

# MORPHOLOGICAL CHANGES EVALUATION BY TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM) OF MESOPOROUS CATALYST EMPLOYED IN PIROLYSIS OF BIOMASS

A. Casoni <sup>a</sup>, M.J. Yáñez <sup>b</sup>, M.A. Volpe<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> PLAPIQUI (UNS-CONICET) -(8000) Bahía Blanca, Argentina

<sup>b</sup> Laboratorio de Microscopía electrónica (UAT-CCTBB) -(8000) Bahía Blanca – Argentina

\*Corresponding author E-mail: mvolpe@plapiqui.edu.ar

Recibido: Septiembre 2013. Aprobado: Febrero 2014.

Publicado: Marzo 2014.

## ABSTRACT

In pyrolysis of biomass process: solid, liquid and gas products are obtained. To optimize the organic material degradation, a variety of catalysts are employed. Morphological changes in the catalysts during the pyrolysis reaction are evaluated by Transmission Electron Microscopy (TEM) technique. In this work, a pore and pore wall sizes, before and after pyrolysis process, of a Cu/SBA-15 catalysts are characterized. From results it is observed that the catalyst not present morphological changes in the pyrolysis of biomass, indicating the possible re-use of catalyst in similar successive processes.

**Keywords:** TEM, mesoporous catalyst, biomass pyrolysis

## EVALUACIÓN DE LOS CAMBIOS MORFOLOGICOS MEDIANTE MICROSOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) DE CATALIZADORES MESOPOROSOS EMPLEADOS EN PROCESOS DE PIROLYSIS DE BIOMASA

## RESUMEN

Durante los procesos de pirolisis de biomasa se producen tres fracciones: una sólida, otra líquida y una gaseosa. En algunos casos, se emplean catalizadores en contacto con la biomasa, para optimizar la degradación de la materia orgánica. A fin de evaluar los posibles cambios morfológicos del catalizador durante el proceso de pirolisis se suele utilizar Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

En este trabajo se presenta un estudio del tamaño de poro y espesor de pared, del catalizador Cu/SBA15 antes y después de la reacción de pirolisis. A partir de los tamaños observados, se determinó que el catalizador no sufre cambios morfológicos durante el proceso de pirolisis, pudiéndose inferir la posible reutilización del mismo en sucesivos procesos. Este aspecto se alinea con los principios de la química verde.

**Palabras claves:** TEM, Catalizadores mesoporosos, pirolisis biomasa.

## INTRODUCCIÓN

Las tecnologías de conversión termoquímica de biomasa han despertado interés como fuente de energía renovable para producir bio-combustibles. Entre los métodos más comunes de este tipo de conversión se puede citar la pirolisis de biomasa. La misma es una descomposición térmica directa de la matriz orgánica, entre los 400 – 600 °C, en ausencia de oxígeno para obtener productos sólidos, líquidos (bio-oil) y gaseosos [1,2]. Los productos obtenidos dependen del tipo de biomasa, temperatura de pirolisis, diseño del reactor, tiempo de contacto, etc. En particular, el producto líquido tiene potenciales

aplicaciones como bio-combustibles y productos químicos (furfural, ácido acético, metanol, etc). Sin embargo el biocombustible obtenido tiene un bajo valor energético, en especial por el alto contenido de oxígeno. A fin de maximizar la cantidad de biolíquido se sigue una pirolisis catalítica rápida (CFP) que se realiza a menor temperatura y no es necesario pre-tratar la biomasa.

Los catalizadores mesoporosos, (MCM-41, SBA-15, etc) ofrecen una alternativa promisoriosa para utilizarlos en esta clase de pirolisis. Entre las características más relevantes se pueden citar: el tamaño de poro controlable en el rango

4 - 20 nm, alta área superficial específica, y una mesoestructura altamente ordenada, que permite la difusión y absorción de grandes moléculas. [3].

En particular el SBA-15 posee, mayor espesor de pared, mayor estabilidad térmica y propiedades de resistencia mecánica superior a los otros tipos de mesoporosos. Estas características hacen del SBA-15 un catalizador más adecuado para el tratamiento de vapores de pirólisis de biomasa, los cuales contienen importantes cantidades de agua y moléculas voluminosas [4,5].

En el presente trabajo se presenta la determinación del tamaño de poro y de espesor de pared del catalizador mesoporoso Cu/SBA15, antes y después del proceso de pirólisis, a fin de evaluar los posibles cambios morfológicos de dicho catalizador en el contexto de reuso del mismo. Se intenta determinar si las características morfológicas del catalizador mesoporoso no sufre modificaciones luego de ser sometido a las altas temperaturas de pirólisis y al gran variedad de reacciones pirolíticas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La biomasa utilizada fue cáscara de semillas de girasol biotransformada por el hongo ligninolítico *Ganoderma lucidum*. Esta biomasa es el sustrato residual del crecimiento de este hongo y por la actividad del mismo la lignina de la cáscara se encuentra en forma más degradada y por lo tanto más termolabil.

Se utilizó el catalizador Cu/SBA-15 obtenido por síntesis hidrotermal según se reporta en la literatura [6].

La pirólisis se llevó a cabo utilizando 1 gramo de biomasa en contacto con 70 mg de catalizador en un reactor de Pyrex, en flujo de N<sub>2</sub> con un caudal de 100 ml/min a 400°C durante 1-2 min aproximadamente [7]. Se caracterizaron dos tipos de muestras: las del catalizador fresco, antes de ser empleado en la pirólisis y el catalizador usado, luego de dicha reacción.

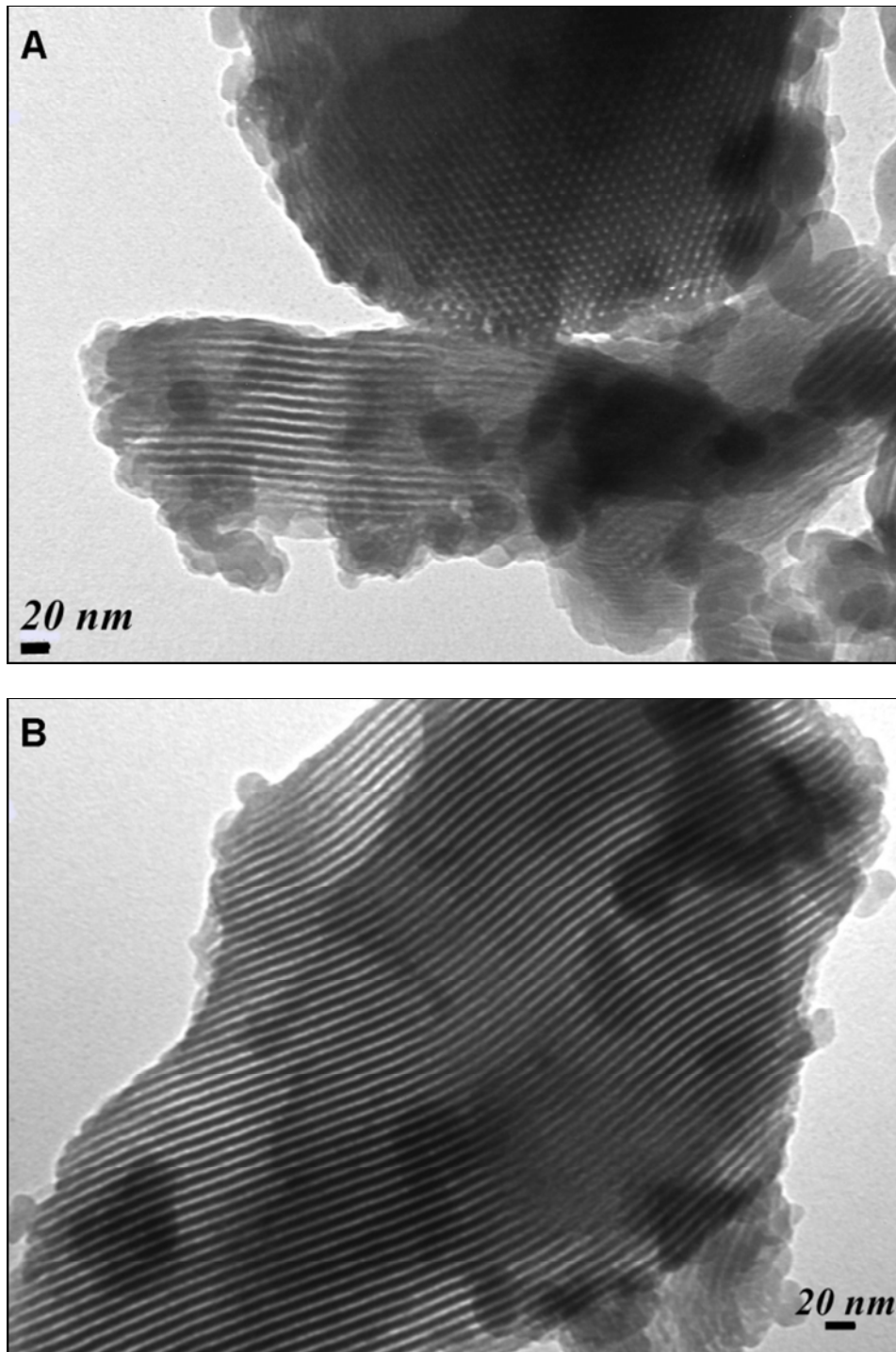
La muestra usada fue sometida a un tratamiento de calcinación, en mufla a 400°C con el objetivo de eliminar restos carbonosos que se depositan durante la pirólisis. Para el estudio por TEM las muestras Cu/SBA-15 frescas y usadas se moretearon, se dispersaron en etanol y se llevaron a baño ultrasónico 15 minutos. Unas gotas de la dispersión se colocaron en grillas de Cu provistas de film de carbón.

La observación se realizó en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) JEOL 100 CX, operado a un voltaje de aceleración de 100 kV.

Para la medición de tamaños se utilizó el software Digital Micrograph (GATAN). La determinación del tamaño promedio de poro y de espesor de pared se realizó en base al diámetro volumen - área ( $d_{va}$ ). El catalizador nuevo y usado también se caracterizó por medidas de sortometría en un equipo Nova – Quantachrom 1200e. En el mismo se midieron isothermas de N<sub>2</sub> a 77K, a partir de las cuales se determinó el área superficial específica BET y el tamaño de los poros empleando la aproximación BJH (Barrett–Joyner–Halenda con los datos provenientes de la rama de desorción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

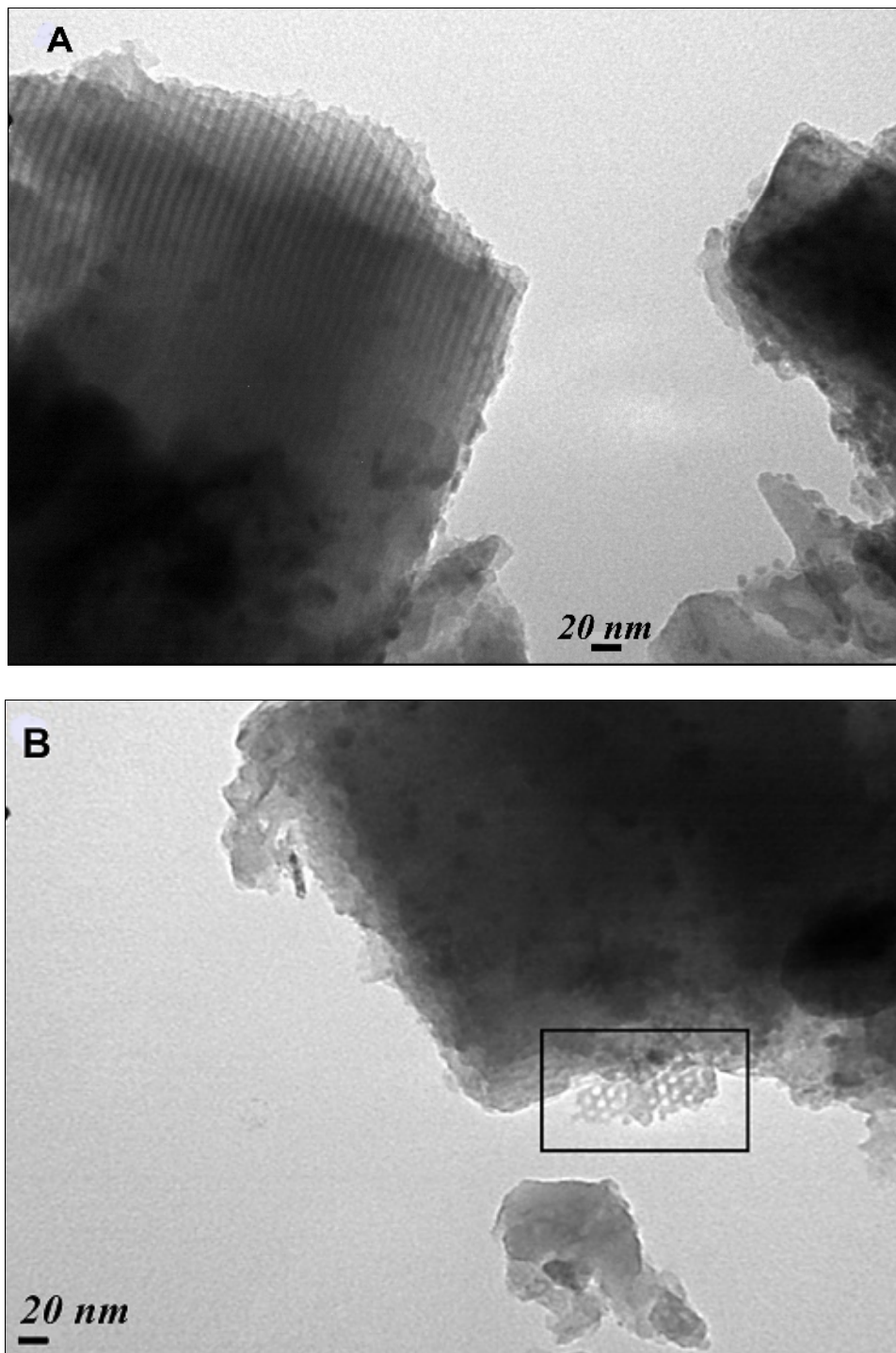
En las Fig. 1 se muestra una vista tanto transversal (A) como longitudinal (A y B) del Cu/SBA 15 antes de la reacción de pirólisis. Se puede observar un arreglo ordenado de mesoporos con canales unidimensionales. Se encuentra que los poros poseen un diámetro similar al espesor de la pared. Los tamaños hallados por TEM fueron de 4.10 nm y 4.09 nm para poro y espesor respectivamente.



**Fig.1.** Cu/SBA-15 antes de la pirolisis.

Las imágenes TEM del catalizador después de la reacción de pirolisis se muestran en las Fig. 2. La imagen A presenta a la derecha un material orgánico residual proveniente de la biomasa utilizada, mientras que a la izquierda se pueden observar los canales unidimensionales (vista longitudinal) del catalizador

empleado. En la imagen B, (encuadre) se muestra una vista transversal del material mesoporoso en el cual se pueden distinguir el diámetro del poro y el espesor de la pared del Cu/SBA-15. En este caso, el  $d_{va}$  hallado para cada uno fue de 4.1 nm.



**Fig. 2.** Cu/SBA-15 después de pirolisis.

En el estudio sortometría se midió una isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  de Cu-SBA15, típica del material mesoporoso (Fig.3). El área superficial BET fue de 1162  $m^2/g$ . y el radio de poro calculado utilizando el modelo BJH fue 2.8 nm. El catalizador usado presentó un área de 1122  $m^2/g$  que se considera similar a la del

fresco, mientras que se midió el mismo radio de poro. Las medidas de sortometría corresponden a un diámetro de poro mayor al determinado mediante TEM (5.6 versus 4.1 nm por sortometría y por microscopía respectivamente).

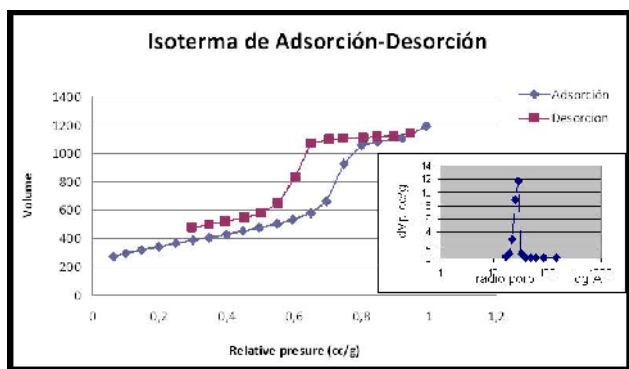


Fig. 3. Isotherma de Adsorción-Desorción del Cu-BA15.

La diferencia entre los valores obtenidos por las dos técnicas se originaría en la naturaleza marcadamente diferente de las mediciones, ambas indirectas. Así, mientras que mediante TEM el diámetro de los poros se estima midiendo las zonas más claras de las imágenes (que se asocian con la presencia de poros), para el caso de sortometría el diámetro se calcula por la aplicación de un modelo matemático que asume una determinada geometría de poros. De todas maneras, en este trabajo el objetivo es determinar la estabilidad morfológica del catalizador, y en este contexto ambas técnicas llevan al mismo resultado: el diámetro de los poros no varía al ser sometido el catalizador al proceso de pirólisis. De esta forma, el reuso del catalizador es posible.

## CONCLUSIONES

A partir del estudio TEM realizado se determinó que los diámetros de poro y espesor de pared, antes y después de la pirólisis, son similares. Asimismo, se encontró que el Cu-SBA15 no sufre cambios morfológicos y el arreglo de mesoporos no se encuentra colapsado después de someterlo a una pirólisis de 400°C. Las conclusiones obtenidas por TEM son coincidentes con las correspondientes a medidas de sortometría.

Estas conclusiones, indican que el Cu-SBA15 puede reutilizarse en sucesivos procesos. Este aspecto se alinea con los principios de la química verde.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las ayudas económicas concedidas por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Universidad Nacional del Sur (UNS).

## REFERENCIAS

- [1] Mi-Kyung Bahng, C. Mukarakate, D.J. Robichaud, M. Nimlos (2009) "Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A Review" *Anal. Chimica Acta* 651:117-138.
- [2] J. Augustinová, Z. Cvenčarovská, J. Mikulec, B. Vasilkovová, J. Cvenčarovský (2013) "Upgrading of biooil from fast pyrolysis" *48th International Conference on Petroleum Processing*, June 7, Bratislava, Slovak Republic.
- [3] N. Rahmat, A.A.Z. Abdillah, A.R. Mohamed (2010) "A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and its Applications towards Biorefinery Production", *Am. J. Appl. Sci.* 7(12): 1579-1586.
- [4] L. Qiang, Li Wen-Zhi, A. Dong, Z. Xi-feng (2009). "Analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) of sawdust with Al/SBA15 catalyst" *J. Anal. Appl. Pyrol.* 84:31-138.
- [5] H. Zhang, C. Tang, Yuanyuan Lv, C. Sun, Fei Gao, L. Dong, Y. Chen, (2012). "Synthesis, characterization and catalytic performance of copper-containing SBA-15 in the phenol hydroxylation" *J. Colloid. Interf. Sci.* 380:16-24.
- [6] Chun-Hsia Liu, Nien-Chu Lai, Sz-Chian Liou, Ming-Wen Chu, Cheng-Hsuan Chen, Chia-Min Yang. "Deposition and thermal transformation of metal oxides in mesoporous SBA-15 silica with hydrophobic mesoporos" *Micropor. Mesopor. Mat.* 179:40-47.
- [7] Casoni, Andrés I; Amar, Pablo; Volpe, María Alicia; Curvetto, Nestor. (2013). "Pirólisis de cáscara de girasol biotransformada" *XVIIIº Congreso Argentino*

*de Fisicoquímica y Química Inorgánica*; Rosario,  
ISSN 2314- 3363.