



Encuentro
de Jóvenes
Investigadores

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CHAR DE PIRÓLISIS DE BIOMASAS LIGNOCELULÓSICAS RESIDUALES

Saires, Paula

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera"- INCAPE (CONICET-UNL)

Director: Sedran, Ulises

Co-directora: Bertero, Melisa

Área: Ingeniería

Palabras claves: Pirólisis, Biomasa, Char

INTRODUCCIÓN

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. Además de ser una fuente de energía prometedora, debido a su neutralidad en el ciclo del dióxido de carbono, alta disponibilidad y abundancia, amplia distribución, renovabilidad y sostenibilidad, los residuos lignocelulósicos forestales y agroindustriales (como paja y cáscara de arroz, bagazo de caña y aserrines) no comprometen el suministro de alimentos.

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, esta última comúnmente llamada tar), gaseosos (mayoritariamente CO, CO₂, H₂, CH₄ y N₂) y sólidos (incluyendo básicamente carbón y cenizas).

El producto sólido (denominado char) está compuesto principalmente por carbono y oxígeno, por lo que tiene alto contenido de energía y puede usarse en diversas aplicaciones, tales como generación de energía térmica (para el propio proceso de pirólisis o para otros), preparación de carbón activado (con numerosas aplicaciones), en la mejora de la fertilidad del suelo y en filtración y adsorción de contaminantes, entre otros (Cha y col., 2016).

En este sentido, resulta interesante y necesario estudiar los procesos de obtención de char a partir de biomasa residual de la región, así como sus características y propiedades, con la intención de explorar su variabilidad en función de la materia prima y verificar su potencial de utilización en diversas aplicaciones.

Título del proyecto: Biomasa lignocelulósica residual. Procesos termoquímicos para aprovechamiento energético y generación de productos sustitutos de hidrocarburos.

Instrumento: Beca Doctoral

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: CONICET

Director: Sedran, Ulises



OBJETIVOS

- Investigar la obtención de productos líquidos (bio-oil), sólidos (char) y gaseosos en procesos pirolíticos de residuos lignocelulósicos.
- Estudiar las características de los chars obtenidos, de manera de optimizar procesos de valorización de los mismos.

EXPERIMENTAL

Las biomásas utilizadas fueron bagazo de caña de azúcar (BCA), cáscara de arroz (CA) y una mezcla de residuos de la extracción de aceite de cannabis con fines terapéuticos (RC) compuesta por hojas y ramas (18 %p) y flores agotadas (82 %p).

Se realizó la pirólisis rápida de las biomásas en un reactor batch de lecho fijo a 500°C, con flujo de nitrógeno de 90 ml min⁻¹ y una duración aproximada de 30 min. Los líquidos se colectaron en un condensador y fueron separados por centrifugación en sus fases acuosa y alquitranosa; los gases fueron muestreados utilizando una bolsa, y los sólidos (char) quedaron contenidos dentro del reactor al finalizar el experimento.

La composición del material lignocelulósico de las biomásas se determinó a partir de los valores de Fibra Detergente Neutro (FDNa) (ISO 16472:2006), Fibra Detergente Ácido (FDAs) (ISO 13906:2008) y Lignina Detergente Ácido (LDA). La proteína bruta y extracto etéreo se determinaron por AOAC 1998 N°976.05 y AOAC 1999 N°920.39, respectivamente. El contenido de humedad, material volátil y cenizas de las biomásas y de los chars se determinó bajo normas ASTM D3173, D3175 y D3174, respectivamente. El contenido de carbón fijo fue calculado por diferencia. Las composiciones elementales se determinaron en un equipo CHN628 (LECO) y el poder calorífico superior (PCS) con la fórmula de Dulong. La composición de gases se determinó por GC en un equipo HP 6890N con detector TCD con columna GS CarbonPlot, y el poder calorífico inferior (PCI) fue calculado a partir de los datos de composición.

RESULTADOS

Las propiedades de las biomásas se muestran en la Tabla 1. En cuanto a los residuos RC, se muestran las composiciones de hojas, ramas y flores agotadas por separado, que luego se utilizaron para formar la mezcla de residuos a pirolizar. Todas las biomásas presentaron contenidos de humedad adecuados para su uso en procesos termoquímicos.

La composición elemental y el contenido de material lignocelulósico están en rangos típicos para las biomásas estudiadas (Bokhari, Chi & Catchmark, 2021); (Neves y col., 2011).

Asimismo, se observaron diferencias significativas entre los materiales: el residuo CA tiene alto contenido en cenizas, pero bajo en material volátil (y en consecuencia, menor contenido de C y O, y PCS) respecto de las demás. Las hojas de cannabis también presentaron alto contenido en cenizas pero menor contenido en carbón fijo, lo que también se reflejó en un bajo contenido de C y O, y PCS. También se destacan el alto contenido de holocelulosa (celulosa más hemicelulosa) del residuo BCA, y el bajo contenido de material lignocelulósico de hojas y flores agotadas de cannabis.

Todas estas diferencias en las materias primas influyeron en los rendimientos de pirólisis, como se observa en la Tabla 2, y en la composición de productos.

El residuo CA produjo mucho más char que los residuos BCA y RC, en consistencia con su alto contenido de cenizas.

Tabla 1: Composición de las biomásas residuales

	BCA	CA	RC		
			Hojas	Ramas	Flores agotadas
Humedad (%p)	7,4	8,6	9,3	9,0	11,7
Análisis proximal (%p, base seca)					
Cenizas	3,5	23,1	19,7	7,3	14,7
Material volátil	79,9	60,9	67,5	74,3	70,3
Carbón fijo	16,6	15,9	12,9	18,5	15,0
Composición lignocelulósica (%p, base seca)					
Celulosa	44,4	37,9	7,8	34,3	10,3
Hemicelulosa	32,7	18,0	8,1	12,4	7,2
Lignina	11,1	17,3	4,0	8,1	4,9
Proteína bruta	-	-	16,9	7,9	28,9
Extracto etéreo	-	-	6,8	2,1	22,4
Otros	8,3	3,8	36,6	27,9	11,6
Análisis elemental (%p, base seca)					
C	46,8	39,2	41,3	46,4	41,6
H	5,3	4,4	4,5	6,1	5,2
O	44,1	32,9	31,3	38,5	33,7
N	0,3	0,3	3,2	1,7	4,8
PCS (MJ/kg)	15,5	13,7	14,9	17,6	15,6

Asimismo, en todos los casos, el rendimiento a char fue alto, en comparación con los valores obtenidos cuando se utilizan residuos madereros, en consistencia con estudios previos, lo cual es atribuido principalmente a los mayores contenidos de iones inorgánicos en estos materiales, que favorecen las reacciones de carbonización (Di Blasi y col., 1999). El residuo BCA generó más líquidos (siendo más del 80% correspondiente a fase acuosa), lo que es acorde a su alto contenido de holocelulosa. Los residuos RC produjeron la mayor cantidad de tar (35% de los productos líquidos), lo cual es

Tabla 2: Rendimientos en las pirólisis (%p)

	BCA	CA	RC
Char	25,6	42,9	34,5
Bio-oil	44,2	35,4	29,2
Tar	5,1	4,6	10,3
Acuoso	39,1	30,9	18,8
Gases	30,2	21,6	36,3

La caracterización de los chars se presenta en la Tabla 3, donde se observan bajos contenidos de humedad en todos los casos (valor obtenido luego de conservar el char durante más de una semana bajo condiciones ambientales normales).

Particularmente, el char de BCA es de alto contenido en carbón fijo y mayor contenido en C y O que su biomasa de origen, y por ende mayor PCS. Esta clara concentración de energía hace factible la utilización de este

destacable e interesante para futuros estudios. También fue alta la producción de gases de esta biomasa.

Tabla 3: Composición chars de pirólisis

	BCA	CA	RC
Humedad (%p)	5,1	5,2	3,4
Análisis Proximal (%p, base seca)			
Cenizas	9,1	51,0	43,3
Material Volátil	23,6	13,3	26,3
Carbón Fijo	67,3	35,7	30,5
Análisis Elemental (%p, base seca)			
C	75,0	38,7	42,9
H	3,1	1,7	2,6
O	12,3	8,1	6,7
N	0,6	0,5	4,5
PCS (MJ/kg)	27,6	14,0	17,1

producto como combustible.

El alto contenido en cenizas de los chars de CA y RC, fueron consistentes con el contenido en su biomasa de origen, al igual que el alto contenido en N en el char de RC.

De la composición elemental de los chars de pirólisis, se observó que son factibles a ser utilizados en la preparación de carbón activado (Fadhil & Kareem, 2021), o en la mejora de la fertilidad del suelo (Yang y col., 2019). La misma, muestra que el contenido de carbono aumenta en el orden de las biomásas con un contenido de cenizas sucesivamente menor. En consecuencia, el poder calorífico del char también aumenta, dado el menor aporte de inorgánicos en su composición (Di Blasi y col., 1999).

Además, debido a que poseen una gran superficie, estos materiales se pueden utilizar para filtración y adsorción de contaminantes y con procesos de activación física o química se puede mejorar esta característica. Algunos estudios demuestran que los char de pirólisis tienen superficies hidrófilas, resultando adecuados para eliminar iones metálicos y otros contaminantes del agua (Wang y col., 2019).

CONCLUSIONES

Se obtuvieron y caracterizaron chars de pirólisis de bagazo de caña de azúcar, cáscara de arroz y residuos de extracción de aceite de cannabis. Con el análisis de las propiedades de las biomásas y los rendimientos de pirólisis, se observó que estos residuos dan buenos rendimientos a char. Biomásas residuales con bajo contenido de cenizas, como es el BCA, generan chars con mayor contenido de carbono, lo que los hace factibles a ser utilizados como combustible, en la preparación de carbón activado, o para mejorar la fertilidad del suelo. Las biomásas con mayor contenido de cenizas, como la CA, generan chars de menor poder calorífico, pero pueden tener otras rutas de valorización, como en el dicho caso, podría utilizarse para la obtención de sílice pura. Por último, los residuos derivados de la producción de aceite de cannabis con fines terapéuticos resultan prometedores para la producción de char y, particularmente, para producir tar.

BIBLIOGRAFÍA

- Bokhari, S.; Chi, K.; Catchmark, J.; 2021.** Structural and physico-chemical characterization of industrial hemp hurd: Impacts of chemical pretreatments and mechanical refining. *Industrial Crops and Products*, vol. 171, p. 113818.
- Cha, J.; Park, S.; Jung, S.; Ryu, C.; Jeon, J.; Shin, M.; Park, Y.; 2016.** Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 40, p. 1-15.
- Di Blasi, C.; Signorelli, G.; Di Russo, C.; Rea, G.; 1999.** Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38 (6), p. 2216-2224.
- Fadhil, A.; Kareem, B.; 2021.** Co-pyrolysis of mixed date pits and olive stones: Identification of bio-oil and the production of activated carbon from bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 158, p. 105249.
- Neves, D.; Thunman, H.; Matos, A.; Tarelho, L.; Gómez-Barea, A.; 2011.** Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in energy and combustion Science*, vol. 37 (5), p. 611-630.
- Wang, L.; Wang, Y.; Ma, F.; Tankpa, V.; Bai, S.; Guo, X.; Wang, X.; 2019.** Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review. *Science of The Total Environment*, vol. 668, p. 1298-1309.
- Yang, X.; Zhang, S.; Ju, M.; Liu, L.; 2019.** Preparation and Modification of Biochar Materials and their Application in Soil Remediation. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9 (7), p. 1365.