

“Caracterización de tars de pirólisis de biomasas residuales” en el XXII Congreso Argentino de Catálisis

PAULA JUDITH SAIRES

Introducción

Actualmente, la generación de energía depende fundamentalmente de combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo). La disminución de la producción de estos combustibles, el aumento de la conciencia ambiental y el riesgo en la utilización de fuentes alternativas, como la nuclear, hacen que se busquen nuevas fuentes de energía con mayor sostenibilidad, más respetuosas con el medio ambiente y más seguras, como la biomasa, la energía solar y la eólica (Situmorang *et al.*, 2020), siendo la primera la más prometedora debido a su neutralidad en el ciclo del dióxido de carbono, disponibilidad fácil y abundante, amplia distribución, renovabilidad, sostenibilidad y versatilidad. En los últimos años, la utilización de residuos lignocelulósicos urbanos, forestales y agroindustriales (como paja y cáscara de arroz, bagazo de caña y aserrines) para la generación de energía, combustibles y materia prima para la industria química, ha recibido mucha atención ya que este tipo de biomasa no compromete el suministro de alimentos (Lim *et al.*, 2012).

A partir de biomasa lignocelulósica pueden obtenerse combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, así como precursores para la industria química y para diversas aplicaciones, utilizando procesos como la pirólisis y la gasificación. En la pirólisis se generan tres corrientes de productos útiles mediante la degradación térmica de la biomasa en ausencia o con cantidades limitadas de oxígeno: líquidos, denominados “bio-oils”, compuestos por dos fracciones (acuosa y alquitranosa), gaseosos y sólidos (char, compuesto básicamente por carbón y cenizas). La producción y composición de tales corrientes dependen de los parámetros operativos del proceso y de la biomasa materia prima. La pirólisis rápida (con tiempos de contacto de pocos segundos) maximiza gases o líquidos (Mohan *et al.*, 2006): a 425-500°C se puede alcanzar 75% de líquidos, mientras a 700°C se maximizan gases. La pirólisis convencional, a 500-600°C, con tiempos de contacto más prolongados, brinda proporciones similares de gases, líquidos y char.

Los bio-oils y sus fracciones encuentran numerosos usos y posibilidades de valorización. Son combustibles potenciales para motores diesel, turbinas y calderas de gas, y materias primas para obtener hidrocarburos en el rango de la gasolina por medio de dos procesos básicos, como hidrodeseoxigenación con catalizadores de hidrot ratamiento típicos (CoMo sulfurado o NiMo) o craqueo con zeolitas para obtener un producto altamente aromático (Bridgwater, 1996; Huber *et al.*, 2006). Alternativamente, pueden ser convertidos en H₂ o gas de síntesis por reformado catalítico con vapor, en el cual las reacciones ocurren a alta temperatura (600-800°C) y altas velocidades espaciales, generalmente con un catalizador a base de Ni (Huber *et al.*, 2006). La fracción alquitranosa de los bio-oils, denominada tar, resulta más apropiada para su aprovechamiento que la acuosa, debido a su notablemente más bajo contenido de agua y su menor acidez.

Sin embargo, las opciones de valorización del mismo no han sido exploradas de manera exhaustiva, dada la complejidad de la mezcla, que dificulta mucho su caracterización (Wang *et al.*, 2014).

Considerando los numerosos usos potenciales del tar de pirólisis, resulta interesante explorar condiciones de proceso que maximicen su producción, así como comprender los mecanismos mediante los cuales se generan los compuestos que lo componen, y la variación de su composición y propiedades en función de la biomasa materia prima. Asimismo, resulta imprescindible desarrollar metodologías adecuadas para su caracterización, que permitan optimizar procesos de valorización del mismo. Bajo dicho enfoque, en este trabajo se obtuvieron y caracterizaron tars de pirólisis de tres biomásas diferentes (cáscara de arroz y dos virutas de maderas), utilizando diversas técnicas analíticas.

Experimental

La cáscara de arroz (CA) proviene de un molino arrocero de la provincia de Santa Fe, con tamaños efectivos de partícula entre 1.7 y 2.4 mm. Las virutas de zoita (*Luehea divaricata*) (MZ) y de pino (*Pinus elliottii*) (MP) provienen de aserraderos de la zona, y tuvieron tamaños de partícula entre 1.7 y 4.7 mm.

Los tars de pirólisis fueron obtenidos en una unidad multipropósito a escala piloto de tiro descendente (*downdraft*) sin garganta. La biomasa no se trituró, sino que se utilizó con las dimensiones con las que fue provista, y se alimentó desde una tolva al reactor a través de un tornillo de transporte de paso variable con un caudal de 15 a 20 g min⁻¹. El encendido fue por combustión de gas propano y luego el reactor operó de manera autotérmica, alcanzando una

temperatura promedio de 500°C. El caudal de aire, medido con un rotámetro, fue de 16 L min⁻¹. Los productos líquidos de pirólisis se colectaron a la salida del ciclón y del condensador y fueron pesados para su cuantificación. La separación de las fases acuosa y tar del bio-oil se efectuó por decantación. La duración de cada experimento fue de 5 h y en todos los casos los balances de masa (porcentajes de recuperación) fueron superiores a 95%.

La cantidad de agua en los tars se determinó con titulación Karl-Fischer (IRAM 21320), las densidades mediante medición volumen-masa y las composiciones elementales en un equipo CHN628 (LECO). El poder calorífico superior (PCS) de cada tar se obtuvo con la fórmula de Dulong (Channiwala & Parikh, 2002).

Para lograr una comprensión más exhaustiva de la composición de los tars, los mismos fueron analizados mediante RMN, para lo que se utilizó un espectrómetro Multinuclear Bruker Avance de 300 MHz, donde se midió ¹H RMN a 25°C en CDCl₃. También se realizaron ensayos de FTIR, en un espectrómetro Shimadzu FTIR Prestige-21 equipado con un detector de alta sensibilidad (400-4000 cm⁻¹, 80 scans). Las muestras se prepararon como pastillas (aproximadamente 1% de muestra en KBr). Las masas molares (MM) se determinaron por Cromatografía Líquida de Exclusión (SEC) con detección de índice de refracción (DR) y calibración directa de MM mediante estándares de: a) poliestireno (PS) y b) polietilenglicol (PEG/PEO). El equipo utilizado fue un Cromatógrafo Waters, con bomba binaria modelo 1525, Inyector Automático modelo 717 plus, Detector Refractómetro Diferencial (DR), modelo 410 (T=30°C), Columna Styragel HR4E (7.8 mm × 300 mm), utilizando THF como fase móvil con un caudal de 1 mL min⁻¹, un volumen de inyección de 50 µL y un tiempo de corrida de 15 minutos.

Resultados y discusión

Los principales factores que influyen en los rendimientos del proceso de pirólisis, para una determinada configuración, son la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula y las propiedades de la biomasa. Así, en las pirólisis llevadas a cabo, las virutas de madera produjeron mucho más bio-oil que la cáscara de arroz, con cantidades similares de fase acuosa, pero mayor contenido de tar. La producción de tar en los casos de virutas de zoita y de pino fue de 7.4%p y 4.0%p, respectivamente, mientras en la pirólisis de cáscara de arroz se produjo sólo 1.8%p.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades de los tars. Se observa que todos los valores de densidad y de contenidos de agua estuvieron en el rango de valores típicos para estos líquidos de pirólisis derivados de biomásas del mismo tipo que las estudiadas (Mohan *et al.*, 2006).

Tar (Contenido de humedad, %p)	CA (12,1)	MZ (11,3)	MP (8,5)
C	62,6	61,5	60,3
H	6,3	6,5	6,3
O	28,8	30,7	28,8
N	2,3	1,4	2,3
Poder calorífico superior (PCS, MJ kg ⁻¹)	25,1	43,9	25,1
Densidad, 25°C (g mL ⁻¹)	1,01	0,98	1,01

TABLA 1. Composición elemental (%p, base seca) y propiedades de los tars.

Del análisis elemental se observa que, en todos los casos, los tars tienen contenidos de carbono más altos y contenidos de oxígeno más bajos que su biomasa de origen. La cáscara de arroz contenía 35.8%p C y 40.9%p O, la viruta de zoita 48.9%p C y 41.2%p O, y la viruta de pino 50.4%p C y 41.5%p O, respectivamente.

Los espectros ^1H RMN de los tars se muestran en la Figura 1 y los valores integrales de las regiones seleccionadas de los espectros en forma de porcentaje se presentan en la Tabla 2. Los límites de integración para cada tipo de hidrógeno en el espectro se seleccionaron utilizando la clasificación realizada por Mullen *et al.* (2009).

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	CA (12,1)	MZ (11,3)	MP (8,5)
8.5-6.0	Protones enlazados directamente a un anillo aromático (bencénico o con heteroátomos O y N)	29,4	28,6	21,5
6.0-4.4	Protones en átomos de carbono de grupos metoxilo y protones en moléculas similares a los carbohidratos	1,9	6,3	1,0
4.4-3.0	Protones en átomos de carbono junto a un alcohol alifático o éter, o un grupo metileno que une dos anillos aromáticos	10,3	11,4	21,7
3.0-1.5	Protones alifáticos en carbono α a un anillo aromático o insaturación o heteroátomo	43,3	38,4	40,8
1.5-0.5	Protones alifáticos en grupos metilo o metileno β o a un anillo aromático o insaturación	15,1	15,2	15,0

TABLA 2. Porcentaje de hidrógeno de los tars, basado en el análisis de ^1H RMN.

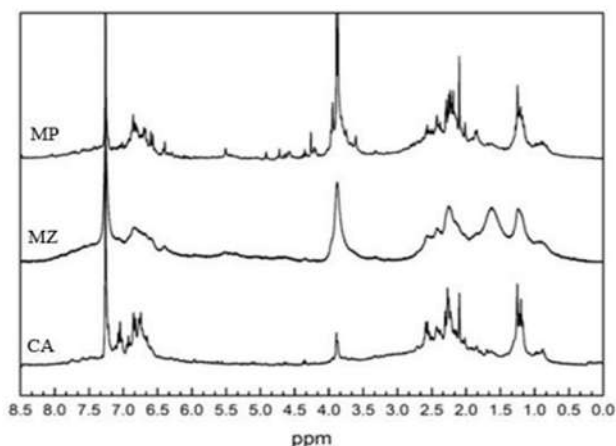


FIGURA 1. Espectros ^1H RMN de Tar CA, Tar MZ y Tar MP.

Todos los tars presentaron la mayoría de los átomos de hidrógeno en la región de 1.5 a 3.0 ppm. Sin embargo, el tar de cáscara de arroz tuvo el mayor contenido de hidrógeno en dicha zona y en el rango de 6.0-8.5 ppm, correspondiente a protones en anillos aromáticos. Esto sugiere que las sustituciones en los anillos aromáticos, en este caso, ocurren principalmente a través de enlaces C-C (por ejemplo, grupos metilos) y que este tar contiene mayor proporción de anillos de benceno o menos sustituyentes en los anillos bencénicos que los demás.

El tar de viruta de pino presentó el doble de átomos de hidrógeno en la región de 3.0 a 4.4 ppm que el resto, lo que indica mayor presencia de enlaces C-O, lo que podría deberse al mayor contenido de oxígeno observado en la composición elemental del tar de viruta de pino, en comparación con los otros estudiados. Además, presentó la menor cantidad de protones aromáticos en el rango de 6.0 a 8.5 ppm, lo que sugiere que hay menos anillos aromáticos o que los anillos están altamente sustituidos (Mullen & Boateng, 2011).

El tar de viruta de zoita muestra una alta cantidad de protones aromáticos, similar al tar de cáscara de arroz, pero se diferencia de éste en que presenta la menor cantidad de protones alifáticos y una alta resonancia de átomos de hidrógeno en la región del espectro entre 4.4 y 6.0 ppm, que puede deberse a la presencia de éteres aromáticos, correspondiente principalmente a metoxifenoles derivados de la lignina (Mullen *et al.*, 2009).

En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR correspondientes a los tars de las tres biomásas estudiadas. Las absorciones posiblemente debidas a las vibraciones C-O de componentes carbonílicos (es decir, alcoholes, ésteres, ácidos carboxílicos o éteres) ocurren entre 1300 y 900 cm^{-1} . Todos los tars mostraron la vibración de estiramiento C-O

alrededor de 1033 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de alcoholes alifáticos y alicíclicos de anillo de ocho miembros (levoglucosano); este último es un indicador de combustión de biomasa debido a que es un producto intermedio de las reacciones primarias de pirólisis de celulosa y hemicelulosa (Huber *et al.*, 2006; Mante & Agblevor, 2010). El tar de cáscara de arroz presenta mayor porcentaje de esta banda vibratoria que los demás.

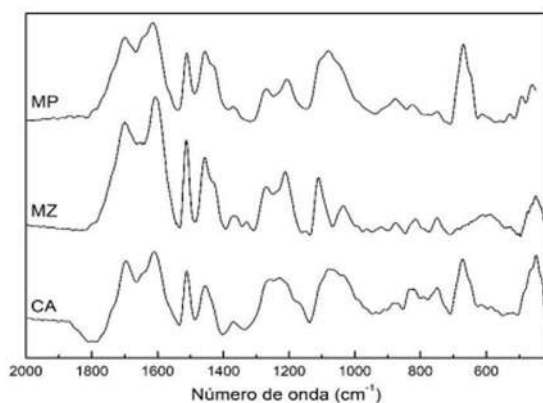


FIGURA 2.
Espectros FTIR
de Tar CA, Tar MZ
y Tar MP.

En los tres tars también se observaron señales destacables en las bandas a $1700\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ que se atribuyen al estiramiento del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$, indicando la presencia de cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Estas señales son consistentes con las observadas en RMN en la región de 1.5 a 3.0 ppm, indicadoras de protones alifáticos en carbonos α a un anillo aromático o insaturación.

Las señales a $3800\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con el estiramiento OH en alcoholes y fenoles. En todos los casos, estas bandas fueron las de mayor intensidad de todas, siendo mayor para el tar de viruta de pino. Los compuestos fenólicos que pueden estar presentes en los tars (alcohol de coniferyl, alcohol sinapílico, isoeugenol, vainillina, vinilguayacol,

metil guayacol, guayacol, catecol, entre otros) provienen de la degradación de la lignina (Huber *et al.*, 2006), cuyo contenido fue mucho mayor en la MP (28.4%p) que en el resto de las biomásas estudiadas.

Los tars constituyen mezclas de compuestos complejos (hidrocarburos poliaromáticos, fenólicos, alcanos, entre otros) de distinto tamaño molecular, longitud de cadena y ramificaciones y, en consecuencia, de diferente peso molecular. La cromatografía líquida de exclusión (SEC) se utilizó para determinar la distribución de pesos moleculares y proporcionar una primera pista sobre la naturaleza polimérica de los mismos.

Todos los tars presentaron una amplia distribución de pesos moleculares con un elevado número de moléculas de bajo peso molecular, encontrándose resultados similares para tar de eucalipto (Prauchner *et al.*, 2001). En la Figura 3 se presentan los cromatogramas SEC, a partir de los cuales se calcularon las masas molares medias en peso (MW), siendo 880 g mol^{-1} , 910 g mol^{-1} y 6550 g mol^{-1} para Tar CA, Tar MZ y Tar MP, respectivamente.

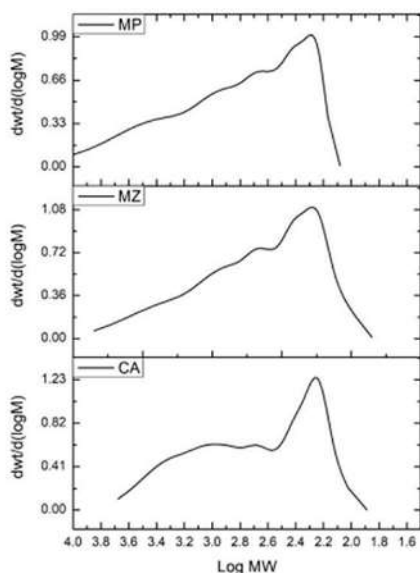


FIGURA 3.
Cromatograma
SEC de Tar CA,
Tar MZ y Tar MP.

Scholze *et al.* (2001) determinaron que el peso molecular medio de los tars estaba entre 650 y 1300 g mol⁻¹, lo que indicó que consisten principalmente de trímeros y tetrámeros. Espinoza-Acosta *et al.* (2014) indicaron que el rango de MW para lignina organosolv y lignina iónica es 500-4000 g mol⁻¹ y 2220-6347 g mol⁻¹, respectivamente.

Dado que los tars de pirólisis obtenidos en este trabajo se encontraron dentro de los valores reportados, es posible inferir que tienen características poliméricas similares a la lignina, lo cual los hace factibles de ser utilizados como reemplazo de polímeros para la obtención de microesferas para soporte de agroquímicos y biocidas, con liberación lenta del compuesto activo, reduciendo el impacto ambiental de estas aplicaciones dada su biodegradabilidad (Taverna *et al.*, 2018).

Estas características poliméricas, sumadas a la presencia de compuestos aromáticos, alcoholes, fenoles y derivados fenólicos, también muestran el potencial del tar para su uso como fuente alternativa de fenol para resinas de fenol formaldehído, que se utilizan ampliamente como adhesivos de paneles de madera compuestos (Effendi *et al.*, 2008). Además, los tars podrían considerarse para su incorporación en mezclas asfálticas, en reemplazo parcial de recursos fósiles, cumpliendo además el rol de antioxidantes (Zhang *et al.*, 2017) o ser repolimerizados para la producción de fibras de carbono (Qu *et al.*, 2016).

Conclusiones

Se realizó la caracterización de tars de pirólisis obtenidos a partir de cáscara de arroz, viruta de madera de zoita y viruta de madera de pino, para generar información útil al considerar las distintas aplicaciones factibles para la valorización de estos líquidos. Se encontró que los tars poseen

características poliméricas similares a la lignina, lo cual los hace factibles de utilizarse como reemplazo de polímeros para la obtención de microesferas para soporte de agroquímicos y biocidas, con liberación lenta del compuesto activo. En el análisis FTIR se obtuvo una señal importante indicativa de alcoholes y fenoles, y en el análisis RMN una gran cantidad de compuestos aromáticos y protones alifáticos unidos a un anillo aromático, por lo que se puede deducir la existencia de fenoles y derivados fenólicos. Esto muestra la viabilidad de la utilización del tar como fuente alternativa de fenol para resinas de fenol-formaldehído (PF). Las características de los tars también permiten inferir que su incorporación a las mezclas asfálticas es una aplicación prometedora, en reemplazo parcial de recursos fósiles que pueden convertirse en productos más valiosos y cumpliendo, además, el rol de antioxidantes en los asfaltos.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con el financiamiento de la UNL (CAID 50420150100068LI), de la Agencia Santafesina de Ciencia, Tecnología e Innovación (IO-2018-00289) y de la ANPCyT (PICT 1208/2016).

Referencias bibliográficas

- BRIDGWATER, A. V. (1996). Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Today*, 29(1-4), 285-295.
- CHANNIWALA, S. A., & PARIKH, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051-1063.

- EFFENDI, A., GERHAUSER, H., & BRIDGWATER, A. V. (2008). Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(8), 2092-2116.
- ESPINOZA-ACOSTA, J. L., TORRES-CHÁVEZ, P. I., CARVAJAL-MILLÁN, E., RAMÍREZ-WONG, B., BELLO-PÉREZ, L. A., & MONTAÑO-LEYVA, B. (2014). Ionic liquids and organic solvents for recovering lignin from lignocellulosic biomass. *BioResources*, 9(2), 3660-3687.
- HUBER, G. W., IBORRA, S., & CORMA, A. (2006). Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098.
- LIM, J. S., MANAN, Z. A., ALWI, S. R., & HASHIM, H. (2012). A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3084-3094.
- MANTE, O. D., & AGBLEVOR, F. A. (2010). Influence of pine wood shavings on the pyrolysis of poultry litter. *Waste Management*, 30(12), 2537-2547.
- MOHAN, D., PITTMAN JR., C. U., & STEELE, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels*, 20(3), 848-889.
- MULLEN, C. A., & BOATENG, A. A. (2011). Characterization of water insoluble solids isolated from various biomass fast pyrolysis oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(2), 197-203.
- MULLEN, C. A., STRAHAN, G. D., & BOATENG, A. A. (2009). Characterization of Various Fast-Pyrolysis Bio-Oils by NMR Spectroscopy. *Energy Fuels*, 23(5), 2707-2718.
- PRAUCHNER, M. J., PASA, V. M., OTANI, C., & OTANI, S. (2001). Characterization and Thermal Polymerization of Eucalyptus Tar Pitches. *Energy & fuels*, 15(2), 449-454.

- QU, W., XUE, Y., GAO, Y., ROVER, M., & BAI, X. (2016). Repolymerization of pyrolytic lignin for producing carbon fiber with improved properties. *Biomass and Bioenergy*, 95, 19-26.
- SCHOLZE, B., HANSER, C., & MEIER, D. (2001). Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and ^{13}C -NMR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 387-400.
- SITUMORANG, Y. A., ZHAO, Z., YOSHIDA, A., ABUDULA, A., & GUAN, G. (2020). Small scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 117, 109486.
- TAVERNA, M. E., BUSATTO, C. A., LESCANO, M. R., NICOLAU, V. V., ZALAZAR, C. S., MEIRA, G. R., & ESTENOZ, D. A. (2018). Microparticles based on ionic and organosolv lignins for the controlled release of atrazine. *Journal of hazardous materials*, 359, 139-147.
- WANG, S., WANG, Y., CAI, Q., WANG, X., JIN, H., & LUO, Z. (2014). Multi-step separation of monophenols and pyrolytic lignins from the water-insoluble phase of bio-oil. *Separation and Purification Technology*, 122, 248-255.
- ZHANG, R., WANG, H., YOU, Z., JIANG, X., & YANG, X. (2017). Optimization of bio asphalt using bio-oil and distilled water. *Journal of Cleaner Production*, 165, 281-289.