

# Desoxigenación del bio-oil obtenido de la co-pirólisis de cáscara de maní con plásticos empleando zeolita natural.

Rocha M. Victoria <sup>a\*</sup>, Pierella Liliana B.<sup>a</sup> y Renzini M. Soledad<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ) – Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional - CONICET, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina. \*Email: [vrocha@frc.utn.edu.ar](mailto:vrocha@frc.utn.edu.ar).

## Resumen

Se estudió la mejora del bio-oil a partir de la co-pirólisis térmica de cáscara de maní con polietileno y el agregado de una zeolita natural impregnada con cinc (Zn-ZN). El uso del catalizador no sólo aumentó en un 8% el rendimiento hacia los productos líquidos sino que mejoró su composición. Los compuestos del tipo ácidos, fenoles y ésteres fueron desoxigenados para aumentar la producción de compuestos aromáticos. De esta manera sería factible aprovechar residuos tanto agro-industriales como residuos sólidos urbanos para obtener combustibles alternativos.

## Introducción

La biomasa lignocelulósica ha sido considerada como la materia prima más prometedora para la producción de biocombustibles sostenibles. En nuestro país, principal exportador de maní, genera 250.000 t anuales de cáscara como desechos [1], constituyendo un verdadero problema para la industria manisera. Numerosos estudios se están centrando en el proceso de pirólisis de residuos agro-industriales para la obtención de biocombustibles. Pero debemos destacar que el bio-oil obtenido de la reacción pirolítica contiene cerca del 95% en peso de compuestos oxigenados, lo que hace que el combustible tenga un PH ácido, un bajo poder calorífico y baja estabilidad térmica. Por esta razón estos tipos de combustibles de segunda generación requieren tratamientos posteriores para poder utilizarlos en las actuales infraestructuras que utilizan los combustibles tradicionales. Una alternativa a esta situación, es el agregado de una co-alimentación que proporcione hidrógeno. Entre las mejores opciones, dentro de los residuos poliméricos, podemos encontrar al polietileno (PE) ya que posee largas cadenas ricas en hidrógeno. Además, la posibilidad de utilizar un residuo plástico contribuye a dar solución a la problemática de la disposición y tratamiento de este tipo de desechos. La técnica de co-pirólisis (biomasa + PE) produce un efecto sinérgico entre los co-reactivos debido al aumento de la relación H/Cef y a las consecuentes reacciones químicas que se producen entre ellos llevando a productos de gran interés. En diversos estudios se concluye que el rendimiento de producto líquido con propiedades mejoradas, que se deriva de la co-pirólisis de la biomasa con plásticos, es mucho más alto que el de la pirólisis de biomasa sola. Además el uso de un catalizador puede guiar las reacciones hacia los productos de interés. Entre los catalizadores más utilizados, las zeolitas son particularmente atractivas debido al aumento del rendimiento a compuestos aromáticos. El objetivo del presente trabajo es evaluar la desoxigenación del bio-oil obtenido por co-pirólisis térmica de biomasa y PE con el uso de una zeolita natural impregnada con cinc.

## Materiales y métodos

Se empleó una zeolita natural del tipo clinoptilolita (ZN) provistas por Compañía Minera Argentina. Con el objetivo de modificar la acidez de la muestra original se procedió a realizar un intercambio iónico con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2M a temperatura ambiente. Posteriormente la forma  $\text{NH}_4$ -Zeolita fue impregnada por vía húmeda con  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para obtener un porcentaje de Zn del 5% p/p. Finalmente se realizaron los tratamientos térmicos de desorción y calcinación a 350°C por 5 h. Se denominó Zn-ZN al catalizador utilizado.

La biomasa de partida, cáscaras de maní, fue provista por la empresa Lorenzatti, Ruetsch y Cia., Ticino, Córdoba, Argentina. La misma, pasó por un proceso de lavado con agua, secado en estufa a 105 °C hasta peso constante, molido y tamizado para lograr un tamaño de partícula de diámetro inferior a 3,5 mm (ASTM E-11/95). El polímero utilizado en este trabajo fue PE comercial con una densidad de 0,92 g/cm<sup>3</sup>.

El sistema consistió en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio, relleno 1/3 partes con partículas de cuarzo y depositando sobre éstas el catalizador. El reactor operó a presión atmosférica, con un flujo de nitrógeno de 40 ml/min. Se utilizaron mezclas de polímero/biomasa en relación 1/1. La reacción se llevó a cabo a 550 °C durante 20 min. La relación alimentación/catalizador utilizada fue 4/1. Los productos líquidos se obtuvieron por condensación de los vapores pirolíticos en su paso a través de una unidad de condensación a -15 °C. Los productos sólidos se contabilizaron como residuos carbonosos, incluyendo restos de biomasa y el coque depositado sobre el catalizador. Los vapores no condensables se capturaron en una unidad colectora de gases.

Los productos de reacción líquidos y gaseosos se analizaron en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1 de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro. La identificación de los compuestos se realizó en un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 580 acoplado a un espectrómetro de masas Perkin Elmer Clarus SQ 8 S, con una columna Elite-5MS.

## Resultados y discusión.

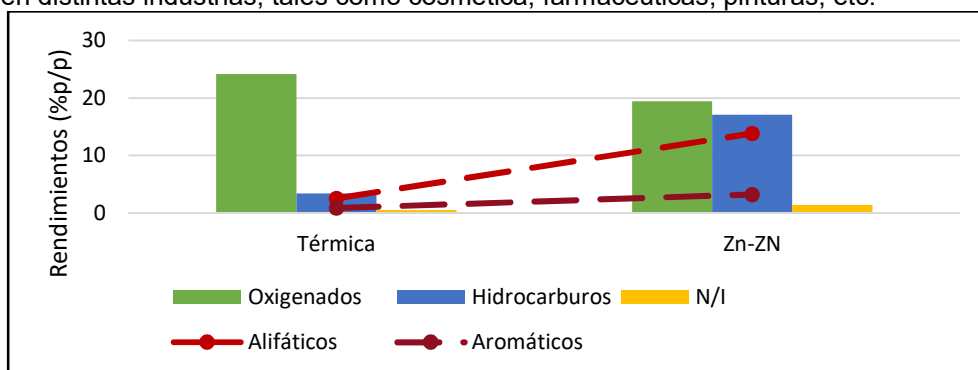
En la Tabla 1 se pueden observar los rendimientos del producto líquido (bio-oil), gases y sólidos obtenidos en las reacciones térmica y catalítica. Como se muestra, el uso de un catalizador aumenta el rendimiento hacia los productos líquidos y gaseosos, mientras que en consecuencia, disminuyen los productos sólidos. Otro beneficio

que trae aparejado el uso del catalizador, es la mejora en la calidad del bio-oil obtenido respecto al bio-oil de la reacción térmica.

**Tabla 1.** Rendimiento (%p/p) obtenidos en la co-pirólisis térmica y catalítica.

	BIO-OIL	GASES	SÓLIDOS
<b>TÉRMICA</b>	27,99	29,19	42,82
<b>Zn-ZN</b>	36,73	42,51	20,76

En la Figura 1, se expresan los rendimientos de los productos líquidos en relación a los hidrocarburos y a los compuestos oxigenados obtenidos, los primeros constituidos por elementos C e H y los segundos con el agregado de O. Se pudo observar que el uso de Zn-ZN disminuye el rendimiento hacia compuestos del tipo oxigenados, mejorando de esta manera la composición del bio-oil obtenido. El catalizador incrementa notablemente la producción de hidrocarburos; hecho que puede ser atribuido a la acidez que aporta el material catalítico. Dentro de los compuestos del tipo de hidrocarburos podemos diferenciar entre alifáticos (cadenas lineales) y aromáticos (compuestos de anillos bencénicos). Tal como podemos observar, el aumento de los hidrocarburos estuvieron centrados en la formación de compuestos aromáticos; principalmente benceno, tolueno y xileno (BTX). Llegando al 14%p/p de rendimiento hacia estos aromático, productos que son considerados compuestos plataformas para la producción en distintas industrias; tales como cosmética, farmacéuticas, pinturas, etc.



**Figura 1.** Rendimientos (%p/p) de los productos líquidos y composición de los hidrocarburos. \*N/I: no identificados. El proceso de desoxigenación del bio-oil se centra en la reducción de compuestos ácidos, fenólicos y ésteres. Este proceso puede ser atribuido a las interacciones con los H<sup>+</sup> característicos de los sitios ácidos del tipo Brönsted de la zeolita, y producen reacciones de deshidratación, craqueo y oligomerización para la obtención de compuestos aromáticos de interés [2].

**Tabla 2.** Distribución (%p/p) de los compuestos oxigenados

	TÉRMICA	Zn-ZN
<b>ÁCIDOS</b>	51,81	39,63
<b>ALCOHOLES</b>	23,28	41,76
<b>ALDEHÍDOS</b>	1,38	6,96
<b>FURANOS</b>	0,50	0,65
<b>CETONAS</b>	3,15	6,89
<b>FENOLES</b>	2,16	1,03
<b>ÉSTERES</b>	4,02	2,09

### Conclusiones

La co-pirólisis biomasa y residuos plásticos genera productos líquidos y gaseosos de gran interés. La presencia del PE y de la zeolita natural mejora notablemente la calidad del bio-oil obtenido. Observándose una disminución de productos oxigenados y un consecuente incremento (10% p/p) en los productos aromáticos; destacándose una elevada selectividad a benceno, tolueno y xileno. Por otro parte, un aspecto relevante a notar es la reducción del costo del proceso asociado al empleo de una zeolita natural. De esta manera es factible valorizar residuos agro-industriales, tales como las cáscaras de maní, así como residuos plásticos presentes en los RSU.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer a UTN (UTN4333) y a Mincyt Córdoba (PIOdo 2018). A CONICET, a UTN y a ROITECH.

### Referencias

- [1] J. Martinetto. (2017) Cámara Argentina del Maní. XXXII Jornada Nacional del Maní.
- [2] J. Y. Kim, S. Heo, and J. W. Choi, Fuel, vol. 232, no. March, pp. 81–89, 2018.