



PRODUCTOS DE PIRÓLISIS OBTENIDOS A PARTIR DE BIOMASAS PROVENIENTES DE LA PROVINCIA DE SANTA FE Y SU POTENCIAL USO COMO FUENTE ENERGÉTICA Y DE PRODUCTOS QUÍMICOS

Rada Arias Eduardo Alberto¹

¹INCAPE, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral-CONICET

Director/a: Falco Marisa

Codirector/a: Sedran Ulises

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

La biomasa se ha considerado como una fuente potencial y renovable de energía que puede utilizarse para la producción de una variedad de productos químicos y materiales (Chum y Overend, 2001). Las ventajas de la biomasa frente a los combustibles fósiles convencionales son su bajo contenido de azufre y nitrógeno y la ausencia de emisiones netas de CO₂ a la atmósfera (Bridgwater and Grassi, 1991). Los recursos de biomasa cubren una amplia gama de materiales como residuos forestales, cultivos energéticos, desechos orgánicos, residuos agrícolas, cultivos de crecimiento rápido no aptos para consumo humano, etc. En la provincia de Santa Fe proliferan anualmente cantidades significativas de cultivos no aptos para el consumo humano de carácter invasivo y/o de crecimiento rápido con muy poca utilización; ejemplo de ello, son *Spartina argentinensis* (espartillo), *Panicum prionitis* (paja de techar), *Arundo donax* (caña de castilla) y *Geoffroea decorticans* (Chañar), las tres primeras del tipo gramíneas y la última del tipo arbusto. En este trabajo se estudió la valorización energética vía pirólisis de estas cuatro biomasa, así como la potencial aplicación que se le pueden dar a los productos líquidos de pirólisis para la recuperación de productos químicos. Se analizaron las composiciones de tres corrientes de productos (sólidos, líquidos y gaseosos) obtenidas por pirólisis de las cuatro biomasa ya mencionadas a fin de determinar su potencial como combustibles y proponer alternativas para su valorización.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es obtener productos de pirólisis a partir de distintas biomasa de crecimiento rápido y/o de carácter invasivo de la región del litoral y evaluar su potencial uso como fuentes de energía y recuperación de productos químicos.

METODOLOGÍA

Selección de la materia prima y condiciones del proceso

Se seleccionaron distintas materias primas, todas de rápido crecimiento y/o de carácter invasivo aptas para cosechas frecuentes con fines bioenergéticos y pertenecientes a la provincia de Santa Fe. Las biomasa utilizadas fueron *Spartina argentinensis* "Espartillo", *Panicum prionitis* "Paja de techar", *Arundo donax* "caña de castilla", *Geoffroea decorticans* "Chañar". Estas fueron obtenidas de la ciudad de

Título del proyecto: Uso energético y con destino a productos intermedios y finales de recursos residuales biomásicos e hidrocarbúrferos

Instrumento: CAI+D (UNL)

Año convocatoria: 2016

Organismo Financiado: UNL

Directora: Ulises Sedran

Coronda, del municipio de San Javier, la localidad de Zavalla y del noroeste de la provincia de Santa Fe, respectivamente. Las biomásas fueron secadas durante 2 horas a 105 °C y luego pirolizadas en un reactor de acero inoxidable de lecho fijo de 21 cm de largo y 1.9 cm de diámetro con una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta una temperatura de 550 °C y se mantuvo durante 30 minutos, un flujo carrier de 60 mL/min de N₂ y una masa de 8 a 12 gramos de carga. Los productos líquidos que conforman el bio-oil (fase acuosa y tar) fueron colectados en un baño de hielo-sal y luego separados por centrifugación a 6000 rpm durante 5 min. Los gases fueron colectados en una columna por desplazamiento de líquido y el sólido residual (char) quedó retenido dentro del reactor

Caracterización de las biomásas y productos de pirólisis

La degradación térmica de las biomásas fue estudiada en un TGA/SDTA 851e Mettler Toledo. Las composiciones elementales de las biomásas, así como los productos de productos de pirólisis líquidos y sólidos se determinaron en un equipo CHN628 Series Elemental Determinators (LECO®). Por otra, parte los productos líquidos y gaseosos de dichas pirólisis se analizaron por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Agilent 6890N, con columna HP-5 y detector FID; los gases también se analizaron con una columna GS-CARBONPLOT con detector TCD y la identificación de los compuestos químicos presentes se realizó por medio de cromatografía gaseosa-espectrometría de masas en un Varian Saturn 2000 (GC/MS). El contenido de agua de los bio-oils se determinó por titulación con equipo de Karl-Fischer (IRAM 21320). Los contenidos de humedad, materia volátil y cenizas de biomásas y chars fueron respectivamente determinados de acuerdo a las normas ASTM D3173, ASTM D3175 y ASTM D 3174.

RESULTADOS

Propiedades de las biomásas y rendimientos de productos de pirólisis

Tabla 1. Características de las biomásas y rendimientos en las pirólisis (%p/p)

	Espartillo	Paja de techar	Caña de castilla	Chañar
Húmedad	6.6	8.4	8.9	12.1
Material volátil	66.2	66	64.4	66.1
Carbón Fijo	24.5	28.6	28.5	29.9
Cenizas	9.3	5.4	7.1	4
Composición elemental (%p/p. Base seca libre de cenizas)				
C	47.1	38.2	39.8	41.7
H	6.4	5.7	5.8	5.9
O	45.8	41.2	38	35.6
N	0.7	1.1	0.4	0.7
Composición lignocelulósica del material (%p/p. Base seca)				
Celulosa*	34-55	32	29.2	47.1
Hemicelulosa*	21-33	19.2	35.9	25.8
Lignina*	8-10	18.8	23.3	19.8
Rendimientos de la pirólisis				
Bio-oil	36.6	51.3	55.9	52.5
Fase acuosa	29.2	37	45.7	34.5
Tar	7.4	14.3	10.2	18
Char	29.7	29.2	26	25.9
Gases	33.8	19.5	18.1	21.6

*tomado de literatura a fines comparativos

Los resultados obtenidos en el análisis elemental de las biomásas presentaron valores típicos a lo ya reportado por otros autores (Liang y col., 2014; Jeruirim y Trouvé., 2009). Dentro del conjunto de propiedades que se presentan en la Tabla 1, se destaca el bajo contenido de humedad que presentan estas biomásas, lo cual las hace adecuadas para su utilización en procesos termoquímicos. En esta también se presentan los rendimientos de la pirólisis para cada materia prima, en la cual se obtuvo la mayor cantidad de fase acuosa (rica en ácidos orgánicos) en la caña de castilla (45.7 %) y mejor rendimiento del Tar (rica en compuestos fenólicos y aromáticos) en el chañar (18 %) como era de esperarse, debido a que este último es un arbusto que presenta mayor contenido de lignina que las gramíneas. El Espartillo produjo más gases que las otras biomásas, mientras que la producción de char fue similar en todos los casos.

Composición de los productos líquidos de pirólisis y comparación de los poderes caloríficos superiores

Todas las fases acuosas estuvieron compuestas principalmente por ácidos, siendo el ácido acético el mayoritario en todos los casos. Otros compuestos de concentración apreciativa fueron las cetonas (principalmente pentanonas cíclicas), alcoholes (principalmente metanol), fenoles y furanos (Tabla 2). Los contenidos de agua en las distintas fases acuosas fueron 44.9 % (Espartillo), 26.7 % (Paja de techar), 24.3% (Caña de castilla) y 39.1 % (Chañar).

Tabla 2. Composición de la fase acuosa y del tar(%p/p. base seca)

Compuestos orgánicos	Espartillo		Paja de techar		Caña de castilla		Chañar	
	Fase acuosa	Tar	Fase acuosa	Tar	Fase acuosa	Tar	Fase acuosa	Tar
Ácidos	50.6	23.6	39.3	28.2	58.8	34.8	40.3	18.2
Ésteres	1.3	6.8	3.4	3.1	3.2	2.7	3.1	3.3
Aldehídos	0.8	2.2	4.5	1.6	1.9	2.2	3.6	1.8
Cetonas	13.4	11.8	11.7	11.8	9.7	8.1	12	15.1
Furanos y heterocíclicos	3.1	6.2	4.8	6.2	4.1	6.1	4.4	4
Alcoholes y éteres	9.6	0.2	13	0.1	10.3	2.4	24.3	5
Fenoles	8.3	31.9	7.2	35.1	7.9	26.7	8.7	35.9
Hidrocarburos	0.2	----	0.1	----	0.1	----	0.1	----
Desconocidos	12.7	17.1	5	20.8	4.1	17	3.5	16.2

Respecto al tar con características más densas que las fases acuosas, presentaron mayores concentraciones de fenoles de los cuales los mayoritarios fueron éteres fenólicos tales como siringol, guaiacol y sus derivados (Tabla 2). El mayor contenido de fenoles en estas fracciones se debe a la baja solubilidad de estos compuestos en agua. Esta enorme variabilidad de compuestos hace de los bio-oils una prometedora fuente para la recuperación de productos químicos con alto valor agregado, de hecho algunos investigadores lograron separar siringol con un 92.3 % de pureza a partir de bio-oil derivado de pirólisis de madera mediante procesos de destilación y extracción (Murwanashyaka y col., 2001).

Por otro, lado cabe resaltar que tanto la fase acuosa como el tar de los bio-oils mostraron altos contenidos de O en el análisis elemental, característica típica de estos líquidos. El poder calorífico superior (PCS) de las fases acuosas fue bajo debido a su alto contenido de agua en comparación con las fases oleosas, gases y chars (Figura 1).

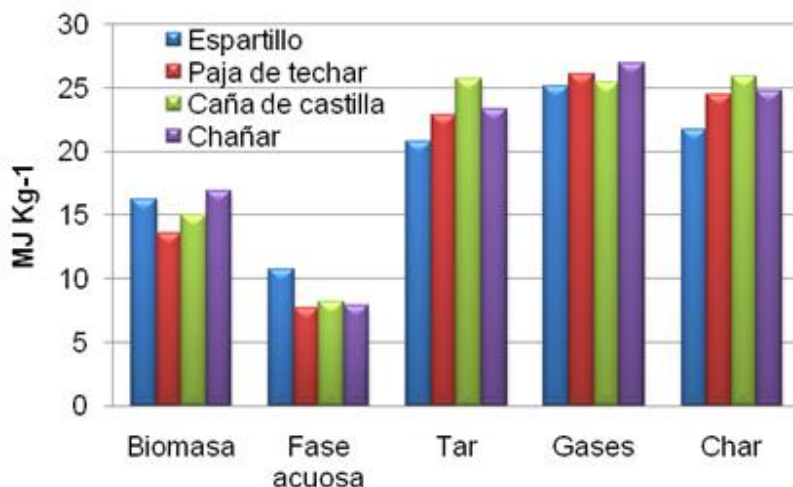


Figura 1. PCS de las biomásas y productos de pirólisis.

Los tars, los gases y los chars presentaron PCS que permitirían su uso como combustibles en reemplazo de derivados fósiles (fuel oil: PCS=41MJ/Kg) considerando que la composición de estos puede ser mejorada y así, incrementar su PCS. Particularmente, el char contiene menos O y más C que las respectivas biomásas, lo que deriva en un PCS mucho mayor que el de las biomásas de partida.

CONCLUSIONES

El alto contenido de compuestos fenólicos presente en el tar de los bio-oils hace de esta una importante fuente para la recuperación de dichos compuestos mediante procesos físicos o químicos que permitan su utilización por ejemplo en síntesis de resinas fenólicas, agroquímicos, entre otros. La composición de la fase acuosa podría ser mejorada mediante la disminución de ácidos orgánicos por reacciones de esterificación.

En todos los casos se obtuvieron altas producciones de líquidos (hasta 55.9%), cuyas características permitirían su uso como combustibles en algunas aplicaciones estáticas en reemplazo de combustibles fósiles o bien en la generación de combustibles de transportes después de procesos de upgrading catalítico y materia prima para la industria química.

BIBLIOGRAFÍA

Bridgwater A., Grassi G., 1991. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization. Elsevier Applied Science, England.

Chum H.L., Overend R.P., 2001. Biomass and renewable fuels. Fuel Process. Technol. 71, 187–195.

Liang Y., Cheng B., Si Y., Cao D., Jiang H., Han G., Liu X., 2014. Thermal decomposition kinetics and characteristics of *Spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis. Renew. Energy 68, 111-117.

Murwanashyaka J.N., Pakdel H., Roy C., 2001. Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology*, 24 (1), 155-165.

Jeguirim M., Trouvé G., 2009. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. Biores. Tech. 100, 4026-4031.