agua destilada se disolvieron 4,56 g de fosfato dibásico de sodio anhidro (Na_2HPO_4). Luego se unieron ambas soluciones y se procedió al calentamiento bajo agitación hasta ebullición para asegurar la estabilidad. El valor de pH se ubicó alrededor de la neutralidad (6,9 y 7,1).

Para procesar las muestras se colocaron 0,3 g de biomasa en el vaso de digestión con 25 ml de SDN y 1 ml de alfa amilasa termoestable. Los vasos se colocaron en el digestor cuando la temperatura alcanzó los 150 °C y se dejaron allí durante una hora.

Cuando se completó el tiempo de digestión, se sacaron los vasos y enfriaron a temperatura ambiente. El contenido del vaso se filtró y lavó secuencialmente con agua destilada a 100 °C, alcohol y por último acetona. El filtrado se llevó a estufa a 105 °C durante dos horas. Luego se enfriaron las muestras en desecador y se tomó el peso.

Para el cálculo de la FDN en base seca se utilizó la **Ecuación 3.1 (Ec. 3.1)**.

$$FDN (\%_{bs}) = \frac{(c_{FDN}-c)-cen}{MH \cdot MS_{105}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde,

$\%_{bs}$: Porcentaje sobre base seca.

MH (g): peso de la muestra.

MS_{105} (g/g): coeficiente de materia seca a 105 C.

c_{FDN} (g): peso final de la cápsula con la fibra.

c (g): peso de la cápsula vacía.

cen: peso de las cenizas.

- **Fibra Detergente Ácido (FDA)**

Se denomina FDA al residuo constituido principalmente por celulosa y lignina, que se obtiene luego de disolver el contenido celular y las hemicelulosas en detergente ácido.

Para preparar la solución de detergente ácido (SDA), a 1000 ml de agua destilada se le agregaron 27,7 ml de ácido sulfúrico concentrado y 20 g de bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB- $C_{19}H_{42}BrN$).

La digestión ácida se realizó sobre la fibra insoluble en detergente neutra, obtenida en el punto anterior. Los vasos se colocaron en el digestor a 150 °C por una hora. Se enfriaron, filtraron y secaron siguiendo el procedimiento descrito para FDN.

La **Ecuación 2.2 (Eq. 3.2)** se utilizó para calcular la FDA en base seca.

$$FDA (\%_{bs}) = \frac{(c_{FDA}-c)-cen}{MH \cdot MS_{105}MS_{105}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde,

$\%_{bs}$: Porcentaje sobre base seca.

MH (g): peso de la muestra

MS_{105} (g/g): coeficiente de materia seca a 105 C.

c (g): peso de la cápsula

c_{FDA} (g): peso final de la cápsula con la fibra.

cen: peso de las cenizas

Las proporciones de contenido celular, hemicelulosa y lignocelulosa se obtuvieron a partir de las Ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5. (Ec. 3.3, Ec. 3.4, Ec. 3.5):

$$\text{Contenido celular (\%)} = 100 - \text{FDN(\%)} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$\text{Hemicelulosa (\%)} = \text{FDN(\%)} - \text{FDA(\%)} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$$\text{Lignocelulosa (\%)} = 100 - (\text{Contenido celular} + \text{Hemicelulosa}) \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Para concluir, se determinó el contenido de cenizas de las muestras a través de la combustión de la materia orgánica en horno mufla a 550 °C durante 6 horas. El porcentaje de cenizas se determinó por diferencia de peso antes (M_0) y después de la incineración (M_f)(AOAC, 2000) utilizando la Ecuación 3.6 (Ec. 3.6).

$$\text{Cenizas (\%)} = \frac{M_f}{M_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.6})$$

En todos los casos las mediciones se realizaron por triplicado.

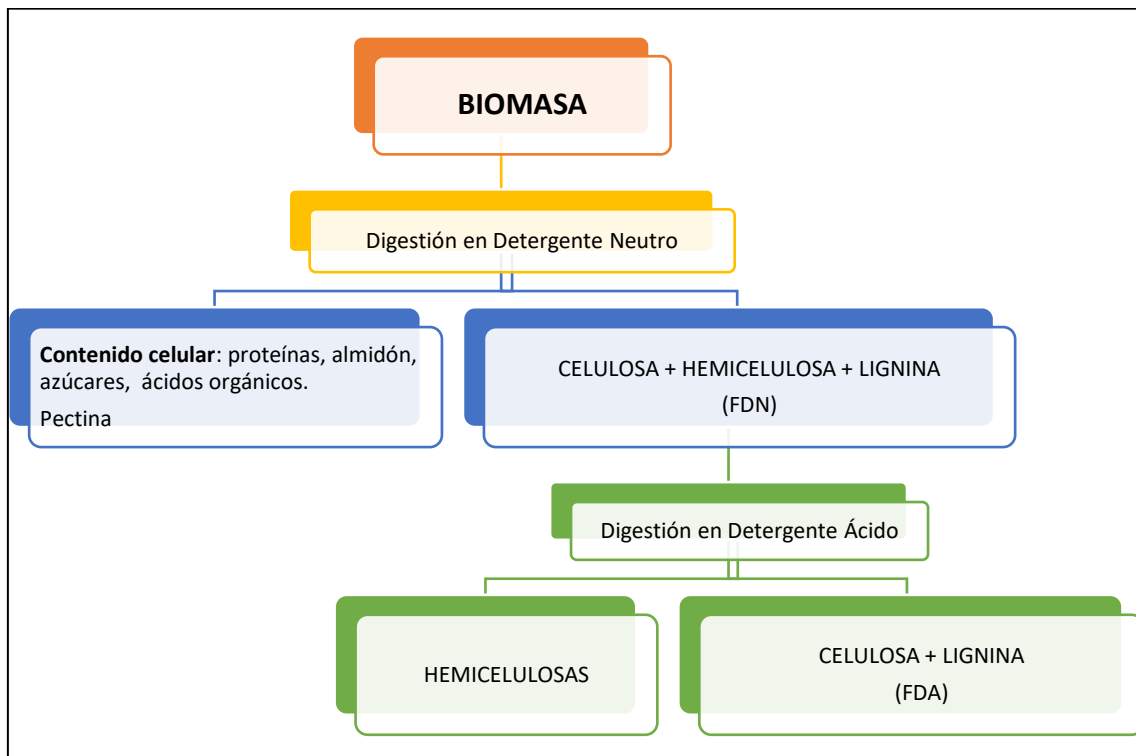


Figura 3.6 Diagrama del método de Van Soest para determinación de fibra.

Poder Calorífico Superior (PCS)

El Poder Calorífico Superior de las tres biomásas estudiadas se calculó a partir de una correlación empírica desarrollada por Channiwala & Parikh, 2002, a partir del Análisis Elemental (Ec. 3.7). Este modelo de regresión requiere solo los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno. El error standard de la predicción es de 360 kJ/kg y el $R^2 = 0,935$.

$$PCS (kJ/kg) = 3,55C^2 - 232C - 2230H + 51,2CxH + 131N + 20600 \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Donde,

C: Carbono

H: Hidrógeno

N: Nitrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los perfiles de pérdida de masa (TGA) y primera derivada matemática de la curva TG (DrTGA) de todas las muestras investigadas se trazaron como se observa en las **Figuras 3.7; 3.8 y 3.9**. Para el análisis se dividió a las curvas TG-DTG en tres fases de degradación térmica. La Fase I corresponde a la vaporización de la humedad y ocurre a temperaturas inferiores a los 100 °C. La Fase II incluye la desvolatilización de celulosas y hemicelulosas en el rango 100-450 °C y, finalmente, la descomposición de la lignina se denota como Fase III, que incluye la degradación a temperaturas superiores a los 450 °C hasta los 700 °C. El material remanente después de los 700 °C se consideró residuo sólido. Hemicelulosa, celulosa y lignina se descomponen a diferentes temperaturas. La primera experimenta una temprana descomposición, ocurriendo la mayor parte de la misma en el rango de temperaturas entre 220-315 °C. La segunda lo hace en un rango más estrecho, por general entre 315-400 °C, mientras que la tercera se descompone en un amplio rango de temperaturas, desde temperatura ambiente, hasta 900 °C (Raveendran, Ganesh and Khilar, 1996; Dhyan and Bhaskar, 2017).

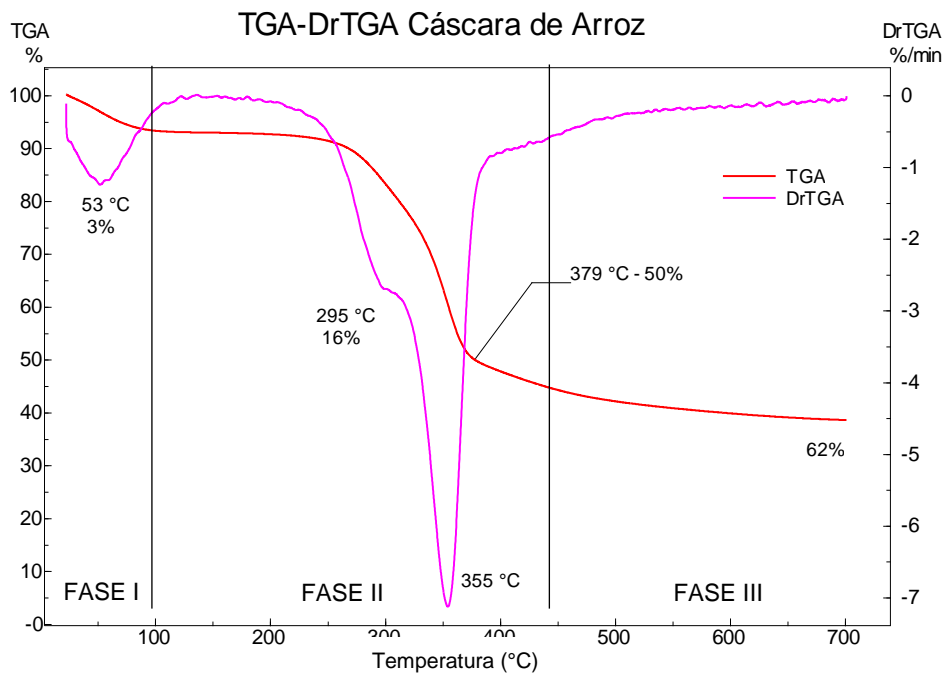


Figura 3.7 Curvas TGA-DrTGA de la cáscara de arroz.

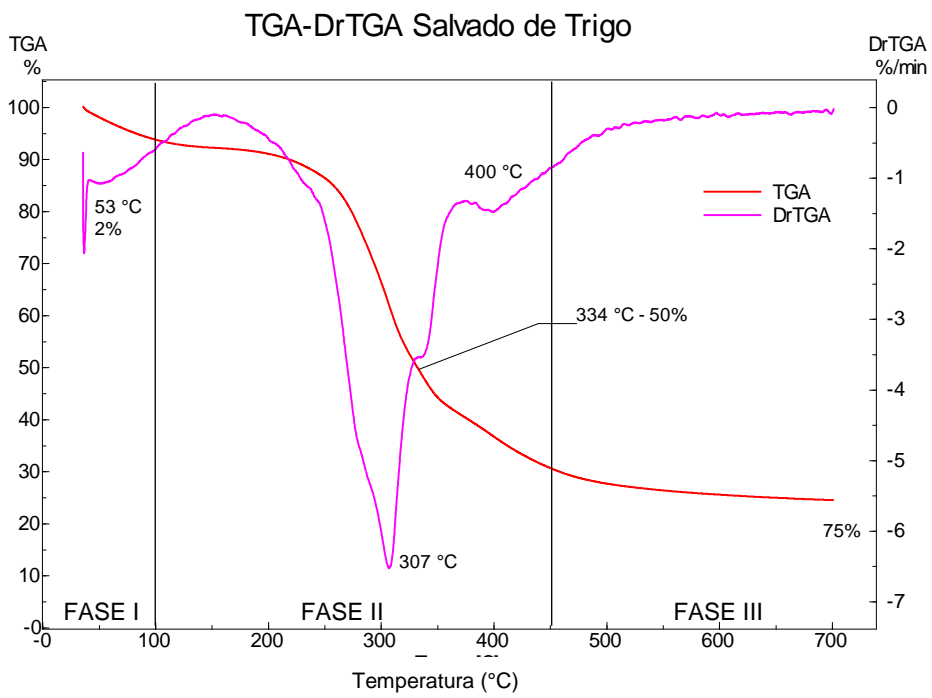


Figura 3.8 Curvas TGA-DrTGA del salvado de trigo.

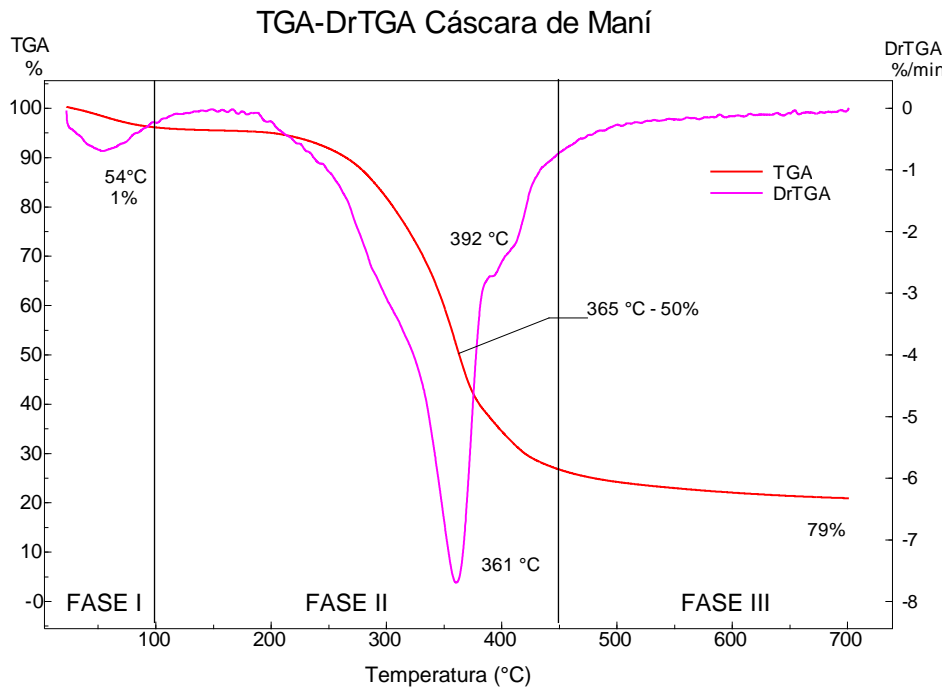


Figura 3.9 Curvas TGA-DrTGA de la cáscara de maní.

Del análisis de las tres gráficas, se observa que durante la Fase I, las materias primas presentan un pico en la derivada a los 53-54°C con 3% de pérdida de masa para el caso del arroz, 2% para el caso del trigo y apenas un 1% para el maní. Tendencia que se mantiene hasta finalizar la Fase I, presentando pérdidas de masa del 4% para el maní y 7% para las cáscaras de trigo y arroz.

Durante la Fase II se alcanza en los tres casos el 50% de la pérdida de masa, ocurriendo a los 379 °C en arroz, a los 334 °C en trigo y a los 365 °C en maní. En la curva DrTGA de la cáscara de arroz se observa un hombro a los 295°C, que corresponde a la descomposición de las hemicelulosas y representa el 16% de la pérdida de masa, mientras la máxima velocidad de descomposición se manifiesta en el rango de las celulosas, a los 355°C. Por el contrario, al analizar la curva DrTGA del trigo, se aprecia que la máxima velocidad de descomposición ocurre a los 307 °C, en el rango de las hemicelulosas y presenta un hombro bien marcado a los 334 °C, que corresponde a las celulosas. Con respecto al maní, el patrón de descomposición es similar al del arroz en esta Fase, con una velocidad máxima ocurriendo a los 361 °C, pero con un hombro muy suave a los 290 °C.

Aunque la descomposición del salvado de trigo comienza a menor temperatura que la de arroz y maní, (200 °C para el primero y 260 °C para los segundos), al finalizar la Fase II, el residuo de la industria manisera es el que mayor pérdida de masa experimentó (73%) seguido por la cascarilla de trigo (70%) y la de arroz (53%). De igual manera, la máxima velocidad de descomposición se observa en ese cereal a los 307 °C (**Figura 3.8**), ocurriendo unos 60 °C antes que los otros materiales estudiados. Las temperaturas iniciales de conversión observadas en este estudio coinciden con lo reportado por Wang *et al.*, (2015) para la hemicelulosa de angiospermas.

En cuanto al residuo sólido, la cáscara de arroz deja alrededor del 38% de la biomasa inicial, lo que se relaciona con el alto contenido de lignina y cenizas que presenta (ver **Tabla 3.1**), mientras que las otras fuentes biomásicas rondaron el 20-25% de materia residual.

Los resultados del análisis proximal, CHONS e ICP de las muestras de biomasa se presentan en la **Tabla 3.1**, conjuntamente con los cálculos de Poder Calorífico Superior (PCS). Se ha reportado que biomásas con bajo contenido de humedad (<10%) producen mejoras en el poder calorífico y en la tasa de combustión de los productos líquidos obtenidos durante la pirólisis (Van de Velden *et al.*, 2010). La biomasa con mayor poder calorífico es la cáscara de maní, observándose valores similares en los residuos de los cereales.

Tabla 3.1

Composición de la biomasa de tres subproductos de la agroindustria

| | Cáscara de arroz | Cáscara de maní | Salvado de trigo |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| Análisis proximal (%p/p) | | | |
| Humedad | 6,73 | 5,32 | 8,39 |
| Volátiles | 53,80 | 70,03 | 64,47 |
| Carbono fijo | 17,01 | 23,18 | 16,54 |
| Cenizas | 22,46 | 1,47 | 10,59 |
| Análisis elemental (%p/p) | | | |
| C | 45,09 | 50,64 | 43,09 |
| H | 6,62 | 6,86 | 7,28 |
| N | 0,50 | 1,18 | 2,50 |
| O | 47,78 | 41,32 | 47,02 |
| S | 0,01 | ND * | 0,12 |
| Cenizas (%p/p) | | | |
| K | 0,23 | 0,16 | 1,1 |
| Al ^a | 34 | 220 | 38 |
| Ca | 0,15 | 0,24 | 0,15 |
| Si | 0,99 | 0,037 | 0,022 |
| Fe | 0,24 | 0,021 | 0,016 |
| Poder Calorífico Superior | | | |
| PCS (kcal/kg) | 4288 | 4923 | 4146 |

* ND: no detectable. Menor a 0,01%.

^a Expresado en ppm.

En este estudio se observa que el bio-residuo con mayor contenido de humedad es el salvado de trigo, con 8,39%, mientras la cáscara de arroz y de maní presentan 6,73% y 5,32%, respectivamente. Estos valores son similares a los que se encuentran reportados en la literatura (Han *et al.*, 2010; Balasundram *et al.*, 2017; Gurevich Messina, Bonelli and Cukierman, 2017a). Cabe destacar que ninguno de ellos supera el 10% en peso. La materia volátil es la parte de la biomasa que puede condensarse como bio-oil durante la pirólisis. El mayor contenido de volátiles se encuentra en el residuo de la leguminosa, con el 70,03% del peso total, siendo de 64,47% para el trigo y 53,80% para el arroz. Por lo tanto se esperaría que la pirólisis de maní genere mayor proporción de bio-oil.

La presencia de cenizas en la biomasa es perjudicial para el rendimiento global de los volátiles. El alto contenido de cenizas en la cáscara de arroz (22,46%) determina un bajo

rendimiento de materia volátil. Por el contrario, la cáscara de maní presenta muy bajo contenido de cenizas (1,47%) y alto de volátiles. El salvado de trigo presenta valores intermedios de cenizas, comprendidos entre los de los otros residuos (10,59%). Con respecto al carbono fijo, algunos autores sostienen que su rendimiento estaría asociado al porcentaje de volátiles, siendo inversamente proporcional al mismo (Balasundram *et al.*, 2018). Sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio no permiten establecer una relación causal entre las proporciones de carbono fijo y materia volátil. La **Figura 3.10** muestra la curva del análisis proximal del salvado de trigo.

El análisis elemental determina las proporciones de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. En general, y para fines energéticos, biomasas con altos contenidos en carbono e hidrógeno y bajos en oxígeno son preferibles. De acuerdo a lo observado en la **Tabla 3.1**, las biomasas derivadas de los cereales presentan prácticamente el mismo contenido de oxígeno, variando alrededor del 47%, siendo aproximadamente un 5% menor en aquella derivada de la leguminosa. Resultados similares se detectan en las proporciones de carbono. Los cereales presentan apenas un 2% de variación entre ellos, mientras que la leguminosa contiene 5% más, alcanzando el 50,64%. Con respecto al contenido de hidrógeno, se observan proporciones similares en las tres fuentes de biomasa.

Nitrógeno y azufre son elementos usualmente indeseados; las proporciones de ambos fueron menores al 2,5% en todos los casos.

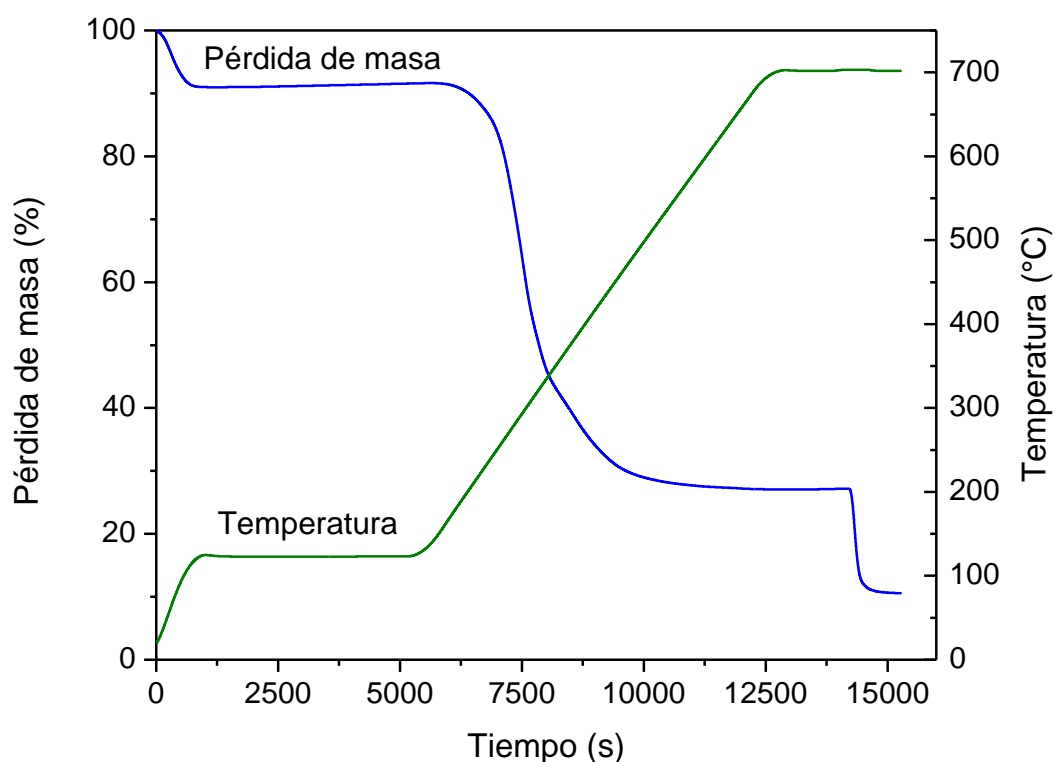
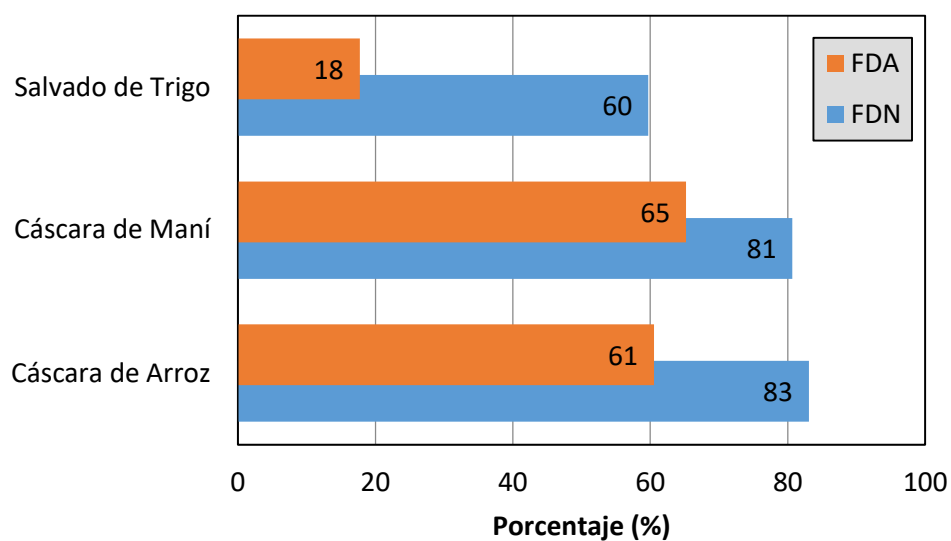


Figura 3.10 Curvas del Análisis Proximal del salvado de trigo.

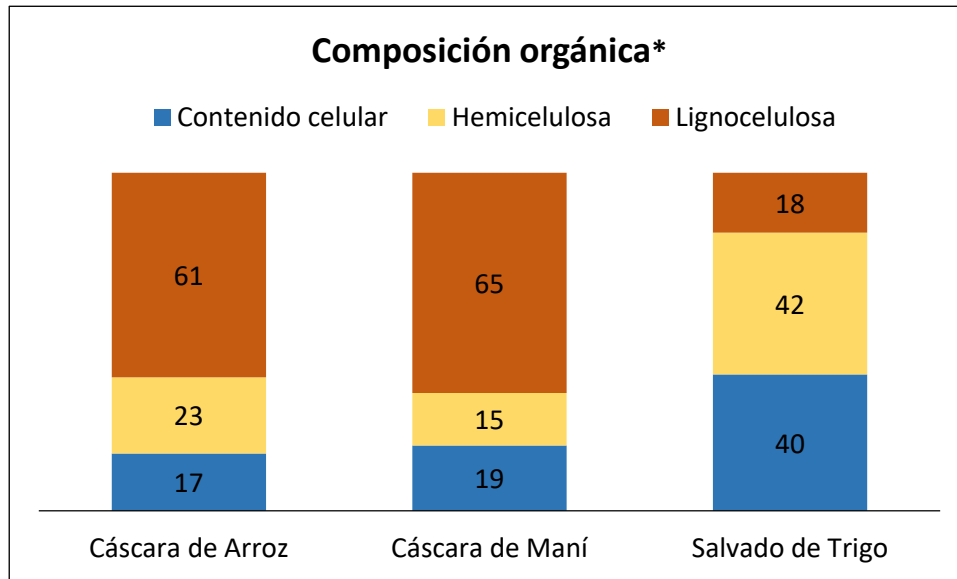
Las determinaciones de Fibra Detergente Neutro y Fibra Detergente Ácido de cada tipo de biomasa se presentan en la **Figura 3.11**. Como se puede apreciar, las cáscaras de maní y de arroz presentan valores similares de FDN, alrededor del 80%, mientras que el salvado de trigo apenas alcanza el 60%. Con respecto a la FDA, se observa una situación parecida, el subproducto de la industrialización del trigo presenta el menor valor (18%) y los otros dos residuos valores entre 61-65%.



*Valores calculados en base a materia seca libre de cenizas.

Figura 3.11 Fibra Detergente Neutro (FDN) y Fibra Detergente Ácido (FDA) de salvado de trigo, cáscara de maní y cáscara de arroz.

En la **Figura 3.12** se muestra la proporción de contenido celular, hemicelulosa y lignocelulosa de las biomásas estudiadas, calculados en base a materia seca libre de cenizas. Como se puede apreciar el mayor contenido celular lo posee el salvado de trigo, mientras que lo opuesto se observa para la cáscara de arroz. Con respecto al contenido de lignocelulosas, el mayor valor lo registra la biomasa de la oleaginoso, presentando valores similares el residuo del arroz. El menor contenido se observa en el salvado de trigo, que de forma opuesta, presenta el mayor contenido de hemicelulosas. Valores similares para los tres bioresiduos han sido publicados por Gaggiotti *et al.*, (1996), Gurevich Messina *et al.*, (2017b), Balasundram *et al.*, (2018), Alemdar and Sain, (2008).



*Valores calculados en base a materia seca libre de cenizas.

Figura 3.12 Contenido celular, de hemicelulosa y lignocelulosa de tres subproductos de la industria agroalimentaria.

BIBLIOGRAFÍA

- Alemdar, A. and Sain, M. (2008) 'Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls', *Bioresource Technology*, 99(6), pp. 1664–1671. doi: 10.1016/j.biortech.2007.04.029.
- AOAC (2000) 'Ash of Animal Feed. AOAC Official Methods 942.05', *Journal of AOAC International*, 857(1942), p. 2000.
- Bach, Q. V. and Chen, W. H. (2017) 'Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 246, pp. 88–100. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.087.
- Balasundram, V. et al. (2017) 'Thermogravimetric Studies on the Catalytic Pyrolysis of Rice Husk', *Chemical Engineering transactions*, 56(May), pp. 427–432. doi: 10.3303/CET1756072.
- Balasundram, V. et al. (2018) 'Thermogravimetric catalytic pyrolysis and kinetic studies of coconut copra and rice husk for possible maximum production of pyrolysis oil', *Journal of Cleaner Production*, 167, pp. 218–228. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.173.
- Carrier, M. et al. (2011) 'Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass', *Biomass and Bioenergy*, 35(1), pp. 298–307. doi: 10.1016/j.biombioe.2010.08.067.
- Channiwala, S. A. and Parikh, P. P. (2002) 'A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels', *Fuel*, 81(8), pp. 1051–1063. doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- Chávez-Sifontes, M. and Domine, M. E. (2013) 'Lignina, Estructura Y Aplicaciones: Métodos De Despolimerización Para La Obtención De Derivados Aromáticos De Interés Industrial Lignin, Structure and Applications: Depolymerization Methods for Obtaining Aromatic Derivatives of Industrial Interest', 4(4), pp. 15–46. doi: http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2013/Vol4/Nro4/3-ACI1184-13-full.pdf.
- Coordinación de Energías Renovables, S. de E. (2008) 'Energía Biomasa', *Energías Renovables*, p. 19. Available at: https://www.energia.gov.ar/contenidos/archivos/publicaciones/libro_energia_biomasa.pdf.
- Dhyani, V. and Bhaskar, T. (2017) 'A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass', *Renewable Energy*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.renene.2017.04.035.
- Francocci, F. and Reca, I. B. (2016) *Composition of Plant Biomass Biotech Engineering of Cell Wall to Optimize Biofuel Production, Biotransformation of Agricultural Waste and By-Products: The Food, Feed, Fibre, Fuel (4F) Economy*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-803622-8.00008-2.
- Friedl, A. et al. (2005) 'Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition', *Analytica Chimica Acta*, 544(1–2 SPEC. ISS.), pp. 191–198. doi: 10.1016/j.aca.2005.01.041.
- Gaggiotti, M. C. et al. (1996) 'TABLA DE COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ALIMENTOS : I – forrajes conservados', INTA. Centro Regional Santa Fe. EEA Rafaela, (1).
- García, R. et al. (2013) 'Biomass proximate analysis using thermogravimetry', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 139, pp. 1–4. doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.197.
- Goering, H. K. and Van Soest, P. J. (1970) 'Forage fiber analysis', *Agriculture handbook*, (379),

pp. 1–19.

- Gurevich Messina, L. I., Bonelli, P. R. and Cukierman, A. L. (2017a) 'Effect of acid pretreatment and process temperature on characteristics and yields of pyrolysis products of peanut shells', *Renewable Energy*. Elsevier Ltd, 114, pp. 697–707. doi: 10.1016/j.renene.2017.07.065.
- Gurevich Messina, L. I., Bonelli, P. R. and Cukierman, A. L. (2017b) 'In-situ catalytic pyrolysis of peanut shells using modified natural zeolite', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 159, pp. 160–167. doi: 10.1016/j.fuproc.2017.01.032.
- Han, L. et al. (2010) 'Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 88(2), pp. 199–206. doi: 10.1016/j.jaap.2010.04.007.
- Harmsen, P. et al. (2010) 'Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass', *Food and Biobased Research*, (September), pp. 1–49. doi: 10.1016/j.psep.2011.08.004.
- Jaurena, G. and Wawrzekiewicz, M. (2013) 'evaluación de forrajes y alimentos Guía de procedimientos analíticos', pp. 1–62.
- Kay Lup, A. N. et al. (2017) 'A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 56, pp. 1–34. doi: 10.1016/j.jiec.2017.06.049.
- Kniseley, R. N. (1974) 'Inductively Coupled Optical Emission Spectroscopy', *Analytical Chemistry*, 46(13), pp. 1110–1120. doi: 10.1021/ac60349a023.
- Lee, H. V. et al. (2014) 'Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process', *The Scientific World Journal*, 2014, pp. 1–20. doi: 10.1155/2014/631013.
- Lee, J. et al. (2017) 'Pyrolysis process of agricultural waste using CO₂ for waste management, energy recovery, and biochar fabrication', *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 185, pp. 214–222. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.10.092.
- Li, Y. (2014) 'Studies on the cellulose hydrolysis and hemicellulose monosaccharide degradation in concentrated hydrochloric acid'. saccharide degradation in concentrated hydrochloric acid'.
- Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H. (2006) 'Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review', *Energy and Fuels*, 20(3), pp. 848–889. doi: 10.1021/ef0502397.
- Nsafu, F. et al. (2015) 'Lignocellulose pyrolysis with condensable volatiles quantification by thermogravimetric analysis - Thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry method', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116, pp. 86–95. doi: 10.1016/j.jaap.2015.10.002.
- Pattathil, S. et al. (2015) 'Insights into plant cell wall structure, architecture, and integrity using glycome profiling of native and AFEX™-pretreated biomass', *Journal of Experimental Botany*, 66(14), pp. 4279–4294. doi: 10.1093/jxb/erv107.
- Pecha, B. and Garcia-Perez, M. (2015) *Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass*, Bioenergy. Anju Dahiya. doi: 10.1016/B978-0-12-407909-0.00026-2.
- Quan, C., Gao, N. and Song, Q. (2016) 'Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 121, pp. 84–92. doi: 10.1016/j.jaap.2016.07.005.

- Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilar, K. C. (1996) 'Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components', *Fuel*, 75(8), pp. 987–998. doi: 10.1016/0016-2361(96)00030-0.
- S, S. (2016) 'An Overview on Fungal Cellulases with an Industrial Perspective', *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 06(01), pp. 1–13. doi: 10.4172/2155-9600.1000461.
- Saldarriaga, J. F. et al. (2015) 'Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA)', *Fuel*. Elsevier Ltd, 140, pp. 744–751. doi: 10.1016/j.fuel.2014.10.024.
- Van de Velden, M. et al. (2010) 'Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction', *Renewable Energy*. Elsevier Ltd, 35(1), pp. 232–242. doi: 10.1016/j.renene.2009.04.019.
- Wang, S. et al. (2015) 'Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods', *Fuel*. Elsevier Ltd, 150, pp. 243–251. doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.045.

CAPÍTULO IV

ALTERNATIVAS DE VALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS BIOMÁSICOS DE LA INDUSTRIALIZACIÓN DEL TRIGO, EL ARROZ Y EL MANÍ

INTRODUCCIÓN

Como resultado de la demanda creciente de energía a nivel mundial, y los efectos negativos asociados a la producción energética basada en combustibles fósiles (calentamiento global y contaminación del aire entre otros), el interés en fuentes de energía alternativas, más limpias y sostenibles, como la biomasa está creciendo rápidamente. De acuerdo a un informe técnico publicado por la FAO (2009), Argentina posee condiciones ecológicas adecuadas, desde el punto de vista agronómico y forestal, para la producción de energía a partir de la biomasa. Siendo uno de los principales países productores de cereales y oleaginosas, presenta un gran potencial y ventajas comparativas para la producción de biocombustibles. A esto se le suman instrumentos legales que promueven el desarrollo de la bioenergía, como la sanción de la Ley Nacional de Biocombustibles 26.093 en 2006, que regula y promueve la producción y uso sustentable de biocombustibles, y la sanción de Ley 26.190 en el mismo año, posteriormente modificada por la Ley 27.191 en 2015, que fomenta la producción de energía eléctrica a partir de fuentes renovables de energía. La misma establece que al año 2025 el 20% de la energía eléctrica consumida debe ser generada a partir de recursos renovables.

De acuerdo a datos publicados en el Balance Energético Nacional 2015 (Ministerio de Energía y Minería, 2016), y como se puede extraer de la **Figura 4.1**, la energía derivada de la biomasa producida en el país apenas alcanza el 5%, siendo fuertemente dependiente de los hidrocarburos.

Aunque la biomasa solo puede suplir parte de las necesidades energéticas actuales, es una importante fuente de energía y probablemente tendrá un rol clave en la transición hacia una producción energética sostenible (Adelard, Poulsen and Rakotoniaina, 2015; Mao *et al.*, 2015). En este contexto, residuos biomásicos tanto agrícolas como urbanos (restos de comida y

de poda) constituyen fuentes primordiales de biomasa secundaria, adecuada para la generación de energía (Hoogwijk *et al.*, 2003; Koch, Helmreich and Drewes, 2015).

| ACTIVIDADES | PETROLEO | GAS NATURAL | CARBON MINERAL | NUCLEAR | HIDRAULICA | LEÑA | BAGAZO | EOLICA | SOLAR | ACEITES VEGETALES | ALCOHOLES VEGETALES | OTROS PRIMARIOS |
|-----------------------------|----------|-------------|----------------|---------|------------|------|--------|--------|-------|-------------------|---------------------|-----------------|
| Oferta Total (miles de TEP) | 26.225 | 42.687 | 1.514 | 2.204 | 3.565 | 913 | 804 | 180 | 1 | 1.673 | 425 | 365 |
| Porcentaje (%) | 32,6 | 53,0 | 1,9 | 2,7 | 4,4 | 1,1 | 1,0 | 0,2 | 0,0 | 2,1 | 0,5 | 0,5 |

*TEP: Tonelada Equivalente de Petróleo

Figura 4.1 Oferta Energética Total en Argentina. Datos tomados del BEN 2015.

Con recursos naturales limitados y presión creciente sobre los ecosistemas, una estrategia potencial para mitigar los impactos ambientales antropogénicos es hacer un mejor uso de los recursos disponibles. Basados en esta idea, un concepto popular es el de la economía circular (Geissdoerfer *et al.*, 2017) que se refiere a una sociedad donde los flujos de recursos son circulares más que lineales e implica la utilización eficiente de los mismos; los materiales son reciclados y poco desecho final es generado (**Figura 4.2**). En contraposición se encuentra el concepto de economía lineal (**Figura 4.3**). En este paradigma, primero se extraen las materias primas, se modifican y se fabrica un producto que luego es adquirido por un consumidor. Cuando éste deja de usarlo, el producto se convierte en residuo. Esta producción de residuos lleva al deterioro del medio ambiente en dos formas: por la extracción de recursos naturales y por la reducción del valor natural debido a la contaminación por residuos.

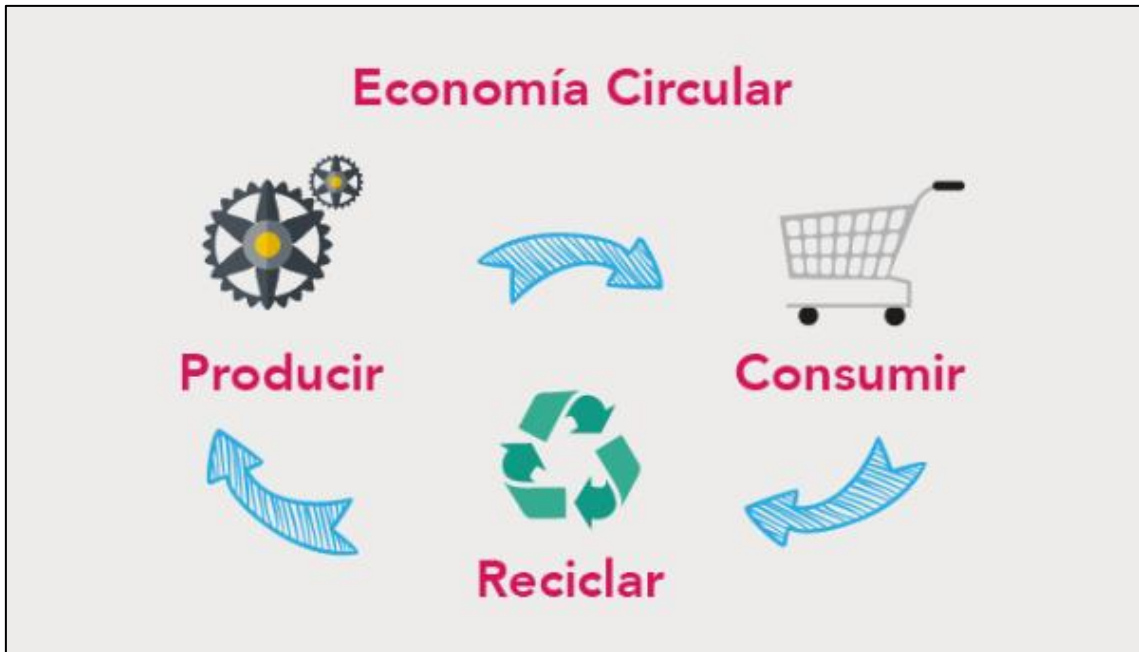


Figura 4.2 Modelo de Economía Circular. Tomado de <https://www.expoknews.com/primeros-pasos-a-una-economia-circular/>

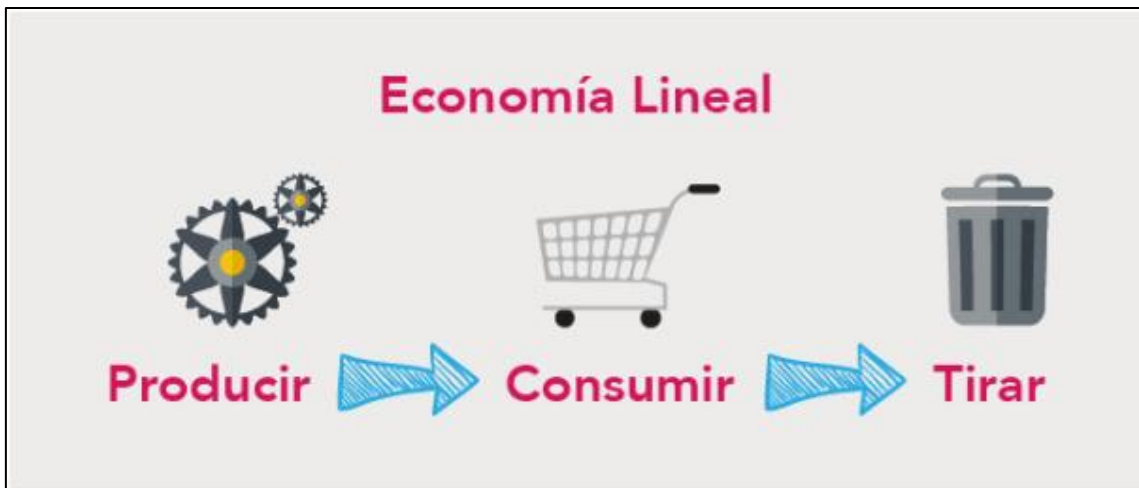


Figura 4.3 Modelo de Economía Lineal. Tomado de <https://www.expoknews.com/primeros-pasos-a-una-economia-circular/>

Otro término popular es la bioeconomía, que hace referencia al uso amplio de la biomasa reemplazando los recursos fósiles y donde el uso eficiente y en cascada de materia orgánica puede jugar un papel importante. En este sentido, flujos de recursos biomásicos circulares y

eficientes, la utilización y valorización de materiales previamente considerados de bajo o nulo valor, es clave (Murray, Skene and Haynes, 2017).

El Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea, en su Directiva 2008/98/CE (UE, 2008) definen **valorización** como cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función, en la instalación o en la economía en general.

Olofsson and Börjesson (2018), tratan el tema de valorización y reciclado de biomasa residual como un caso de reciclado en bucle abierto, es decir, como un intercambio entre dos sistemas de productos subsecuentes, que permite el uso de la biomasa residual del primer sistema, como materia prima del segundo. La **Figura 4.4** muestra esquema del reciclado en bucle abierto entre dos sistemas.

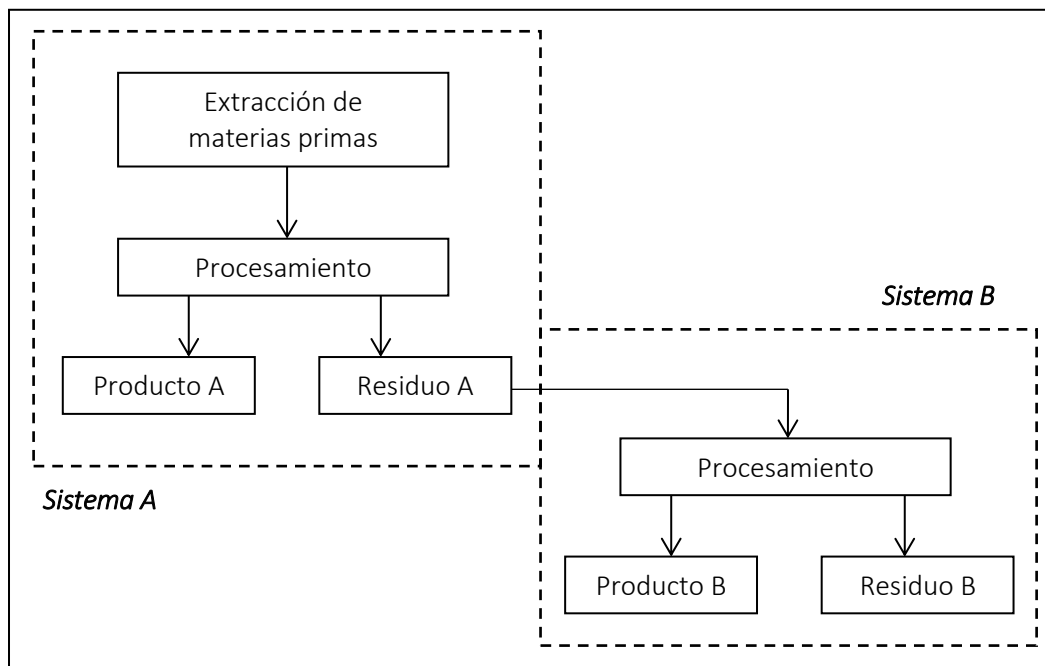


Figura 4.4 Ilustración esquemática del reciclado en bucle abierto entre dos sistemas A y B.

Tomado y adaptado de (Olofsson and Börjesson, 2018).

El presente capítulo tiene como **objetivo** analizar algunas alternativas de valorización de la biomasa residual actual o potencialmente disponibles en la Región Centro Pampeana Norte.

BIOENERGÍA

El término bioenergía hace referencia a la energía generada a partir de combustibles biomásicos. Estos combustibles pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos, generados a partir de procesos más o menos sofisticados y pueden utilizarse para diversas aplicaciones.

Mientras que en Argentina la biomasa suple el 5% de la demanda energética, el valor haciende al 14% de la demanda energética mundial. Del total, el 25% se utiliza industrialmente en los países desarrollados, mientras que el 75% restante lo utilizan países en desarrollo para calefacción doméstica (Parikka, 2004).

Las fuentes de biocombustibles pueden ser cultivos energéticos o subproductos, entre otras. La **Tabla 4.1** muestra un detalle de subproductos directos e indirectos de diferentes biomásas.

La biomasa (de origen vegetal o animal) para energía puede dividirse en dos grandes grupos dependiendo del contenido de humedad. Si el mismo supera el 60%, entonces se trata de biomasa húmeda, y si es inferior, se trata de biomasa seca. Ejemplos de biomasa húmeda se observan en la columna “Varios” de la **Tabla 4.1**; resultan particulares para su tratamiento mediante procesos químicos y en casos particulares, también procesos físicos, obteniéndose combustibles líquidos y gaseosos.

La biomasa seca, por su parte, puede generar a través de procesos termoquímicos o físico-químicos, energía térmica o productos secundarios en la forma de combustibles líquidos, sólidos o gaseosos (Coordinación de Energías Renovables, 2008).

Tabla 4.1 Clasificación de las fuentes de biocombustibles de subproductos. Tomado y adaptado de Escartín *et al.*, (2017)

| Fuentes Biocombustibles | | Biomasa leñosa | Biomasa herbácea | Biomasa de frutos y semillas | Varios |
|-------------------------|------------|--|--|--|-------------------------------------|
| Subproductos | Directos | Subproducto de desmonte | Subproductos de cultivos agrícolas | | Subproductos animales y hortícolas |
| | | Subproducto de operaciones de raleo y poda | Pajilla, tallos | Carozos, cáscaras, vainas | Deshechos de la lechería y feedlots |
| | Indirectos | Subproductos de la industria maderera Licor negro | Subproductos de la elaboración de fibras | Subproductos de la industria alimenticia | Efluentes citrícolas |

PROCESOS BIOQUÍMICOS

Digestión Anaeróbica de Biomasa para obtención de Bio-gas

La digestión anaeróbica es una tecnología eficiente y sustentable para reducir desechos y tiene las ventajas como bajo rendimiento de lodos, generación de energía, flujos de fertilizantes de mayor valor agregado y reducción de emisión de gases de efecto invernadero, comparado con tratamientos aeróbicos. La digestión anaeróbica se ha utilizado en las últimas décadas para producción de abonos y tratamiento de aguas residuales industriales. Actualmente se está expandiendo hacia el tratamiento de varios materiales lignocelulósicos, desde residuos agrícolas y forestales hasta desechos de alimentos y cultivos energéticos para la generación de gas (Toscano *et al.*, 2013; Surendra *et al.*, 2015). Generalmente se utilizan residuos animales o vegetales de baja relación carbono / nitrógeno.

El mayor desafío para la digestión anaeróbica de biomasa lignocelulósica es la biodegradabilidad de esos materiales, por lo que se han empleado diversos pretratamientos que han resultado efectivos para mejorar la producción de bio-gas.

La digestión anaeróbica es un proceso que convierte desechos orgánicos (líquidos y sólidos) en bio-gas a través de una serie de reacciones biológicas. Es un proceso bioquímico complejo que envuelve cuatro pasos: hidrólisis, fermentación/acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, llevados a cabo por diferentes grupos de microorganismos (Mes *et al.*, 2003; Surendra *et al.*, 2015). Debido al complicado mecanismo metabólico, las relaciones simbióticas entre los microorganismos son vitales para lograr la estabilidad del proceso. En el primer paso, residuos orgánicos no solubles (biopolímeros coloidales y en suspensión: proteínas, polisacáridos y lípidos) se escinden en monómeros (aminoácidos, azúcares, y ácidos grasos) a través de la hidrólisis. Esto es completado por enzimas producidas por bacterias acidogénicas. Luego de la hidrólisis, la acidogénesis utiliza esos monómeros como materia prima y los convierte en ácidos grasos volátiles y alcoholes. Luego, las bacterias acetogénicas convierten estos últimos en acetato e hidrógeno. Finalmente, las bacterias metanogénicas, usando acetato, hidrógeno y dióxido de carbono producen bio-metano. Por lo general, los procesos de hidrólisis y acidogénesis son más estables que la acetogénesis y metanogénesis. La estabilidad general de la digestión anaeróbica depende de un número de factores, entre los que se puede mencionar: temperatura, pH, nivel de inhibidores, tipo de residuos y condiciones de operación (Xu *et al.*, 2018).

El bio-gas producido contiene aproximadamente 55-75% en volumen de bio-metano y 25-45% en volumen de dióxido de carbono, que se puede usar para generar calor, mejorarlo a gas natural y co-generar electricidad y calor. La digestión anaeróbica ha sido considerada como una tecnología de producción neta de energía, dado que genera más energía que la que se consume en el proceso; la energía producida es de 1030 kcal/kg de DQO (Demanda Química de Oxígeno) eliminada (Xu *et al.*, 2018). La aplicación exitosa de la tecnología de digestión anaeróbica para la generación de bio-gas depende de los bioreactores empleados. Actualmente hay seis tipos de bioreactores ampliamente utilizados en países como Japón y Estados Unidos: reactor de tanque de agitación continua (CSTR), capa de lodo anaeróbico de flujo ascendente (UASB), reactor de lecho de lodo granular expandido (EGSB), biorreactor de circulación interna (IC), reactor de lecho fluidizado (FBR) y reactor híbrido. Básicamente, estos biorreactores

pueden clasificarse como "sistema de baja velocidad" (CSTR o plug-flow) y "sistemas de alta velocidad" (UASB, EGSB, IC, sistema de biofilm conectado FBR y sistema híbrido).

Digestión Anaeróbica de Biomasa para obtención de Bio-hidrógeno

El hidrógeno es considerado un portador de energía limpia debido a que no genera emisiones cuando es utilizado como combustible. Tiene alta densidad energética por unidad de masa (29000 kcal/kg) y jugará un importante rol en la industria energética de este siglo (Rahman *et al.*, 2015). La producción biológica de hidrógeno es amigable con el ambiente, relativamente fácil de operar, posee condiciones moderadas de trabajo (ambientales), y consume poca energía. Recientemente, un nuevo enfoque para la producción biológica de hidrógeno se viene desarrollando, y consiste en la utilización de la electrólisis de células microbianas (Liu *et al.*, 2010).

La producción de bio-hidrógeno incluye bio-fotólisis, fermentación oscura y foto-fermentación. La primera envuelve la utilización de algas verdes y cianobacterias fotosintéticas para escindir el agua en hidrógeno y oxígeno con luz solar. Las reacciones biológicas incluyen bio-fotólisis directa, por las algas verdes, e indirecta, por las cianobacterias. Para la fermentación oscura y la foto-fermentación se requieren bacterias heterótrofas en condiciones anaeróbicas en ausencia y presencia de luz, respectivamente. La fermentación oscura utiliza bacterias fermentativas anaeróbicas no-fotosintéticas como *Enterobacter*, *Bacillus* y *Clostridium* y sustancias ricas en carbohidratos como fuente de carbono y energía, en ausencia de luz, mientras que la foto-fermentación usa bacterias púrpuras no sulfurosas, usando ácidos orgánicos en presencia de luz.

Aunque numerosos estudios sobre producción de bio-hidrógeno a partir de variadas materias orgánicas se han llevado a cabo, todas han sido a escala laboratorio o piloto; hasta el momento no hay plantas instaladas a escala comercial. Los estudios a escala piloto cubrieron diversas tecnologías, diferentes tipos de biorreactores, utilizando diversos tipos de materias orgánicas. El tipo principal de biorreactor utilizado fue el CSTR (agitación continua), aunque también se usaron biorreactores de lecho fluidizado y de lecho de goteo. Los procesos de producción de bio-hidrógeno incluyen la fermentación oscura (Ren *et al.*, 2006; Vatsala, Raj and Manimaran, 2008; Lin, Peng and Wang, 2011; Pasupuleti, Sarkar and Venkata Mohan, 2014), la fermentación de hidrógeno y metano en dos etapas (Ueno, Fukui and Goto, 2007; Tapiavenegas *et al.*, 2015), así como el MEC, que utiliza microbios como biofilm (Heidrich *et al.*,

2013). Las materias primas de biomasa utilizadas fueron tanto aguas residuales domésticas como industriales. En general, la eficiencia de eliminación de DQO es baja en los fermentadores de biohidrógeno.

Digestión Anaeróbica para producción de Etanol

En la digestión anaeróbica se utilizan biomásas de alto contenido en azúcares o almidones, obteniendo como producto etanol, un combustible líquido de similares características a los que se obtienen de la refinación del petróleo. Las materias primas más comunes son la caña de azúcar, mandioca, sorgo dulce y maíz. El proceso incluye cuatro etapas: trituración y molienda, fermentación, destilación y rectificación.

Los métodos tradicionales de producción de etanol de primera generación, se basan en apenas dos etapas, la extracción de los concentrados de azúcares y su fermentación. En el caso de la producción de etanol de segunda generación a partir de biomasa lignocelulósica, el proceso es más complejo, ya que los polímeros de azúcares presentes deben ser desenlazados de la trama con la lignina, convertidos en sus respectivas unidades monoméricas y finalmente fermentados hasta etanol. De esta manera el proceso tiene las siguientes etapas principales (Sánchez Calvete, 2016):

1. Preparación del material lignocelulósico (Reducción de tamaño).
2. Pretratamiento del material.
3. Hidrólisis principal.
4. Fermentación.
5. Recuperación del etanol.

PROCESOS TERMOQUÍMICOS

Combustión y co-combustión de biomasa con carbón para generar calor y energía

La combustión directa de biomasa es el método más común usado en producción de calor y energía a partir de la biomasa para industrias, hogares, o generación de electricidad (Nussbaumer, 2003). Entre las diferentes tecnologías de combustión de biomasa, la de lecho fluidizado es una de las más prometedoras, dado que cumple con la regla de las tres T's: alta Temperatura, fuertes Turbulencias de la mezcla de gases y largos Tiempos de residencia.

Los lechos fluidizados son ampliamente utilizados en procesos industriales, incluyendo craqueo catalítico fluidizado (FCC), secado, recubrimiento de sólidos y combustión/gasificación de combustibles sólidos (como biomasa) para generación de vapor, electricidad e hidrógeno. La combustión en lecho fluidizado (FBC) tiene ventajas como flexibilidad de materia prima (tamaño, tipo y contenido de humedad), alta eficiencia y bajos niveles de emisiones. Calderas de lecho fluidizado se utilizan en fábricas de papel y pasta de celulosa y aserraderos para producir vapor a alta presión y electricidad, particularmente en Europa y Norte América.

En una caldera de lecho fluido típica, la biomasa, junto con el material inerte del lecho, por ejemplo arena, sílice, alúmina o cenizas, y un sorbente (caliza) se mantienen en suspensión por medio de una corriente de aire. Es posible controlar los parámetros que influyen en la combustión: turbulencia, tiempo y temperatura (normalmente 800 °C - 900 °C). Mediante estos controles se aprovechará el calor generado a una temperatura más baja que en una caldera convencional, pero sin pérdida de eficiencia (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), 2008).

A pesar de todas las ventajas de FBC, se presentan algunos inconvenientes como sinterización, deposición de cenizas y aglomeración del material del lecho (Shimizu *et al.*, 2006).

La co-combustión, por su parte, ha mostrado ser una tecnología económica para lograr el objetivo de incrementar procesos de conversión de biomasa en energía, disminuyendo por lo tanto la emisión de gases de efecto invernadero y otros gases tóxicos como SO_x y quizás NO_x (Femp, 2004; Baxter, 2005; McIlveen-Wright *et al.*, 2007). Sirve para instalaciones de alta potencia, y consiste en reemplazar parte del combustible (generalmente carbón mineral) por biomasa. Estas ventajas han permitido el desarrollo y uso de la co-combustión con biomasa en todo el mundo, particularmente en Estados Unidos, Finlandia, Dinamarca, Alemania, Austria, España, entre otros. En Argentina, la Central Térmica San Nicolás hizo un estudio para incorporar biomasa en la combustión, pero finalmente debido a los altos costos del peletizado, no la incorporaron.

Entre los desafíos técnicos que esta tecnología presenta, se encuentra el aglomeramiento del lecho, y es de hecho, uno de los mayores problemas de la combustión de la biomasa. Esto puede causar total o parcial desfluidización del lecho, y como resultado, el paro de la planta. Cuando dos o más partículas se juntan, cambian el peso original, por lo que ya no pueden ser fluidizadas por el gas inicial, cuyo caudal fue elegido en base al tamaño inicial de partículas. La

ceniza de la biomasa contiene compuestos alcalinos que pueden reaccionar con las partículas del lecho (generalmente cuarzo) para formar silicatos alcalinos de bajo punto de fusión que contribuirían a la formación de aglomerados.

Una de las soluciones más prácticas al problema de las cenizas, es la adición de caolín (Öhman and Nordin, 2000) y zeolitas (Wang *et al.*, 2012) que podrían retardar el proceso de desfluidización.

Gasificación de Biomasa

La gasificación es un proceso que ha atraído el interés del sector científico como del industrial, debido a la alta eficiencia energética y la flexibilidad de aplicaciones del gas producido. En el proceso de gasificación, la biomasa u otro combustible carbonoso es convertido en gas, llamado gas de síntesis (syngas, en inglés) compuesto principalmente por monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂), dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄). También es llamado “gas pobre”, cuando el agente gasificante es aire, por su bajo contenido calórico, en relación al gas natural (aproximadamente la cuarta parte).

La elección del agente gasificante es importante para la posterior composición del gas. Este agente puede ser aire, oxígeno, vapor, o una mezcla de dos. Usar aire es conveniente y económico, pero el contenido de nitrógeno en el producto es alto, lo que no solo reduce el poder calorífico del mismo, sino que también reduce la eficiencia energética de todo el proceso. Usar oxígeno puede evitar este inconveniente, pero la remoción del mismo, implica un alto costo. A su vez, al usar oxígeno se promueven reacciones de oxidación por la formación de CO₂ y H₂O (Xu, Pang and Levi, 2011). Por ello, el vapor está ganando interés como gasificante. Una ventaja de este agente, es que promueve reacciones de reformado de carbón y metano, ambas generadoras de hidrógeno. Por lo tanto, el contenido de hidrógeno en el gas de síntesis final es más alto que usando los otros gasificantes.

Entre los usos de este gas de síntesis se encuentra la combustión, la generación de combustibles líquidos (vía síntesis de Fischer-Tropsch) o purificación para obtener H₂. Sin embargo, el producto que se obtiene directamente de la gasificación contiene alquitrans (Zhang and Pang, 2017) y otros contaminantes gaseosos como sulfuro de hidrógeno (H₂S) y amoníaco (NH₃) (Hongrapipat *et al.*, 2014). El contenido de estos contaminantes depende del tipo de materia prima, la tecnología de gasificación y las condiciones operativas. Para todas las aplicaciones del gas, se requiere que el contenido de alquitrán se encuentre por debajo de un

nivel tal que no ocurran condensaciones durante el transporte o el uso del gas. Muchas tecnologías han sido reportadas en la bibliografía para limpiar el gas de síntesis, que incluyen métodos húmedos a baja temperatura (adsorción por solventes) y métodos secos a altas temperaturas (craqueo catalítico y adsorción). Sin embargo, la clave es desarrollar una operación de limpieza económica y que no genere problemas ambientales.

Pirólisis de Biomasa para obtención de Bio-oils

Consiste en una tecnología simple de conversión térmica en atmósfera inerte controlada, cuyas aplicaciones pueden ser:

- Producción de combustibles líquidos y químicos utilizando biomasa leñosa para maximizar el retorno económico;
- Utilización de materias primas de bajo valor, como residuos forestales, residuos agrícolas o desechos sólidos orgánicos para minimizar los costos operativos.

En la pirólisis, las sustancias carbonosas son calentadas en ausencia de oxígeno hasta una temperatura determinada que descompone esas sustancias en carbón sólido, vapores y gases no condensables. Los rendimientos de estas tres fracciones dependen principalmente de la rampa de calentamiento y el tiempo de residencia.

Pirólisis de biomasa para obtención de carbón vegetal

El carbón vegetal es uno de los combustibles más antiguos en la historia de la humanidad, durante la cual ha satisfecho necesidades primordiales como calefacción, preparación de alimentos, fabricación de utensilios. Consiste en el residuo sólido que queda luego de la carbonización de la biomasa (madera), en condiciones controladas, en un espacio cerrado.

De acuerdo a la FAO (FAO, 1983) los pasos del proceso de fabricación de carbón vegetal incluyen: i) cultivo de la leña, ii) cosecha de la madera, iii) secado y preparación de la madera para la carbonización, iv) carbonización de la madera para obtener el carbón vegetal, v) tamizado, almacenamiento y transporte a depósito o puntos de distribución.

Cuando la madera está seca y calentada a alrededor de 280 C, comienza espontáneamente a fraccionarse, produciendo carbón más vapor de agua, ácido acético y compuestos químicos más complejos, fundamentalmente en la forma de alquitranes y gases no condensables. Este proceso de fraccionamiento espontáneo o carbonización, continúa hasta

que queda sólo el residuo carbonizado llamado carbón vegetal. A menos que se proporcione más calor externo, el proceso se detiene y la temperatura alcanza un máximo de aproximadamente 400 C. Sin embargo, este carbón contiene todavía apreciables cantidades de residuos alquitranosos, junto con las cenizas de la madera original. El contenido de cenizas en el carbón es de alrededor del 30% en peso, y el balance es carbono fijo, alrededor del 67-70%. Un ulterior calentamiento aumenta el contenido de carbono fijo, eliminando y descomponiendo aún más los alquitranes. Una temperatura de 500 °C da un contenido típico de carbono fijo de alrededor del 85% y un contenido de materia volátil de cerca del 10%. A esta temperatura, el rendimiento del carbón es de aproximadamente el 33% del peso de la madera secada al horno carbonizada. Por lo tanto, el rendimiento teórico del carbón vegetal varía con la temperatura de carbonización, debido al cambio de contenido de material volátil alquitranado (Brewer *et al.*, 2010).

Bajas temperaturas de carbonización dan un mayor rendimiento en carbón vegetal, pero de baja calidad, corrosivo (por contener alquitranes ácidos), y que no quema con una llama limpia sin humo. Un buen carbón vegetal comercial debería contener carbono fijo en alrededor del 75% para lo cual se requiere una temperatura final de carbonización de alrededor de 500 °C (FAO, 1983).

Carbón activado

El nombre de *carbón activado* se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente, a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. El carbón activado es un adsorbente muy versátil ya que el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de tecnología actual y futura (Luna *et al.*, 2007).

Estos carbones han probado ser adsorbentes efectivos para la remoción de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, polares o no polares en fase acuosa o en medios gaseosos (Chingombe, Saha and Wakeman, 2005). El carbón activado tiene alta área superficial, estructura de poros y química superficial ajustables, buena termo estabilidad a altas temperaturas tanto en atmósfera inerte o reductora, baja reactividad ácido-base. (Pietrzak and Badosz, 2007). Esta tecnología está recibiendo mucha atención debido a su eficiente capacidad en el control de la contaminación del aire, recuperación de solventes, procesamiento de

comidas, tratamiento de aguas residuales, recuperación de metales, catálisis, etc. (Crini, 2006; Pietrzak and Bandosz, 2007; Singh *et al.*, 2008).

Los carbones activados comerciales son preparados a partir de materiales precursores con un alto contenido en carbono. Por lo general se producen a partir de biomasa leñosa, desechos de la agricultura y carbón vía pirólisis, y se activan a elevadas temperaturas. Entre las materias primas se puede nombrar: aserrín (Wang, Tan and Liang, 2009), cáscara de coco, carozo y piel de frutas (Angin, 2014), turba (Veksha, Sasaoka and Uddin, 2009), y carbón bituminoso (Bagreev *et al.*, 2004).

La elección del precursor es fundamentalmente una función de su disponibilidad, precio y pureza, pero el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final deben ser igualmente tomados en cuenta. Los carbones activados tienen un alto costo que va desde US\$ 1200 hasta US\$ 14,000 la tonelada (Luna *et al.*, 2007).

El carbón activado contiene grupos funcionales unidos a anillos aromáticos fusionados, que tendrían propiedades químicas similares a los hidrocarburos aromáticos. Los grupos funcionales de superficie que se encuentran en la matriz carbonosa pueden ser manipulados mediante procedimientos térmicos, hidro-térmicos o químicos para generar funciones particulares. Por ejemplo, pirolizando carbón hidrotérmico en presencia de KOH se incrementa el área superficial desde 10 m²/g a 1200 m²/g, debido principalmente a la remoción de cadenas ácidas laterales que podrían bloquear el ingreso a los poros (Lachos-Perez *et al.*, 2017).

Activaciones físicas y químicas son técnicas comunes para preparar carbones activados. De ambas, las activaciones químicas se prefieren debido a su simplicidad, menor tiempo de activación, mayor rendimiento, menor temperatura de proceso y mejor desarrollo de la estructura porosa (Ao *et al.*, 2018).

PROCESOS FÍSICOS

Pellets y briquetas

Se consideran briquetas los densificados cuya dimensión menor es mayor de 30 mm, y pellets los que tienen menos de 30 mm (**Figura 4.5**) (BioPlat-Ministerio de Economía y Competitividad, 2012).

Se define la densificación como la transformación físico-mecánica, con o sin aditivos, de la materia lignocelulósica de granulometría fina y densidad baja, en sólidos de forma y tamaño regulares y densidad elevada. La baja densidad física y energética de los residuos de la biomasa, así como su contenido en humedad y heterogeneidad, determinan que en la mayoría de los casos estos residuos no sean atractivos para reemplazar a los combustibles tradicionales. Por este motivo, la densificación es un modo de producir biocombustibles sólidos con calidad comercial suficiente (BioPlat-Ministerio de Economía y Competitividad, 2012).

Normalmente, el peletizado es un proceso de granulación mediante extrusión, aunque también puede ser por impacto. En los tipos de fabricación más comunes el principio operativo se basa en la presión ejercida por una serie de rodillos sobre el material, situados sobre una matriz metálica dotada de orificios de calibre variable. La materia prima atraviesa la matriz al mismo tiempo que se comprime, obteniéndose a la salida un diámetro característico a la matriz empleada. A la salida de la matriz, un dispositivo compuesto de cuchillas, corta los cilindros, aún blandos, a la medida de la longitud deseada (BioPlat-Ministerio de Economía y Competitividad, 2012; Ortíz et al., 2003).

Las temperaturas originadas durante la fase de prensado producen un reblandecimiento de la lignina, de forma que tras su enfriamiento funciona como un aglomerante de las partículas. Esta acción aglomerante de la lignina a alta temperatura, permite que para la fabricación de pellets y briquetas, a partir de elementos de lignocelulósicos, no sea necesario agregar ningún tipo de aglomerante (resinas o ceras) (Ortíz *et al.*, 2003).



Figura 4.5 Pellets y briquetas de biomasa. Imagen tomada de http://www.glem.es/blog/wp-content/uploads/2012/10/Biobrennstoffe_05.jpg

Se entiende por poder calorífico la cantidad de energía desprendida por un kg de combustible al quemarse. Si en la combustión el agua se recoge condensada tendremos el poder calorífico superior (PCS). Si el agua se evapora tendremos el poder calorífico inferior (PCI). Siempre el PCS es mayor que el PCI, ambos son medidos en kcal/kg o kJ/kg (Martín, 1992)

Esta es la característica fundamental que define a un combustible como tal. Altos poderes caloríficos, indican buenos combustibles y bajos poderes caloríficos señalan combustibles más discretos. El poder calorífico de los pellets y briquetas será función del material de procedencia, depende fundamentalmente de la composición química del combustible. Suponiendo que es madera y corteza sin aditivos su poder calorífico será el de la madera de la que proviene (Martín, 1992).

Al fabricar y comercializar este tipo de combustibles, se disminuye considerablemente la cantidad de residuos, se reduce el volumen transportado, así como también se logra una combustión más limpia y eficiente. La combustión de pellets y briquetas es más atractiva ambientalmente debido a que reduce las emanaciones de CO₂ en un 50% comparado con la combustión de leña o astillas, posee bajas concentraciones de azufre y nitrógeno entre 0,004–0,007% y 0,05–0,16% del peso seco final de cada pellet respectivamente (Soto and Núñez, 2008). La materia prima tiene un contenido de humedad entre 8-12%, obteniendo una

eficiencia energética de 4500 kcal/kg como poder calorífico superior (Ortíz *et al.*, 2003). En consecuencia, la combustión de pellets contribuye a disminuir las concentraciones de CO₂, SO_x y NO_x causantes del “efecto invernadero” y el cambio climático.

Paneles aglomerados

Los paneles o tableros aglomerados son materiales elaborados a partir de partículas o fibras homogeneizadas, las cuales son aglomeradas con diferentes resinas que les brindan a éstos diferentes propiedades, dependiendo del tipo de aplicación al que vaya a ser sometidos (Badila *et al.*, 2014). Estos materiales han sido utilizados desde hace tiempo como suplentes de los productos de madera pura en muchas aplicaciones debido a varias ventajas, como su bajo costo debido a la cantidad de madera utilizada comparado con los tableros de madera sólida, son rígidos, suaves, de fácil procesado, buena estabilidad y tensión, entre otros. Una de las características más relevantes de los tableros es su resistencia a la humedad, los arañazos, golpes o suciedad, lo cual es debido a una capa de recubrimiento que confiere la resistencia requerida (Badila *et al.*, 2014).

Los tableros aglomerados se pueden clasificar en dos grandes grupos de acuerdo a la procedencia del material: tableros de fibras (**Figura 4.6**) y tableros de partículas (**Figura 4.7**). Los primeros son fabricados mediante la compresión de fibras de madera que han sido refinadas previamente. Pueden ser aglomerados utilizando resinas sintéticas o productos naturales, o mediante procesos termo-mecánicos a altas temperaturas (Muttill *et al.*, 2014).



Figura 4.6 Paneles aglomerados de fibras.



Figura 4.7 Paneles aglomerados de partículas.

Los paneles de partículas, como su nombre lo indica, son materiales elaborados a partir de partículas de madera aglomeradas con diferentes tipos de adhesivos a altas temperaturas y presiones. Como aglutinantes, se emplean resinas sintéticas o naturales, siendo las sintéticas las más usadas debido a las propiedades físico-mecánicas que éstas le brindan a los tableros (Kelly, 1977).

Los materiales lignocelulósicos se encuentran entre los recursos naturales que han encontrado un amplio rango de aplicaciones en diferentes sectores de la ingeniería, principalmente en el sector de la construcción (Satyanarayana, Guimarães and Wypych, 2007). En este sentido, la fabricación de paneles aglomerados modificados con materiales lignocelulósicos (eco tableros) permite el aprovechamiento de materiales que constituyen residuos de la industria (Chumo Zambrano and González Velázquez, 2017).

Son numerosos los estudios que analizan la utilización de residuos de biomasa lignocelulósica para la fabricación de paneles aglomerados, como lo publicado por Viejo and Rojas, (2014) que obtuvieron paneles de buena calidad utilizando cáscara de mandioca, o el trabajo de Chumo Zambrano and González Velázquez, (2017) quienes fabricaron eco tableros con cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar. Se puede nombrar también la construcción de paneles de cáscara de maní para la construcción, desarrollados en el CEVE-AVE-CONICET por la Dra. Mariana Gatani (Gatani *et al.*, 2014; Gatani, 2018).

CONCLUSIONES

Argentina posee condiciones ecológicas adecuadas, desde el punto de vista agronómico y forestal, para la producción de energía a partir de la biomasa. Siendo uno de los principales países productores de cereales y oleaginosas, presenta un gran potencial y ventajas comparativas para la producción de biocombustibles a partir de residuos de biomasa lignocelulósica.

La economía circular, que plantea la utilización y valorización de materiales previamente considerados de bajo o nulo valor, se constituye como un nuevo paradigma en la producción nacional. En este sentido, son numerosos los procesos que permitirían el aprovechamiento de los residuos biomásicos generados por la industria agroalimentaria de la Región Centro Pampeana Norte.

En este capítulo se realizó una recopilación de los procesos bioquímicos (digestión anaeróbica para genera metano, hidrógeno y etanol) procesos termoquímicos (combustión y co-combustión, gasificación, pirólisis, carbonización) y procesos físicos (para fabricación de pellets, briquetas y paneles aglomerados).

De los posibles tratamientos de valorización a los que se pueden someter los residuos biomásicos de la industrialización del trigo, el arroz y el maní, la pirólisis se presenta como una alternativa superadora, debido principalmente a la potencialidad que tiene la misma de generar no solo combustibles, sino también químicos plataforma, de alto valor para la industria química fina.

BIBLIOGRAFÍA

- Adelard, L., Poulsen, T. G. and Rakotoniaina, V. (2015) 'Biogas and methane yield in response to co-and separate digestion of biomass wastes', *Waste Management and Research*, 33(1), pp. 55–62. doi: 10.1177/0734242X14559406.
- Angin, D. (2014) 'Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride', *Fuel*. Elsevier Ltd, 115, pp. 804–811. doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.060.
- Ao, W. et al. (2018) 'Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 92(April), pp. 958–979. doi: 10.1016/j.rser.2018.04.051.
- Badila, M. et al. (2014) 'Powder coating of veneered particle board surfaces by hot pressing', *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V., 77(10), pp. 1547–1553. doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.09.018.
- Bagreev, A. et al. (2004) 'Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide', *Carbon*, 42(3), pp. 469–476. doi: 10.1016/j.carbon.2003.10.042.
- Baxter, L. (2005) 'Biomass-coal co-combustion: Opportunity for affordable renewable energy', *Fuel*, 84(10), pp. 1295–1302. doi: 10.1016/j.fuel.2004.09.023.
- BioPlat-Ministerio de Economía y Competitividad, G. de E. (2012) *Pélets de biomasa en España*. Available at: http://www.bioplat.org/setup/upload/modules_docs/content_cont_URI_3387.pdf (Accessed: 30 August 2018).
- Brewer, W. et al. (2010) *Investigation of Charcoal Production Methods for Sajalices, Panama*. Houghton. Available at: http://www.cee.mtu.edu/~dwatkins/idesign09/12-16-10_MCSES_Final_Report.pdf (Accessed: 30 August 2018).
- Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R. J. (2005) 'Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon', *Carbon*, 43(15), pp. 3132–3143. doi: 10.1016/j.carbon.2005.06.021.
- Chumo Zambrano, N. L. and González Velázquez, J. L. (2017) *Ecotableros a base de residuos agroindustriales de cascarilla de arroz y bagazo de caña de azúcar en el Cantón Tosagua, Manabí*.
- Coordinación de Energías Renovables, S. de E. (2008) 'Energía Biomasa', *Energías Renovables*, p. 19. Available at: https://www.energia.gov.ar/contenidos/archivos/publicaciones/libro_energia_biomasa.pdf.
- Crini, G. (2006) 'Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review', *Bioresource Technology*, 97(9), pp. 1061–1085. doi: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- Escartín, C. et al. (2017) *Análisis espacial del balance energético derivado de la biomasa - Metodología WISDOM - Provincia de Córdoba*. 2017th edn. Edited by R. Errasti and M. Piroma. Buenos Aires: FAO.
- FAO (2009) 'Análisis del Balance de Energía derivada de Biomasa en Argentina -', p. 118. Available at: <http://www.fao.org/docrep/011/i0900s/i0900s00.htm>.
- FAO, F. and A. O. (1983) 'Logística de una producción de carbón vegetal', in *Métodos simples para fabricar carbón vegetal*. FAO. Available at: <http://www.fao.org/docrep/X5328S/X5328S02.htm#d> (Accessed: 30 August 2018).

- Femp, A. (2004) 'Biomass Cofiring in Coal-Fired Boilers', *Management*, pp. 1–40. doi: 10.1260/014459803769520070.
- Gatani, M. et al. (2014) 'New Process for Peanut Husks Panels: Incorporation of Castor Oil Polyurethane Adhesive and Different Particle Sizes', *Key Engineering Materials*, 600, pp. 452–459. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.600.452.
- Gatani, M. (2018) Centro Experimental de la Vivienda Económica, (CONICET). Available at: http://www.ceve.org.ar/noticia_92_paneles-de-cascara-de-mani-en-cientificos-industria-argentina.php (Accessed: 27 November 2018).
- Geissdoerfer, M. et al. (2017) 'The Circular Economy – A new sustainability paradigm?', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 143, pp. 757–768. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.12.048.
- Heidrich, E. S. et al. (2013) 'Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell', *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(15), pp. 6979–6989. doi: 10.1007/s00253-012-4456-7.
- Hongrapipat, J. et al. (2014) 'Investigation of simultaneous removal of ammonia and hydrogen sulphide from producer gas in biomass gasification by titanomagnetite', *Fuel*. Elsevier Ltd, 135, pp. 235–242. doi: 10.1016/j.fuel.2014.06.037.
- Hoogwijk, M. et al. (2003) 'Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy', *Biomass and Bioenergy*, 25(2), pp. 119–133. doi: 10.1016/S0961-9534(02)00191-5.
- Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) (2008) *Biomasa: Industria*. Madrid.
- Kelly, M. W. (1977) 'Critical literature review of relationship between processing parameters and physical properties of particleboard', *Forest product laboratory*, pp. 1–57.
- Koch, K., Helmreich, B. and Drewes, J. E. (2015) 'Co-digestion of food waste in municipal wastewater treatment plants: Effect of different mixtures on methane yield and hydrolysis rate constant', *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 137, pp. 250–255. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.10.025.
- Lachos-Perez, D. et al. (2017) 'Applications of subcritical and supercritical water conditions for extraction, hydrolysis, gasification, and carbonization of biomass: a critical review', *Biofuel Research Journal*, 4(2), pp. 611–626. doi: 10.18331/BRJ2017.4.2.6.
- Lin, C. L., Peng, T. H. and Wang, W. J. (2011) 'Effect of particle size distribution on agglomeration/defluidization during fluidized bed combustion', *Powder Technology*. Elsevier B.V., 207(1–3), pp. 290–295. doi: 10.1016/j.powtec.2010.11.010.
- Liu, H. et al. (2010) 'Microbial electrolysis: Novel technology for hydrogen production from biomass', *Biofuels*, 1(1), pp. 129–142. doi: 10.4155/bfs.09.9.
- Luna, D. et al. (2007) *Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco*. Available at: https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/43440315/carbon_v2.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1535740131&Signature=4JoWXkRYrDqIKS%2BFMbKoQ%2B9FXXc%3D&response-content-disposition=inline%3Bfilename%3DObtencion_de_carbon_activado_a_par (Accessed: 31 August 2018).
- Mao, C. et al. (2015) 'Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 45, pp. 540–555. doi: 10.1016/j.rser.2015.02.032.
- Martín, F. M. (1992) 'Pélets y briquetas', in *Ecología*. Available at: http://infomadera.net/uploads/articulos/archivo_2293_9990.pdf (Accessed: 31 August 2018).

- McIlveen-Wright, D. R. *et al.* (2007) 'A technical and environmental analysis of co-combustion of coal and biomass in fluidised bed technologies', *Fuel*, 86(14 SPEC. ISS.), pp. 2032–2042. doi: 10.1016/j.fuel.2007.02.011.
- Mes, T. De *et al.* (2003) *Bio-hydrogen*.
- Ministerio de Energía y Minería, P. de la N. (2016) 'Balance Energético Nacional 2015', *Secretaría de Planeamiento Energético Estratégico*, pp. 1–40. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- Murray, A., Skene, K. and Haynes, K. (2017) 'The Circular Economy: An Interdisciplinary Exploration of the Concept and Application in a Global Context', *Journal of Business Ethics*. Springer Netherlands, 140(3), pp. 369–380. doi: 10.1007/s10551-015-2693-2.
- Muttill, N. *et al.* (2014) 'Comparative Study of Bond Strength of Formaldehyde and Soya based Adhesive in Wood Fibre Plywood', *Procedia Materials Science*. Elsevier B.V., 6(Icmpec), pp. 2–9. doi: 10.1016/j.mspro.2014.07.002.
- Nussbaumer, T. (2003) 'Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction', *Energy and Fuels*, 17(6), pp. 1510–1521. doi: 10.1021/ef030031q.
- Öhman, M. and Nordin, A. (2000) 'The role of kaolin in prevention of bed agglomeration during fluidized bed combustion of biomass fuels', *Energy and Fuels*, 14(3), pp. 618–624. doi: 10.1021/ef990198c.
- Olofsson, J. and Börjesson, P. (2018) 'Residual biomass as resource – Life-cycle environmental impact of wastes in circular resource systems', *Journal of Cleaner Production*, 196, pp. 997–1006. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.06.115.
- Ortíz, L. *et al.* (2003) 'Aprovechamiento de la Biomasa Forestal producida por la Cadena Monte-Industria. Parte III: Producción de elementos densificados', *Revista CIS-Madera*, 10, pp. 17–32. Available at: https://unionsagrarias.org/archivos/docs/Aprovechameinto_Biomasa_I.pdf (Accessed: 31 August 2018).
- Parikka, M. (2004) 'Global biomass fuel resources', *Biomass and Bioenergy*, 27(6), pp. 613–620. doi: 10.1016/j.biombioe.2003.07.005.
- Pasupuleti, S. B., Sarkar, O. and Venkata Mohan, S. (2014) 'Upscaling of biohydrogen production process in semi-pilot scale biofilm reactor: Evaluation with food waste at variable organic loads', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 39(14), pp. 7587–7596. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.034.
- Pietrzak, R. and Badosz, T. J. (2007) 'Activated carbons modified with sewage sludge derived phase and their application in the process of NO₂ removal', *Carbon*, 45(13), pp. 2537–2546. doi: 10.1016/j.carbon.2007.08.030.
- Rahman, S. N. A. *et al.* (2015) 'Overview of Biohydrogen Production Technologies and Application in Fuel Cell', *American Journal of Chemistry*, 5, pp. 13–23. doi: 10.5923/c.chemistry.201501.03.
- Ren, N. *et al.* (2006) 'Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system', *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(15), pp. 2147–2157. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.02.011.
- Sánchez Calvete, A. (2016) *Producción integrada de etanol y metano a partir de bagazo de caña de azúcar pretratado mediante procesos térmicos*. Universidad de Valladolid.
- Satyanarayana, K. G., Guimarães, J. L. and Wypych, F. (2007) 'Studies on lignocellulosic fibers of

- Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(7), pp. 1694–1709. doi: 10.1016/j.compositesa.2007.02.006.
- Shimizu, T. *et al.* (2006) 'Fluidized-bed combustion characteristics of cedar pellets by using an alternative bed material', *Energy and Fuels*, 20(6), pp. 2737–2742. doi: 10.1021/ef0601723.
- Singh, K. P. *et al.* (2008) 'Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material', *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), pp. 626–641. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.017.
- Soto, G. and Núñez, M. (2008) 'Fabricación de pellets de carbonilla, usando aserrín de *Pinus radiata* (D. Don), como material aglomerante', *Maderas, Ciencia y Tecnología*, 10(2), pp. 129–137. Available at: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48510205> (Accessed: 31 August 2018).
- Surendra, K. C. *et al.* (2015) 'Anaerobic Digestion-Based Biorefinery for Bioenergy and Biobased Products', *Industrial Biotechnology*, 11(2), pp. 103–112. doi: 10.1089/ind.2015.0001.
- Tapia-Venegas, E. *et al.* (2015) 'Biohydrogen production by dark fermentation: scaling-up and technologies integration for a sustainable system', *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(4), pp. 761–785. doi: 10.1007/s11157-015-9383-5.
- Toscano, G. *et al.* (2013) 'Anaerobic digestion of residual lignocellulosic materials to biogas and biohydrogen', *Chemical Engineering Transactions*, 32, pp. 487–492. doi: 10.3303/CET1332082.
- UE (2008) 'Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo Europeo', *Parlamento Europeo*, p. 28 pags. (43 artículos). Available at: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:01:ES:HTML>.
- Ueno, Y., Fukui, H. and Goto, M. (2007) 'Operation of a two-stage fermentation process producing hydrogen and methane from organic waste', *Environmental Science and Technology*, 41(4), pp. 1413–1419. doi: 10.1021/es062127f.
- Vatsala, T. M., Raj, S. M. and Manimaran, A. (2008) 'A pilot-scale study of biohydrogen production from distillery effluent using defined bacterial co-culture', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 33(20), pp. 5404–5415. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.015.
- Veksha, A., Sasaoka, E. and Uddin, M. A. (2009) 'The influence of porosity and surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air', *Carbon*. Elsevier Ltd, 47(10), pp. 2371–2378. doi: 10.1016/j.carbon.2009.04.028.
- Viejo, F. and Rojas, L. (2014) 'Obtención y Caracterización de Materiales Compactados a partir de Cáscara de Yuca para la Fabricación de Tableros De Partículas', *Revista Colombiana de Materiales*, 1(V), pp. 158–163. Available at: <http://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/view/19446/16607>.
- Wang, L. *et al.* (2012) 'A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications', *Energy Procedia*, 20(1876), pp. 20–29. doi: 10.1016/j.egypro.2012.03.004.
- Wang, T., Tan, S. and Liang, C. (2009) 'Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation', *Carbon*. Elsevier Ltd, 47(7), pp. 1880–1883. doi: 10.1016/j.carbon.2009.03.035.

- Xu, C. (Charles) *et al.* (2018) '1.19 Biomass Energy', *Comprehensive Energy Systems*, 1, pp. 770–794. doi: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00121-8.
- Xu, Q., Pang, S. and Levi, T. (2011) 'Reaction kinetics and producer gas compositions of steam gasification of coal and biomass blend chars, part 2: Mathematical modelling and model validation', *Chemical Engineering Science*. Elsevier, 66(10), pp. 2232–2240. doi: 10.1016/j.ces.2011.02.054.
- Zhang, Z. and Pang, S. (2017) 'Experimental investigation of biomass devolatilization in steam gasification in a dual fluidised bed gasifier', *Fuel*. Elsevier Ltd, 188, pp. 628–635. doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.074.

CAPÍTULO V

PROPUESTA DE UNA ALTERNATIVA DE VALORIZACIÓN DE BIOMASA: PIRÓLISIS

INTRODUCCIÓN

Los residuos biomásicos de origen agrícola, son actualmente considerados la fuente de energía renovable con el mayor potencial para contribuir a las necesidades energéticas de la sociedad moderna (Balasundram *et al.*, 2017).

Teniendo en cuenta las extraordinarias cantidades de residuos agrícolas disponibles en nuestro país, la utilización de los mismos se vuelve una medida importantísima no solo para hacer un uso más eficiente de los recursos, sino principalmente para disminuir la presión ambiental sobre nuestro planeta, que se hace mayor conforme crecen las poblaciones y pasan los años.

Comparada con combustibles fósiles, la biomasa puede considerarse como una fuente alternativa de energía debido a sus grandes ventajas de reproducibilidad, disponibilidad universal (Xu *et al.*, 2010) y protección ambiental. En función de las conclusiones arribadas en el capítulo anterior, se propone la pirólisis de biomasa como tratamiento de valorización de residuos lignocelulósicos de la industria agroalimentaria.

Actualmente, la producción de biocombustibles, como bio-oil, bio-gas y bio-carbón a través de la pirólisis rápida de biomasa es un tema de gran interés en todo el planeta. Si bien el líquido crudo producido a través de esta conversión termoquímica tiene algunas características que limitan su utilización, como alta viscosidad, alto contenido de agua y cenizas, bajo poder calórico, baja estabilidad y corrosión (Dang *et al.*, 2013; Baniasadi, Tugnoli and Cozzani, 2016), tiene muchas ventajas sobre los combustibles tradicionales, las que incluyen baja toxicidad, buena lubricidad y mayor biodegradabilidad (Balasundram *et al.*, 2017).

Etimológicamente hablando, la palabra pirólisis es una combinación de dos vocablos griegos *pýr* (fuego) y *lýsis* (craqueo), es decir, craqueo a través de fuego, o a través de calor, y era practicada por la humanidad incluso antes de los egipcios. Las Cuevas Lascaux en Francia, que poseen pinturas en sus paredes que datan del año 28000 AC, evidencian la utilización del carbón pirolítico para crearlas.

La pirólisis de biomasa lignocelulósica, es ahora vista como una tecnología prometedora para producir biocombustibles renovables y productos químicos, de manera tal de reemplazar al petróleo, y estimular economías rurales (Pecha and Garcia-Perez, 2015; Bertero *et al.*, 2019; Sharifzadeh *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2019).

De acuerdo a lo expuesto, se propone como **objetivo general** de este capítulo, estudiar la pirólisis térmica de tres residuos de la industria agroalimentaria, como lo son las cáscaras de maní, arroz y trigo. Por su parte, los **objetivos específicos** son determinar la temperatura óptima de trabajo para cada biomasa, caracterizar los bio-carbones obtenidos y evaluar la composición y características de los diferentes bio-oils para su potencial uso como fuente de productos químicos de interés.

Tipos de conversión termoquímica

Los procesos de conversión termoquímica de la biomasa se producen en una serie de etapas o pasos que se describen a continuación.

En una primera etapa se produce la evaporación del agua de la biomasa que ocurre a temperaturas inferiores a los 200 °C. Este paso es muy importante porque el calor latente de vaporización del agua es alto y hará que la temperatura de la biomasa se encuentre alrededor de los 100 °C, hasta que toda el agua haya sido liberada.

La siguiente reacción termoquímica es la torrefacción que ocurre en el rango de temperaturas entre 225-300 °C y es caracterizada por la descomposición de la hemicelulosa. Extractivos y compuestos de bajo peso molecular no estructurales se degradan y evaporan. La lignina y la celulosa amorfa comienzan a depolimerizar y forman compuestos intermediarios en la superficie de las paredes celulares.

Entre los 300 y 650 °C se encuentra la pirólisis propiamente dicha, que craquea hemicelulosas, celulosas, ligninas y algunas otras macromoléculas orgánicas a compuestos de

menor tamaño. Las moléculas menores pueden formar líquidos intermediarios y vaporizarse, o bien continuar craqueándose a unidades aún más pequeñas, o polimerizar hacia carbón. Es interesante notar que la porosidad de la biomasa aumenta conforme la reacción avanza a producir carbón, disminuyendo la densidad (Pecha and Garcia-Perez, 2015).

La gasificación le sigue a la pirólisis, a temperaturas entre 700-850 °C. Durante este proceso, las reacciones que ocurren convierten el sólido remanente de la pirólisis (carbón) y los vapores de la misma en una mezcla de gases llamada syngas (gas de síntesis) que contiene fundamentalmente CO, H₂O, CH₄, H₂. En las industrias químicas y energéticas, la gasificación se usa para producir gas hidrógeno de alto valor. Es importante considerar los efectos de la gasificación en pirólisis, especialmente si el calentamiento de la biomasa no es homogéneo y algunas partículas alcanzan temperaturas de gasificación, mientras otras apenas están calentándose (Kumar, Jones and Hanna, 2009).

Pirólisis y gasificación de la biomasa son dos de los procesos termoquímicos más estudiados. Mientras la gasificación genera gas combustible, la pirólisis genera un líquido que puede reemplazar al fuel-oil para la generación de electricidad o calefacción (Dhyani and Bhaskar, 2017).

Por último, tenemos el proceso de combustión, que, a diferencia de los procesos antes descritos, requiere carbono, oxígeno y una fuente de ignición a alta temperatura. Las llamas en la combustión pueden superar los 2000 °C. El polvo blancuzco que queda como resultado de la combustión es lo que se denomina cenizas, y está formado por los compuestos inorgánicos (Pecha and Garcia-Perez, 2015). De la combustión se obtienen como productos de reacción CO₂, H₂O y cenizas. Este proceso se utiliza básicamente para la obtención de energía térmica por tratarse de un proceso altamente exotérmico.

Pirólisis de biomasa

De los tipos de conversión termoquímica presentados, la pirólisis aparece como un tratamiento ventajoso sobre los demás. Con respecto a la torrefacción, por la naturaleza de los productos que a través de ella pueden generarse (combustibles o químicos plataforma) que son de alto valor en la industria. Y con respecto a la gasificación, por el requerimiento energético del proceso, que trabaja a menores temperaturas.

La pirólisis implica el calentamiento de la biomasa en ausencia de aire u oxígeno hasta una temperatura máxima, conocida como temperatura de pirólisis, y el mantenimiento de la misma por un tiempo determinado para producir gases no condensables (bio-gas), carbones sólidos (bio-carbón) y líquidos (bio-oil). La proporción de cada uno de ellos puede variar en un amplio rango simplemente ajustando los parámetros del proceso: temperatura, rampa de calentamiento, tiempo de reacción (Bridgwater, 2012). Los mismos serán analizados en detalle en la próxima sección.

Carbón y gases condensables constituyen el producto inicial de la pirólisis. Esos gases condensables pueden luego descomponerse para formar no condensables, líquidos y coque. La descomposición ocurre parcialmente en fase gaseosa y parcialmente en una fase sólido-gaseosa (Basu, 2013).

En el caso de la pirólisis de biomasa, la misma se trata de un proceso muy complejo debido a la diversidad, heterogeneidad y limitada estabilidad térmica de algunos de sus componentes. Estas características hacen de su estudio un gran desafío por la gran variedad de procesos concurrentes.

En líneas generales, las reacciones de la pirólisis de biomasa se pueden clasificar como primarias y secundarias. Las primarias ocurren en las paredes celulares y son responsables de la formación de líquidos intermediarios o productos volátiles. Las reacciones secundarias ocurren cuando los productos de las reacciones primarias se exponen a la acción de catalizadores y calor, en su camino hacia el condensador (Pecha and Garcia-Perez, 2015).

Si se habla de los componentes biopoliméricos, las reacciones primarias de la celulosa producen azúcares (levoglucosano, celobiosano, etc), y las reacciones secundarias pueden craquear los productos primarios a moléculas de menor tamaño, o convertirlos en moléculas mayores y carbón (Mamleev *et al.*, 2009). Durante la pirólisis de la biomasa, varias reacciones tienen lugar, incluyendo deshidratación, despolimerización, isomerización, aromatización, descarboxilación y carbonización (Collard and Blin, 2014).

Teniendo en cuenta las condiciones del proceso, la pirólisis se puede clasificar en rápida o lenta. La pirólisis rápida tiene como principal objetivo la generación de productos líquidos, evitando el craqueo de los vapores hacia productos no condensables. Para ello es necesario una rápida transferencia de calor lo cual puede lograrse moliendo finamente la biomasa, mezclando el sustrato a pirolizar con un portador de energía caliente e inerte, como arena de cuarzo, o

empleando un lecho fluidizado. La temperatura de la alimentación varía entre 450 y 600 °C y el tiempo de residencia es menor a 2 segundos (Segura and Berg, 2013; Dhyan and Bhaskar, 2017). Por todas ventajas, la pirólisis está ganando cada vez mayor atención, debido al creciente interés en producir combustibles líquidos a partir de biomasa.

Por otro lado, el objetivo de la pirólisis lenta es la producción de bio-carbón. Los vapores por lo general no se condensan. La pirólisis lenta es un proceso batch, llevado a cabo a bajas temperaturas, con bajas rampas de calentamiento y largos tiempos de residencia (Dhyan and Bhaskar, 2017).

En la pirólisis rápida, tanto la celulosa amorfa como la celulosa cristalina primero se funden en una fase líquida formada por levoglucosano y algunos oligo anhidroazúcares, que pueden evaporarse. Es en esta fase líquida en que tienen lugar las reacciones de formación de carbón. Las reacciones secundarias de la celulosa pueden ocurrir en fase sólida, líquida o en la fase gaseosa, y generan productos como acetol, hidroxialdehídos, furfural, hidroximetilfurfural, entre otros. La formación de carbón siempre se observa con la producción de CO₂, H₂O y H₂ (Antal, 1995).

Con respecto a la hemicelulosa, Patwardhan *et al.* (2011) reportaron evidencia de formación de ácido acético, fórmico, acetol, xilosa, furfural y otros productos menores durante la pirólisis.

La lignina comienza a descomponerse alrededor de los 200 °C; a esa temperatura y hasta los 300 °C se forma una fase líquida, que aún no puede evaporarse. A esta temperatura, la misma puede polimerizar formando carbón (Zhou *et al.*, 2013). Cuando algunos oligómeros se evaporan, pueden romperse para formar monómeros durante las reacciones secundarias. A mayores temperaturas, la lignina líquida se polimeriza y forma un residuo sólido poliaromático. En este proceso se libera metanol y formaldehído.

La composición del bio-oil, depende fundamentalmente de la composición de la biomasa lignocelulósica (Mythili *et al.*, 2013). Sin embargo, se ha demostrado que además de la cantidad de biopolímeros, la interacción entre ellos determina la distribución de productos en el bio-oil, principalmente por el tipo de uniones entre los mismos (Dhyan and Bhaskar, 2017). En conclusión, puede decirse que el bio-oil es un líquido oscuro que contiene hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos, altos contenidos de

oxígeno y variables contenidos de agua. Se genera como consecuencia de la despolimerización y fragmentación rápida y simultánea de celulosa, hemicelulosa y lignina.

El bio-carbón por su parte, está compuesto principalmente por carbono, aunque puede también contener pequeñas cantidades de hidrógeno y oxígeno. El poder calorífico es más alto que el de la biomasa de partida siendo alrededor de 7600 kcal/kg y se caracteriza por tener una gran área superficial (Basu, 2013).

El bio-gas se puede producir tanto durante las reacciones de descomposición primarias, o durante las reacciones de descomposición secundarias, conteniendo especies como dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, etileno e hidrógeno. El poder calorífico puede variar entre 2500 y 5000 kcal/Nm³, correspondiendo el menor valor a los gases primarios, y el mayor a los secundarios (Basu, 2013). Este gas puede utilizarse para generar calor para la pirólisis.

Las condiciones de la pirólisis direccionan las reacciones hacia mecanismos primarios o secundarios. Está ampliamente aceptado que el rendimiento hacia carbón o volátiles depende de la rampa de calentamiento a la que la biomasa es sometida (Williams and Besler, 1996; Niu *et al.*, 2013).

Las rampas de calentamiento menores a 10 °C/min generan la ruptura de los enlaces más débiles, lo que apenas afecta la estructura de los biopolímeros, favoreciendo reordenamientos hacia una matriz más estable e inhibiendo la formación de volátiles. Al contrario, con rampas de calentamiento mayores a 100 °C/s, se rompen simultáneamente muchos tipos de uniones químicas liberando compuestos volátiles antes de que se produzcan los reordenamientos en la matriz, generando más gases y menos carbón (Shen *et al.*, 2009; Neves *et al.*, 2011). También se favorece la producción de bio-oil porque (1) disminuyen las limitaciones de transferencia de masa y calor, y (2) se reduce el tiempo disponible para reacciones secundarias (Akhtar and Saidina Amin, 2012).

La temperatura de la pirólisis también influye sobre la distribución y propiedades de los productos. Por lo general, el máximo rendimiento a bio-oil se alcanza con temperaturas entre 400 y 550 °C, siendo menor para temperaturas menores y mayores. Superados los 600 °C, los bio-oils y bio-carbones se convierten en gas, debido a la dominancia de reacciones de craqueo secundario (Li *et al.*, 2007).

Otra manera de disminuir las reacciones secundarias, y favorecer la producción de la fracción líquida, es acortar el tiempo de residencia de los vapores en la zona de reacción (Boroson *et al.*, 1989).

Reactores pirolíticos

El reactor es el recipiente en el cual ocurren todas las reacciones; es donde el sustrato experimenta las transformaciones. Existe una gran variedad de trabajos sobre pirolisis térmica, donde se emplean distintos tipos de reactores. La caracterización de cada uno depende de factores como el tiempo de residencia, el tipo de contacto entre la muestra a degradar (directo - indirecto), las cinéticas de reacción, etc. Se pueden destacar: reactor batch, reactor semi-batch, de lecho fijo, de lecho fluidizado y de tornillo.

Reactor batch

Un equipo batch (Figura 5.1) es un tipo de reactor caracterizado por poseer un depósito cubierto por una chaqueta calefactora y en la mayoría de los casos, por poseer un dispositivo de agitación mecánica. Este tipo de reactores se caracteriza por no poseer flujos gaseosos inertes que vayan desplazando los volátiles desprendidos por la reacción debido a esto ocurren reacciones secundarias (como lo son aromatizaciones o ciclaciones) que afectan el correcto desempeño del equipo en el sentido de que se obtienen productos no deseados.

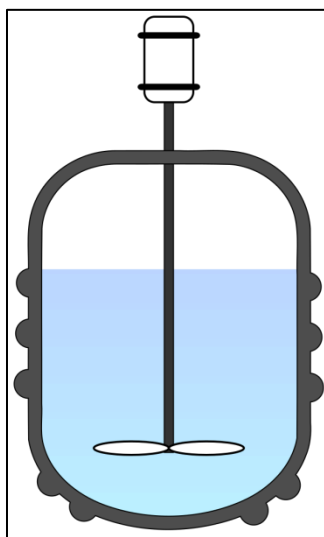


Figura 5.1 Reactor tipo Batch.

Reactor semi-Batch

Se trata de un reactor similar al reactor Batch, con la diferencia de que tiene un flujo de gas inerte (por lo general es nitrógeno) capaz de desplazar y guiar a los volátiles generados a otros sectores, disminuyendo las reacciones secundarias en el volumen del equipo Acosta y Pérez 2012).

Por lo general, tanto los reactores Batch, como los reactores semi-Batch son escogidos dada la simplicidad que significa su diseño e implementación, lo que en muchos casos viene acompañado de un ahorro en los costos de la confección del equipo. Sin embargo, este tipo de reactores se caracterizan por requerir tiempos de reacción elevados, lo que eleva los costos operacionales. Por ejemplo, el coque (o residuo carbonoso) que queda adherido a las paredes de estos equipos dificulta la transferencia de calor, elevando los tiempos de reacción y por ende los costos operacionales.

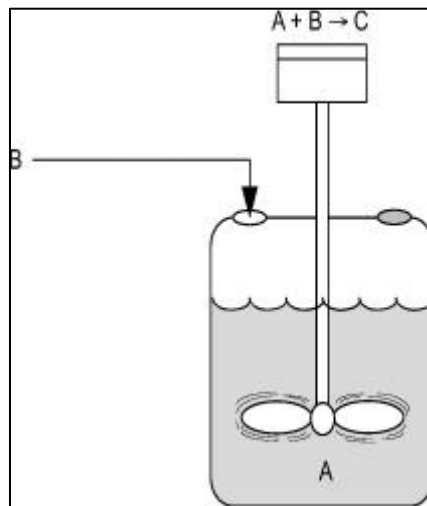


Figura 5.2 Reactor tipo semi-Batch.

Reactor de lecho fluidizado

En el reactor de lecho fluidizado (**Figura 5.3**) existe un flujo ascendente que hace que las partículas del lecho se dispersen mejorando la transferencia de calor y de masa en su volumen de reacción, siendo la ventaja clave que tiene este equipo frente al lecho fijo. Este tipo de equipos se caracteriza por tener un lecho que se moverá cuando el peso aparente de sus partículas sea igual o menor a la fuerza de arrastre originada por la velocidad del flujo del gas

portador. En ese sentido, toma relevancia el factor de la velocidad de fluidización, parámetro clave que determinará la distribución de tiempos de residencia de los productos obtenidos en el reactor.

El reactor de lecho fluidizado, debe sus ventajas a factores como el buen contacto entre el catalizador y el reactivo, una operación sencilla sin formación de puntos calientes en la mayoría de los casos y la presencia de gradientes uniformes. Todo ello, facilita el control y lo hace una opción más real a la hora de pensar en su implementación a escala industrial.

Algunas desventajas halladas en este tipo de reactor, se relacionan con la necesidad de altos contenidos de catalizador para homogenizar el volumen del reactor y el desgaste de los sólidos y del reactor mismo producto de la fricción generada por el movimiento de las partículas en el lecho.

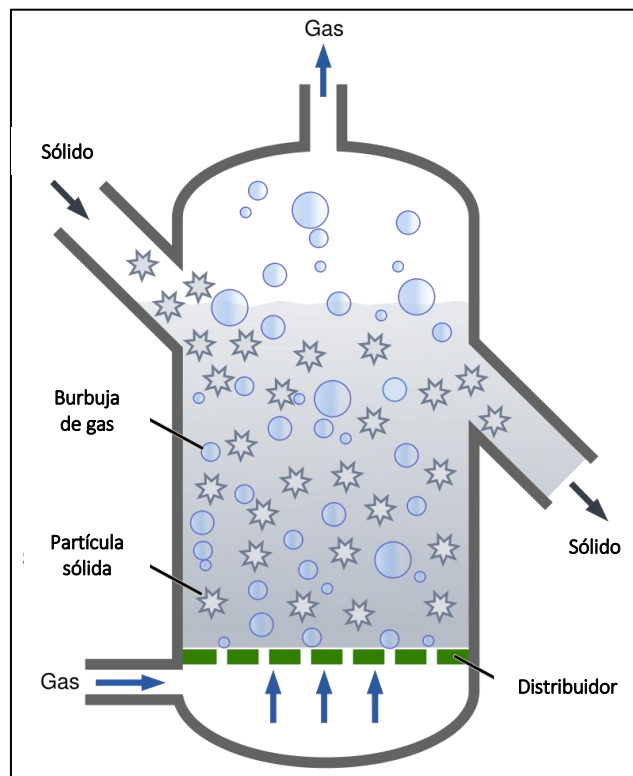


Figura 5.3 Reactor de lecho fluidizado.

Reactor de lecho fijo

Son también llamados reactores de lecho empacado. Se utilizan a menudo en los procesos catalíticos principalmente en la separación de fluidos y sólidos, para la producción a gran escala de reactivos primarios o intermedios. Constan de un armazón cilíndrico y dos cabezas convexas; la mayoría son verticales y permiten fluir los reactivos por gravedad. Un lecho empacado presenta la ventaja de que no requiere la separación del catalizador como en el caso de las reacciones catalíticas homogéneas. Puede no estar empacado con catalizador. Tienen la ventaja de tener bajo costo de construcción y simplicidad en la forma de operación. Requieren del uso de partículas de tamaño tal que genere baja resistencia a la difusión. Sin embargo, el tamaño de la partícula no debe ser muy pequeño porque produce taponamientos y grandes caídas de presión.

Como contrapartida, presentan la desventaja del control de la temperatura para reacciones fuertemente exotérmicas.

Los más usados para pirólisis rápida de biomasa son los reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado, siendo el primero el más simple de todos y, por este motivo, el seleccionado para el presente estudio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

La biomasa lignocelulósica utilizada en este estudio consistió en cáscara de arroz (CA), cáscara de maní (CM) y salvado de trigo (ST).

Al ser el maní un fruto subterráneo, su cáscara se encuentra en estrecho contacto con el suelo. Por este motivo la misma fue sometida a un lavado con agua corriente, para eliminar partículas de suelo y minerales que pudieran adherirse a su superficie; ya que algunos metales pueden catalizar las reacciones y disminuir la fracción líquida de la pirólisis (S. R.G. Oudenhoven *et al.*, 2013). Luego del lavado, se secaron en estufa a 105 °C hasta peso constante. Esta etapa disminuye el contenido de agua, ácidos y ésteres en el bio-oil, al tiempo que genera un aumento en el rendimiento de productos químicos de interés como levoglucosan y furanos

(Dobele *et al.*, 2007). Por último, se molieron hasta obtener un tamaño de partícula menor a 3,35 mm (ASTM E – 11/95).

El salvado de trigo fue adquirido molido, con tamaño de partícula uniforme menor a 3,35 mm (ASTM E – 11/95). Con respecto a la cáscara de arroz, a la misma no se le aplicó ningún pretratamiento.

Métodos

Sistema de reacción

Un pirolizador típico consiste en un reactor, un ciclón y un condensador. El reactor se alimenta con la biomasa, que es convertida en diferentes productos a través de las reacciones termoquímicas ya descritas.

Como ya fuera mencionado, se seleccionó el reactor de lecho fijo para realizar las reacciones. En base a las características de este tipo de reactor, se desarrolló a escala laboratorio un esquema de reacción que consta de un reactor de vidrio de 23 mm de diámetro interno y 290 mm de largo con un lecho estático en su interior (lecho de reacción) y una salida de productos no sólidos. En el sistema implementado para este trabajo de tesis se empleó un horno eléctrico, conectado a un controlador de temperatura, con termocupla aclopada, para alcanzar la temperatura de pirólisis.

La **Figura 5.4** presenta un esquema del sistema de reacción empleado. Todas las reacciones se realizaron con 1 g de la biomasa sobre un lecho de 7 g cuarzo molido, durante 10 minutos. Cada experimento se realizó por lo menos tres veces, obteniendo un error estándar <5%. Todos los análisis se realizaron con los datos medios.

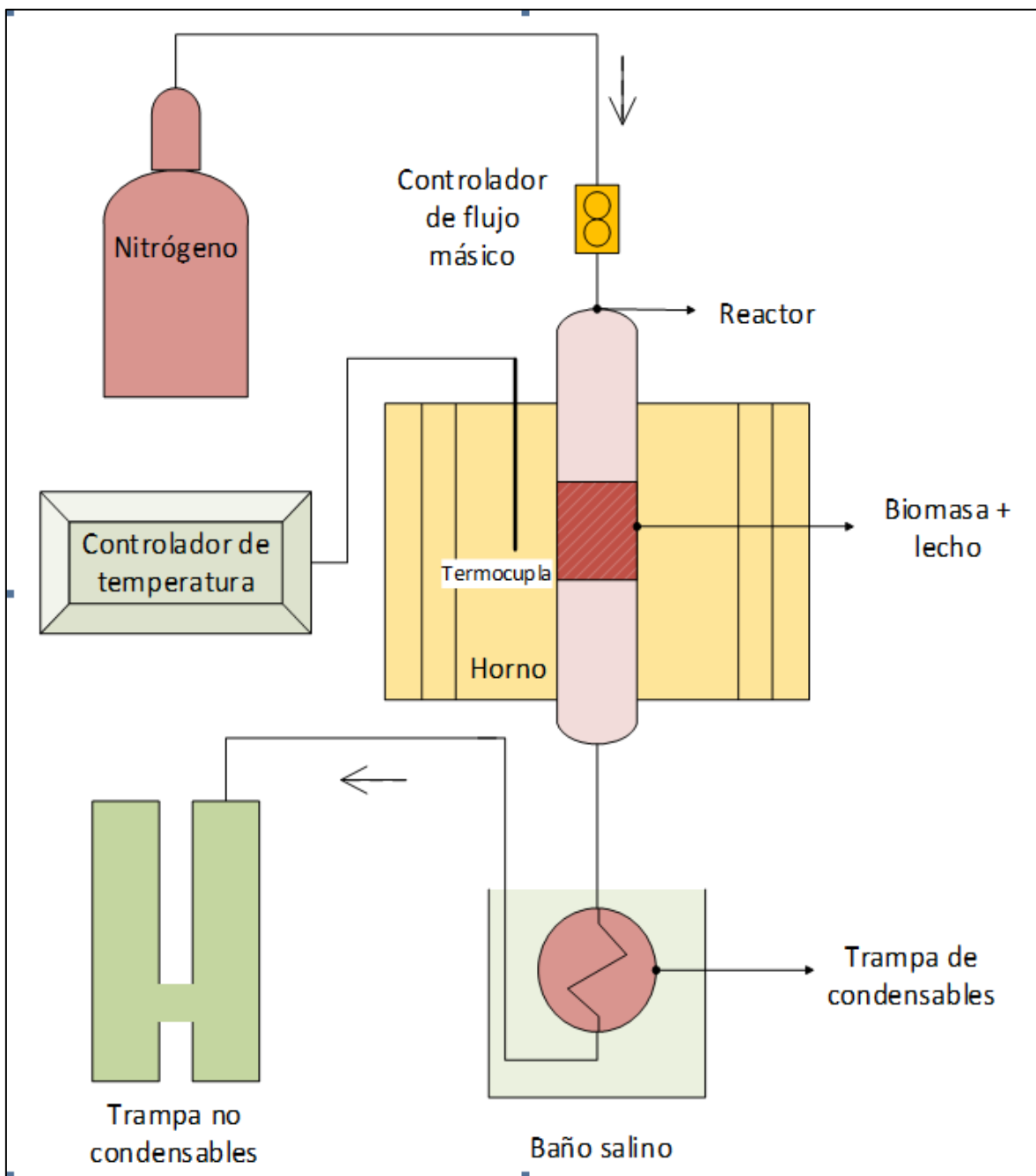


Figura 5.4 Esquema del sistema de reacción.

El reactor se colocó dentro del horno una vez alcanzada la temperatura de pirólisis, de forma tal de minimizar reacciones secundarias de polimerización y condensación, que tienden a reducir el rendimiento de bio-oil (Akhtar and Saidina Amin, 2012; García *et al.*, 2015).

El gas de arrastre usado fue nitrógeno, cuyo flujo de 60 ml/min fue medido y regulado con un controlador de flujo másico El-Flow Base marca Bronkhorst. Previo a cada experimento,

se purgó el oxígeno del reactor haciendo pasar una corriente de N₂ durante cinco minutos, para asegurar atmósfera inerte y así evitar la combustión de la muestra.

Los vapores condensables se captaron en una trampa de líquidos, sumergida en un baño salino a -15 °C y los gases no condensables en una trampa de gases por desplazamiento de columna de agua.

El bio-carbón se cuantificó por diferencia de pesada del reactor antes y después de la reacción. Igual procedimiento se utilizó para cuantificar el bio-oil, pesando la trampa de líquidos. En cuanto al rendimiento de la fracción gaseosa, el mismo se obtuvo a partir del balance de masas de la reacción completa. Las **Ecuaciones (5.1), (5.2) y (5.3)** se usaron para calcular los rendimientos de los productos. En todos los casos, la conversión de la biomasa fue del 100%.

$$Bio - oil (\%) = \frac{M_{bio-oil}}{M_{biomasa}} * 100 \quad \text{Ec. (5.1)}$$

$$Bio - carbón (\%) = \frac{M_{bio-carbón}}{M_{biomasa}} * 100 \quad \text{Ec. (5.2)}$$

$$Bio - gas (\%) = 100 \% - bio_oil (\%) - bio_carbón (\%) \quad \text{Ec. (5.3)}$$

Donde $M_{biomasa}$ es la biomasa inicial, $M_{bio-oil}$ corresponde a la masa de producto líquido y $M_{bio-carbón}$ a la masa de producto sólido.

Para determinar la temperatura óptima de reacción, esto es, la temperatura que maximice el rendimiento de la fracción líquida de la pirólisis, se realizó con todas las biomosas, un estudio térmico a siete temperaturas diferentes en el rango entre 350-650 °C, manteniendo constantes el resto de los parámetros.

Para modelar los productos de reacción en función del aumento de temperatura, se realizaron regresiones exponenciales, polinomiales y ANOVA utilizando el Software estadístico OriginPro 8.1.

Análisis de los productos de reacción

La composición química del bio-oil se analizó en un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Claurus 500, con detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar ZB-1 de 30 m de

largo y 0,53 mm de diámetro interno, utilizando N₂ como gas portador con un flujo de 1 ml/min. El programa de temperaturas fue el siguiente: 2 minutos a 40 °C, luego 2 °C/min hasta 55 °C. A partir de esa temperatura se aumentó la rampa a 10 °C/min hasta los 220 °C, manteniendo esta última durante 5 minutos. La temperatura del inyector fue de 300 °C.

Los compuestos se identificaron mediante Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM), con un equipo Perkin Elmer Claurus 600 acoplado a un detector de masas de trampa de iones (Perkin Elmer, Shelton, Connecticut, USA). Se empleó una columna capilar ELITE 5MS (30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro interno, 0,25 micras de espesor) con un flujo de 1 ml/min de He. El programa de temperaturas usado fue el ya descrito, y la temperatura del inyector fue de 270 °C.

La identificación de los compuestos volátiles del bio-oil se realizó en modo de barrido completo (m/z 40 a 550) a través de una combinación de la biblioteca de espectros de masa NIST (National Institute of Standards and Technology) y la utilización de patrones.

Para la cuantificación de los compuestos de interés, se ajustaron las áreas cromatográficas utilizando factores de respuestas específicos para cada compuesto. Algunos se tomaron de bibliografía (Herrero *et al.*, 2016) y otros se calcularon utilizando heptano como estándar. La **Ecuación 5.4** se utilizó para calcular la selectividad de compuestos de interés.

$$Selectividad = \frac{Producto\ deseado}{Productos\ totales} \times 100 \quad \text{Ec. (5.4)}$$

El contenido de agua del bio-oil se determinó por el método de Estandarización Interna, en el Cromatógrafo Gaseoso Perkin Elmer Claurus 500 ya descrito, utilizando para este fin el Detector de Conductividad Térmica (TCD) con una columna capilar Elite-5 de 30 m de largo y 0,53 mm de diámetro interno. La estandarización interna es un método de calibración indirecta. Se realizaron cromatografías de soluciones preparadas con relaciones de peso conocidas de muestra y sustancia estándar. Posteriormente se midieron las área de los picos y se graficaron las relaciones de áreas frente a las relaciones en peso. En este caso, la muestra consistió en agua destilada y el estándar en acetona para análisis de título ≥ 99,5%, marca Biopack.

Los productos gaseosos se estudiaron en el cromatógrafo Perkin Elmer Claurus 500, con la columna ZB-1 y el detector FID. El programa de temperaturas utilizado para ello comenzó a 30 °C con una rampa de 1 °C/min hasta los 33 °C y manteniendo esa temperatura por 5 minutos. Luego con la misma rampa se alcanzaron los 38 °C, manteniéndola por 3 minutos.

Los carbones se analizaron para obtener sus correspondientes valores de Poder Calorífico Superior (PCS) y área superficial. Para el primer estudio se utilizó una Bomba Calorimétrica de Berthelot modificada por Mohler y Broker, con una presión de Oxígeno de 10 kg/cm².

Para el análisis de área superficial, se empleó el Método Brunauer, Emmet y Teller (BET) (Brunauer, Emmett and Teller, 1938) en un Pulse Chemisorb 2700 marca Micromeritics que requiere una mezcla 70:30 de He y N₂. Los carbones se secaron a 390 °C durante 50 min previo al análisis. Los datos se recogieron a 77 K. Como patrón se utilizó una muestra de sílice-alúmina Micromeritics, cuyo valor de área está especificado en 216 ± 6 m²/g.

El método BET se fundamenta en la ecuación de Langmuir, que relaciona la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la presión de gas a una temperatura constante. La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, generándose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La isoterma BET (isoterma de adsorción), se obtiene a partir de la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante. Estas isotermas, que informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión, permiten calcular el área superficial del sólido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pirólisis térmica

Determinación de la Temperatura óptima de reacción

La **Figura 5.5** presenta los resultados de los procesos de pirólisis de cáscara de arroz en el rango de temperaturas 350-650 °C. Como se puede observar, de las tres fracciones la que menor variación experimenta en el rango de temperaturas estudiadas es la gaseosa, con una diferencia que apenas alcanza el 4% entre el máximo y el mínimo rendimiento.

A 350 °C es máximo el rendimiento de bio-carbón, que supera el 60%, y son mínimos los de bio-oil y bio-gas (22,7% y 11,9% respectivamente). En los otros dos residuos se observó un comportamiento similar en estas condiciones. A partir de esta temperatura la curva de bio-oil aumenta progresivamente hasta los 550 °C, donde se registra el rendimiento máximo de la fracción (44,5%).

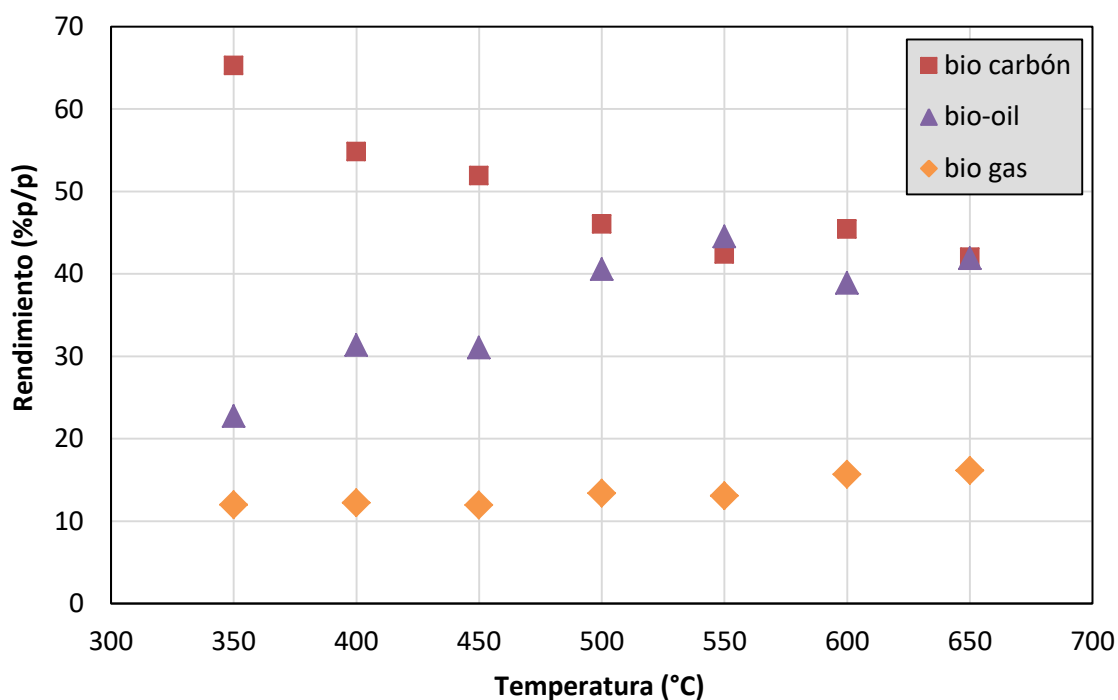


Figura 5.5 Rendimientos de las tres fracciones de la pirólisis de cáscara de arroz a siete temperaturas diferentes.

De manera inversa disminuye el rendimiento de carbón alcanzando un mínimo. Superados los 550 °C, la tendencia parece invertirse, disminuyendo el líquido y aumentando el sólido, hasta los 600 °C.

En las Figuras 5.6 y 5.7 se presentan los modelos de ajuste de las relaciones entre los rendimientos de bio-carbón y bio-oil y las variaciones de temperatura en la pirólisis de cáscara de arroz. Con respecto al producto sólido, el modelo exponencial propuesto explica el 77,1% ($R^2 = 0,771$) de la variación del porcentaje de carbón con respecto a la temperatura. La regresión es estadísticamente significativa ($p < 0,05$). La Ecuación 5.5 explica el modelo propuesto para el bio-carbón y la Ecuación 5.6 lo hace para el bio-oil.

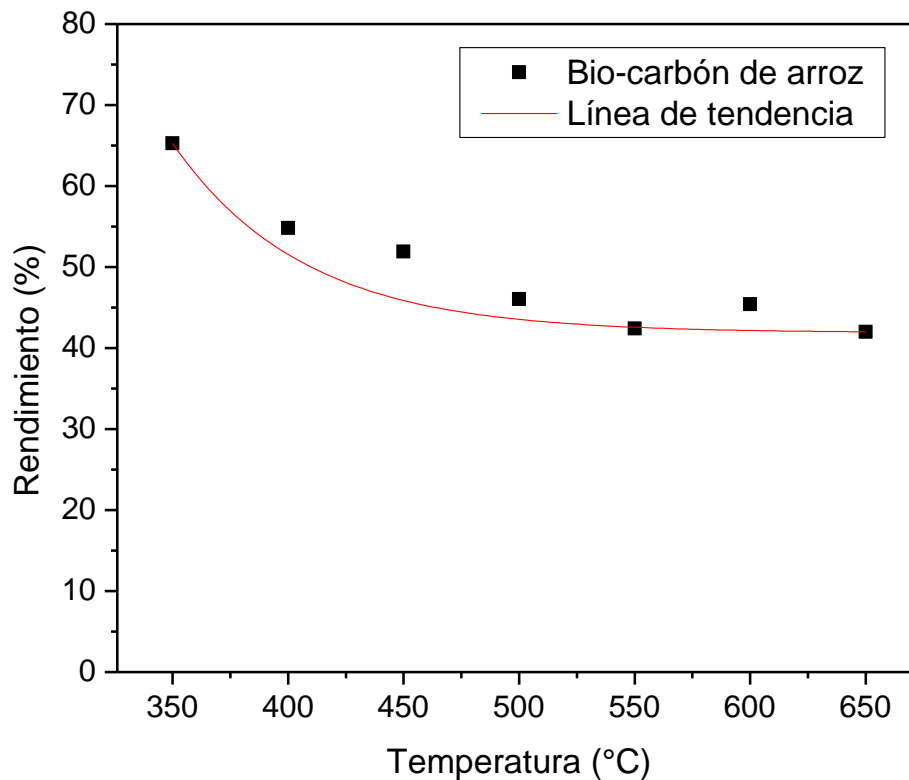


Figura 5.6 Modelo exponencial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-carbón derivado de la pirólisis de arroz, con respecto a la variación de temperatura.

$$y = 41,89 + 11410,29 e^{-0,018x} \quad \text{Ec. (5.5)}$$

En relación al producto líquido, el modelo explica casi el 82% de los datos experimentales ($R^2 = 0,822$). La regresión es estadísticamente significativa ($p < 0,05$).

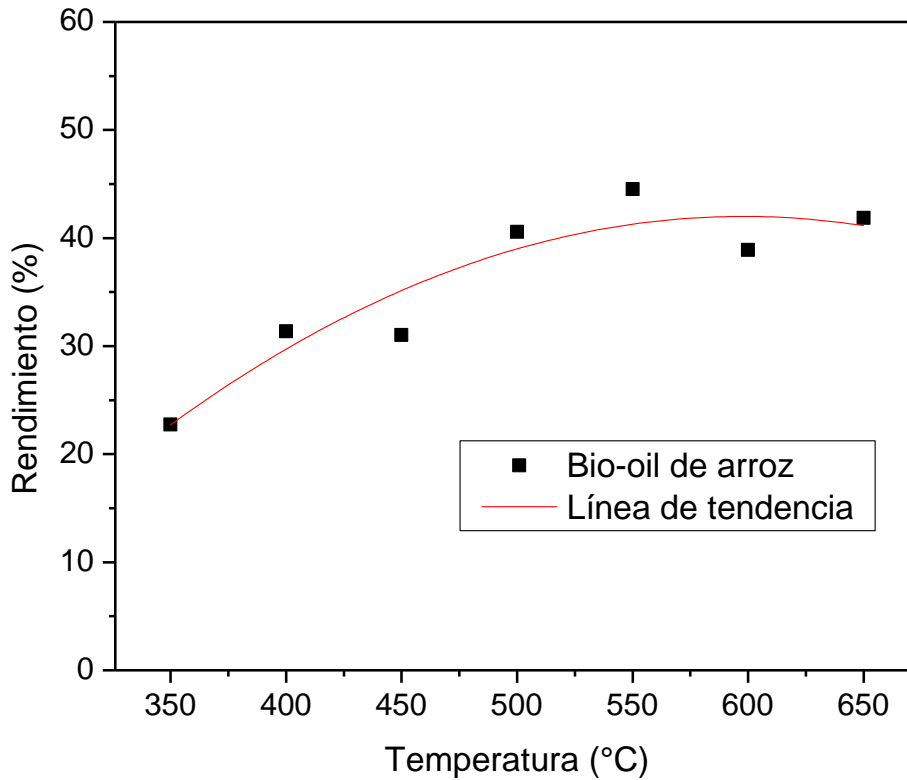


Figura 5.7 Modelo polinomial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-oil derivado de la pirólisis de cáscara arroz, con respecto a la variación de temperatura.

$$y = -70,25 + 0,38x - 3,14x^2 \quad \text{Ec. (5.6)}$$

En relación a la cáscara de la oleaginosa, las variaciones en rendimientos de productos con respecto a la temperatura se observan en la **Figura 5.8**. Como ya se mencionó, el máximo porcentaje de bio-carbón se registra a los 350 °C y disminuye hasta alcanzar un mínimo a los 500-550 °C. En contraposición, bio-gas y bio-oil muestran el mínimo a la temperatura más baja. El primero aumenta su participación en el balance final hasta los 650 °C, donde ocurre el máximo, con el 26,7%. A partir de ese punto se mantiene constante. El segundo, por su parte, alcanza el máximo a los 500 °C, con un valor de 50,7%, para luego decrecer. Como se puede ver, a 600 °C, se genera prácticamente igual cantidad de cada una de los productos.

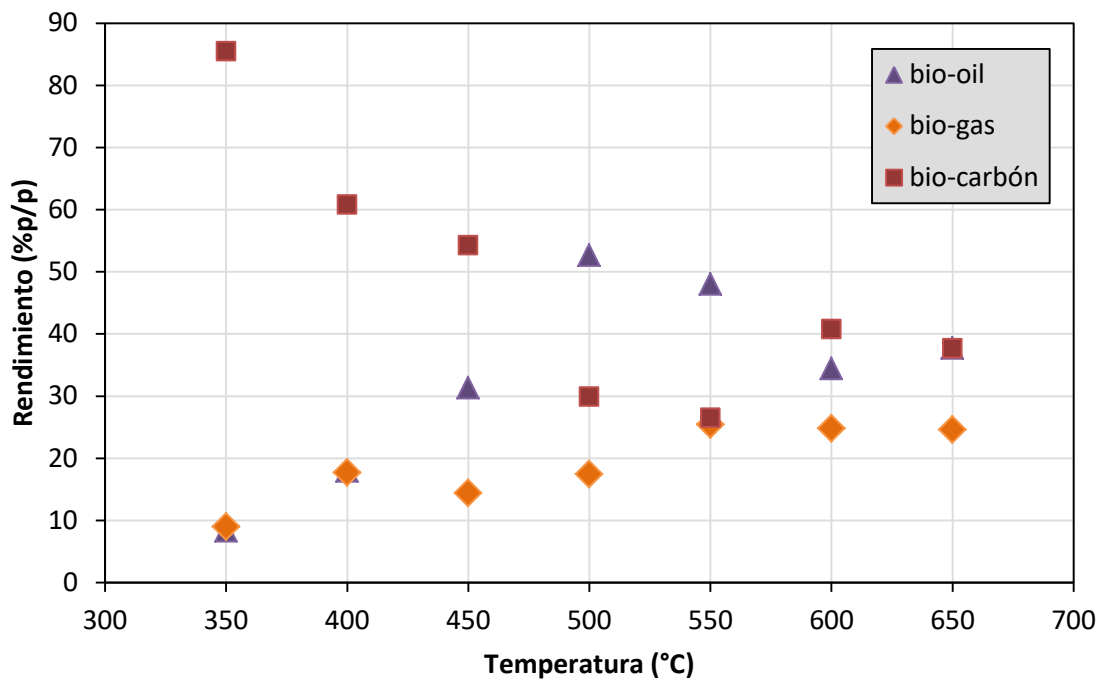


Figura 5.8 Rendimientos de las tres fracciones de la pirólisis de cáscara de maní a siete temperaturas diferentes.

Al igual que con la cáscara de arroz, para modelar los productos de la pirólisis de la cáscara de maní se utilizó un modelo de ajuste exponencial para modelar la variación del rendimiento de la fracción sólida y un modelo polinomial para ajustar el rendimiento de la fracción líquida. Las **Figuras 5.9** y **5.10** presentan los modelos de ajuste de bio-carbón y bio-oil respectivamente. En el primer caso, el modelo explica el 85% de la variación del rendimiento del producto sólido, por la variación de la temperatura ($R^2= 0,85$). En el segundo, el modelo explica el 82% de la variación en el rendimiento de líquidos por la variación en la temperatura de reacción ($R^2= 0,82$). En ambos casos las regresiones son estadísticamente significativas ($p<0,05$). Las **Ecuaciones 5.7** y **5.8** explican los modelos propuestos.

$$y = 30,32 + 4883,16e^{-0,01x} \quad \text{Ec. (5.7)}$$

$$y = -0,001x^2 + 1,144x - 268,054 \quad \text{Ec. (5.8)}$$

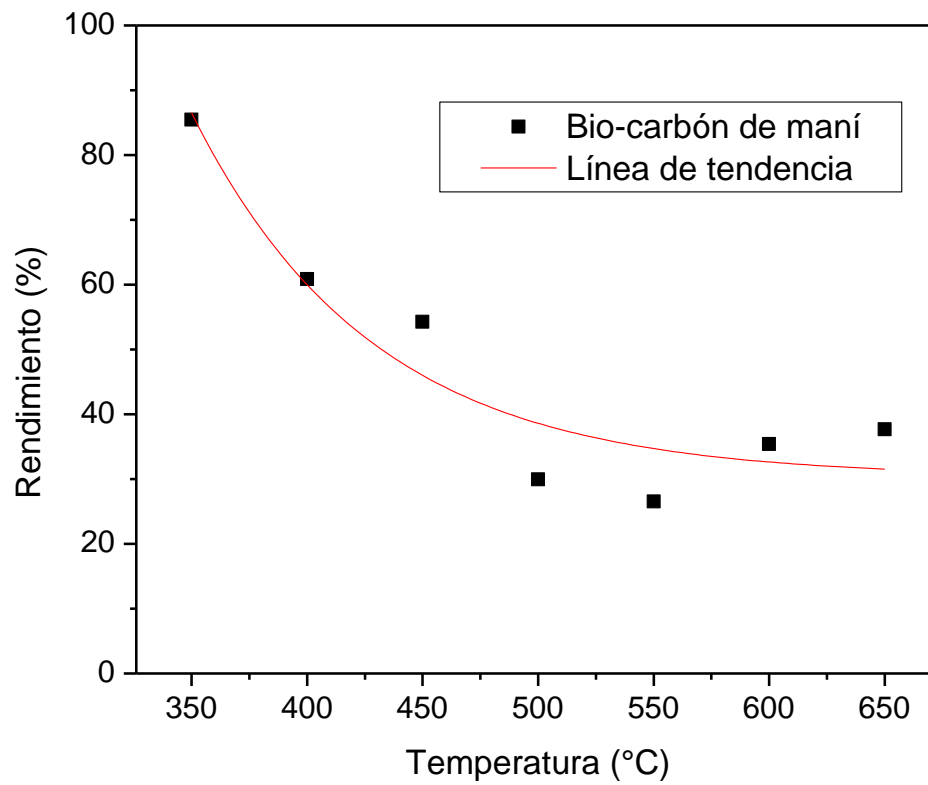


Figura 5.9 Modelo exponencial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-carbón derivado de la pirólisis de maní, con respecto a la variación de temperatura.

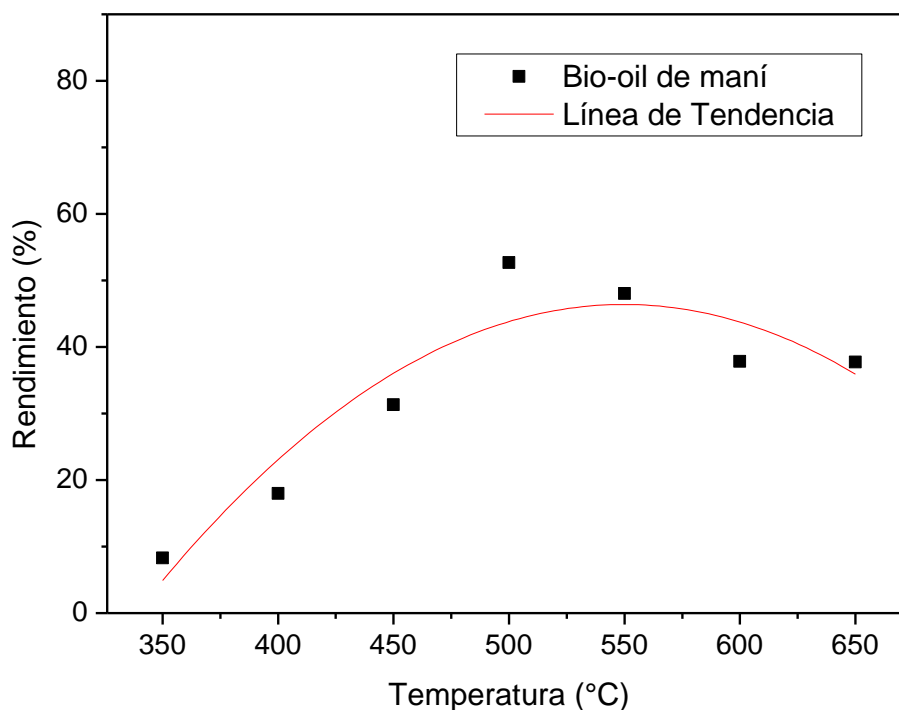


Figura 5.10 Modelo polinomial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-oil derivado de la pirólisis de maní, con respecto a la variación de temperatura.

El estudio térmico de la pirólisis del salvado de trigo se muestra en la **Figura 5.11**. De la misma se extrae que a 550 °C se obtiene el máximo rendimiento de bio-oil y porcentajes cercanos a los mínimos en el caso de bio-carbón y bio-gas, con valores respectivos iguales a 57,7%, 28,4% y 13,9%. La fracción sólida encuentra su mayor participación a los 350 °C, con un rendimiento del 42,4% mientras que la fracción gaseosa lo hace a los 650 °C, con el 17,5% del total. Mediante las ecuaciones **Ec. 5.9 y 5.10**, se ajustaron los modelos de variación de rendimientos de productos sólidos y líquidos respectivamente, con la variación de la temperatura. Ambas regresiones fueron estadísticamente significativas, presentando un valor de $p < 0,05$. Con un $R^2 = 0,954$, el modelo del bio-carbón explica el 95% de las variaciones del porcentaje del mismo con respecto a la temperatura (**Figura 5.12**). El modelo de ajuste del bio-oil (**Figura 5.13**) presenta un $R^2 = 0,85$.

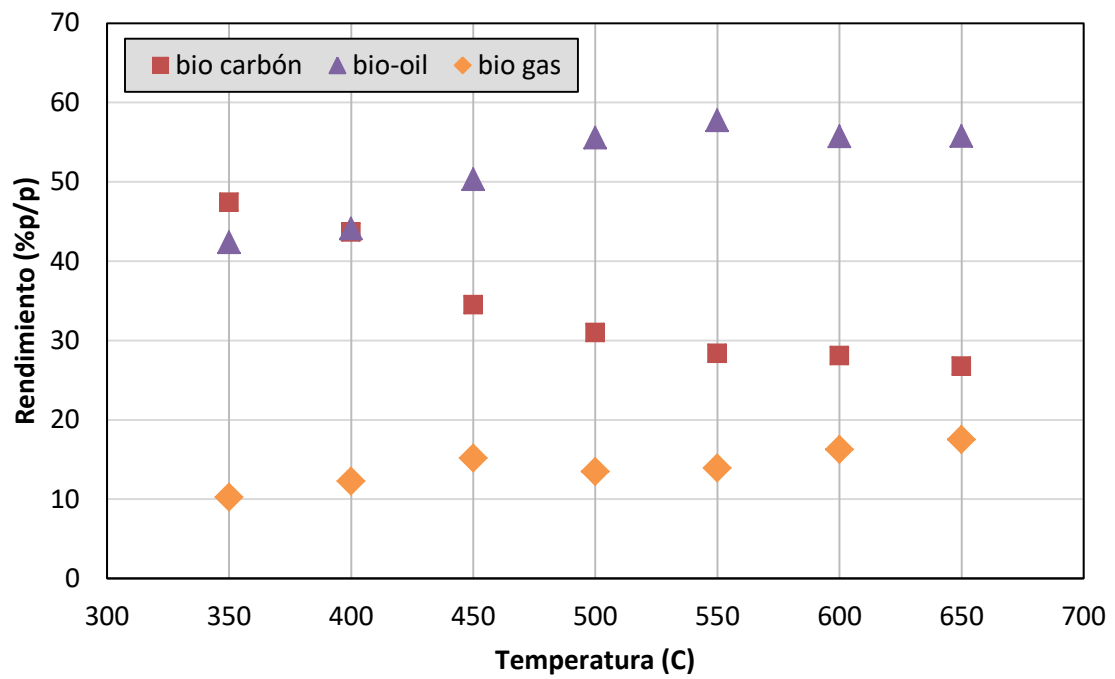


Figura 5.11 Rendimientos de las tres fracciones de la pirólisis de salvado de trigo a siete temperaturas diferentes.

$$y = 23,23 + 307,54 e^{-0,007x} \quad \text{Ec. (5.9)}$$

$$y = -37,32 + 0,32x - 2,65x^2 \quad \text{Ec. (5.10)}$$

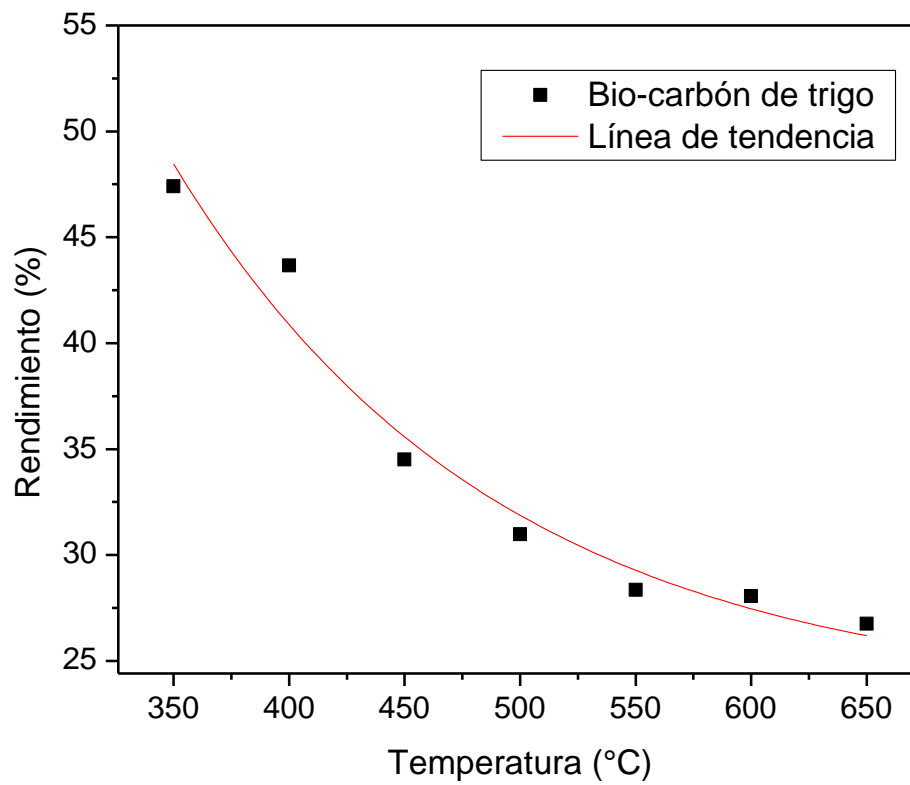


Figura 5.12 Modelo exponencial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-carbón derivado de la pirólisis de salvado de trigo, con respecto a la variación de temperatura.

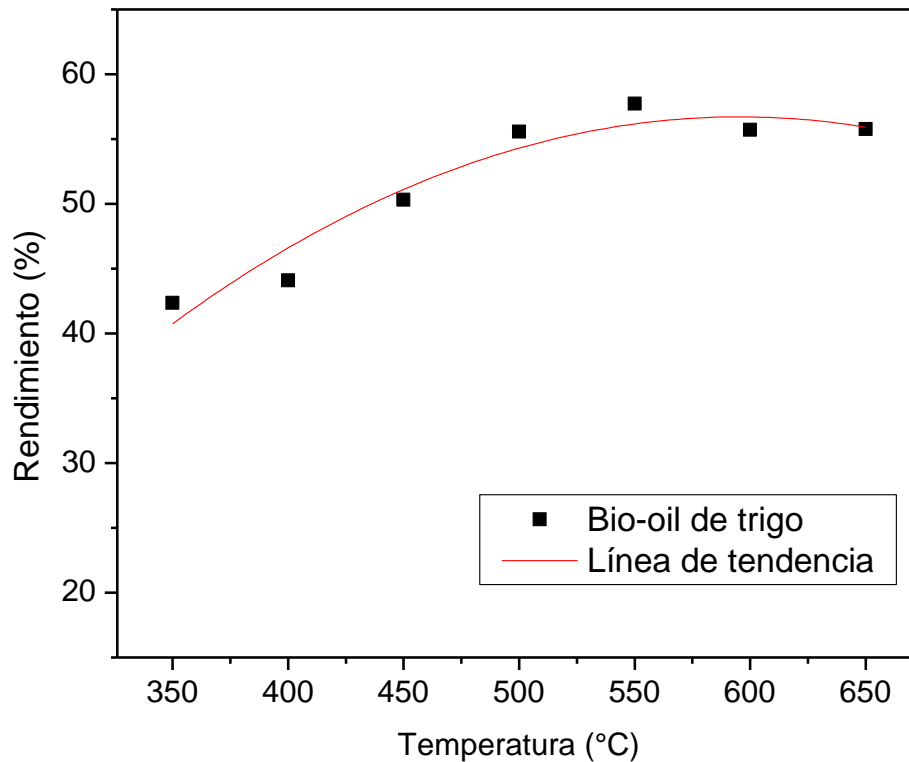


Figura 5.13 Modelo polinomial de ajuste de la variación en el rendimiento de bio-oil derivado de la pirólisis de cáscara trigo, con respecto a la variación de temperatura.

La **Figura 5.14** presenta un gráfico comparativo del balance de masas de las pirólisis de las diferentes biomásas a la temperatura óptima de reacción. De las tres fuentes de biomasa utilizadas, la que deriva de la industrialización del arroz fue la que mayor proporción de bio-carbón generó, presentando un rendimiento del 42%. Esto se puede explicar por las características de la biomasa inicial expuestas en el Capítulo 2. Los datos de TGA, análisis proximal y determinación de fibra permiten prever el resultado obtenido por la pirólisis de la cáscara del cereal. La combinación de altas proporciones de lignocelulosa con altos contenidos de cenizas genera inevitablemente el resultado obtenido. Se debe recordar que la lignina es el biopolímero de menor degradabilidad y el de mayor estabilidad térmica de los componentes de la biomasa vegetal.

En contraposición, el mayor contenido de bio-oil se obtiene cuando la materia prima usada es salvado de trigo, esto puede asignarse al porcentaje de fibra insoluble en detergente ácido (FDA) que el mismo posee (Capítulo 2). El rendimiento de bio-oil de la cáscara de maní,

por su parte, se encuentra en una posición intermedia entre el de los dos cereales, una vez más concordando con los resultados obtenidos del análisis proximal de las tres fuentes de biomasa.

Con respecto a la generación de gases, el subproducto de la oleaginosa mostró el mayor valor, siendo muy similares entre sí el de los bio-residuos de los cereales.

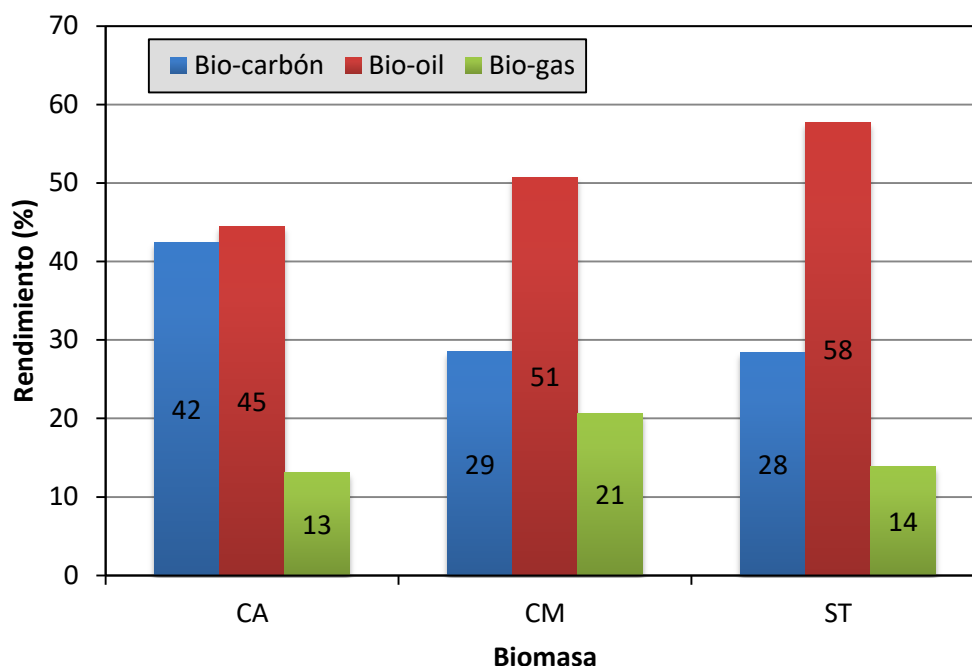


Figura 5.14 Balance de masas de fracciones sólida, líquidas y gaseosas de pirólisis de tres residuos agrícolas. CA: cáscara de arroz, CM: cáscara de maní, ST: salvado de trigo.

Composición del bio-oil

Las composiciones de los bio-líquidos obtenidos se evaluaron para las reacciones operadas a las temperaturas óptimas de cada residuo. El contenido de agua se determinó indirectamente por estandarización interna, utilizando acetona como estándar interno.

El contenido final de agua de los bio-oils depende de la humedad inicial de la materia prima y del agua formada durante la pirólisis (Perego and Bosetti, 2011). La **Figura 5.12** muestra la curva de calibración agua-acetona, a partir de la cual se determinó el contenido de agua de cada uno de los líquidos. Como se observa, la relación entre las áreas cromatográficas y las masas de los componentes inyectados son proporcionales entre ellas. La **Ecuación 5.11** explica la tendencia lineal de los puntos obtenidos. El

coeficiente de determinación de la regresión – $R^2 = 0,9889$ – determina una alta calidad del modelo; dado que más del 98% de la variación del contenido de agua puede ser explicado en función de la variación de acetona.

$$y = 1,0991x$$

Ec. 5.11

Donde y es la relación entre las áreas (agua:acetona) y x la relación entre las masas de las respectivas sustancias.

En base a la calibración obtenida se procedió al cálculo del contenido de agua de cada uno de los líquidos obtenidos, presentado en la **Tabla 5.1**. Como puede observarse, el bio-oil que deviene de la pirólisis de la cáscara de arroz es el que mayor proporción de agua tiene, alcanzando casi el 60% de su masa. Le sigue el de maní y por último el de trigo. Mientras menor es el contenido de agua, mejor es la calidad del producto en términos energéticos, debido a que la misma disminuye el poder calorífico de los combustibles (Czernik and Bridgwater, 2004; Mohan, Pittman and Steele, 2006). Así mismo, la presencia de agua en bio-oils, reduce las tasas de combustión, retrasa la ignición y reduce las temperaturas de la llama adiabática (Ibrahim *et al.*, 2012).

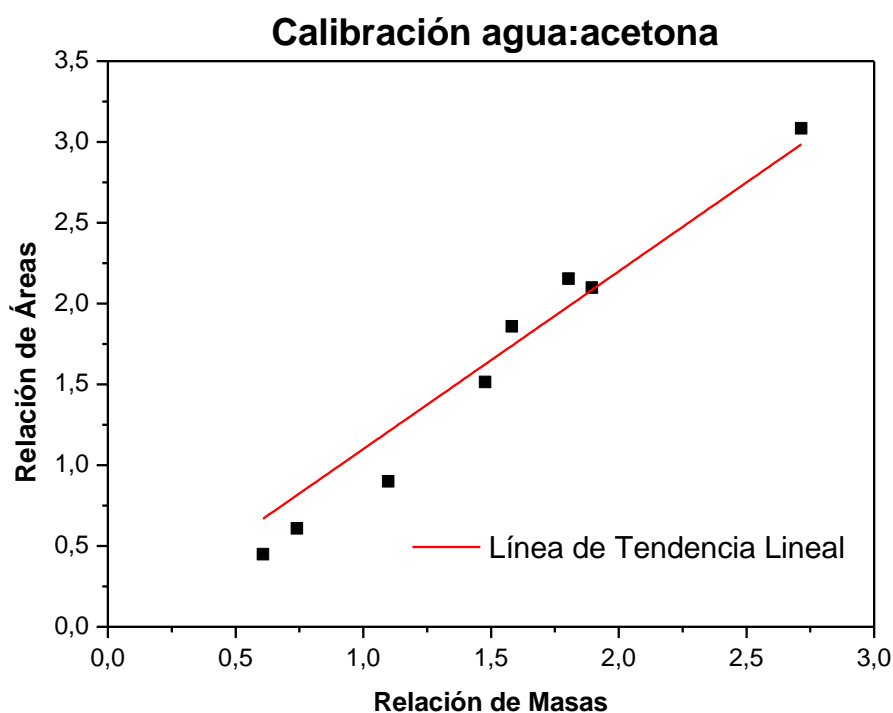


Figura 5.15 Curva de calibración agua:acetona en un cromatógrafo gaseoso con TCD (Dectector de Conductividad Térmica).

Tabla 5.1

Contenido de agua en el bio-oil de la pirólisis térmica de tres residuos de biomasa agroindustriales.

| | Cáscara de Arroz | Cáscara de Maní | Salvado de Trigo |
|----------|------------------|-----------------|------------------|
| Agua (%) | 58,25 | 51,88 | 47,96 |

El uso de los bio-oils como combustible presenta otras limitaciones, además del contenido de agua, entre las que se pueden nombrar el bajo pH (alrededor de 3) por la presencia de ácidos y el alto contenido de oxígeno. Como consecuencia, son productos muy corrosivos e inestables durante el almacenamiento y poseen bajo poder calorífico; un bio-oil promedio tiene la mitad de energía que el petróleo crudo (Czernik and Bridgwater, 2004; Mohan, Pittman and Steele, 2006; Kan, Strezov and Evans, 2016). Para analizar los compuestos presentes en los bio-oils se los dividió en compuestos oxigenados y compuestos sin oxígeno. Entre los primeros se encontraron diferentes ácidos, aldehídos, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, fenoles y furanos. Entre los hidrocarburos se encontraron principalmente aromáticos y una muy baja proporción de alifáticos. En la **Figura 5.16** se presentan las selectividades de Hidrocarburos y de Compuestos Oxigenados observadas en los bio-oils estudiados. Como se puede observar, el

líquido proveniente de la pirólisis de cáscara de arroz es el de mayor proporción de hidrocarburos (3,5%), siendo menor al 1,0% en los bio-oils de maní y trigo.

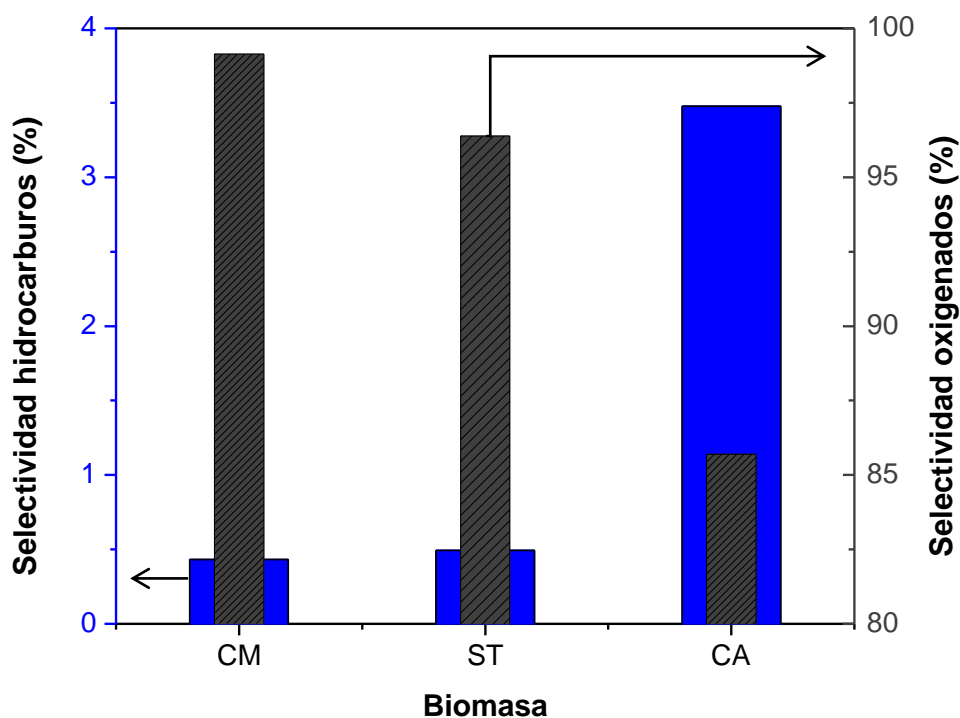


Figura 5.16 Selectividad de Hidrocarburos y Compuestos Oxigenados en bio-oils de pirólisis de tres de residuos agrícolas. CM: cáscara de maní, ST: salvado de trigo, CA: cáscara de arroz.

Por lo expuesto, el uso de estos líquidos como combustibles es aún muy distante. Sin embargo, al estudiar la composición química de los mismos, se observó la presencia de algunos compuestos interesantes en la industria química fina. Uno de los principales productos de la pirólisis es levoglucosano, un anillo de seis carbonos que reacciona para formar ácidos carboxílicos, aldehídos y furfural (Murzin and Simakova, 2013). De acuerdo a Corma *et al.* (2007), dos químicos base se obtienen de la deshidratación de pentosas y hexosas en medio ácido: furfural (2-furancarboxialdehído) y 5-HMF (5-hidroximetil furfural). El primero es considerado un compuesto plataforma debido a que sus derivados son potenciales componentes de bio-combustibles, solventes industriales y materias primas claves (Sitthisa, An and Resasco, 2011; Yemiş and Mazza, 2011) mientras que el segundo es considerado un precursor válido para la síntesis de biopolímeros por la similitud de su estructura a la de aromáticos y algunos productos de alto valor agregado (Wang *et al.*, 2018).

La **Figura 5.17** muestra la selectividad hacia los compuestos mencionados. Como se puede apreciar, cuando la materia prima fue cáscara de maní sólo se formó Furfural, mientras que ambos compuestos fueron observados con las otras fuentes de biomasa. Sumando la proporción de Furfural y 5-HMF, se obtienen valores de alrededor del 8% con cáscara de arroz y salvado de trigo, prácticamente duplicando lo obtenido con cáscara de maní.

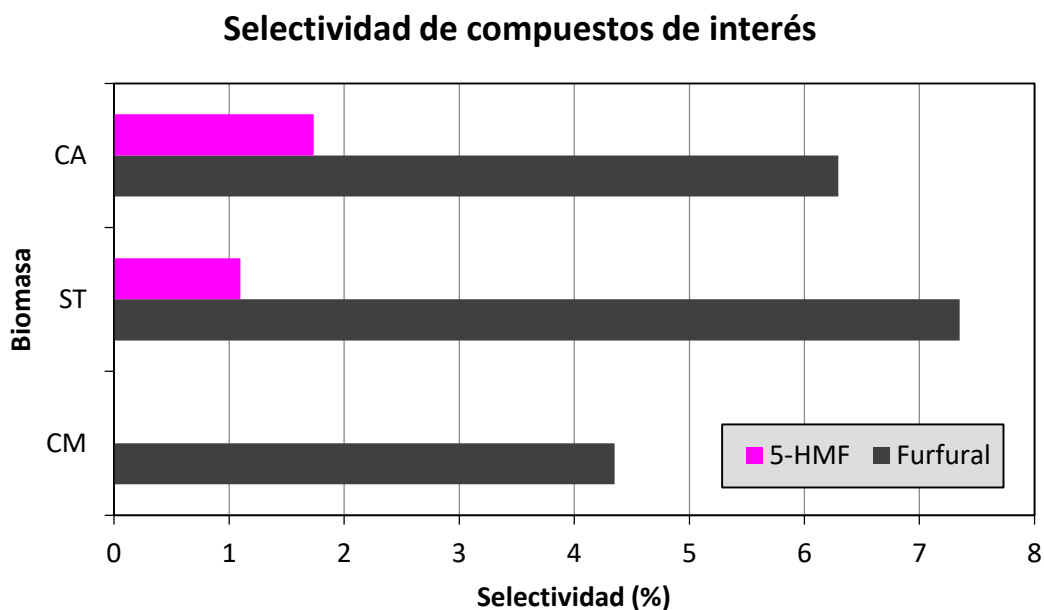


Figura 5.17 Selectividad hacia Furfural y 5-Hidroxi-metil-furfural en bio-oils de pirólisis de tres de residuos agrícolas. CA: cáscara de arroz, ST: salvado de trigo, CM: cáscara de maní.

Gases

Para la identificación de los productos gaseosos, se utilizó la técnica CG-EM empleando los equipos ya descritos con los que se pudo identificar cantidades variables de compuestos de 4-7 carbonos. Debido a las condiciones operativas en las que opera el Espectrómetro de Masas empleado, no fue posible identificar compuestos de peso molecular inferior al buteno. No obstante, otros autores reportan la presencia de CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 (Pinedo, 2013).

La **Figura 5.18** muestra un gráfico de torta con la distribución típica de los productos gaseosos de la pirólisis de biomasa.

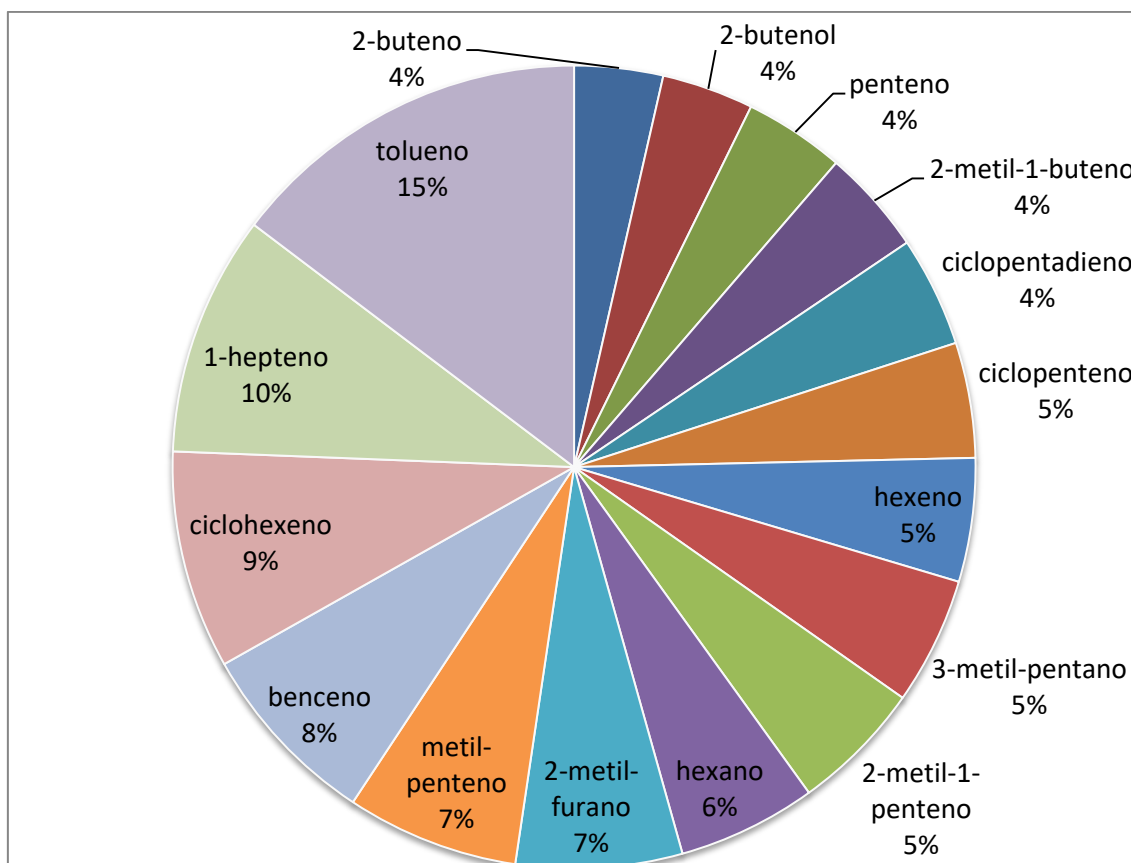


Figura 5.18 Distribución típica de los productos gaseosos en pirólisis térmica de biomasa.

Carbones

Los resultados obtenidos para Poder Calorífico Superior (PCS), área BET y contenido de cenizas de los carbones se presentan en la **Tabla 5.2**. Retomando los valores de PCS de las biomásas de partida, presentadas en la **Tabla 3.1**, puede observarse que la pirólisis disminuye el contenido energético de la biomasa derivada del arroz, ocurriendo lo contrario en el caso de maní y trigo. El carbón de la oleaginosa muestra los mayores valores, aumentando casi el 50% su PCS luego del tratamiento. Este valor es considerablemente superior al del carbón mineral nacional (5.900 kcal/kg), de acuerdo a lo informado por el Ministerio de Energía de la Nación (Ministerio de Energía y Minería - Subsecretaría de Energía. República Argentina., 2018).

Si bien las áreas superficiales de estos sólidos son bajas, las mismas pueden ser incrementadas por tratamientos físicos o químicos con potencial empleo como carbones activados (Xu *et al.*, 2017; Idrees, Rangari and Jeelani, 2018; Niazi, Lashanizadegan and Sharififard, 2018; Fu *et al.*, 2019).

Tabla 5.2

Caracterización de los carbones de tres subproductos de la agroindustria.

| | Carbón arroz | Carbón maní | Carbón trigo |
|------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| PCS (kcal/kg) | 3890 | 7250 | 5580 |
| Cenizas (%p/p) | 53 | 5 | 16 |
| Área BET (m ² /g) | 207 | 215 | 20 |

*Nd: no determinado.

COPIRÓLISIS

Con la finalidad de evaluar la interacción de las tres biomásas empleadas en este estudio, se realizaron copirólisis de las mismas utilizando el sistema de reacción ya descrito. La relación de masas fue igual a uno (R=1) en todos los casos. Las reacciones se realizaron a 550 °C, durante 10 minutos con flujo de N₂ de 60 ml/min. Se evaluaron las copirólisis de: Trigo-Maní; Maní-Arroz y Arroz-Trigo.

Las **Figuras 5.19, 5.20 y 5.21** presentan los Balances de Masas con las tres alimentaciones, y la **Tabla 5.3** las áreas BET de los carbones obtenidos en cada copirólisis. Como puede observarse los rendimientos de bio-oil son muy similares en las tres copirólisis, variando entre el 41 y 46%, siendo el menor el derivado de la reacción Arroz-Trigo, y el mayor, el de Trigo-Maní. Estos resultados muestran que existen interacciones entre los vapores pirólíticos de las biomásas, dado que el rendimiento de bio-oil obtenido en las pirólisis individuales de los componentes superan el 50% en el caso de maní y de trigo.

En cuanto a los rendimientos de bio-gas, se observó un comportamiento similar al del bio-oil, habiendo solo cinco puntos de diferencia entre el menor y el mayor rendimiento (16-21%). Las variaciones en los rendimientos de bio-carbón fueron mayores. La copirólisis Trigo-Maní presentó el menor rendimiento de producto sólido, con un valor de 33%, mientras que las otras copirólisis presentaron valores similares, alrededor del 40% (39 y 41%). De igual modo, el área BET del carbón Trigo-Maní presentó apenas 41 m²/g, en tanto que el de Arroz-Trigo 106 m²/g y el de Trigo-Maní 155 m²/g.

La importancia de obtener áreas superficiales altas, radica principalmente en que por medios físicos o químicos sencillos, estos carbones podrían activarse, generando elevada

capacidad de adsorción, por lo que podrían utilizarse para la filtración de líquidos y gases en procesos de purificación, decoloración, desodorización, entre muchos otros.

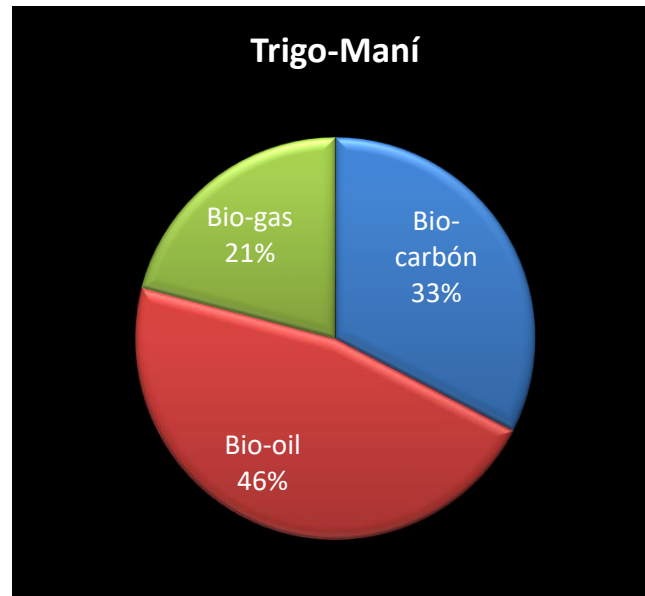


Figura 5.19 Balance de masas de copirólisis Trigo-Maní.

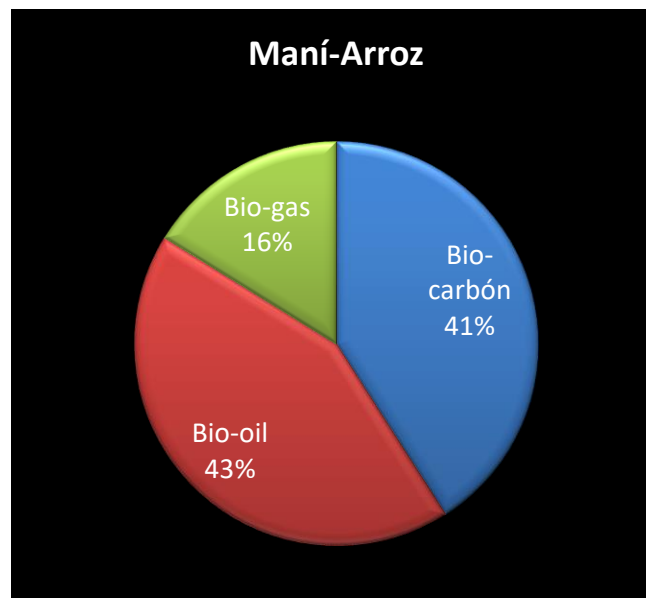


Figura 5.20 Balance de masas de copirólisis Maní-Arroz.

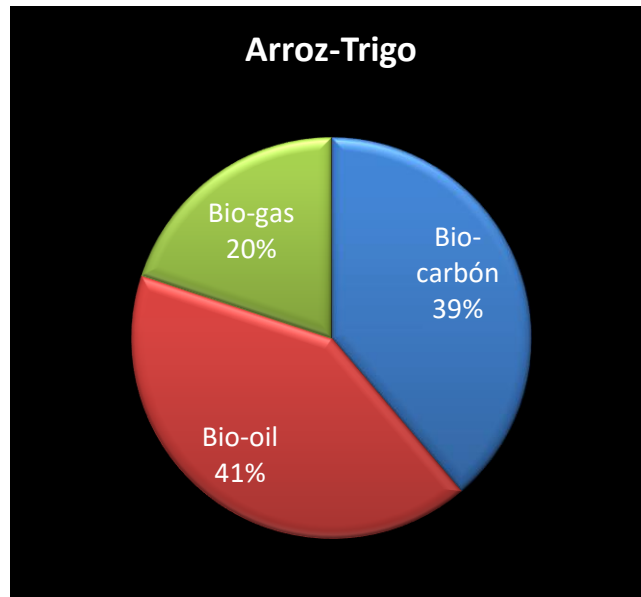


Figura 5.21 Balance de masas de copirólisis Arroz-Trigo.

Tabla 5.3

Área superficial de los carbones obtenidos por copirólisis de tres residuos de biomasa agroindustriales.

| | Trigo-Maní | Maní-Arroz | Arroz-Trigo |
|------------------------------|------------|------------|-------------|
| Área BET (m ² /g) | 41 | 155 | 106 |

Las selectividades hacia hidrocarburos y compuestos oxigenados de los bio-oils analizados se muestran en la **Figura 5.22**. Como se puede apreciar, durante las tres copirólisis se generaron hidrocarburos. La alimentación Trigo-Maní generó apenas un 1,0%, pudiendo suponer que este resultado indica cantidades aditivas de lo generado por las pirólisis individuales de CM y ST (**Figura 5.13**).

La combinación con mayor selectividad a este tipo de compuestos fue Maní-Arroz, con el 3,0%, valor ligeramente menor al obtenido en la pirólisis individual de CA, pero sensiblemente mayor al obtenido con CM (**Figura 5.13**). Un comportamiento similar se observó con la mezcla Arroz-Trigo, en la que la selectividad fue menor que la pirólisis de CA, pero mayor que la de ST. Sin embargo, la selectividad a hidrocarburos de la mezcla Arroz-Trigo fue el 50% de la obtenida con la combinación Maní-Arroz. En ambos casos, la copirólisis disminuyó el porcentaje de hidrocarburos en relación al máximo del residuo puro, y aumentó también en relación al mínimo del residuo puro.

Del análisis de las pirólisis de los componentes individuales y las copirólisis, en lo que a la generación de hidrocarburos se refiere, se puede concluir que la selectividad no es aditiva. Más bien, posiblemente debido a la heterogeneidad de la biomasa, se producen diversas interacciones que en cada mezcla generan cantidades variables de estos compuestos.

Las selectividades hacia los compuestos de interés furfural y 5-HMF, se muestran en la **Figura 5.23**. Se observó una disminución en la proporción de 5-HMF siendo inferior al 1% en los tres tratamientos, mientras que la de Furfural se mantuvo entre el 5,6% y el 6,0%.

Es interesante destacar que la incorporación de CA en las pirólisis de ST y CM mejora las características del bio-oil obtenido.

La **Tabla 5.4** presenta la proporción de agua en los bio-oils de las tres copirólisis analizadas. Este parámetro también se vio afectado por la interacción de las mezclas biomásicas, observándose disminuciones de alrededor del 50%, relacionando los bio-oils con mayor y menor contenido de agua (Ver **Tabla 4.1** y **Tabla 4.4**).

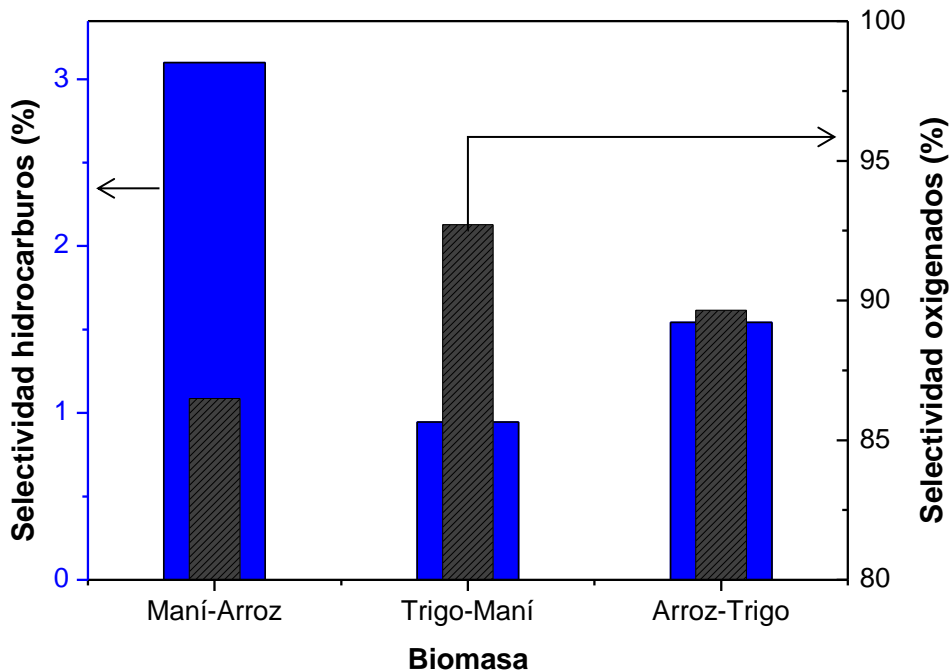


Figura 5.22 Selectividad de Hidrocarburos y Compuestos Oxigenados en bio-oils de copirólisis de tres de residuos agrícolas.

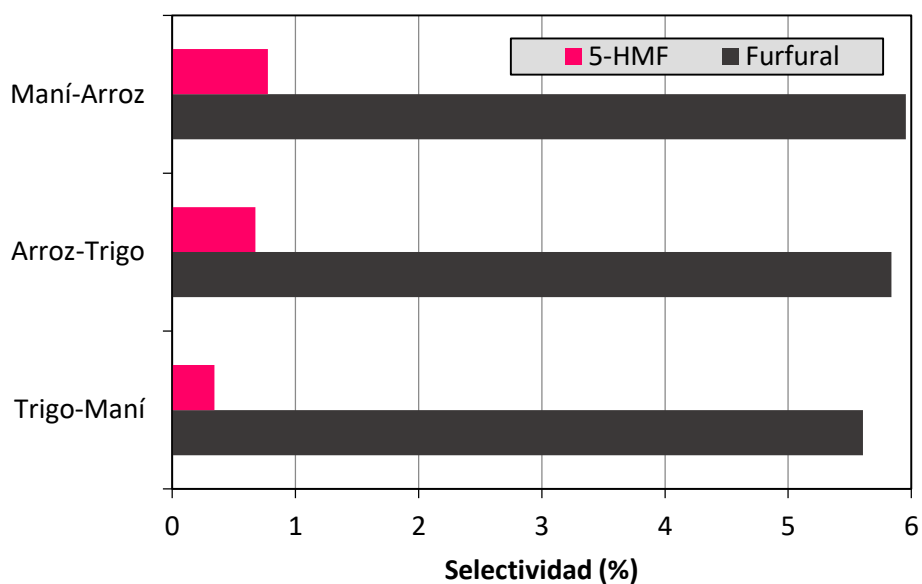


Figura 5.23 Selectividad hacia Furfural y 5-Hidroximetil-furfural en bio-oils de copirólisis de tres de residuos agrícolas.

Tabla 5.4

Contenido de agua en el bio-oil copirólisis de tres residuos de biomasa agroindustriales.

| | Trigo-Maní | Maní-Arroz | Arroz-Trigo |
|-----------------|------------|------------|-------------|
| Agua (%) | 35,40 | 43,05 | 32,10 |

CONCLUSIONES

En el presente capítulo se presentan resultados del estudio de las pirólisis térmicas de tres residuos biomásicos de la industria agroalimentaria: cáscara de arroz, cáscara de maní y salvado de trigo. Los datos de rendimientos de las fracciones líquidas y sólidas de cada biomasa, a siete temperaturas diferentes, permitieron ajustar modelos de respuesta, que resultaron exponenciales o polinomiales, según el caso. En todos los modelos los resultados fueron estadísticamente significativos. La temperatura óptima de reacción, definida como aquella que maximiza el rendimiento de bio-oil, se determinó en 500 °C para la cáscara de maní y 550 °C para la cáscara de arroz y el salvado de trigo.

El mayor rendimiento a bio-oil se obtuvo con el residuo de trigo (58%), a la vez que presentó el menor contenido de agua (48%), mientras los mayores valores de bio-carbón y de bio-gas se obtuvieron con cáscara de arroz y cáscara de maní, respectivamente.

Con respecto a la composición del bio-oil, el líquido derivado de la pirólisis de arroz resultó ser el más promisorio, por tener el mayor contenido de hidrocarburos y presentar la mejor selectividad hacia furfural y 5-HMF, dos compuestos químicos de interés en la industria química fina.

En relación a la fracción sólida producto de la pirólisis, se observó que el bio-carbón generado por la cáscara de maní tenía mayor PCS que los otros, superando el PCS del carbón mineral argentino, a la vez que también presentó la mayor área BET.

Con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos por este tratamiento térmico, se estudió también la copirólisis de las biomásas citadas. Las mezclas se realizaron con relación 1:1 y las reacciones se llevaron a cabo en iguales condiciones que las pirólisis. Se estudiaron las copirólisis de las mezclas Arroz-Trigo, Trigo-Maní y Maní-Arroz.

El rendimiento de la fracción líquida fue similar en las tres corridas, variando alrededor del 43% sin presentar mejoría con respecto a las pirólisis individuales, aunque sí se observó una muy interesante disminución del contenido de agua en los bio-oils de las tres mezclas.

Al analizar la composición de los bio-oils obtenidos, se llegó a la conclusión de que la adición de cáscara de arroz a pirólisis térmicas de cáscara de maní mejora las características del bio-líquido obtenido, aumentando la selectividad de hidrocarburos y de aldehídos de interés. Si en cambio se mezclan los dos cereales, sólo se mejora la proporción de hidrocarburos (en relación a los resultados obtenidos de la pirólisis individual de salvado de trigo).

Los resultados aquí obtenidos son muy interesantes, pero aún se requieren más estudios y experimentación para producir bio-oils de alta calidad a partir de biomásas agrícolas. Comprender la composición de los bio-oils va a sumar valor a la utilización de los mismos en conversiones termoquímicas, dado que es información importante para evaluar estabilidad, propiedades y toxicidades de estos productos líquidos. También será importante a la hora de identificar y afrontar desafíos asociados al refinamiento de bio-oils para producir combustibles líquidos.

BIBLIOGRAFÍA

- Akhtar, J. and Saidina Amin, N. (2012) 'A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 16(7), pp. 5101–5109. doi: 10.1016/j.rser.2012.05.033.
- Antal, M. J. (1995) 'Cellulose Pyrolysis Kinetics : The Current State of Knowledge', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(3), pp. 703–717. doi: 10.1021/ie00042a001.
- Balasundram, V. et al. (2017) 'Thermogravimetric Studies on the Catalytic Pyrolysis of Rice Husk', *Chemical Engineering transactions*, 56(May), pp. 427–432. doi: 10.3303/CET1756072.
- Baniasadi, M., Tugnoli, A. and Cozzani, V. (2016) 'Optimization of Catalytic Upgrading of Pyrolysis Products', *Chemical Science Transactions*, 49(Patwardhan 2010), pp. 265–270. doi: 10.3303/CET1649045.
- Basu, P. (2013) *Pyrolysis, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-396488-5.00005-8.
- Bertero, M. et al. (2019) 'Equilibrium FCC catalysts to improve liquid products from biomass pyrolysis', *Renewable Energy*. Elsevier Ltd, 132, pp. 11–18. doi: 10.1016/j.renene.2018.07.086.
- Boroson, M. L. et al. (1989) 'Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars', *AIChE Journal*, 35(1), pp. 120–128. doi: 10.1002/aic.690350113.
- Bridgwater, A. V. (2012) 'Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 38, pp. 68–94. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E. (1938) 'Adsorption of Gases in Multimolecular Layers', *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), pp. 309–319. doi: 10.1021/ja01269a023.
- Collard, F. X. and 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*. Elsevier, 38, pp. 594–608. doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013.
- Corma Canos, A., Iborra, S. and Velty, A. (2007) 'Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals', *Chemical Reviews*, 107(6), pp. 2411–2502. doi: 10.1021/cr050989d.
- Czernik, S. and Bridgwater, A. V. (2004) 'Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil', *Energy and Fuels*, 18(2), pp. 590–598. doi: 10.1021/ef034067u.
- Dang, Q. et al. (2013) 'Experimental study on bio-oil upgrading over Pt/SO₄²⁻/ZrO₂/SBA - 15 catalyst in supercritical ethanol', *Fuel*. Elsevier Ltd, 103, pp. 683–692. doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.082.
- Dhyani, V. and Bhaskar, T. (2017) 'A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass', *Renewable Energy*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.renene.2017.04.035.
- Dobele, G. et al. (2007) 'Fast pyrolysis-effect of wood drying on the yield and properties of bio-oil', *BioResources*, 2(4), pp. 699–706. doi: 10.15376/biores.2.4.698-706.
- Fu, Y. et al. (2019) 'Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 646, pp. 1567–1577. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.423.
- García, J. R. et al. (2015) 'Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of γ zeolite desilication', *Applied Catalysis A: General*. Elsevier B.V., 503, pp. 1–8.

- doi: 10.1016/j.apcata.2014.11.005.
- Herrero, E. R. et al. (2016) 'Apuntes Curso de Cromatografía en Fase Gaseosa'. Córdoba: UTN - FRC, p. 181.
- Ibrahim, N. et al. (2012) 'Influence of Reaction Temperature and Water Content on Wheat Straw Pyrolysis', *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 6(10), pp. 10–21. Available at: <http://waset.org/publications/14342/influence-of-reaction-temperature-and-water-content-on-wheat-straw-pyrolysis>.
- Idrees, M., Rangari, V. and Jeelani, S. (2018) 'Sustainable packaging waste-derived activated carbon for carbon dioxide capture', *Journal of CO2 Utilization*. Elsevier, 26(March), pp. 380–387. doi: 10.1016/j.jcou.2018.05.016.
- Kan, T., Strezov, V. and Evans, T. J. (2016) 'Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 57, pp. 126–1140. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
- Kumar, A., Jones, D. D. and Hanna, M. A. (2009) 'Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology', *Energies*, 2(3), pp. 556–581. doi: 10.3390/en20300556.
- Li, J. et al. (2007) 'Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor', *Energy and Fuels*, 21(4), pp. 2398–2407. doi: 10.1021/ef060548c.
- Mamleev, V. et al. (2009) 'The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis. Interdependence of the steps', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(1), pp. 1–17. doi: 10.1016/j.jaap.2008.10.014.
- Ministerio de Energía y Minería - Secretaría de Energía. República Argentina. (2018) Tabla de conversiones energéticas. Available at: <http://www.energia.gob.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3622> (Accessed: 31 October 2018).
- Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H. (2006) 'Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review', *Energy and Fuels*, 20(3), pp. 848–889. doi: 10.1021/ef0502397.
- Murzin, D. Y. and Simakova, I. L. (2013) *Catalysis in Biomass Processing, Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00727-0.
- Mythili, R. et al. (2013) 'Characterization of bioresidues for biooil production through pyrolysis', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 138, pp. 71–78. doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.161.
- Neves, D. et al. (2011) 'Characterization and prediction of biomass pyrolysis products', *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, 37(5), pp. 611–630. doi: 10.1016/j.pecs.2011.01.001.
- Niazi, L., Lashanizadegan, A. and Sharififard, H. (2018) 'Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions', *Journal of Cleaner Production*, 185, pp. 554–561. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.026.
- Niu, Y. et al. (2013) 'The effect of particle size and heating rate on pyrolysis of waste capsicum stalks biomass', *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 35(17), pp. 1663–1669. doi: 10.1080/15567036.2010.509084.
- Oudenhoven, S. R. G. et al. (2013) 'Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards

- a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 103, pp. 112–118. doi: 10.1016/j.jaap.2012.10.002.
- Patwardhan, P. R., Brown, R. C. and Shanks, B. H. (2011) 'Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose', *ChemSusChem*, 4(5), pp. 636–643. doi: 10.1002/cssc.201000425.
- Pecha, B. and Garcia-Perez, M. (2015) *Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass*, Bioenergy. Anju Dahiya. doi: 10.1016/B978-0-12-407909-0.00026-2.
- Perego, C. and Bosetti, A. (2011) 'Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 144(1–3), pp. 28–39. doi: 10.1016/j.micromeso.2010.11.034.
- Segura, C. and Berg, A. (2013) 'Pirólisis rápida de biomasa', (November 2016).
- Sharifzadeh, M. et al. (2019) 'The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions', *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, 71, pp. 1–80. doi: 10.1016/J.PECS.2018.10.006.
- Shen, J. et al. (2009) 'Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass', *Fuel*. Elsevier Ltd, 88(10), pp. 1810–1817. doi: 10.1016/j.fuel.2009.05.001.
- Sitthisa, S., An, W. and Resasco, D. E. (2011) 'Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported NiFe bimetallic catalysts', *Journal of Catalysis*. Elsevier Inc., 284(1), pp. 90–101. doi: 10.1016/j.jcat.2011.09.005.
- Wang, X. et al. (2018) 'Synthesis of bis(amino)furans from biomass based 5-hydroxymethyl furfural', *Journal of Energy Chemistry*. Elsevier B.V., 27(1), pp. 209–214. doi: 10.1016/j.jechem.2017.06.015.
- Williams, P. T. and Besler, S. (1996) 'The Influence of Temperature and Heating Rate on the Slow Pyrolysis of Biomass', *Renewable Energy*, 7(3), pp. 233–250. doi: 10.1016/0960-1481(96)00006-7.
- Xu, J. et al. (2010) 'Biofuel production from catalytic cracking of woody oils', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 101(14), pp. 5586–5591. doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.148.
- Xu, W. et al. (2017) 'Optimization of organic pollutants removal from soil eluent by activated carbon derived from peanut shells using response surface methodology', *Vacuum*. Elsevier Ltd, 141, pp. 307–315. doi: 10.1016/j.vacuum.2017.04.031.
- Yemiş, O. and Mazza, G. (2011) 'Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction', *Bioresource Technology*, 102(15), pp. 7371–7378. doi: 10.1016/j.biortech.2011.04.050.
- Zhou, S. et al. (2013) 'Secondary vapor phase reactions of lignin-derived oligomers obtained by fast pyrolysis of pine wood', *Energy and Fuels*, 27(3), pp. 1428–1438. doi: 10.1021/ef3019832.
- Zhou, Z. et al. (2019) 'Real-time monitoring biomass pyrolysis via on-line photoionization ultrahigh-resolution mass spectrometry', *Fuel*. Elsevier, 235(August 2018), pp. 962–971. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.098.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES GENERALES

Para el desarrollo de esta tesis se realizó una evaluación inicial de las principales actividades agrícolas y las industrias procesadoras asociadas, que se desarrollan en la Región Centro Pampeana Norte. La misma está conformada por la provincia de Entre Ríos, centro-sur de Córdoba y centro-sur de Santa Fe. Del análisis, se seleccionaron los cereales arroz (*Oryza sativa L.*) y trigo (*Triticum aestivum*) y la oleaginosa maní (*Arachis hipogaea L.*), como cultivos representativos de la zona, por la extensión del área bajo producción y los altos volúmenes cosechados.

La industrialización de estas materias primas genera grandes cantidades de residuos, en forma de cáscaras, que impactan negativamente sobre los recursos suelo, agua y aire, principalmente por la metodología utilizada para su eliminación (quema a cielo abierto) contribuyendo al deterioro ambiental. En pos de lograr un uso más eficiente de los recursos disponibles, tomando el modelo y las estrategias de la economía circular, se realizó una caracterización exhaustiva de los residuos biomásicos generados por el procesamiento del maní, el trigo y el arroz, de forma tal de encontrar la tecnología de valorización más adecuada para los mismos.

El análisis termogravimétrico (TGA) de los bio-residuos fue una de las técnicas de caracterización empleadas. A través del mismo se encontró que la biomasa con menor contenido de humedad fue la cáscara de maní. Por su parte, la descomposición del salvado de trigo comenzó a menor temperatura que los correspondientes bio-residuos de arroz y maní, observándose para el mismo, la máxima velocidad de descomposición a menor temperatura. Este comportamiento podría explicarse por los bajos valores de Fibra Detergente Neutra -FDN- (60%) y Fibra Detergente Ácida -FDA- (18%), que fueron los menores de las tres biomásas estudiadas.

Por otra parte, cuando el análisis termogravimétrico se realizó en atmósfera inerte, la cáscara de arroz dejó alrededor de 40% de residuo sólido, lo que se relaciona con el alto contenido de lignina y cenizas que este tipo de biomasa presenta.

En cuanto al estudio del Poder Calorífico Superior (PCS) de estos tres sustratos se encontró que la cáscara de maní presentó el mayor valor. Este resultado se relaciona con el menor contenido de agua en este material, determinado por TGA, además de los mayores contenidos de volátiles y carbono fijo, como arrojó el análisis proximal de estos sólidos.

Del análisis elemental de los sustratos evaluados surge en relación al contenido de oxígeno, que las cáscaras derivadas de los cereales presentan valores similares (alrededor del 47%), siendo menor en aquella derivada de la leguminosa. En cuanto al contenido de carbono, si bien la proveniente del maní es levemente superior, las diferencias no son considerables, así como tampoco lo son las diferencias en relación al contenido de hidrógeno de los tres materiales estudiados. Una ventaja destacable del empleo de estos productos biomásicos para la generación de energías o productos químicos de alto valor agregado, es que el contenido de azufre y nitrógeno en todos ellos es despreciable. Teniendo en cuenta el factor ambiental, el reemplazo de materias primas de origen petroquímico por estos bio-residuos, garantizarían además la reducción de las emisiones de NO_x y SO_x .

Considerando las características analizadas, se evaluaron posibles tratamientos de valorización de estos residuos, tanto para la producción de energía, como para generar productos de mayor valor agregado. Entre las alternativas disponibles para producir bio-energía se encontraron procesos físicos como pelletizado y briqueteado y termoquímicos como combustión, co-combustión, torrefacción, pirólisis y gasificación. Entre las opciones para generar productos de mayor valor se analizaron la producción de carbón activado y de paneles aglomerados.

De todas las opciones analizadas, se escogió la pirólisis, por tratarse de un proceso térmico sencillo de gran potencial para ser aplicado en la región. Este proceso termoquímico genera tres líneas de productos, a saber: líquido (denominado bio-oil), gaseoso (denominado bio-gas) y sólido (denominado bio-carbón). Para la evaluación de los parámetros de operación se definió como temperatura óptima de reacción de cada residuo, aquella que maximizase el rendimiento a la fracción líquida de la reacción, siendo de 550 °C para las biomásas de los cereales y de 500 °C para la de la leguminosa. La pirólisis del salvado de trigo fue la que mayor

rendimiento a bio-oil generó, siendo a su vez este bio-líquido el de menor contenido de agua, entre todos los bio-oils obtenidos. En cuanto a la producción de gases, la cáscara de maní fue la de mayor generación.

En relación al producto pirolítico sólido, se encontró que el mayor rendimiento de bio-carbón se obtuvo con las cáscaras de arroz. Sin embargo, se observaron mejores valores de PCS y área superficial BET en el sólido obtenido luego de la pirólisis de cáscara del maní. Estos resultados son muy alentadores pensando en su posible uso tanto como combustible, como para su evaluación como adsorbente en diversos procesos de descontaminación.

Con respecto a la composición del bio-oil, el líquido derivado de la pirólisis de cáscara de arroz resultó ser el más promisorio, por tener el mayor contenido de hidrocarburos y presentar la mejor selectividad hacia furfural y 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), dos compuestos químicos de interés en la industria química fina. El furfural es utilizado como solvente en la refinación de aceites lubricantes para la industria petrolera, además de su empleo en la producción de alcohol furfurílico y en la producción de herbicidas. Por su parte, el 5-HMF es empleado como intermediario de síntesis en la industria química fina y en la producción de bio-combustibles. Algunos de sus derivados, como el 2,5-furfurildiamina, son empleados en la preparación de materiales poliméricos, otros como el 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) se emplean en la preparación de resinas y polímeros.

Con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos mediante el proceso pirolítico, se realizaron copirólisis de las biomásas citadas con relación 1:1 de las mezclas Arroz-Trigo, Trigo-Maní y Maní-Arroz. Si bien los rendimientos de los bio-oils no presentaron diferencias con respecto a las pirólisis individuales, los resultados fueron interesantes en cuanto a la composición. Particularmente en relación al papel de la cáscara de arroz en las copirólisis. Se pudo observar como la adición de este residuo en las mezclas mejoraba las selectividades de hidrocarburos y en algunos casos también de aldehídos de interés.

En función de estos resultados tan interesantes y en la necesidad de mejorar las características del bio-oil que se obtiene del proceso de pirólisis, se propone como líneas a futuro, el empleo de catalizadores para direccionar el rendimiento hacia productos de interés y reducir el contenido de compuestos oxigenados. La finalidad última es “cerrar el ciclo”, crear valor transformando y reutilizando, disminuyendo al máximo los desechos finales generados.