

PROCEDIMIENTO TERMO-CATALÍTICO PARA LA VALORIZACIÓN DE LA CÁSCARA DEL MANÍ

Carla S. Fermanelli, Liliana B. Pierella, Clara Saux

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) CONICET – Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016, Córdoba, Córdoba, Argentina.

Autor a quien se debe dirigir la correspondencia
cfermanelli@frc.utn.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al tratar los residuos de un proceso agroproductivo regional, como es la cáscara de maní. Este descarte del proceso acarrea numerosos trastornos a los productores y en este estudio se plantea un tratamiento termo-catalítico para, en forma simultánea, tratar y dotar de valor agregado al residuo industrial.

Se propuso y evaluó un proceso pirolítico que consiste en el tratamiento térmico en atmósfera inerte de la biomasa residual para obtener tres líneas de productos: bio-líquido, bio-gas, bio-carbón. Se estudiaron las condiciones operativas que garantizaran máximos rendimientos. Por otra parte, se evaluó el comportamiento de catalizadores sólidos para un segundo proceso in situ que es el de craqueo catalítico. A tal efecto se sintetizaron zeolitas microporosas ZSM-5 las cuales fueron modificadas por la incorporación de cobalto, hierro y manganeso. Por otra parte se estudió el efecto de la incorporación de los metales en cuplas, a saber, cobalto-hierro y cobalto-manganeso. Estos materiales fueron caracterizados por distintas técnicas fisicoquímicas a los fines de conocer sus características.

Los resultados obtenidos indican que es posible dotar de valor comercial a este residuo productivo. Con el empleo de las zeolitas modificadas se logró obtener un bio-líquido de composición de interés para la industria de la Química Fina.

Palabras Claves: Cáscara de maní; Residuo agroindustrial; Valorización; Pirólisis; Catálisis.

ABSTRACT

A regional agro-production waste (peanut shells) was treated and the results are presented in this paper. This production process discard causes numerous problems to the producers. In this study a thermo-catalytic treatment is proposed to, simultaneously, treat and add value to this industrial waste.

A pyrolytic process was proposed and evaluated. It consisted of a thermal treatment of the residual biomass in inert atmosphere to obtain three product lines: bio-oil, bio-gas, bio-char. The operating conditions that guarantee maximum yields were studied. On the other hand, the

behavior of solid catalysts was evaluated for a second in situ process, namely the catalytic cracking. For this purpose, microporous ZSM-5 zeolites were synthesized, and further modified with cobalt, iron and manganese. The incorporation of the metals in pairs cobalt-iron and cobalt-manganese was also studied. These materials were characterized by different physicochemical techniques in order to determine their characteristics.

The obtained results indicate that it is possible to give a commercial value to this production waste. With the use of modified zeolites it was possible to obtain a bio-oil of interesting composition for the Fine Chemical industry.

Key-words: Peanut shells; Agroindustrial waste; Valorization; Pyrolysis; Catalysis.

INTRODUCCIÓN

La demanda creciente de energía a nivel mundial sumado al calentamiento global y la contaminación del aire son factores que han generado, en los últimos años, un creciente interés por las energías renovables. En este sentido, la energía derivada de la biomasa es una de las fuentes más abundantes y utilizadas en el mundo (Demirbaş et al., 2010).

Por biomasa se entiende al conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma (PROBIOMASA, Ministerio de Agroindustria de la Nación). Como fuente de energía es una de las más confiables, respeta y protege el ambiente, es constante y se puede almacenar. Presenta una gran versatilidad, permitiendo obtener combustibles líquidos (bio-líquido), sólidos (bio-carbón) o gaseosos (bio-gas), reduciendo simultáneamente la emisión de gases de efecto invernadero. En este sentido, se ahorran extraordinarias sumas de dinero en combustibles fósiles, se movilizan inversiones y se promueve el agregado de valor y generación de nuevos negocios (Escartín et al., 2017). El CO₂ liberado con la utilización de biocombustibles es consumido en la fotosíntesis para el crecimiento vegetal, con lo cual no contribuiría a la emisión de gases de efecto invernadero (Bulushev y Ross, 2011) y, de esta manera, se disminuiría el balance de carbono.

Actualmente los biocombustibles se generan principalmente de materias primas que se dedican a la alimentación humana, conocidos como de Primera Generación, y que compiten con la producción de alimentos. Por su parte, los de Segunda Generación, también llamados biocombustibles celulósicos, se producen a partir de materias primas tales como residuos agroindustriales, gramíneas forrajeras de alta producción de biomasa, entre otras (Bermúdez y Restrepo, 2011).

En este contexto, la cáscara de maní, principal desecho de la industrialización de la legumbre, representa una fuente de energía de fácil disposición. La industria manisera, que concentra el 95% de la producción nacional en la provincia de Córdoba, encuentra un verdadero inconveniente en el tratamiento y disposición de este residuo, por el gran volumen que ocupa y el riesgo de autoignición que el mismo posee. El empleo de este residuo productivo para la obtención de productos con valor comercial representa una ventaja para los productores locales.

La biomasa lignocelulósica, en términos generales está compuesta por los biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina, en las proporciones de 40-50%, 20-30% y 5-25%, respectivamente (Pattathil et al., 2015). Entre los procesos para valorizar esta biomasa, su conversión por medios termoquímicos aparece como una alternativa promisoriosa para numerosas aplicaciones energéticas (Bridgwater, 2003).

De ellos, los más actuales son gasificación, pirólisis y combustión. Sin embargo, para algunas aplicaciones aún son necesarias más investigaciones, de manera tal de mejorar la pureza de los productos.

La pirólisis es un proceso clave en la transformación termoquímica, y consiste en la conversión de la biomasa, por acción del calor y bajo atmósfera inerte, en carbón, gas y un líquido constituido por una mezcla de numerosos compuestos oxigenados (García-Perez et al., 2007; Evans y Milne, 1987). Esta elevada participación de compuestos oxigenados (alcoholes, éteres, aldehídos, ácidos, etc.) disminuye la densidad energética y la estabilidad del mismo, en comparación con los combustibles derivados del petróleo (Czernik et al., 2004). Este líquido pirolítico (bio-líquido), por lo general de color marrón oscuro, resulta de la despolimerización de los biopolímeros estructurales de la biomasa de origen. A través de acciones realizadas antes, durante o después de la pirólisis se puede lograr mejorar las características del bio-líquido. Entre las alternativas a aplicar se pueden mencionar la torrefacción, desmineralización de la materia prima, o el empleo de catalizadores en el proceso en *in situ* o post-tratamiento (Bridgwater, 2012).

Una solución simple para el proceso pirolítico es la introducción de catalizadores para eliminar o sustituir oxígenos y grupos funcionales que contienen oxígenos, incrementando de esta forma la relación hidrógeno:carbono del producto líquido final. A estos fines, las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos con poros, canales y cavidades de tamaño y forma bien definidos) se presentan como catalizadores ideales. Estos sólidos microporosos gracias a sus propiedades de selectividad de forma y elevada resistencia a la desactivación permitirían alcanzar mayor selectividad hacia los productos deseados (Lerici et al., 2013).

La fracción sólida que se obtiene de la pirólisis podría modificarse para ser potencialmente empleada como carbón activado para la remoción de contaminantes orgánicos (Georgin et al., 2016). Con respecto al producto gaseoso, a pesar de ser de bajo poder calorífico, podría emplearse para calefacción o secado, por las elevadas temperaturas con las que sale del reactor pirolítico.

En el presente trabajo se plantea el aprovechamiento de la cáscara de maní como materia prima de un proceso pirolítico catalizado por zeolitas microporosas modificadas por la incorporación de los metales cobalto, hierro y manganeso con la finalidad de mejorar la tecnología puramente térmica y obtener un bio-líquido rico en moléculas de interés. De esta manera, se lograría convertir residuos en recursos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Biomasa

La cáscara de maní fue provista por la empresa Lorenzatti, Ruetsch y Cia., Ticino, Córdoba, Argentina. El acondicionamiento de las mismas incluyó el lavado con agua corriente seguido de secado en estufa hasta peso constante. El primer procedimiento se realiza para eliminar partículas minerales que pudieran estar adheridas a la superficie y de esta manera evitar comprometer el rendimiento de bio-líquido (Oudenhoven et al., 2013) y envenenar el catalizador durante la reacción. En tanto que el segundo disminuye el contenido de agua, ácidos y ésteres en el bio-líquido, al tiempo que genera un aumento en el rendimiento de productos químicos de interés como levoglucosan y furanos (Dobele et al., 2007).

El tercer paso del acondicionamiento consistió en el molido de las cáscaras hasta obtener partículas de diámetro menor a 3,35 mm (ASTM E – 11/95). Partículas de mayor diámetro limitan la velocidad de calentamiento de la biomasa, asociado ésto a problemas de difusión del calor en los sólidos (Bridgwater, 2012).

Catalizadores

Se emplearon zeolitas microporosas ZSM-5 como catalizadores para el proceso de craqueo de los gases pirolíticos. Estos materiales fueron sintetizados por el método hidrotérmico de acuerdo al procedimiento descrito por Pierella et al. (2008), a los que se les incorporaron los diferentes metales de transición.

Se prepararon cinco sets de muestras modificadas con cobalto, hierro, manganeso, cobalto-hierro y cobalto-manganeso. La cantidad del metal consistió en un 2% p/p en el caso de las zeolitas monometálicas, mientras que en el caso de las bimetálicas la misma fue de 2% p/p de cobalto y 1% p/p del otro metal, en ambos casos.

La adición de los mencionados elementos se realizó por el método de impregnación por vía húmeda a partir de la forma NH_4 -zeolita. Se trabajó a 80°C en evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad. En el caso de las cuplas metálicas, a partir de la forma Co-zeolita, se hizo una segunda impregnación con soluciones acuosas de las sales correspondientes a los metales señalados, en las mismas condiciones antes descritas. Finalmente las muestras fueron secadas a 110°C , desorbidas a 500°C en corriente de N_2 y luego calcinadas en atmósfera oxidante por 10 h a la misma temperatura.

Caracterización fisicoquímica de los materiales

El comportamiento térmico de la biomasa empleada en el presente estudio se evaluó mediante un análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera inerte, utilizando un flujo de nitrógeno de 75 ml/min, comenzando a temperatura ambiente, con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta los 700°C . El estudio se realizó con una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100 $^\circ\text{C}$ Mettler Toledo. El material de referencia fue α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en polvo marca Shimadzu.

El análisis proximal se realizó utilizando la balanza termogravimétrica previamente descrita. La metodología aplicada fue la propuesta por Saldarriaga et al. (2015) que comienza con un período isotérmico a 105°C durante 80 min para determinar el contenido de humedad de la muestra por pérdida de peso, bajo atmósfera de N_2 con un flujo de 75 ml/min. Posteriormente, se calienta hasta 700°C con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantiene a esa temperatura durante 30 min. La pérdida de peso en este lapso se atribuye a la materia volátil. Luego se intercambia el gas inerte por aire, manteniendo la temperatura y el flujo por 5 min, lo que ocasiona la combustión del carbono fijo y permite finalmente la cuantificación de la ceniza. El método aquí aplicado es muy similar al método de evaluación estándar especificado por ASTM 5142, pero con menores temperaturas debido a que este último fue diseñado para caracterizar carbones y coques, cuyas temperaturas de degradación son, en todos los casos, mayores que aquellas para degradar biomasa.

La determinación de C, H, O, N y S de las cáscaras fue realizada en un CHN628 Series, Sulfur Add-On Module and TruSpec Micro Oxygen Add-On Module Elemental Determinators Marca: LECO. Mientras que el contenido elemental fue determinado por análisis químico elemental mediante espectrometría óptica de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP) en un equipo Varian 715ES.

Para evaluar los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa se siguieron los protocolos analíticos elaborados por Jaurena y Wawrzkievicz (2009). El equipo utilizado fue un digestor QDS-10M, Mitamura Riken Kogyo Inc. Tokyo, Japan.

Las determinaciones de fibra insoluble en detergente neutro y fibra insoluble en detergente ácido se realizaron secuencialmente. Esto es, realizando las determinaciones sobre el mismo set de muestras siguiendo el protocolo de Jaurena y Wawrzkievicz (2009).

Por su parte, los materiales zeolíticos fueron caracterizados a través de Difracción de Rayos X (XRD) de polvo en un difractor Philips PW 3020 empleando radiación CuK α de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 5-60^\circ$, a intervalos de 0.1° y velocidad de 2° por min. La determinación del área superficial se realizó por el método BET en un equipo Pulse Chemisorb de Micromeritics 2700 con absorción de N $_2$ a 77 K.

Se efectuaron también análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR) en un espectrómetro JASCO 5300. Para la determinación de acidez se procedió a la adsorción de piridina operando a vacío a temperatura ambiente y posterior desorción a 350°C y 10^{-4} Torr por el plazo de 1 h. Para el ensayo, se empleó una celda termostaticada con ventanas de CaF $_2$ conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brønsted y Lewis fue calculado con la máxima intensidad de las bandas de absorción a 1545 cm^{-1} y $1450-1460\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Pirólisis térmica y catalítica

Los experimentos de conversión de biomasa se realizaron en un reactor tubular de vidrio de lecho fijo, integrando el proceso de pirólisis y el craqueo catalítico. El reactor posee dos zonas que se calientan eléctricamente; en la primera de ellas ocurre la pirólisis, netamente térmica, y en la segunda, los vapores pirolíticos atraviesan la cama catalítica. De esta forma la optimización se realiza *in situ*.

Los experimentos se realizaron a 500°C durante 20 minutos, introduciendo el reactor en el horno una vez alcanzada la temperatura de reacción para minimizar reacciones secundarias de polimerización y condensación, que disminuyen el rendimiento en bio-líquido (García et al., 2015). Como gas de arrastre se usó N $_2$ con un flujo de 64 ml/min.

Los vapores condensables generados durante la pirólisis y el craqueo catalítico inmediato posterior se colectaron en una trampa de líquidos conectada a la salida del reactor, sumergida en un baño refrigerante a -15°C . Los gases se recolectaron en una trampa para productos no condensables.

Se usó como lecho para todas las reacciones 7g de cuarzo, de tamaño de partícula 1–2,5 mm, mezclado con el catalizador. Sobre el mismo se colocó 1g de cáscaras molidas en una canasta de vidrio de base porosa. Cada experimento se realizó por triplicado.

El análisis de los productos generados en este proceso fue realizado en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1. La identificación de los compuestos se realizó por CG-MS y la utilización de patrones, en un cromatógrafo Shimadzu QP 5050 GC-17 A.

El rendimiento de la fracción líquida se obtuvo por diferencia de pesada de la trampa de condensables, antes y después de la reacción. Igual procedimiento se realizó con la canasta que contenía la biomasa, permitiendo la cuantificación del producto sólido (bio-carbón). La cantidad de producto gaseoso se calculó por diferencia entre producto sólido y líquido y la biomasa inicial (1g). Las siguientes ecuaciones se usaron para calcular la conversión y los rendimientos de los productos:

$$Bio_líquido (\% p/p) = \frac{W_{bio_líquido}}{W_{biomasa}} * 100$$

$$Bio_carbón (\% p/p) = \frac{W_{bio_carbón}}{W_{biomasa}} * 100$$

$$Bio_gas(\% p/p) = 100 \% - bio_líquido (\% p/p) - bio_carbón (\% p/p)$$

El poder calorífico del bio-carbón obtenido de la pirólisis se determinó mediante una Bomba calorimétrica de Berthelot modificada por Mohler y Broker empleando una presión de O $_2$ de 10 Kg/cm 2 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la caracterización fisicoquímica de las zeolitas modificadas, se corroboró la elevada cristalinidad y estructura, característica de este tipo de materiales. En función de los resultados de XRD se confirmó que tanto los tratamientos químicos, como térmicos a los que fue sometida la matriz ZSM-5, no alteraron sus propiedades estructurales. Tampoco se observó la presencia de especies óxidos de los metales incorporados, lo cual sería un indicio de una elevada dispersión de los mismos (esta técnica no detecta cristales $< 4\text{nm}$) o de su ubicación como contraión.

En cuanto a los valores de área superficial obtenidos por el método BET, no se observaron diferencias considerables entre la matriz de partida HZSM-5 ($380\text{ m}^2/\text{g}$) y las zeolitas modificadas por los metales incorporados.

En la Figura 1 se presentan los espectros FTIR comparados para los catalizadores evaluados en este trabajo. El espectro de la matriz HZSM-5 presenta una importante señal correspondiente a los sitios ácidos de Brönsted (1547 cm^{-1}) y algo de acidez Lewis resultante de los Al^{3+} . La introducción del cobalto provoca una disminución en la intensidad de la banda correspondiente a los sitios ácidos de Brönsted, confirmando que parte de los iones NH_4^+ de la zeolita de partida ($\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$) se consumen durante el proceso de impregnación (Mhamdi et al., 2008). Los iones cobalto generan nuevos y fuertes aductos electrón-donor-aceptor (EDA) de piridina - sitios Lewis a 1452 cm^{-1} (O-Co^{n+}), observables a partir de la interacción de la molécula sonda con los orbitales moleculares desocupados del cobalto y que son diferentes de aquellos sitios Lewis correspondientes al aluminio trigonal en la matriz zeolítica (1456 cm^{-1}). Este corrimiento de la banda hacia menores números de onda luego de la introducción del cobalto es indicativo de un debilitamiento de la acidez superficial del sitio (Schwider et al., 2007). Este efecto es particularmente notorio para las muestras modificadas con cobalto (CoZSM-5, CoMnZSM-5 y CoFeZSM-5).

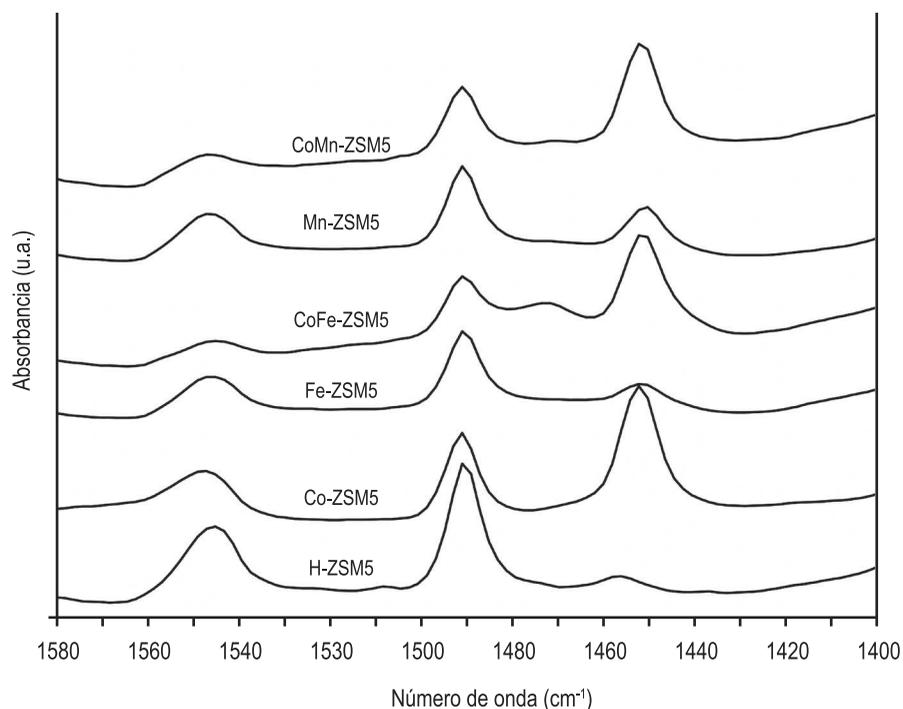


Figura 1. Espectros FTIR de la desorción de piridina a 350°C y 10^{-4} Torr para las muestras: CoZSM-5, FeZSM-5, CoFeZSM-5, MnZSM-5, CoMnZSM-5 y la matriz correspondiente.

En cuanto a la biomasa residual empleada en este estudio, se presentan en la Tabla 1 los resultados obtenidos del análisis proximal, elemental, de cenizas y la composición orgánica de la cáscara de maní. Puede apreciarse un contenido de lignocelulosa preponderante que justifica su tratamiento por métodos termo-químicos, que son los indicados para esta clase de polímero orgánico complejo (Escrivani Guedes et al., 2018).

Tabla 1. Caracterización de la cáscara de maní.

Análisis proximal	(%p/p)
Humedad	5.32
Volátiles	70.03
Carbono fijo	23.18
Cenizas	1.47
Análisis elemental	(%p/p)
C	47.73
H	6.47
N	1.11
O	38.95
S	ND*
Cenizas	(%p/p)
K	0.16
Al ^a	220
Ca	0.24
Si	0.037
Fe	0.021
Composición orgánica	(%)
Contenido celular	19.32
Hemicelulosa	15.47
Lignocelulosa	65.21

*ND: no detectable. Menor a 0.01 %.

^a Expresado en ppm.

La Figura 2 muestra las curvas TG y DTG de la cáscara de maní. La pérdida de masa observada hasta los 100 °C se atribuye al contenido de humedad del material. Los biopolímeros hemicelulosa, celulosa y lignina se descomponen a diferentes temperaturas. La primera experimenta una temprana descomposición, ocurriendo la mayor parte de la misma en el rango de temperaturas entre 220-315 °C. La segunda lo hace en un rango más estrecho, por lo general entre 315-400 °C, mientras que la tercera se descompone en un amplio rango de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 900 °C (Dhyani y Bhaskar, 2017). Como puede apreciarse en la figura, se respetan exactamente los rangos de descomposición mencionados. El pico que se observa en la curva DTG a los 360 °C se debe a la despolimerización de la celulosa coincidiendo con lo observado por otros autores (Raveendran et al., 1996; Widayatno et al., 2016). En base a estos resultados, se

optó por una temperatura de trabajo para el proceso pirolítico de 500 °C, coincidente con lo reportado por Gurevich Messina et al. (2015), que obtuvieron un mayor rendimiento de productos líquidos al trabajar a esta temperatura.

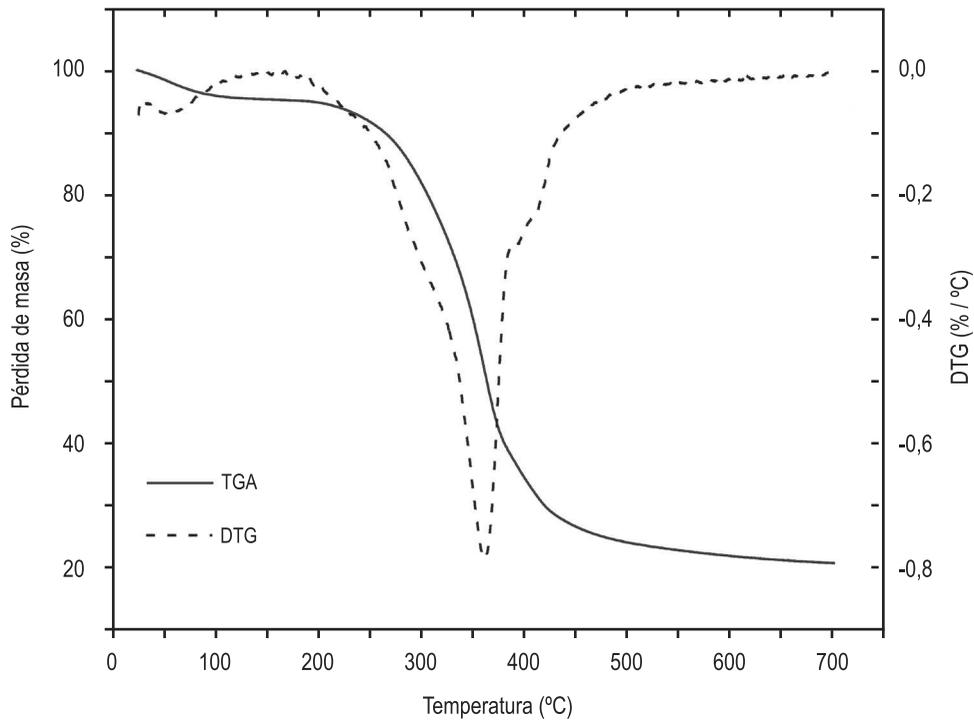


Figura 2. Curvas TGA y DTG de la cáscara de maní.

El poder calorífico del bio-carbón obtenido del proceso pirolítico se muestra en la Tabla 2, conjuntamente con el área superficial del mismo, encontrando que es considerablemente superior al del carbón mineral nacional (5900 kcal/kg), de acuerdo a lo informado por el Ministerio de Energía y Minería de la Nación (<http://www.energia.gob.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3622>).

Tabla 2. Caracterización del bio-carbón.

PCS (kcal/kg)	7250
Área BET (m ² /g)	38

Si bien el área superficial de este sólido es baja, la misma puede ser potenciada por tratamientos físicos o químicos con potencial empleo como carbones activados.

Los rendimientos obtenidos hacia las tres líneas de productos pirolíticos, operando en condiciones puramente térmicas (sin catalizador) y con catalizador (CoZSM-5, FeZSM-5, MnZSM-5, CoFeZSM-5 y CoMnZSM-5) se presentan en la Figura 3. El rendimiento de bio- líquido es ligeramente superior en las corridas no catalíticas. Esto se debe al craqueo que se produce durante la catálisis que como consecuencia aumenta el rendimiento de gases y, en menor medida, la deposición de carbono como coque sobre los catalizadores.

Al analizar la composición de los líquidos, se observó una disminución del 8% de los compuestos orgánicos oxigenados y un aumento notable en la concentración de los hidrocarburos, principalmente aromáticos, equivalente a cinco veces su participación en el líquido generado en las reacciones térmicas. La Figura 4 muestra la participación relativa de compuestos hidrocarbonados en el bio-líquido de reacciones catalizadas.

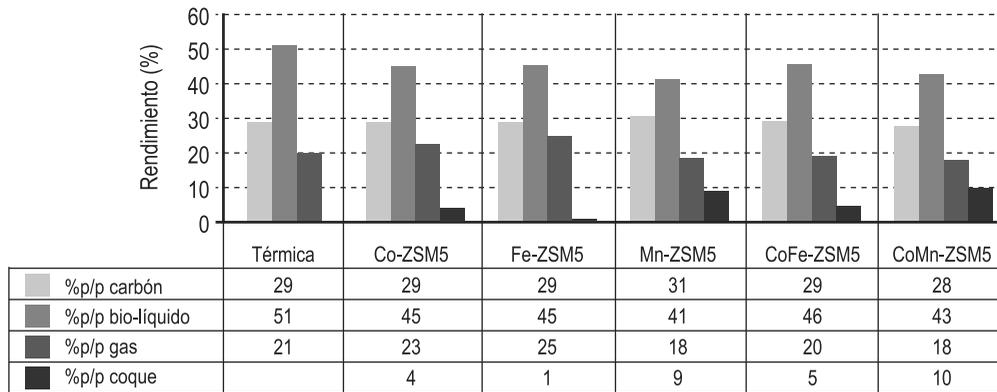


Figura 3. Rendimiento de bio-carbón, bio-líquido y bio-gas en pirólisis térmicas y catalíticas de cáscara de maní.

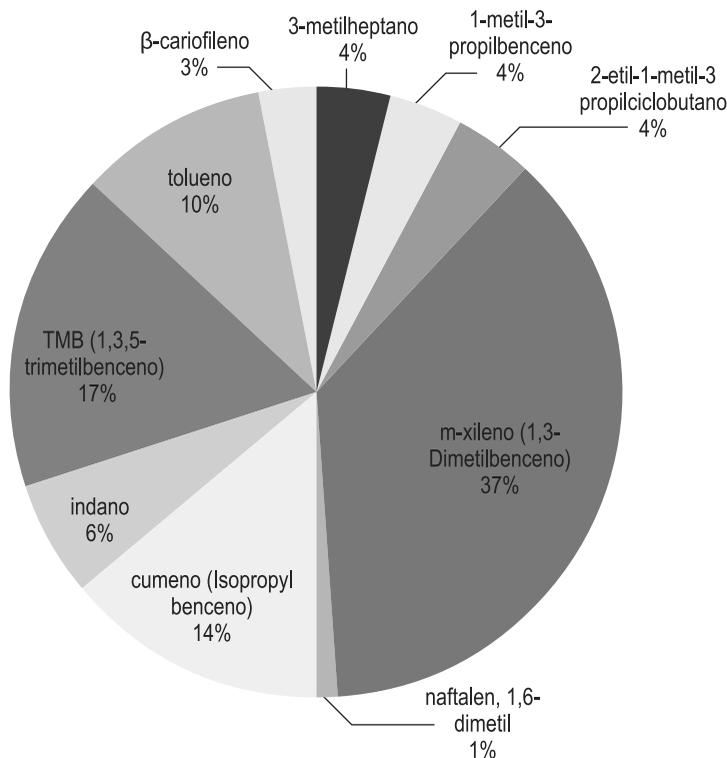


Figura 4. Participación relativa de compuestos hidrocarburos en el bio-líquido de pirólisis catalíticas de cáscara de maní.

En relación a la presencia de aldehídos, se destaca la presencia de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), cuando los metales hierro y cobalto estuvieron presentes. Este furano, desde el punto de vista comercial, es un compuesto versátil y multifuncional, siendo un buen punto de partida para la síntesis de precursores de productos farmacéuticos, polímeros termo resistentes y, particularmente, para la síntesis de dialdehídos, éteres, amino alcoholes y otros intermediarios orgánicos. Todo lo cual puede conducir a la síntesis de químicos como solventes, agentes tenso-activos, productos fitosanitarios, resinas, etc. (Corma et al., 2007). En la Figura 5 se puede observar la distribución de aldehídos en la fracción acuosa de las reacciones catalizadas por la cupla Co-Fe.

El mecanismo de la reacción catalítico involucra la extracción de un H⁺ del sitio ácido Brønsted del catalizador por parte de un doble enlace y la cesión de un H⁻ en el sitio ácido Lewis para formar un carbocatión. Posteriormente este ion puede participar de múltiples reacciones tales como transferencia de hidrógeno, isomerización y aromatización (Wang et al., 2018). En este sentido, las zeolitas modificadas con cobalto y las cuplas metálicas que presentan los dos tipos sitios ácidos favorecen estos procesos químicos en pos del aumento de hidrocarburos aromáticos y de menor contenido en oxigenados. Cabe destacar que los catalizadores bimetálicos tuvieron un comportamiento muy similar a los monometálicos.

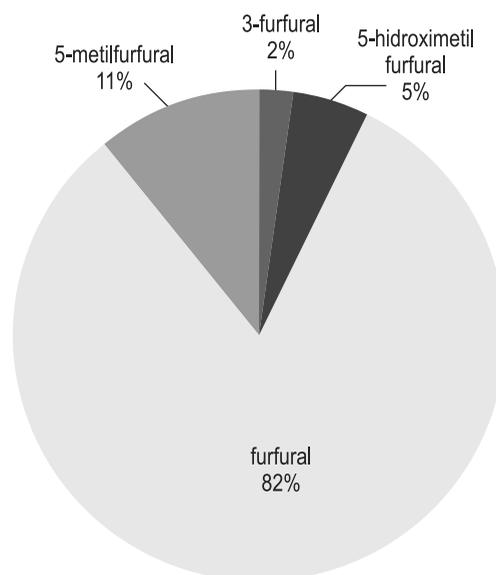


Figura 5. Participación relativa de los aldehídos en el bio-líquido de la pirólisis de cáscara de maní, catalizadas por zeolitas ZSM-5 modificadas con Hierro y Cobalto.

CONCLUSIONES

Se realizaron pirólisis térmicas y catalíticas de la biomasa residual de la industria manisera (cáscara de maní) en un reactor de lecho fijo con la finalidad de obtener productos de interés para la industria química fina.

Se compararon los resultados obtenidos con el proceso térmico y aquellos obtenidos al incorporar una etapa de transformación catalítica de los vapores producto de la pirólisis térmica del material de partida. Los materiales empleados fueron zeolitas ZSM-5 impregnadas con cobalto, hierro, manganeso y las cuplas cobalto-hierro y cobalto-manganeso.

Si bien se observó una leve reducción en el rendimiento a bio- líquido para el caso de las reacciones catalizadas con respecto a las térmicas, la composición química del líquido de las reacciones catalizadas presentó compuestos de interés, inexistentes en las reacciones térmicas. En particular la generación de 5-HMF cuando los metales hierro y cobalto se encontraban sobre la matriz zeolítica.

El bio-carbón producido por las reacciones pirolíticas presentó un elevado valor de poder calorífico y potencialidad para ser empleado como carbón activado luego de tratamientos físicos o químicos.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras desean expresar su agradecimiento a la Universidad Tecnológica Nacional (UTN-PID 4333), a la Secretaría de Políticas Universitarias (SPU 3454/2016), al Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Provincia de Córdoba (PIOdo 2015), a CONICET (PIP 11220130100146CO) y a la Fundación Maní Argentino.

REFERENCIAS:

- BERMÚDEZ H., A., RESTREPO, G., L (2011). Biocombustibles. Biodiesel de segunda y tercera generación. Boletín Tecnológico 03-2011. Superintendencia Industria y Comercio. Bogotá, Colombia.
- BRIDGWATER, A.V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91, 87–102.
- BRIDGWATER, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, 38, 68–94.
- BULUSHEV, D.A., ROSS, J.R.H. (2011). Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, 171, 1-13.
- CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 107, 2411–2502.
- DEMIRBAŞ, A.H., DEMIRBAŞ, A.S., DEMIRBAŞ, A. (2010). Liquid fuels from agricultural residues via conventional pyrolysis. *Energy Sources*, 26, (9), 821-827.
- DHYANI, V., BHASKAR, T. (2017). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, xxx, 1-22. Article In Press.
- DOBELE, G., URBANOVICH, I., VOLPERT, A., KAMPARS, V., SAMULIS, E. (2007). Fast pyrolysis of wood for bio-oil. *BioResources*, 2(4), 699-706.
- ESCARTÍN, C., DENADAY, F., PARODI, G., PARACCA J.I., BONINO, M.F., DI LEO, N., BARASCH, Y. (2017). Análisis espacial del balance energético derivado de biomasa. Metodología WISDOM. Provincia de Córdoba. Proyecto para la promoción de la energía derivada de biomasa (UTF/ARG/020/ARG).
- ESCRIVANI GUEDES, R., LUNA, A. S., RODRIGUES TORRES, A. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 129, 134-149.
- EVANS, R.J., MILNE, T.A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass.1. Fundamentals. (1987), *Energy Fuels*, 1, 123–137.

- GARCÍA, J.R., BERTERO, M., FALCO, M., SEDRAN, U. (2015). Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. *Applied Catalysis A: General*, 503, 1–8.
- GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., PAKDEL, H. (2007). Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass Bioenergy*, 31, 222–242.
- GEORGIN, J., DOTTO, G. L., MAZUTTI, M. A., FOLETTO, E. L. (2016) Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 266–275.
- JAURENA, G., WAWRZKIEWICZ, M. (2009) Guía de procedimientos analíticos. PROMEFA (Programa para el Mejoramiento de la Evaluación de Forrajes y Alimentos) - Centro de Investigación y Servicios en Nutrición Animal (CISNA) Facultad de Agronomía - Universidad de Buenos Aires.
- LERICI, L., RENZINI, M., SEDRAN, U., PIERELLA, L., (2013). Tertiary Recycling of Low-Density Polyethylene by Catalytic Cracking over ZSM-11 and BETA Zeolites Modified with Zn²⁺: Stability Study. *Energy Fuels*, 27, 2202-2208.
- MHAMDI, M., KHADDAR-ZINE, S., GHORBEL, A., (2008). Influence of the Co/Al ratio and the temperature of thermal treatment on cobalt speciation and catalytic properties of Co-ZSM-5 prepared by solid-state ion exchange. *Appl. Catal. A*, 337, 39-47.
- OUDENHOVEN, S.R.G, WESTERHOF, R.J.M., ALDENKAMP, N., BRILMAN, D.W.F., KERSTEN, S.R.A., (2013). Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 103, 112-118.
- PATTATHIL, S., HAHN, M.G., DALE, B.E., CHUNDAWAT, S.P. (2015). Insights into plant cell wall structure, architecture, and integrity using glycome profiling of native and AFEX™-pre-treated biomass. *Journal of Experimental Botany*, 66 (14), 4279–4294.
- PIERELLA, L., SAUX, C., BERTORELLO, H., BERCOFF, P., BOTTA, P., RIVAS J. (2008) Occluded cobalt species over ZSM-5 matrix: Design, preparation, characterization and magnetic behavior. *Materials Research Bulletin*, 43 (8–9), 2026-2035.
- RAVEENDRAN, K., GANESH, A., KHILAR, K.C. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75 (8), 987-998.
- SALDARRIAGA, J. F., AGUADO, R., PABLOS, A., AMUTIO, M., OLAZAR, M., BILBAO, J. (2015) Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel*, 140, 744–751.
- SCHWIDDER, M., SANTHOSH KUMAR, M., BENTRUP, U., PÉREZ-RAMÍREZ, J., BRÜCKNER, A., GRÜNERT, W. (2007). The role of Brønsted acidity in the SCR of NO over Fe-MFI catalysts. *Microporous Mesoporous Materials*, 111, 124-133.
- WANG, Y., CAO, Y., LI, J. (2018). Preparation of biofuels with waste cooking oil by fluid catalytic cracking: The effect of catalyst performance on the products. *Renewable Energy*, 124, 34-39.
- WIDAYATNO, W.B., GUAN, G., RIZKIANA, J., YANG, J., HAO, X. (2016). Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified β -zeolite catalyst with high selectivity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 166–172.