

Valorización de biomasa residual olivícola mediante pirólisis catalítica

Valorisation of olive biomass waste by catalytic pyrolysis

Nancy Florentina Bálsamo

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.

nbalsamo@frc.utn.edu.ar

Ayelén María Mansilla

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.

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

Eliana Marcela Salgán

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.

salgan.eliana@gmail.com - 70170@quimica.frc.utn.edu.ar

Dolores María E. Álvarez

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.

mcrivello@frc.utn.edu.ar

Mónica Elsie Crivello

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.

mcrivello@frc.utn.edu.ar

Resumen

En el proceso industrial de la elaboración de aceitunas de mesa, la biomasa residual corresponde a las partes del olivo (hojas, frutos, semillas, ramas) y también a residuos generados en los procesos de obtención del producto final. El tratamiento o disposición final de esa biomasa residual es un problema ambiental que debe afrontar este sector productivo. La composición de esta biomasa residual es fundamental para definir los procesos de transformación más económicos y sustentables. La pirólisis rápida con o sin catalizador es una tecnología prometedora para la utilización eficaz de la biomasa residual; en cuyo proceso de transformación, mediante la aplicación de energía y en ausencia de oxígeno, se transforma en tres productos, biocarbón, biolíquidos y biogas. El biolíquido es una mezcla compleja de muchos productos químicos, algunos de gran valor agregado porque cubren una amplia gama de aplicaciones como la producción de energías y obtención de productos químicos finos.

Palabras clave: Biomasa residual, Carozos de aceituna verdes, Pirólisis, Biolíquidos.

Abstract

In the industrial process of olives, the residual biomass corresponds to the parts of the olive tree (leaves, fruits, seeds, branches) and to waste generated in the processes of obtaining the final product. The treatment or final disposal of this residual biomass is an environmental problem that this productive sector must face. The composition of this residual biomass is essential to define the most economical and sustainable transformation processes. The fast pyrolysis, catalysed or not, is a promising technology for the efficient utilization of residual biomass. This transformation process, through the application of energy and in the absence of oxygen, transformed it into three different products (biochar, bioliquid and biogas). The bioliquid is a complex mixture of many chemical products, some of them with great added value because they cover a wide range of applications, such as, the production of energy and the production of fine chemical products.

Keywords: Residual biomass, Green olives, Pyrolysis, Bioliquids.

Introducción

Los procesos industriales convencionales catalizados homogéneamente generan gran cantidad de subproductos provenientes de la necesidad de neutralizar y remover el catalizador. La sustitución de éstos por catalizadores heterogéneos evita problemas de corrosión, minimiza los residuos y, además, permite recuperar los catalizadores sólidos y reutilizarlos, volviendo dichos procesos más sustentables.

Entre los materiales viables para ser utilizados como catalizadores heterogéneos, se encuentran las nanoarcillas aniónicas sintéticas tales como las hidrotalcitas, los hidróxidos dobles laminares (HDL) y sus óxidos mixtos provenientes del proceso de descomposición térmica. Estos materiales poseen estructura laminar, su fórmula general es: $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [An^{-x/n} mH_2O]^{-x}$, donde M^{2+} y M^{3+} son cationes de metales di y trivalentes, Mg, Cu, Zn, Al, Fe, La, Ce, etc., mientras que A representa el anión compensador de carga, generalmente carbonato, que junto con “m” moléculas de agua se ubican en el espacio interlaminar; x puede variar entre 0,17 y 0,33, dependiendo de la combinación de metales di y trivalentes. Las propiedades de los HDL están fuertemente influenciadas por la composición y naturaleza de los aniones y cationes. Por descomposición térmica de los HDL se obtienen óxidos metálicos mixtos (OMM). Estos materiales presentan alta área superficial, estabilidad térmica y dispersión homogénea de la fase activa, de allí la importancia de sintetizarlos desde los HDL como precursores. Los óxidos metálicos mixtos derivados de los HDL aumentan su actividad catalítica gracias a la incorporación de una tercera especie metálica a su estructura (Balsamo et al, 2012, 2017, 2019). De esta manera, se pueden desarrollar nuevos materiales con propiedades físicas y químicas específicas.

El término “biomasa” engloba toda la materia orgánica que se encuentra disponible en una base renovable o recurrente. Desde el punto de vista industrial, como materia prima se incluyen también los cultivos de plantas acuáticas y los residuos orgánicos potencialmente revalorizables en procesos industriales, como los aceites usados, etc. (Centi et al, 2011, Zwart, 2006). Aun así, a pesar del gran potencial de la biomasa como materia prima para productos muy diversos, un bajo porcentaje se utiliza a nivel industrial lo que sugiere que aún queda mucho por hacer. Particularmente, el tratamiento y eliminación de biomasa residual de la agroindustria olivícola es uno de los problemas ambientales más graves que sufre este sector productivo debido a que los volúmenes y la composición de los desechos varían según los sistemas de producción específicos.

La composición de la biomasa residual determina la capacidad con la que puede ser convertida en productos finales

o intermedios útiles e influye en la funcionalidad del producto final. A pesar de la heterogeneidad de esta posible materia prima, su constitución se puede dividir en cuatro macromoléculas principales, obteniendo una clasificación

bastante homogénea. Principalmente, un 75 % de la biomasa total se corresponde a hidratos de carbono (en forma de celulosa, hemicelulosa y almidón) y un 20 % está formado por polímeros aromáticos más complejos (denominados lignina), de forma que sólo un 5 % se correspondería a productos minoritarios, como aceites, grasas y proteínas (Corma et al, 2007). Según el tipo de biomasa residual que se considere como materia prima, se ha de determinar cada una de estas fracciones, para posteriormente desarrollar procesos más específicos que permitan su conversión en productos químicos plataforma y productos químicos finales de elevado valor agregado o energía con el fin de lograr una visión holística y sustentable de la problemática de esta agroindustria.

La pirólisis rápida es una tecnología prometedora para la utilización eficaz de la biomasa residual; en cuyo proceso de transformación, mediante la aplicación de energía y en ausencia de oxígeno, se transforma en tres productos de distinto estado de agregación (sólidos, líquidos y gases) (Siciliano et al, 2016). Este proceso de pirólisis rápida se lleva a cabo a temperaturas moderadas, entre 400-600 °C. La diferencia radica en que la biomasa es calentada a velocidades tan altas como 1000 °C/s, dado que bajo estas condiciones se obtiene biolíquido en mayor proporción. Por lo que, se sintetizaron óxidos metálicos mixtos, potenciando sus propiedades ácido-base, para la valorización de biomasa residual del olivo, en forma sustentable, mediante pirólisis con y sin catalizador.

Desarrollo

Los HDL se sintetizaron por el método de coprecipitación e impregnación por vía húmeda con porcentajes molares Ce de 10, 15 y 30% con respecto a los moles de Al en el material. La relación catiónica molar, $Mg^{2+}/(Al^{3+}+Ce^{3+})$ fue constante e igual a 3.

Los OMM que se obtienen por descomposición térmica de los HDL fueron caracterizados mediante distintas técnicas fisicoquímica. La información, reportada en un trabajo previo (Balsamo et al, 2020), fue fundamentalmente la composición cuali y cuantitativa de las especies superficiales que contienen los materiales sólidos obtenidos y que actuaron como centros catalíticos activos y de sus características estructurales, texturales y ácido-básicas. Las técnicas empleadas fueron entre otras: Difracción de rayos X (XRD) para identificación estructural de los sólidos obtenidos. Medición de propiedades texturales por adsorción de N₂ por método BET. Particularmente en los OMM la identificación del estado químico y la estructura electrónica de los elementos de especies superficiales se realizó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). La composición química de los OMM se determinó mediante espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas. Cuantificación de moléculas sonda adsorbidas como piridina y su seguimiento por espectroscopía infrarroja (FTIR) para determinación de propiedades ácidas y desorción a temperatura programada con CO₂ para determinar la densidad total y fuerza relativa de sitios básicos.

Los catalizadores probados fueron óxidos metálicos mixtos sintetizados y caracterizados que se mencionan previamente en una proporción de 10 % de la masa de la muestra de residuo.

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

La pirólisis rápida de los carozos de aceituna secos y triturados (tamaño de 177 µm y masa 0,5 g) se llevó a cabo con y sin catalizador y a diferentes temperaturas (300°C a 450°C) para un tiempo de permanencia de la muestra de 20 min en el horno y presión de vacío de 40 mm de Hg, ambos constantes. Una vez alcanzada la temperatura en estudio, se introdujo la muestra al reactor por un período de 20 min de reacción. Transcurridos 15 min de

finalizada la reacción se extraía la trampa de líquidos para luego obtener el biolíquido resultante mediante extracción con acetona que finalmente se evaporaba en un evaporador rotatorio para proceder a pesarlo. La composición química del biolíquido se determinó mediante un cromatógrafo de gases Varian 3800 acoplado con un detector de espectrómetro de masas con una columna capilar HP-5 de 30m x 0,250 mm. La caracterización de los productos se realizó por comparación con la biblioteca NIST considerando un match superior a 80 %. Para cada reacción, se establecieron los rendimientos de la fracción líquida y sólida por peso directo y se calculó la fracción gaseosa por diferencia.



Figura 1: Equipo de pirólisis

Resultados y discusión

Las muestras calcinadas analizadas por DRX para estudiar los óxidos formados indicaron la fase periclase del MgO para los valores de $2\theta = 43,2^\circ$ y $62,3^\circ$ (JCPDS 78-0430). La ausencia de picos intensos característicos de los óxidos de Ce en los difractogramas sugiere la presencia de pequeñas partículas dispersas homogéneamente en la superficie de la matriz de óxidos de Mg y Al. Una reflexión débil y un ensanchamiento del pico a $2\theta=35.5^\circ$ se puede atribuir a las fases de CeO₂. Todos los materiales presentaron propiedades básicas y levemente ácidas (Balsamo et al, 2020). Se evaluó la cantidad de biolíquido producido y su correspondiente composición química principal. Con respecto a los biolíquidos obtenidos por pirólisis rápida, como se puede visualizar en la Tabla 1, un aumento en la temperatura de reacción generó un aumento en el porcentaje de los mismos. Esto indicaría que a mayor temperatura hay una mejor separación de los compuestos que inicialmente integraban la biomasa residual. El porcentaje de gases solo se cuantificó por diferencia respecto de los porcentajes de los sólidos y líquidos obtenidos, ya que no se profundizó en el análisis de dicho producto (Tabla 1).

Tabla 1: Porcentajes de biolíquido, biocarbón y biogás a las temperaturas de operación.

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

De las pruebas realizadas se pudo observar que el rendimiento a biolíquido aumenta a medida que la temperatura aumenta hasta 450 °C, aunque los porcentajes obtenidos no son todavía los máximos esperados considerando que las temperaturas probadas son suaves para este tipo de proceso termoquímico. Los cromatogramas de los análisis por CG-MS permitieron analizar la composición de los compuestos obtenidos en los biolíquidos y los que se

identificaron en mayor proporción fueron: pentanal, 2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol, metilester de ácido octodecanoico y ácido oleico, etc. A partir de latemperatura que produjo mayor proporción de biolíquido se experimentó con distintos contenidos de catalizador. La presencia del catalizador en el proceso mostró un aumento en la formación de metoxifenoles y pentanal y una disminución de los ácidos grasos insaturados y ésteres. Es decir, una tendencia al aumento en la obtención de productos de menor masa molecular, verificando mayor selectividad a medida que el contenido de Ce aumentó. Cabe destacar que pentanal, 2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol, son compuestos con aplicación en la industria alimenticia como saborizantes.

El área superficial obtenida de los biocarbones, alrededor de 10 m²/g, no satisfizo los criterios para ser considerados carbones activados, por lo que se buscará incrementarla mediante activación fisicoquímica para obtener un material con características adsorbentes

Conclusiones

La síntesis favorable de los óxidos mixtos a partir de los hidróxidos dobles laminares permite disponer de un material con propiedades catalíticas adecuadas y de bajo costo para ser utilizados en procesos eco-compatibles. Se ha obtenido mediante un proceso de pirólisis rápida, biolíquido a partir de los residuos de la agroindustria de elaboración de aceitunas. Los rendimientos obtenidos fueron favorables. Los resultados del presente estudio revelaron que la temperatura de pirólisis tuvo un efecto significativo sobre la proporción de producto líquido obtenido. Durante el proceso catalítico se incrementó la selectividad hacia determinados productos de importancia en química fina, como metoxifenoles y pentanal. La utilización de residuos agroindustriales puede ayudar a reducir y evitar la contaminación ambiental, con múltiples aplicaciones como materia prima de alto valor para las industrias química, farmacéutica y alimenticia, entre otras.

Referencias

- Bálsamo, N., Mendieta, S., Heredia, A., & Crivello, M. (2020). Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product. *Molecular Catalysis*, 481, 110290-110298. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.01.010>
- Bálsamo, N.F., Mendieta, S.N., Vasiliev, A., & Crivello, M.E. (2019). Effect of cesium incorporation in hydrotalcite-like compounds. *Adsorption*, 25, 1329–1335. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00095-5>
- Bálsamo N.F., Sapag, M.K., Oliva, M.I., Pecchi, G.A., Eimer, G.A. & Crivello, M.E. (2017). Mixed oxides tuned with alkaline metals to improve glycerolysis for sustainable biodiesel production. *Catalysis Today*, 279(2), 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.005>
- Bálsamo, N., Mendieta, S., Oliva, M., Eimer, G., & Crivello, M. (2012). Synthesis and characterization of metal mixed oxides from layered double hydroxides. *Procedia Material Science*, 1, 506 – 513.
- Centi, G., Lanzafame, P., & Perathnoer, S. (2011). Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials. *Catalysis Today*, 167 (1), 14-30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.099>
- Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 107, 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>
- Siciliano, A., Stillitano, M.A., & De Rosa, S. (2016). Biogas production from wet olive mill wastes pretreated with hydrogen peroxide in alkaline conditions. *Energy*, 85, 903-916. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.029>