

Biomasa Lignocelulósica: Una Plataforma Alternativa Sustentable a los Recursos Fósiles.

**S. Yacuzzi Volonté¹, C. Poncio¹, P. Ribota², N. Balsamo¹, S. Renzini¹, L. Moyano³
H. Falcón^{2*}**

¹ CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina

² Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA)-UNC

³ INFIQC, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina

*E-mail: hfalcon@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: Pirólisis, Biomasa, Residuos, Biocombustibles

Resumen

Se investigó la producción de biolíquido mediante pirólisis rápida de residuos agroindustriales provenientes del procesamiento de frutas para la fabricación de dulces y mermeladas de la Empresa DULCOR S.A. Las propiedades más relevantes de la biomasa fueron llevadas a cabo mediante un análisis termogravimétrico. La pirólisis rápida de pulpa de pera, cáscara de membrillo y fibra de batata se realizaron a temperaturas entre 300 y 450 °C en lecho fijo durante 20 minutos, bajo atmósfera de N₂ y en condiciones de vacío. El análisis de los productos de reacción del biolíquido obtenido se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM) para investigar los efectos de la temperatura de pirólisis. En las condiciones estudiadas el porcentaje máximo de biolíquido obtenido fue de un 20 % y la composición del mismo fue principalmente furanos, anhidroazúcares y ésteres.

Palabras Claves: Biomasa; Residuos; Bioenergía; Pirolisis.

Introducción

La Biomasa lignocelulósica ha sido considerada como una de las alternativas más prometedoras como plataforma alternativa a los recursos fósiles. La Biomasa se genera a partir de CO₂ atmosférico, agua y luz solar, disponibles a través de la fotosíntesis biológica. Por lo tanto, ha sido considerada como la única fuente sostenible de carbono orgánico en la tierra y el equivalente perfecto al petróleo, con una emisión neutra de carbono [1,4].

Los principales componentes químicos de la biomasa lignocelulósica son celulosa, hemicelulosas y lignina. La celulosa es un polímero lineal constituido por unidades de anhidroglucopiranosas. La hemicelulosa, es un polímero constituido por unidades de azúcar, diferenciándose de la celulosa por ser de menor tamaño y constituido por polímeros ramificados que generalmente contienen más de un tipo de azúcar; también son polisacáridos amorfos. La lignina es un polímero complejo reticulado tridimensional, formado por unidades de fenilpropano [5]. Las diferencias químicas entre estos componentes influyen

directamente en su reactividad química, es por ello, que conocer con precisión la composición química de la biomasa lignocelulósica, es cada vez de mayor importancia para predecir la eficiencia de un proceso de conversión biomásico, que facilite la comercialización de la biomasa como biocombustible o productos de mayor valor agregado. Los Análisis Termogravimétricos (TGA) pueden resolver cuantitativamente mezclas complejas en función de las características de descomposición térmica de cada componente en función de la temperatura [6]. Está bien establecido, por ejemplo, que la descomposición pirolítica de residuos leñosos en atmósferas inertes ocurre en condiciones moderadas de temperaturas para hemicelulosas (250-300 °C) seguidas de celulosa (300-350 °C) y finalmente lignina (300-500 C) [7]. Además, la combinación de TGA y el análisis termogravimétrico diferencial (DTGA), permite determinar su composición y particularmente su influencia durante el proceso de combustión, resultando en una herramienta poderosa para fines analíticos.

Por lo tanto, la biomasa lignocelulósica se proyecta como una fuente renovable, y su transformación puede disminuir las emisiones de CO₂ y la contaminación atmosférica. Es una alternativa prometedora para limitar el petróleo crudo, que puede utilizarse para producir biocombustibles, biomoléculas y biomateriales. Además, el componente principal de la biomasa lignocelulósica; la celulosa, es considerada como el mejor candidato potencial para la sustitución de polímeros a base de petróleo debido a sus propiedades ecológicas como la biocompatibilidad y la biodegradabilidad.

Una gran variedad de biomasa, incluidos cultivos energéticos y residuos agrícolas, están siendo considerados como materia prima para la producción de bio-aceite (Aguilar Trujil et al., 2015, Hawash et al., 2017; Putun et al., 1999; Chaiyaa et al., 1999; Odetoeye et al., 2014. La calidad del bio-aceite obtenido depende de las propiedades de la biomasa, así como de su acondicionamiento. A pesar del hecho de que ha habido varios trabajos de investigación realizados en varios cultivos energéticos y residuos agrícolas para la producción de biocombustibles, todavía existe una necesidad creciente de investigar una materia prima de biomasa no convencional.

Las industrias del procesamiento de frutas generan residuos sólidos, que tienen un fuerte impacto sobre el medio ambiente, ya que presentan altos contenidos de materia orgánica, elementos minerales y presencia de patógenos vegetales que contaminan el aire, suelo y agua. En el procesamiento de frutas, usualmente se obtienen residuos como cáscaras, semillas, hojas, los cuales se han convertido en un problema no solo ambiental sino económico relacionado con los costos de disposición (embalaje, almacenamiento, transporte, neutralización, recepción en rellenos sanitarios, y/o incineración, entre otros).

El aprovechamiento de esta biomasa favorece de forma significativa la conservación del medio ambiente, ya que su contenido energético procede de la energía solar fijada en el proceso fotosintético [13]. Generalmente, este tipo de biomasa es usada como alimentación animal, abono y biofertilizantes. Sin embargo, se han desarrollado otros procesos como la conversión termoquímica, que busca incrementar el valor de la biomasa produciendo compuestos

químicos, energía, biocombustibles, carbón activado, entre otros productos [14-16].

La pirólisis rápida se considera como una de las tecnologías más prometedoras para la utilización eficaz de la biomasa renovable [17]; 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) [18]. Entre éstos, aquel que tiene mayor interés es el producto líquido conocido como biolíquido, que es una mezcla compleja de muchos productos químicos, algunos de gran valor agregado. La producción de biolíquidos ricos en derivados de furanos a partir de biomasa ha ganado cierta atención en los últimos años. Se sabe que estos compuestos cubren una amplia gama de aplicaciones para la producción de energías, productos químicos finos, aditivos alimentarios y resinas.

En el presente trabajo se ha estudiado el proceso termoquímico de pirólisis rápida, en diferentes condiciones de reacción como presión, temperatura y caudal de gas, para la conversión de residuos provenientes del procesamiento de la fabricación de mermeladas, dulces y jugos (pulpa de pera, cáscara de membrillo y fibra de batata), en biocombustibles, biocarbón y productos de valor agregado.

Experimental

Materiales

La biomasa utilizada en este estudio fueron residuos provenientes de la fabricación de mermeladas, provistos por la empresa DULCOR S.A. de la provincia de Córdoba: pulpas de pera, cáscaras de membrillo y fibras de batata. Previo a los experimentos, las muestras sólidas fueron molidas y llevadas a estufa a $T = 60^{\circ}\text{C}$ durante 24 h con el propósito de eliminar la humedad y volátiles.

Experimentos de pirólisis

La pirólisis de los residuos se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo horizontal a escala de laboratorio, ubicado en el interior de un horno, como se esquematiza en la Figura 1. La muestra sólida se coloca en una cápsula de cerámica y se introduce en el reactor tubular de cuarzo por medio de un brazo de hierro móvil.

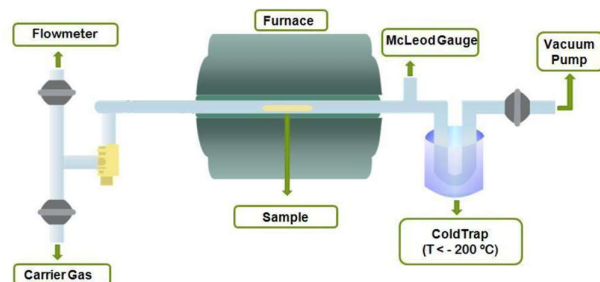


Figura 1 – Esquema simplificado del equipo de pirólisis rápida

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. El extremo opuesto al ingreso de la muestra el reactor está conectado a una bomba de vacío, logrando tiempos de residencia muy cortos (< 1s) de los productos formados a altas temperaturas. Una vez que los productos primarios emergieron de la zona de pirólisis, fueron atrapados a temperaturas criogénicas (-200 a -170 °C) evitando reacciones secundarias indeseables. El flujo de gas transportador en el sistema, generalmente nitrógeno ultraseco gaseoso, ayuda a la transferencia de los productos formados a altas temperaturas hacia la zona de condensación favoreciendo los procesos unimoleculares.

En primer lugar, se pesó aproximadamente 1 g de biomasa seca y se introdujo en el reactor. Se trabajó en un rango de temperatura: 300 - 450 °C, presiones de 50 mTorr y flujo de N₂ de 0,2 mL/s. En estas condiciones, se introdujo la cápsula dentro de la zona de calentamiento del reactor y el tiempo de reacción fue de 20 minutos. Transcurrido ese tiempo, se enfrió y se retiraron la cápsula y la trampa colectora de líquido.

El biolíquido se extrajo de la trampa de condensación con acetona y se utilizó un evaporador rotatorio para separar el solvente de la muestra. La composición química de los biolíquidos se determinó mediante cromatografía de gases en un equipo Varian 3800 acoplado con un detector de espectrómetro de masas con una columna capilar HP-5 de 30m x 0,250 mm Agilent. La caracterización de los productos se realizó por comparación con la biblioteca NIST considerando un match superior a 80 %. Para cada reacción, se establecieron las cantidades de fracción líquida y sólida por peso directo y se calculó la fracción gaseosa por diferencia.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo. Se estudió el comportamiento térmico tanto de las distintas biomásas, en atmósfera inerte desde temperatura ambiente hasta 600 °C. La pérdida de peso y la velocidad de calentamiento fueron registradas continuamente a lo largo del experimento.

Resultados y discusión

Análisis termogravimétrico (TGA)

La biomasa se compone de tres componentes principales: celulosa, hemicelulosas y lignina. En una primera aproximación, se pueden considerar a los materiales lignocelulósicos como una mezcla entre un 40-80% en peso de celulosa, 15-30% en peso de hemicelulosas y 10-25% en peso de lignina.

Las diferencias en su estructura química conducen a diferentes reactividades químicas, lo que hace que la composición relativa de la biomasa sea un factor crucial para el diseño de un proceso.

El TGA se utilizó para determinar la cantidad de lignina, celulosa y hemicelulosas en tres diferentes biomazas: pulpas de pera, fibras de batata y cáscaras de membrillo, que permite evaluar el comportamiento pirolítico de la biomasa.

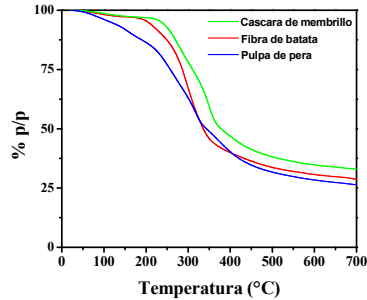


Figura 2. Curvas de TGA de pulpa de pera, fibra de batata y cáscara de membrillo.

Las curvas de TGA obtenidas muestran que el proceso de desvolatilización comienza a 150 °C y la pérdida de peso máxima ocurre en el rango de 200-350 °C. Por encima de los 350 °C, se produce un cambio brusco en la pendiente del TGA conduciendo a una pérdida de peso más lenta en el rango de temperatura 350-400 °C (Fig. 2). La evaluación de la pérdida de peso de las muestras a 120 °C, corresponde al final de la evaporación de agua, y a 500 °C, indica que más del 70% en peso de la materia volátil fue perdido en este intervalo.

Espectros termogravimétricos diferenciales (DTGA)

La figura 3 muestra las curvas diferenciales termogravimétricas (DTGA) obtenido de las diferentes biomazas: pulpa de pera, fibra de batata y cáscara de membrillo. La deconvolución de las curvas dio lugar a la identificación de los macrocomponentes: celulosa, hemicelulosa y lignina.

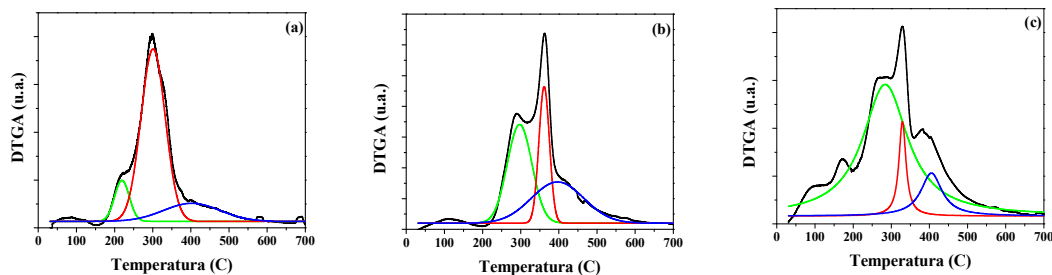


Figura 3. Curvas DTGA con el cálculo de deconvolución: a) fibra de batata b) cáscara de membrillo y c) pulpa de pera

Las curvas presentan tres picos principales de la degradación de hemicelulosa en el rango de temperatura 200-300 °C, un hombro entre 250-350 °C y 350-500 °C correspondiente a α -celulosa y lignina, respectivamente. Las intensidades relativas de los picos están relacionadas con las cantidades globales de las mismas presentes en los residuos.

El líquido, sólido y gas obtenidos de la pirólisis con los diferentes residuos, son mostrados en la Tabla 1. Dependiendo del residuo utilizado, el rendimiento del líquido fluctúa de 12- 21 %, correspondiendo al máximo rendimiento (21%) a T=450 °C, en el caso de la pulpa de pera.

Tabla 1. Porcentaje de los diferentes productos de pirólisis

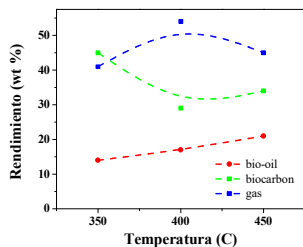
Residuo	Temperatura (°C)	Porcentaje de productos (%)		
		Líquido	Sólido	Gas
Fibra de batata	400	14	7	79
	450	12	4	84
Cascara de membrillo	300	15	58	37
	350	13	47	39
	400	14	41	45
	450	13	35	53
Pulpa de pera	350	14	45	41
	400	17	29	55
	450	21	34	45

En la Tabla 2 se muestra una comparación de los resultados de pirólisis de residuos de fruta en comparación con resultados de la literatura para otras biomásas. La comparación indica un porcentaje menor de bioaceite, en comparación con otras biomásas descritas en la literatura, sin embargo, los rendimientos de bioaceite parecen ser razonables, considerando que se obtuvieron en condiciones más moderadas.

Tabla 1. Porcentaje de bioaceites obtenidos con otras biomasa

Biomasa	Temperatura °C	Flujo de gas ml/min	Tiempo de reacción h	% Líquido	Reference
Cascara de Naranja	300 - 600	800	1	6 - 12	8
Cascara de Avellana	400 - 700	100 - 400	0,50	23	10
Pulpa de pera	300 - 450	10	0,33	14-21	Este trabajo
Cascara de Parinari polyandra Benth	375-550	50	---	35	12

Efecto de la temperatura



La Figura 4, muestra el rendimiento del bio-aceite, incluidos los gases y el biocarbón a diferentes temperaturas para la fibra de batata. Como se puede observar en la gráfica, a medida que la temperatura aumenta hasta 450 °C, se obtiene el rendimiento más alto (21 %) para la fibra de batata.

Figura 4. Distribución de los productos de pirólisis en función de la temperatura de reacción para la biomasa de fibra de batata con flujo de N₂ a 20 l/min y tiempo de retención de 20 min.

Composición del bio líquido

Para separar e identificar el bio líquido (comúnmente llamado bio-oil o bio-aceite) obtenido de la pirólisis, se inyectó en un equipo GC / MS. La composición del bio-oil (Fig.4a, b y c) dio como resultado un bio líquido con una gran variedad de compuestos oxigenados de tipo furanos, fenoles y anhidro-azúcares. También se observó la presencia de ésteres de ácidos de cadena carbonada corta, aunque en mucha menor proporción.

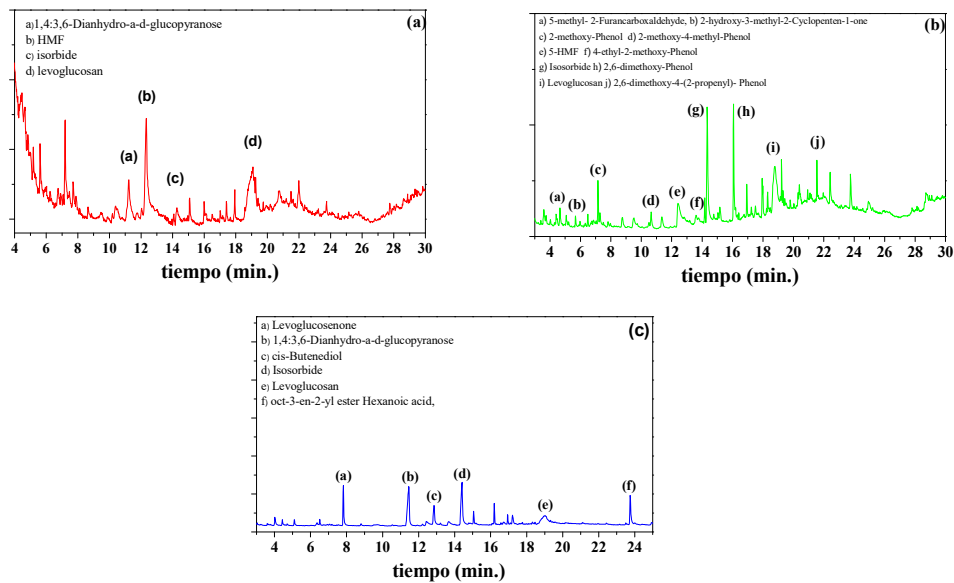


Figura 4. Cromatogramas de los biooils obtenidos. a) Fibra de batata b) Cascara de Membrillo y c) Pulpa de Pera

Conclusiones

Se ha obtenido mediante un proceso de pirólisis rápida, bio-aceite a partir de los residuos de la agroindustria frutihortícola. Los rendimientos obtenidos aquí

fueron favorablemente comparables con las de otros bio-aceites reportados en la literatura. Los resultados del presente estudio revelaron que la temperatura de pirólisis tuvo un efecto significativo sobre las propiedades. Durante el proceso, se incrementó la selectividad hacia determinados productos de importancia, como p.e. furanos.

La utilización de residuos agroindustriales puede ayudar a reducir y evitar la contaminación ambiental y otros problemas relacionados con la contaminación, pudiendo ser utilizados como combustibles alternativos o como materia prima de alto valor para las industrias química y farmacéutica.

Referencias

- [1] M. Irshad, Z. Anwar, H.I. But, H.I.a, Afroz, A.b, N. Ikram, N.b, U. Rashid, *BioResources*, 8, (2013) 145-157.
- [2] M. Asgher, Z. Ahmad, H.M. NasirIqbal, *Industrial Crops and Products*, 44, (2013) 488-495.
- [3] H.M.N, Iqbal, G. Kyazze, T. Keshavarz, *BioResources*, 8, (2013) 3157-3176.
- [4] M.R. Isroi, S. Syamsiah, C. Niklasson, M.N. Cahyanto, K. Lundquist, *Bioresources*, 6 (2011) 5224-5259
- [5] D. M. Alonzo, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 12 (2010) 1493–1513.
- [6] A.G. Barneto, J.A. Carmona, A. Galvez, J.A. Conesa, *En. Fuel*, 23, (2009) 951-957.
- [7] C. Song, H. Hu, S. Zhu S, G. Wang, G, Chen, *Energ Fuel*, 18 (2004) 90-96.
- [8] L. Aguiar Trujillo, B.A. Ramos Robaina, F. Márquez Montesinos, A. Gonzalo Callejo, J. Arauzo Pérez. *Revista Centro Azúcar*, 42 (2015) 29-37.
- [9] S.I. Hawash, J.Y. Farah, G. El-Diwani, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124 (2017) 369–372
- [10] A.E. Putun, A. O.E. Putun, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 52 (1999) 33–49
- [11] C. Chaiyaa, P. Reubroycharoen, *Energy Procedia* 34 (2013) 905–911
- [12] T.E. Odetoye, K. Onifade, M.S. AbuBakar, J.O. Titiloye, *Biofuel Res. J.3* (2014) 85-90
- [13] X.G. Zhu, S.P. Long, D.R. Ort, *Curr. Op. in Bio. technology*, 19 (2008) 1–7
- [14] A. Guldhe, B. Singh, N. Renuka, P. Singh, R. Misra, F. Bux, *Phytoremediation Potential of Bioenergy Plants*, (2017) 47-62.
- [15] I. Graça, J.M. Lopes, H.S. Cerqueira, M.F. Ribeiro, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 275-287.
- [16] S.Y. No, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40 (2014) 1108-1125
- [17] A.V. Bridgwater. *Biomass and Bioenergy*. 38 (2012) 68-94.
- [18] J. Koppejan, S. van Loo. *Thermal biomass conversion*. CPL Press (2009).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Federal de Ciencia y Tecnología (COFECYT), Secretaria de Ciencia y Tecnología, UTN-FRC y la empresa DULCOR S.A.