

# idetec)

Libro de Actas

## Estudiantes de Grado y Posgrado



Secretaría de Ciencia,  
Tecnología y Posgrado



**UTN VILLA MARIA**

Compilación:

**Ing. Marcelo Cejas, Ing. Javier Gonella, Ing. Fabián Sensini**





**Congreso de Investigaciones y Desarrollos  
en Tecnología y Ciencia**

**IDETEC 2020**

**Libro de Actas de  
Estudiantes de Grado y Posgrado**

Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia, IDETEC 2020 : Libro de Actas - Estudiantes de Grado y Posgrado / Micaela Mariel Achetoni ... [et al.] ; compilado por Marcelo Oscar Cejas ; Javier Nicolás Gonella ; Fabián Marcelo Sensini. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2021.

268 p. ; 240 x 150 cm.

ISBN 978-987-4998-69-9

1. Ingeniería. 2. Tecnologías. 3. Medio Ambiente. I. Achetoni, Micaela Mariel. II. Cejas, Marcelo Oscar, comp. III. Gonella, Javier Nicolás, comp. IV. Sensini, Fabián Marcelo, comp.

CDD 607.3

Edición y Diseño:



**Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina**

**Rector:** Ing. Héctor Eduardo Aiassa

**Vicerrector:** Ing. Haroldo Avetta

**Secretaria Académica:** Ing. Liliana Raquel Cuenca Pletsch

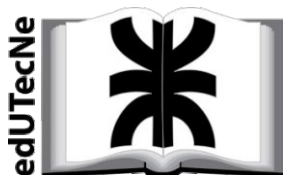


Facultad Regional  
**UTN VILLA MARÍA**

**Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María**

**Decano:** Ing. Pablo Andrés Rosso

**Vicedecano:** Ing. Franco Salvático



**edUTecNe – Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional**

**Coordinador General a cargo:** Fernando H. Cejas

**Director Colección Energías Renovables, Uso Racional de Energía, Ambiente:** Dr. Jaime Moragues.

Queda hecho el depósito que marca la Ley N° 11.723

© edUTecNe, 2021

Sarmiento 440, Piso 6 (C1041AAJ)

Buenos Aires, República Argentina

Publicado Argentina – Published in Argentina



ISBN 978-987-4998-69-9



Reservados todos los derechos. No se permite la reproducción total o parcial de esta obra, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio (electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros) sin autorización previa y por escrito de los titulares del copyright. La infracción de dichos derechos puede constituir un delito contra la propiedad intelectual.

# EFFECTO DEL USO DE CATALIZADORES ÁCIDOS SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS PROVENIENTES DEL PROCESAMIENTO DE SORGO

Carlos E. Poncio<sup>a</sup>, Sergio F. Mayer<sup>b</sup>, Nicolás Guiñazu<sup>a</sup>, Lady C. Cabana<sup>a</sup>, Horacio Falcón<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.

<sup>b</sup>NANOTECH (Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología), Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

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

## Resumen

La pirólisis rápida catalítica de biomasa es una de las tecnologías más prometedoras para la producción de combustibles y productos de mayor valor agregado. En este trabajo, se investigó la producción de bio-líquido mediante pirólisis rápida de residuos de sorgo del procesamiento de harinas, sobre un sistema catalítico compuesto por un material ácido termostable del tipo pirocloro ( $\text{H}_3\text{O}$ )  $\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ . La biomasa original se caracterizó por Análisis Termogravimétrico (TGA). Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a temperaturas comprendidas entre 300-450 °C durante 20 minutos, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  y en condiciones de vacío. La cromatografía de gases con un detector de espectrometría de masas (GC -MS) permitió la identificación de 15 compuestos, principalmente oxigenados (ácidos, aldehídos, cetonas y azúcares) con predominio de levoglucosan. Los efectos del catalizador sobre la distribución de producto y componentes del bio-aceite fueron investigados para determinar las variables de operación óptimas. Los resultados obtenidos de la pirólisis empleando una carga de catalizador del 10% p/p generó el mayor rendimiento de líquido (56 % en peso), así como el mayor rendimiento principalmente a anhidroazúcares.

## Introducción

Hay un creciente interés en los residuos de la agroindustria [1,2], que busca dar un valor agregado a desechos, permitiendo que industrias del sector logren beneficios al aumentar su competitividad en el mercado, como así también de un gran beneficio a países que no tienen fuentes de energía convencionales.

La pirólisis es una de las tecnologías más prometedoras que permite la conversión de biomasa en un producto líquido, llamado bio-aceite o bio-oil, que se puede utilizar como materia prima para combustibles y productos químicos valiosos [3,4]. El bio-oil es una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos obtenidos de la degradación térmica de la celulosa, hemicelulosa, lignina y otras biomoléculas originalmente presentes en la biomasa vegetal [5,6].

El sorgo es uno de los cereales que adquiere cada vez mayor relevancia en el mundo, por sus potencialidades agronómicas, nutricionales y capacidad de adaptación a diversas condiciones de suelo y clima, que ha reportado enormes beneficios como alimento, sobre todo animal [7].

En busca de mejorar la calidad del bio-aceite durante el mismo proceso de pirólisis, en términos del tipo de compuestos producidos y cantidad de oxigenados, se ha buscado implementar un catalizador que de manera selectiva promuevan ciertas reacciones de desoxigenación durante la pirólisis [8,9].

El catalizador utilizado en el proceso es el factor clave para producir un alto rendimiento a compuestos de interés. Entre los catalizadores utilizados se incluyen los catalizadores basados en zeolitas, cuya importancia radica en su estructura porosa [10,11].

El uso de catalizadores laminares presenta importantes ventajas con respecto a los convencionales, debido a su gran superficie, lo que conduce a una mejor difusión de reactivos y productos dentro de

los espacios interlaminares [12-14]. Se ha informado que  $\text{HNbMoO}_6$  exhibe un notable comportamiento catalítico para la hidrólisis de sacáridos, atribuible a la accesibilidad de los reactivos a las capas intermedias ácidas del sólido [15].

En esta contribución se propone otro ejemplo atractivo: el conductor protónico ( $\text{H}_3\text{O}$ )  $\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ , con estructura cristalina de pirocloro. Los óxidos y sulfuros de antimonio resultan interesantes por su abundancia, bajo precio e inocuidad, así como por su estabilidad y reversibilidad frente a la reacción de intercambio y almacenamiento iónico. En este trabajo se estudió el efecto de parámetros del proceso de pirólisis rápida, tales como temperatura, flujo de gas de arrastre, masa de catalizador en la pirólisis catalítica de sorgo, utilizando el óxido ( $\text{H}_3\text{O}$ )  $\text{Sb}_{1.75}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ .

## **Desarrollo Experimental**

### **Adecuación y caracterización de los residuos de sorgo**

Se utilizaron dos híbridos de sorgo; un sorgo marrón y un sorgo blanco. Los granos de sorgo fueron provistos por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (Estación Experimental Anguil, La Pampa, Argentina) y Praga S.R.L (Alejo Ledesma, Córdoba, Argentina). Las muestras de sorgo se acondicionaron con un 12% de humedad, 24 h antes y se descascararon por abrasión, usando un descascarador de arroz de laboratorio (PAZ-DTA1, Brasil). El tiempo de abrasión se estableció en 180 s. Los residuos de sorgo se obtuvieron de la producción de harina. El salvado es el resultado de una parte de la molienda de los granos, en concreto procede de las cinco capas más externas del grano.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza modelo TGA /SDTA851e /SF/1100°C Mettler Toledo. Se estudió el comportamiento térmico de las distintas biomásas, en atmósfera inerte desde temperatura ambiente hasta 700 °C. La pérdida de peso y la velocidad de calentamiento fueron registradas continuamente a lo largo del experimento.

### **Preparación y caracterización del catalizador**

El precursor  $\text{KSb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$  se obtuvo por reacción en estado sólido, a partir de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{TeO}_2$  de grado analítico, calentando en el aire a temperaturas crecientes desde 550 hasta 750 °C durante 12 h. El intercambio iónico se llevó a cabo con un tratamiento posterior del precursor en ácido sulfúrico concentrado en exceso ( $50 \text{ cm}^3$ ) a 280 °C durante 24 h. Los patrones de difracción de rayos X se recogieron en un difractómetro de polvo Brucker D8 con una radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  con un barrido de 10 a 120° en 2 h, en incrementos de 0.02° y un tiempo de conteo de 10 s cada paso.

Los espectros de absorción de infrarrojo (FT-IR) se obtuvieron utilizando una pastilla diluida con KBr, en un espectrómetro JASCO 5300 FT-IR. Además, para evaluar el tipo de sitios ácidos, se realizaron mediciones espectrales FT-IR de piridina adsorbida en la muestra.

### **Experimentos de pirólisis catalítica y no-catalítica**

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, (figura 1). La muestra sólida se coloca en una cápsula de alúmina y se introduce en el reactor tubular de cuarzo por medio de un brazo de hierro móvil.





Figura 1. Foto del equipo de pirólisis rápida

En primer lugar, se pesó aproximadamente 500 mg de biomasa seca y se adicionó una determinada cantidad de catalizador ácido (2,5-10 %p/p). Ambos sólidos se moretearon hasta obtener una mezcla homogénea. Se colocó la mezcla en la cápsula y se introdujo en el reactor. Se trabajó a diferentes temperaturas: 300, 350, 400 y 450 °C, presiones de 40 cm Hg y flujo de N<sub>2</sub> de 15 mL/min. El bio líquido 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 del bio líquido 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. 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.

## Resultados y discusión

### Caracterización del catalizador

La muestra (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1.25</sub>Te<sub>0.75</sub>O<sub>6</sub>, obtenido mediante intercambio iónico de KSb<sub>1.25</sub>Te<sub>0.75</sub>O<sub>6</sub>, exhibió una excelente cristalinidad, como lo evidencian los picos de las reflexiones de XRD (figura 2). El patrón de XRD se indexó con una celda cúbica con  $a = 10.1510 (1) \text{ \AA}$ , característico de una estructura de pirocloro.

Para un primer refinamiento con el método Rietveld se utilizó un modelo estructural en el que los átomos de Sb y Te se distribuyeron al azar en los sitios 16d, y los oxígenos O1 se colocaron en posiciones 48f ( $u, 1(8, 1/8)$ ), con  $u \approx 0.423$ , alcanzándose un factor de Bragg de 7.5%. La Figura 2 ilustra la calidad de los ajustes después del refinamiento final

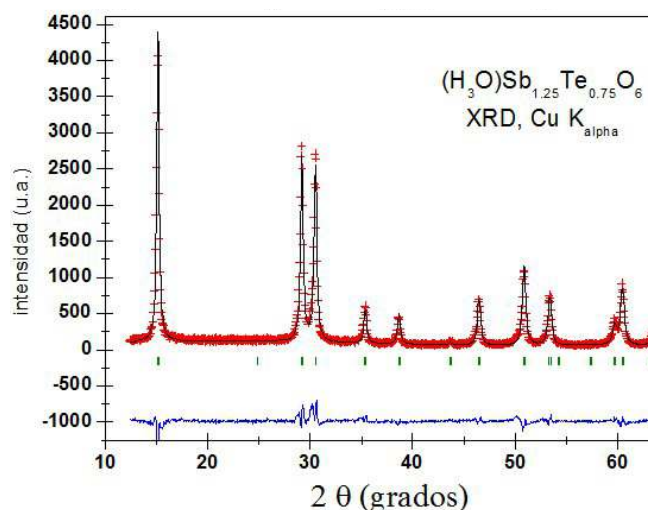


Figura 2. Diagramas de XRD refinados por el método Rietveld.

## Caracterización de la biomasa

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 dos diferentes biomazas: sorgo blanco y sorgo marrón (figuras 3 a y 3 b).

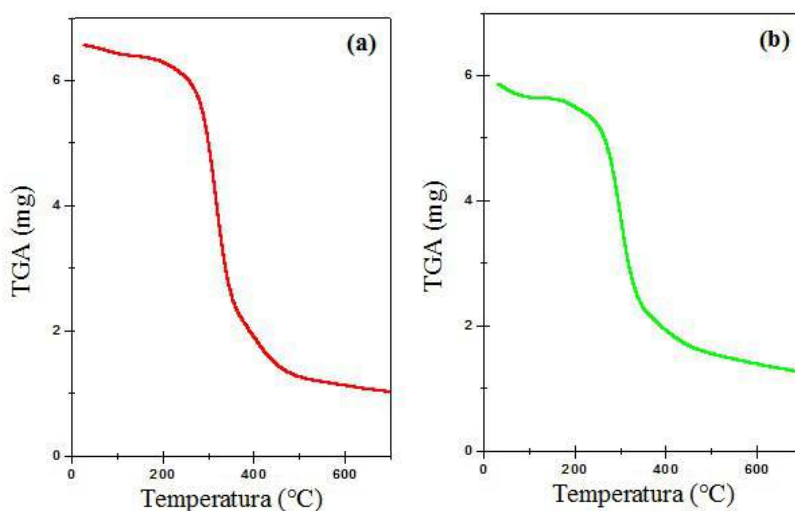


Figura 3. Curvas de TGA de (a) sorgo blanco y (b) sorgo marrón.

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. 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. En la figura 4 se muestran las curvas diferenciales termogravimétricas (DTGA) obtenido de las diferentes biomazas.

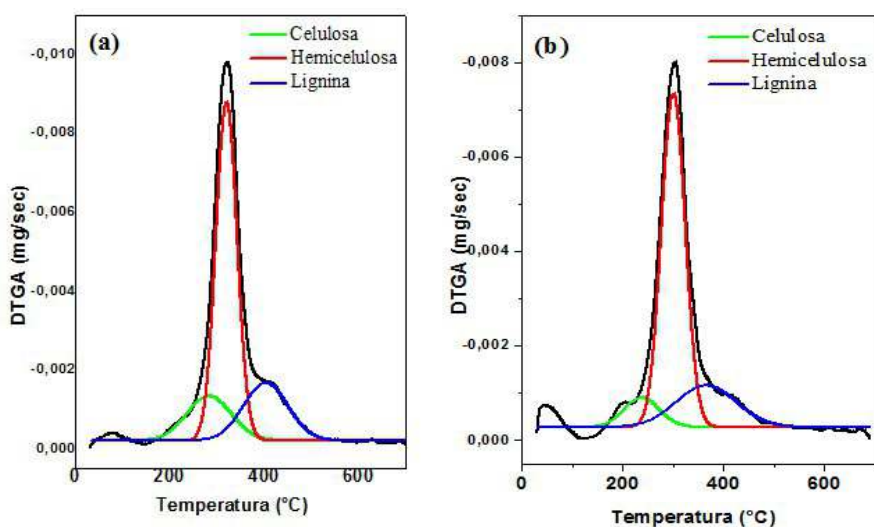


Figura 4. Curvas DTGA con el cálculo de deconvolución: a) sorgo blanco y b) sorgo marrón

La deconvolución de las curvas permitió la identificación de los macrocomponentes: celulosa, hemicelulosa y lignina.



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

En base a la deconvolución de las curvas de DTGA llevadas a cabo en ambas biomásas, podemos confirmar que el componente mayoritario es la hemicelulosa, y con una presencia de lignina, en un porcentaje inferior, los cuales no condicionaría los resultados de pirólisis.

### Composición del bio-líquido

Los cromatogramas del bio-aceite obtenidos de los experimentos de pirólisis de sorgo sin catalizador y con el catalizador ( $H_3O$ )  $Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$  se muestran en la figura 5.

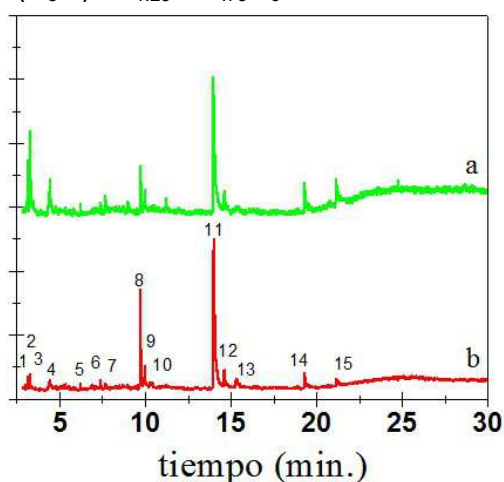


Figura 5. Cromatogramas de los bio-líquidos sin catalizador a) y con catalizador 10 % (P/P) b). (T= 350°C).

Los compuestos orgánicos más representativos del bio-aceite se clasificaron en 3 grupos funcionales principales: ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas y azúcares. Como se puede ver en la tabla 1, la presencia del catalizador ( $H_3O$ )  $Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$  con un 10 % (P/P) mostró resultados interesantes en el proceso, el cual generó una mayor selectividad a compuestos derivados de azúcares. Por otro lado, es interesante remarcar que la disminución de la fracción de ácidos carboxílicos en el bio-líquido obtenido en presencia del catalizador, condujo a un bio-líquido de menor acidez.

Tabla 1. Composición química del bioaceite con catalizador, T= 350 °C, sorgo blanco.

Pico	Componente
<b>Ácidos Carboxílicos</b>	
14	Acido n-Hexadecanoico
15	Acido Pentanoico
3	Acido Acetico Anhidro
<b>Aldehidos y Cetonas</b>	
1	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-
2	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-
5	3-Methylcyclopentane-1,2-dione
7	Pentanal
4	Ciclohexanona
6	3-Heptanona-6 Metyl
<b>Azúcares</b>	
8	1,4:3,6-Dianhydro-alpha-d-glucopyranose
9	3,4-Anhydro-d-galactosan
10	2,3-Anhydro-d-manosan
11	1,6-Anhydro-Betha-d-glucopiranos
13	1,6-Anhydro-alpha-d-galactofuranose

## Conclusiones

Se estudió la pirólisis rápida de residuos agroindustriales, con la incorporación de un sistema catalítico como estrategia tendiente a obtener productos de mayor valor agregado. Durante el proceso, la presencia del catalizador, en una proporción de 10 % p/p, produjo un aumento del bio-líquido obtenido a 350°C y un incremento hacia productos de importancia, tales como anhidroazúcares.

Las tecnologías de pirólisis rápida permiten convertir los residuos agroindustriales en líquidos, pudiendo ser utilizados como combustibles alternativos o como materia prima de alto valor para las industrias química y farmacéutica.

## Referencias

- [1] Q. Cao, K.-C. Xie, W.-R. Bao, S.-G. Shen, *Bioresource Technology*, 94 (2014) 83-89.
- [2] B. Uzun, E. Apaydin-Varol, F. Ates, N. Özbay, A. Pütün, *Fuel*, 89 (2010) 2010.
- [3] Z. Xionga, Y. Wang, S. Shatir, A. S. Hassan, X. Hu, H. Han, S. Su, K. Xu, L. Jiang, J. Guo, E. Esso, S. Berthold, S. Hu, J. Xiang, *Energy Conversion and Management*, (2018) 420-427.
- [4] M. S. Aranda Moraes, F. Georges, S. Rodrigues Almeida, F. Cardoso Damasceno, G. Pereira da Silva Maciel, C. Alcaraz Zini, R. Assis Jacques, E. B. Caramão, *Fuel Processing Technology*, 101 (2012) 35-43.
- [5] F. X. Collard, J. Blin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 594-608.
- [6] D. Shen, W. Jin, J. Hu, R. Xiao, K. Luo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51 (2015) 761-774.
- [7] S. Mathur, A. V. Umakanth, V. A. Tonapi, R. Sharma, M. K. Sharma, *Biotechnology for Biofuels*, 10, 146, (2017) 2-19.
- [8] A. Imran, E. A. Bramer, K. Seshan, G. Brem, *Biofuel Research Journal*, 20, (2018) 872-885.
- [9] C. Entrakul, C. Mukarakate, A. K. Starace, K. A. Magrini, A. K. Rogers, M. M. Yung, *Catalysis Today*, 269 (2016) 175-181.
- [10] S. Ahmadi, Z. Yuan, S. Rohani, C. Xu, *Catalysis Today*, 269 (2016) 182-194.
- [11] A. J. Foster, J. Jae, Y.-T. Cheng, G. W. Huber, R. F. Lobo, *Applied Catalysis A: General*, 423-424, (2012) 154-161.
- [12] J. He, Q. Li, Y. Tang, P. Yang, R. Li, H. Li, *Applied Catalysis A: General*, 443-444, (2012) 145-152.
- [13] Y. Liu, L. Chen, T. Wang, Q. Zhang, C. Wang, J. Yan, L. Ma, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 3, 8, (2015) 1745-1755.
- [14] Y.-B. Huang, Y. Fu, *Green Chemistry*, 1095 (2013).
- [15] A. Takagaki, S. Furusato, R. Kikuchi, S. T. Oyama, *Chem. Sus. Chem*, 8, 22 (2015) 3769-3772.