

## **APROVECHAMIENTO DE BIOMASA RESIDUAL EN LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES DE MAYOR VALOR AGREGADO PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

**Salazar Luis Alfonso**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química,  
Universidad Nacional Del Litoral, Santiago del Estero 2829-3000, Santa Fe, Argentina*

**Área:** Ingeniería

**Sub-Área:** Materiales

**Grupo:** Y

**Palabras clave:** Cascara de Arroz, Silicato de Litio, Captura CO<sub>2</sub>

### **INTRODUCCIÓN**

La biomasa se enmarca como una fuente importante de energía renovable, algunas estimaciones predicen que la biomasa podría contribuir hasta en un 15% de los requerimientos energéticos mundiales y cerca de un 38% en el consumo energético primario de países en desarrollo (Tzong-Horng Liou y col. 2010). La cáscara de arroz es una forma de biomasa agrícola que proporciona energía térmica de alta eficiencia y es una fuente abundante de lignocelulosa que puede ser usada en la preparación de biocombustibles. Después del aprovechamiento energético de las cáscaras de arroz una gran proporción de sílice se mantiene como material de las cenizas, la cual debido al pequeño diámetro de partícula es potencialmente considerada para diferentes aplicaciones tecnológicas como filtros, aislantes, vidrios, fármacos, material de soporte en catalizadores y sorbentes, etc.

Los gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub> representan hoy en día una de las principales problemáticas ambientales, por lo que un gran número de actividades de investigación se centran en el desarrollo de nuevas tecnologías para minimizarlas, entre ellas el uso de materiales sorbentes como los silicatos de litio que permiten su captura y posterior reutilización. Por dichas razones este trabajo tiene como objetivo general estudiar la obtención de Sílice de alta pureza a partir de cáscaras de arroz como un producto de mayor valor agregado y con el fin de ser utilizada como precursor de materiales utilizados en la captura de CO<sub>2</sub>.

### **METODOLOGÍA**

#### **Síntesis de materiales**

Las cáscaras de arroz proporcionadas por una empresa local fueron utilizadas como material de partida para la obtención de óxido de silicio. Inicialmente con el fin de retirar las impurezas adheridas físicamente y algunos componentes químicos indeseados, se evaluaron dos métodos de lavado, con Agua (MH) y HCl (MA) según lo reportado por Ke Wang, Xin Guo y col. (2011). Estos procesos se realizaron bajo agitación y a temperatura constante durante 1h, posteriormente se enjuagó con agua

Proyecto: Recuperación de Hidrógeno, captura y utilización de dióxido de carbono empleando membranas y adsorbentes.

Director del proyecto: Laura Cornaglia

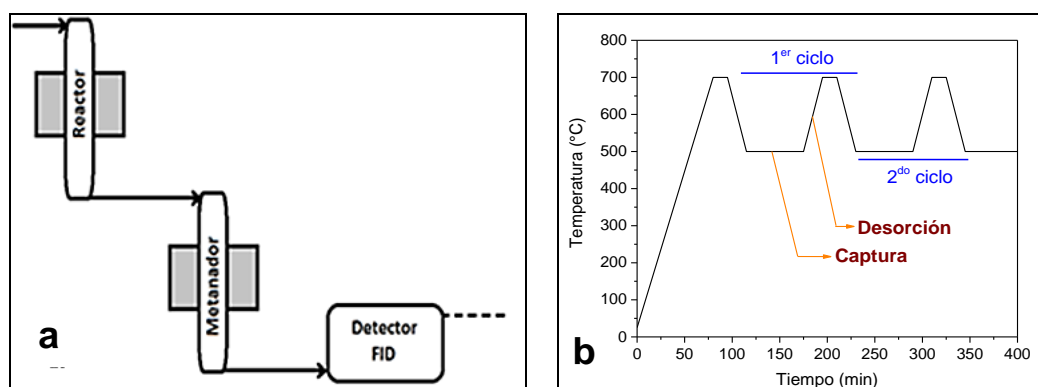
Director del becario/tesista: Laura María Cornaglia. Co-Directora: Betina Faroldi

destilada hasta pH=7. Los sólidos fueron secados en estufa e incinerados en mufla a 550°C obteniendo un material en forma de agujas.

Posteriormente los silicatos de litio fueron preparados usando el material obtenido, MH, como fuente de sílice. La incorporación de Li fue realizada mediante impregnaciones a humedad incipiente sucesivas (S) con LiNO<sub>3</sub>, hasta obtener diferentes relaciones molares Li/Si (1, 2, 3, 4) y por impregnación húmeda (H) con una relación molar Li/Si=4,1 posteriormente los materiales se secaron en estufa y fueron calcinados en flujo de aire a 650°C.

### Evaluación en el proceso de captura CO<sub>2</sub> y estabilidad luego de varios ciclos

La capacidad de captura fue evaluada en un sistema como el que se muestra en la **Figura 1a**. Inicialmente se realizó un tratamiento térmico en flujo de N<sub>2</sub> a 700°C, con el fin de eliminar especies de carbonatos existentes en los materiales. Posteriormente se mantuvo la temperatura a 500°C y se alimentó una mezcla de 40% de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> con un caudal total de 60 ml/min. Seguidamente se realizó la desorción mediante calentamiento hasta 700°C en flujo de inerte; la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido fue cuantificado haciendo pasar la corriente de salida del reactor por un metanador que opera a 400°C con un catalizador comercial y se adquirió la señal del detector FID. Mediante un factor de calibración se relaciona el área obtenida de la señal con las moles absorbidas de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1:** Evaluación de captura a) Diagrama del equipo. b) Perfil de Temperatura

Se evaluó la estabilidad durante 15 ciclos de las muestras que obtuvieron mayor capacidad de captura. Los cambios de temperatura que tuvieron lugar durante esta evaluación son esquematizados en la **Figura 1b**. Adicionalmente, para la muestra preparada por impregnación húmeda, fueron evaluados dos factores que afectan la capacidad de captura, como son el tamaño de partícula y tiempo de captura. Se ensayaron 3 tamaños: MESH 40-70, MESH 100-140 y fino (pasante de MESH 240) y 3 tiempos de captura: 1h, 2h y 3h, para un ciclo de captura/desorción.

### Caracterización

El área superficial y las propiedades porosas del material se midieron mediante análisis BET (Micromeritics, ASAP 2020) con un tratamiento previo a 200°C por una hora. El análisis de composición química se realizó mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía (Modelo EDX-720, marca Shimadzu). La estructura cristalina de las muestras fue examinada por Difracción de Rayos-X (DRX) usando un equipo marca Shimadzu XD-D1 con una fuente de radiación Cu K $\alpha$ , el voltaje y la corriente aplicada fueron de 30kV y 40 mA,

respectivamente, todas las muestras fueron escaneadas en modo continuo en un rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$ - $70^\circ$  con una velocidad de barrido de  $1^\circ/\text{min}$ ; la posición de los picos y la pureza de las fases fueron identificados con datos de patrones de difracción (JCPDS).

## RESULTADOS

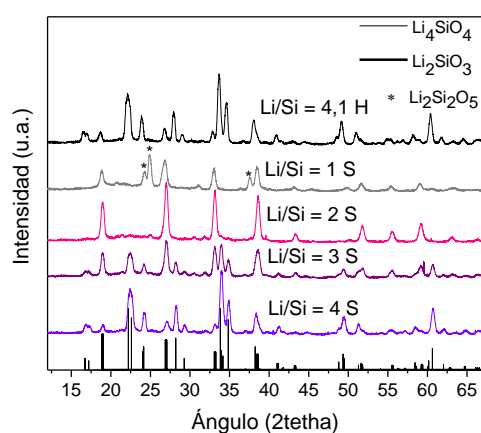
La **Tabla 1** muestra los resultados de composición química para las muestras obtenidas a partir de los dos lavados realizados. De los resultados se observa como el lavado con HCl tiene un porcentaje de remoción mayor especialmente en la cantidad de K, Ca, P y Mn. Con este método se obtuvo una Sílice con mayor porcentaje de pureza. Los porcentajes máxicos de recuperación de sílice obtenida, fueron 16.9% y 17.3% para el lavado en HCl y Agua respectivamente. Las medidas de superficie específica obtenidas para las muestras MH y MA fueron de  $249 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $303 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Estos valores son mayores a los reportados en bibliografía.

Muestra	Si	K	Ca	Al	S	P	Mn	Mg	Fe	Zn	Cu	Sr	Rb
Sin Tratar	85,02	7,55	2,17	1,76	1,06	1,00	0,93	0,31	0,10	0,05	0,04	0,01	0,01
MH	91,71	1,97	2,22	2,03	0,52	0,42	0,71	0,27	0,07	0,03	0,03	0,01	0,00
MA	96,83	0,00	0,00	2,91	0,07	0,00	0,02	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00

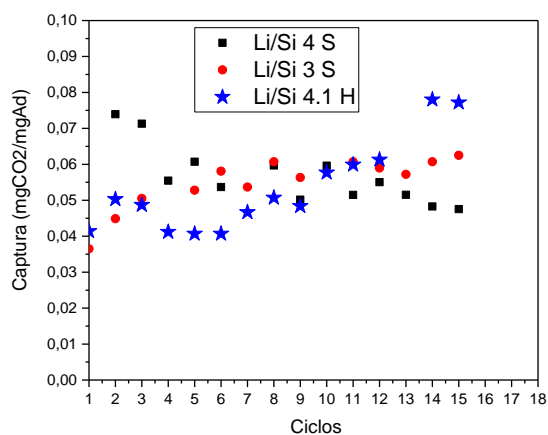
**Tabla 1:** Composición química de cáscaras de arroz incineradas

Se sintetizaron silicatos de litio, con relación  $\text{Li}/\text{Si}=4$ , utilizando MH y MA como precursor de  $\text{SiO}_2$ . Estos materiales fueron ensayados en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  y se encontró que la muestra sintetizada con MH posee una capacidad de captura de  $0,069 \text{ mgCO}_2/\text{mgMat}$  mientras que en la sintetizada con MA no se detectó desorción de  $\text{CO}_2$ . Preliminarmente es posible asociar esto a que el Ca y K fueron removidos con el lavado ácido y por reportes previos se sabe que estos metales ayudan a mejorar la capacidad de captura de los materiales. En base a estos resultados, los estudios posteriores fueron realizados utilizando la sílice MH.

En la **Figura 2** se muestran los difractogramas de los silicatos de litio sintetizados, en los cuales se puede observar la presencia de 3 fases de silicatos  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .



**Figura 2 :** Difractogramas de las muestras calcinadas



**Figura 3 :** Estabilidad en ciclos de Captura de  $\text{CO}_2$

También se puede notar que cuando aumenta la cantidad de litio en la muestra se favorece la formación de la fase del Orto-silicato ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ). Se analizaron los picos más representativos de esta fase para estimar las proporciones de las mismas. El área de cada pico fue calculada como la multiplicación de la intensidad por el ancho a la altura media; los mayores valores fueron obtenidos para Li/Si=3 S, Li/Si=4 S y LiSi=4,1 H con valores de 47%, 80% y 86% respectivamente. Estos valores son consistentes dado que el Orto-silicato contiene mayor proporción de Li y según la cinética estudiada por A. Choudhary y col. (2014) la reacción es viable a la temperatura de trabajo.

La **Figura 3** evidencia los resultados del análisis de estabilidad durante 15 ciclos de captura/desorción para las muestras con mejor capacidad de captura. En el caso de la muestra Li/Si=3 S a medida que aumenta el número de ciclos presentó un aumento en su capacidad de captura mientras que la Li/Si=4S presentó una disminución, sin embargo ambas alcanzan un valor similar y constante luego del quinto ciclo de 0,055  $\text{mgCO}_2/\text{mgMat}$ . Sin embargo, para la muestra LiSi=4,1H el valor alcanzado después de los 15 ciclos es mayor que para las otras muestras, 0,077  $\text{mgCO}_2/\text{mgMat}$ . Estos resultados sugieren que la capacidad de captura de los materiales estaría influenciada por la proporción de las diferentes fases de silicato de litio presentes.

Los resultados experimentales sobre la influencia de la granulometría del material en la capacidad de captura de la muestra Li/Si=4,1H, mostraron que el valor más alto (0,057  $\text{mgCO}_2/\text{mgMat}$ ) se obtuvo empleando una MESH 40-70, correspondiente a un diámetro de partícula promedio de 0,3 mm. Esta granulometría fue utilizada para evaluar la influencia del tiempo de captura obteniendo el mejor valor para 3 horas de captura con 0,113  $\text{mgCO}_2/\text{mgMat}$ . Esto indica que el material no ha alcanzado su máxima capacidad de captura y es necesario modificar diferentes parámetros para acelerar la cinética de la reacción.

## CONCLUSIONES

Es posible obtener sílice con un porcentaje de pureza elemental del 95,83% y alta área superficial 303  $\text{m}^2/\text{g}$  a partir de tratamientos químicos y térmicos de las cáscaras de arroz. Además, se observó que la proporción de algunos metales en ésta influye de manera significativa en la capacidad de captura de los materiales sintetizados.

El método de incorporación y la cantidad de Litio impregnado influyen en la proporción de fases de silicatos obtenidas, y ésta a su vez influye en la capacidad de captura de los materiales. Preliminarmente, los resultados sugieren que a mayor proporción de Orto-Silicato mejor es la capacidad de captura. Adicionalmente se encuentra que los materiales presentan estabilidad después de varios ciclos Captura/desorción.

La granulometría de las partículas y el tiempo de captura afectan significativamente la capacidad de captura del material sintetizado, obteniendo el mejor resultado para un diámetro promedio de 0,3 mm y 3 horas de captura con una capacidad de captura de 0,113  $\text{mgCO}_2/\text{mgMat}$ .

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- L.Tzong-Horng., W. Shao-Jung**, 2010. Kinetics Study and Characteristics of Silica Nanoparticles Produced from Biomass-Based Material, *Ind. Eng. Chem*, 49, 8379–8387.
- Ke Wang, Xin Guo., Fanzi Wang., Chuguang Zheng.**, 2011. High temperature capture of  $\text{CO}_2$  on lithium-based sorbents from rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials*, 189, 301–307.
- A. Choudhary., R. Mazumder., P. Chaudhuri b.**, 2011. Synthesis and sintering of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  powder from rice husk ash by solution combustion method and its comparison with solid state method, *Journal of Alloys and Compounds*, 590, 440–445.