



TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Universidad Nacional del Litoral
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**BIOMASA LIGNOCELULÓSICA RESIDUAL.
PROCESOS TERMOQUÍMICOS PARA
APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO Y
GENERACIÓN DE PRODUCTOS
SUSTITUTOS DE HIDROCARBUROS**



Tesista: Ingeniera Química Paula Saires

Director: Dr. Ulises Sedran
Co-Directora: Dra. Melisa Bertero

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “José Miguel Parera”
INCAPE (UNL / CONICET)

Santa Fe, 30 de julio de 2024

A Dios mi fuente de vida, sabiduría, mi guía y sustento.

A mi familia por su amor y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer principalmente a Dios, mi Padre Celestial, por impulsarme, mostrarme el camino, cuidarme y sostenerme en cada momento y poner a mi alrededor personas que me brindaron su apoyo, su ayuda y cariño. Por ello le doy a Él toda la gloria y honra reconociendo que es mi fuente de conocimiento y dedicación en cada cosa que hago y que sin su ayuda no hubiera alcanzado mis objetivos.

A mi familia por amarme y estar conmigo a pesar de las distancias, por su apoyo, sus palabras de aliento y sus oraciones.

También a mis directores Ulises Sedran y Melisa Bertero, por haber sido parte de este plan Divino, por confiar en mí, por enseñarme más que lo académico y por su ayuda en el desarrollo de este trabajo. Al grupo GIAC, compañeros e investigadores que me brindaron su ayuda en lo que necesité y por el tiempo compartido en oficinas y laboratorios. Así como al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET), lugar en el cual llevé a cabo mis investigaciones, agradezco a investigadores, becarios y personal administrativo de la institución.

Asimismo, a mis amigos colombianos, Lina y Misael, por brindarme su hermosa amistad, por ser como mi familia en Santa Fe y por cuidarme siempre. A mis amigos Eze, León y Esteban, gracias por los almuerzos, los mates y las juntadas.

De igual modo a la familia El Tabernáculo de Villa Mercedes (San Luis) por su apoyo en oración y a la iglesia Nordeste por acogerme este tiempo en la ciudad de Santa Fe.

Agradezco a la Dra. María Eugenia Taberna, el Dr. Carlos Busatto y la Dra. Diana Estenoz del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC (UNL-CONICET), a la Dra. Silvana Tourn y la Dra. Ester Chamorro del Centro de Investigación en Química Orgánica-Biológica QUIMOBIO (FRRe-UTN), y al Dr. Emiliano Jozami del Instituto de Investigaciones en Ciencias Agrarias de Rosario (UNR-CONICET) por los trabajos desarrollados en conjunto.

Por último, agradezco a las instituciones que financiaron esta Tesis: CONICET, Universidad Nacional del Litoral y Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación.

RESUMEN

El empleo de recursos biomásicos para generar energía y obtener productos químicos está siendo impulsado por las limitaciones, tanto desde el punto de vista prospectivo como ambiental, del actual sistema energético global basado en recursos fósiles. Así, la búsqueda de fuentes alternativas de origen renovable ha ido ganando espacio en las agendas públicas de todos los países, con la intención de reducir la dependencia de los combustibles fósiles y de contrarrestar las consecuencias negativas ambientales, sociales y económicas derivadas de su utilización. En este contexto se posiciona el concepto de bioeconomía, donde la agricultura no se visualiza solamente como una fuente de alimentos y de demanda de mano de obra, sino que se plantea como una actividad fuertemente integrada a los procesos industriales y de servicios.

El procesamiento termoquímico de la biomasa permite obtener combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, los cuales son precursores de una gran variedad de productos finales. Por ejemplo, la pirólisis es la degradación térmica de la biomasa en ausencia o con cantidades limitadas de oxígeno, y genera tres corrientes de productos útiles: líquidos, denominados bio-oils, compuestos por dos fases (acuosa y alquitranosa), gaseosos (mayoritariamente CO, CO₂, H₂, CH₄ y N₂) y sólidos (char, compuesto básicamente por carbón y cenizas). La gasificación es la oxidación térmica parcial del material orgánico que da como resultado una alta proporción de productos gaseosos (mayoritariamente H₂, CO, CO₂, CH₄), cantidades moderadas de sólidos (carbón y cenizas) y compuestos condensables (alquitranes). La gasificación es una tecnología flexible que permite producir energía limpia, con menor emisión de NO_x y SO_x que la combustión, y con menor necesidad de oxígeno. El gas producido puede utilizarse para la generación de energía, o como materia prima para la producción de biocombustibles líquidos y gaseosos o compuestos químicos verdes.

El objetivo de esta Tesis fue el estudio del comportamiento de diferentes biomásas lignocelulósicas residuales de la región en procesamiento termoquímico; específicamente, en pirólisis y gasificación. Se analizaron composición y propiedades de las materias primas, condiciones de procesamiento, rendimientos y características de productos, así como se propusieron posibles rutas de valorización de los mismos.

Fueron comparadas distintas biomásas residuales, tales como aserrines de maderas (pino, zoita, quebracho colorado, algarrobo), residuos agroindustriales (cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar, rastrojo de algodón), pastizales (espartillo) y el material residual de la producción de aceite de *Cannabis sativa* L. con fines terapéuticos (compuesto por hojas, tallos e inflorescencias agotadas). Todas ellas se caracterizaron mediante análisis proximal, elemental,

de material lignocelulósico y de material inorgánico. El comportamiento termoquímico de las materias primas fue estudiado por calorimetría y termogravimetría. Este análisis integral demostró la gran heterogeneidad de la composición de las biomásas residuales, lo que repercutió en los resultados de su procesamiento. Se escogieron la cáscara de arroz, el bagazo de caña de azúcar y los residuos de cannabis para el estudio detallado de su procesamiento por pirólisis y gasificación.

Los ensayos de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor batch de lecho fijo a 500 °C, utilizando nitrógeno como gas carrier y proveedor del ambiente inerte. El equipo permite el ingreso de biomasa directamente a la temperatura de pirólisis, con lo que se logra el calentamiento rápido de la misma y la realización de una pirólisis rápida que permite obtener altos rendimientos a líquidos. Los productos líquidos se colectaron en un condensador y fueron separados por centrifugación en sus fases acuosa y alquitranosa (tar); los gases fueron muestreados para su análisis y los sólidos (char) quedaron contenidos dentro del reactor al finalizar el experimento. Se determinaron rendimientos de productos y se caracterizaron los mismos para definir posibles rutas de valorización. Las condiciones de operación fueron las mismas para todas las biomásas, para que tanto las diferencias observadas en rendimientos como en composición de productos dependan de las características de la materia prima alimentada. De esta manera, la pirólisis de cáscara de arroz generó el mayor rendimiento a char, el bagazo de caña de azúcar el mayor a bio-oil, siendo principalmente fase acuosa, y los residuos de cannabis produjeron mayor rendimiento a tar.

En la caracterización de los líquidos se aprovechó la experiencia del grupo de trabajo, que ha sido pionero en abordar de manera exhaustiva la caracterización de bio-oils, desarrollando técnicas adecuadas con las que fue posible identificar y cuantificar más del 80 %p de los compuestos orgánicos de las fases acuosas derivadas de más de 20 materias primas diferentes. El tar, notablemente más complejo, dada la gran variedad de funcionalidades y estructuras químicas que contiene, se estudió combinando métodos químicos, cromatográficos y espectroscópicos para determinar composiciones y los diferentes grupos funcionales presentes, tales como GC-MS, GC-FID, SEC, FTIR y ¹H RMN. Las metodologías adecuadas para completar la caracterización de estos líquidos se desarrollaron específicamente para esta Tesis. Dado que es importante comprender los mecanismos mediante los cuales se generan los componentes del tar y la variación de su composición y propiedades en función de la biomasa materia prima, este aspecto también fue estudiado en el trabajo experimental de esta Tesis. Así, pudo determinarse que los líquidos obtenidos tenían composiciones distintas; por un lado, las fases acuosas de los residuos agroindustriales estaban compuestas principalmente por ácidos, fenoles y cetonas y los tars por fenoles, cetonas, furanos y ácidos; por el otro, los residuos de cannabis generaron fases acuosas compuestas principalmente por ácidos, alcoholes y cetonas, y

los tars por hidrocarburos y compuestos nitrogenados. Un hallazgo interesante fue la presencia de cannabinol en el tar de pirólisis de residuos de cannabis, producto de la interconversión de los otros cannabinoides como consecuencia del procesamiento térmico. Esto plantea una posible alternativa de recuperación de este compuesto que se ha demostrado en estudios recientes, posee efectos terapéuticos para el tratamiento de diversas enfermedades.

Los experimentos de gasificación se realizaron en un reactor de lecho móvil, escala laboratorio, diseñado y construido para esta Tesis y optimizado en cuanto a su operación. El equipo, que simula a un reactor continuo downdraft, tiene un diseño particular, que no se encuentra en publicaciones anteriores, con una notoriamente mayor simplicidad operativa. Además, posee una característica, única de este diseño, que es el control preciso del tiempo de residencia de la biomasa dentro de la zona de reacción. Para el estudio de la gasificación de biomasa residual se analizó la influencia de tres parámetros operativos: relación de equivalencia (ER), que es la relación entre la cantidad de aire utilizada y la cantidad estequiométrica de aire necesaria para la combustión completa, tiempo de residencia de la biomasa (t_R) y temperatura de gasificación (T), para los valores de ER: 0,2, 0,3 y 0,4, t_R : 30, 50 y 70 minutos, y T: 750, 800 y 850 °C. El objetivo era obtener un gas con características que permitan su utilización para la generación de energía, es decir, con alto poder calorífico y con mínimo contenido de contaminantes, y que sean el resultado de la mayor eficiencia de gasificación. Se utilizó un diseño estadístico Box-Behnken para la determinación de la cantidad óptima de experimentos y luego, utilizando la metodología de superficie de respuesta, se obtuvo el efecto de cada variable y de la combinación de ellas en el resultado.

Los resultados demostraron la factibilidad de la utilización de la tecnología de gasificación para la valorización de las biomasa estudiadas, obteniendo gases combustibles con poder calorífico mayor a 1000 kcal Nm⁻³, con eficiencia de gasificación mayor a 55 %. La gasificación de bagazo de caña de azúcar generó mayores rendimientos a gases, la de cáscara de arroz mayores rendimientos a char, y algunas experiencias con mezcla de residuos de cannabis produjeron gases de mayor poder calorífico que las otras biomasa.

Los chars obtenidos tanto en pirólisis como en gasificación fueron caracterizados en cuanto a su composición proximal, elemental y propiedades texturales. La pirólisis y gasificación de bagazo de caña de azúcar generaron chars con mayor contenido de carbono. Los chars de gasificación poseen menor contenido orgánico, pero mayor área superficial que los de pirólisis. Esto abre un gran abanico de posibilidades de aplicación, algunas de las cuales se proponen continuar en investigaciones futuras en el grupo.

Las capacidades de Argentina, país rico en posibilidades de aprovechamiento de la biomasa residual derivada de distintas explotaciones y procesos, con exitosas experiencias en la gestión

de producciones biológicas y razonables capacidades industriales, de servicios y del sector de la información y el conocimiento, ocupa una posición favorable para un fuerte desarrollo del sector. Los resultados y conclusiones obtenidos en esta Tesis pueden contribuir positivamente a la transición energética hacia una menor dependencia de los recursos fósiles.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción y objetivos

1.1. Introducción.....	1-1
1.2. Objetivos.....	1-3
1.3. Situación energética actual.....	1-4
1.4. Biomasa como combustible.....	1-7
1.4.1. Biomasa lignocelulósica.....	1-7
1.4.1.1. Celulosa.....	1-8
1.4.1.2. Hemicelulosa.....	1-9
1.4.1.3. Lignina.....	1-11
1.5. Procesamiento termoquímico de biomasa.....	1-12
1.5.1. Pirólisis.....	1-14
1.5.2. Gasificación.....	1-21
1.6. Biomosas regionales.....	1-28
1.7. Análisis de bibliografía específica.....	1-30
1.8. Referencias.....	1-45

Capítulo 2: Materiales y métodos

2.1. Esquema experimental.....	2-1
2.2. Caracterización de biomosas.....	2-2
2.2.1. Análisis proximal.....	2-2
2.2.2. Análisis elemental.....	2-3
2.2.3. Poder calorífico superior e inferior.....	2-3
2.2.4. Análisis de material lignocelulósico.....	2-4
2.2.5. Determinación de cannabinoides.....	2-4
2.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA y DTG).....	2-8
2.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	2-8
2.2.8. Espectrometría de fluorescencia de rayos X.....	2-9
2.3. Reactor de pirólisis.....	2-9
2.3.1. Rendimientos de pirólisis.....	2-11
2.4. Caracterización de los productos de pirólisis y gasificación.....	2-11

2.4.1. Cromatografía de gases- Fase acuosa.....	2-11
2.4.2. Cromatografía de gases/Espectrometría de masas- Tar y alquitranes.....	2-14
2.4.3. Cromatografía de gases- Gases.....	2-15
2.4.4. Análisis elemental.....	2-17
2.4.5. Contenido de agua.....	2-17
2.4.6. Densidad- Fase acuosa.....	2-18
2.4.7. pH- Fase acuosa.....	2-18
2.4.8. Resonancia Magnética Nuclear.....	2-18
2.4.9. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	2-18
2.4.10. Cromatografía de Exclusión por Tamaño.....	2-19
2.4.11. Propiedades texturales.....	2-20
2.5. Referencias.....	2-21

Capítulo 3: Caracterización de las biomasas residuales

3.1. Introducción.....	3-1
3.2. Biomosas.....	3-1
3.3 Composición de las biomosas.....	3-5
3.4. Análisis termogravimétricos y calorimétricos.....	3-12
3.5. Composición de las cenizas.....	3-17
3.6. Conclusiones parciales.....	3-21
3.7. Referencias.....	3-23

Capítulo 4: Diseño, construcción y puesta a punto de equipo de gasificación

4.1. Introducción.....	4-1
4.2. Elección del diseño del gasificador.....	4-1
4.3. Gasificador de biomasa de lecho móvil.....	4-2
4.3.1. Operación del reactor.....	4-9
4.4. Cálculos.....	4-11
4.4.1. Caudal de aire.....	4-11
4.4.2. Rendimientos.....	4-12
4.4.3. Composición de los gases.....	4-12

4.4.4. Poder calorífico de los gases.....	4-13
4.4.5. Eficiencia de gasificación (EG).....	4-13
4.5. Puesta a punto del sistema de gasificación.....	4-14
4.5.1. Velocidad del pistón.....	4-14
4.5.2. Evolución de la composición de los gases producidos durante la gasificación.....	4-15
4.5.3. Experimentos de gasificación de <i>Spartina argentinensis</i>	4-16
4.5.4. Experimentos de gasificación de residuos agroforestointindustriales del NEA.....	4-17
4.6. Diseño de experimentos.....	4-19
4.7. Referencias.....	4-22

Capítulo 5: Pirólisis de biomasas residuales

5.1. Introducción.....	5-1
5.2. Experiencias de pirólisis.....	5-1
5.3. Composición de los gases.....	5-5
5.4. Composición y propiedades de las fases acuosas de los bio-oils.....	5-6
5.5. Conclusiones parciales.....	5-13
5.6. Anexo 5-A.....	5-15
5.7. Referencias.....	5-18

Capítulo 6: Caracterización de tars de pirólisis

6.1. Introducción.....	6-1
6.2. Composición elemental y propiedades.....	6-1
6.3. Cannabinoides en tars de pirólisis.....	6-4
6.4. Análisis GC-MS.....	6-7
6.5. Análisis ¹ H RMN.....	6-10
6.6. Análisis FTIR.....	6-13
6.7. Análisis SEC.....	6-16
6.8. Análisis de potenciales aplicaciones.....	6-18
6.9. Conclusiones parciales.....	6-20
6.10. Anexo 6-A.....	6-22
6.11. Referencias.....	6-28

Capítulo 7: Gasificación de biomasas residuales

7.1. Introducción.....	7-1
7.2. Experimentos de gasificación.....	7-1
7.2.1. Gasificación de cáscara de arroz.....	7-3
7.2.2. Gasificación de bagazo de caña de azúcar.....	7-5
7.2.3. Gasificación de residuos de cannabis.....	7-8
7.3. Análisis estadístico de resultados.....	7-10
7.3.1. Poder calorífico de los gases.....	7-11
7.3.2. Eficiencia de gasificación.....	7-17
7.4. Análisis de potenciales aplicaciones de los gases.....	7-22
7.5. Conclusiones parciales.....	7-23
7.6. Anexo 7-A.....	7-25
7.7. Referencias.....	7-28

Capítulo 8: Caracterización de chars

8.1. Introducción.....	8-1
8.2. Composición y propiedades de chars derivados de procesos termoquímicos.....	8-1
8.2.1. Chars de pirólisis (char-P).....	8-2
8.2.2. Chars de gasificación (char-G).....	8-7
8.3. Propiedades texturales de los chars de pirólisis y gasificación.....	8-11
8.3.1. Chars de pirólisis (char-P).....	8-11
8.3.2. Chars de gasificación (char-G).....	8-15
8.4. Análisis de potenciales aplicaciones.....	8-18
8.5. Conclusiones parciales.....	8-21
8.6. Referencias.....	8-23

Capítulo 9: Conclusiones y acciones futuras

9.1. Conclusiones finales.....	9-1
9.2. Acciones futuras.....	9-6

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

El estado actual del sistema energético mundial trae aparejados múltiples impactos ambientales negativos, entre los que se cuenta la emisión de gases de efecto invernadero, que contribuyen al calentamiento global. Hasta la fecha, la generación de energía todavía depende de dos fuentes principales: los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) y la energía nuclear. La industrialización y el crecimiento de la población se encuentran entre los principales factores de la tendencia al alza en la demanda mundial de energía, la cual se espera que aumente 43 % desde 2009 a 2030. Asimismo, los combustibles fósiles seguirán siendo la fuente dominante de energía [1].

De este modo, la gran dependencia de los combustibles fósiles contribuye a su agotamiento y al cambio climático. Estas preocupaciones estimularon el desarrollo y la utilización de energías alternativas renovables como la biomasa, la solar, la eólica y la hidráulica. La biomasa, material orgánico no fosilizado y biodegradable derivado de plantas, algas y animales, es considerada una de las fuentes más prometedoras. En particular, los residuos lignocelulósicos son una excelente materia prima desde el punto de vista tecnológico y socioeconómico para la obtención de productos químicos y combustibles, ya que, entre otras ventajas, son de bajo costo, amplia disponibilidad y no compiten con la cadena alimentaria. Además, junto a los problemas ambientales que enfrentan las industrias en el tratamiento y disposición de dichos residuos, conforman una demanda de soluciones tecnológicas que resulten sostenibles y amigables con el ambiente. En esta Tesis se estudió el aprovechamiento de biomasa lignocelulósica residual de procesos productivos a gran escala en Argentina (cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar) para la generación de energía y de productos químicos sustitutos de hidrocarburos, con el fin de contribuir al desarrollo de productos más amigables con el ambiente, permitiendo a su vez la utilización de materiales residuales que actualmente no encuentran aplicaciones relevantes. Se espera, de este modo, contribuir a generar valor agregado a las cadenas productivas que los generan.

Un caso particular de biomasa residual es la que generan los procesos productivos de la fabricación de productos terapéuticos derivados de cannabis, esto es, los residuos del cultivo, cosecha y acondicionamiento de la planta y los residuos de la extracción de los principios activos. El importante y sostenido impulso social reciente en lo referente a dichos productos, y el creciente interés científico e industrial a partir de la sanción de la Ley Nacional N° 27.350 y su decreto Reglamentario 883/2020 [2], a lo que se suma la Resolución 673/2022 del Ministerio de Salud [3], posicionan al país como posible productor, lo cual ya ha comenzado a observarse en algunas provincias, como Jujuy, Mendoza, La Pampa y Córdoba. A esto se agrega la Ley Nacional N° 27.669 que regula el desarrollo de la industria del cannabis medicinal y del cáñamo industrial, la cual establece mecanismos de autorizaciones para los productores y comercializadores, y estrategias de seguridad, fiscalización y trazabilidad en la cadena [4]. Es para destacar que, a pesar de que existen investigaciones incipientes en el país sobre el uso de derivados del cannabis para fines terapéuticos, su producción y formulación, aún no se han analizado en el ámbito académico las posibilidades de tratamiento y

disposición final de los residuos generados durante el cultivo de la planta y del material vegetal residual del proceso de fabricación de dichos productos, los cuales aún contienen restos de fitocannabinoides (particularmente de THC -tetrahidrocannabinol-, el componente de la planta con mayor poder psicoactivo). El “Reglamento para la producción, difusión, manejo y acondicionamiento con Cannabis sp. en invernáculos y/o predios de seguridad” (Resolución 258/18 [5]) especifica que la habilitación de predios de seguridad para el cultivo de cannabis en la Argentina requiere contar con métodos adecuados para el tratamiento y disposición final de los materiales vegetales y residuos que se generen durante el proceso de cultivo de la planta y de la fabricación de los productos para uso final, a fin de evitar cualquier utilización ajena a las finalidades de dicha ley.

En Argentina, la generación y distribución de energía no es uniforme a lo largo de todo el territorio nacional, existiendo regiones con necesidades energéticas aún no cubiertas, en donde se podría estar aprovechando esta posibilidad de generación energética a partir de biomasa. Según el Comité de Biomasa de la Cámara Argentina de Energías Renovables (Cader), hay varias iniciativas para el aprovechamiento de biomasa para la producción de energía, las cuales se sitúan mayoritariamente al norte de la provincia de Buenos Aires y en la región del Litoral. En el resto del país, Jujuy tiene en marcha dos plantas de gasificación de madera y una de pirólisis de biomasa seca; Salta incentiva la construcción participativa de biodigestores familiares; en Misiones se aprovechan desechos forestales y de frigoríficos; San Juan busca hacer lo propio con residuos de la actividad vitivinícola; en Mendoza hay un proyecto para generar biogás y energía solar-térmica en mercados agrícolas de concentración; Chubut apuesta por la cogeneración energética a partir de biomasa residual de la leña; Tierra del Fuego está construyendo una planta para reciclar y reutilizar residuos industriales; y Tucumán se ilusiona con la transformación de derivados de la producción azucarera. Muchos de estos proyectos son aún incipientes, por lo que se requieren nuevas investigaciones que apunten su desarrollo [6].

No obstante, son pocas las plantas de gasificación o pirólisis de las que se tiene conocimiento en nuestro país. Una de ellas es la planta de Manfrey Cooperativa de Tamberos de Comercialización e Industrialización Ltda. ubicada en la localidad de Freyre (provincia de Córdoba), que utiliza la gasificación de tipo updraft para la producción de gas pobre que alimenta una caldera humotubular para la generación de vapor (alrededor de 10 MW térmicos por hora) [7]. En Santa Ana (provincia de Misiones), funciona la primera planta de pirólisis de la Argentina que transforma residuos forestales en biocarbón, fertilizantes y biocombustibles [8]. Por último, en Colonia Caroya (provincia de Córdoba), una Pyme maderera (Canale SRL), tiene en marcha un proyecto de gasificación de madera residual de la producción de embalajes [9].

Ante este panorama prometedor, la investigación desarrollada en esta Tesis pretende impulsar las tecnologías de pirólisis y gasificación en plantas modulares, como existen en otras partes del mundo, que puedan instalarse sobre todo en los sitios carentes de energía pero que tienen un gran potencial, en los que se genere biomasa residual factible de ser aprovechada, ya sea para autoabastecimiento de las empresas como para

proveer a la red pública. De esta manera, no sólo se llegaría a lugares con necesidades energéticas, sino que se evitaría el transporte de biomasa, que en general suele ser problemático.

Con la intención de completar un esquema de valorización de todos los productos o subproductos generados durante los procesos de gasificación y pirólisis de biomasa lignocelulósica residual, para el desarrollo apropiado de esta Tesis se requiere una exhaustiva caracterización de los mismos, siendo necesaria la combinación de gran cantidad de técnicas para el estudio de, en particular, los tars de pirólisis, dada su estructura compleja y diversidad, dependiente de la biomasa de origen, de manera de proporcionar posibles rutas de aplicación de los mismos. En este sentido, fue posible el desarrollo de una aplicación novel para tar de pirólisis, la de reemplazo de lignina en la obtención de microesferas para soporte de agroquímicos y biocidas, con liberación lenta del compuesto activo. Este enfoque reduce el impacto ambiental, dada la biodegradabilidad de las microesferas generadas.

En el caso del char de pirólisis y de gasificación, se tiene conocimiento de que en nuestro país se lo utiliza como fertilizante para los suelos porque actúa como un elevador de pH en suelos ácidos, o para la generación de briquetas que se utilizan como sustituto del carbón tradicional, que al quemarse originan menos humo, duran un 50 % más y resultan un producto renovable porque provienen de residuos. En el estudio de las características de los chars, más específicamente de sus propiedades texturales, se encontró que son factibles de ser utilizadas para eliminación de contaminantes de efluentes acuosos, más precisamente de efluentes industriales con metales en suspensión, y no se encontraron referencias de esta aplicación en Argentina. Así, en esta Tesis se enfatizó la caracterización de los chars obtenidos para ser re-valorizados a futuro.

En el marco de la actual necesidad de consolidar sociedades mucho menos dependientes de los recursos fósiles, y de los avances en la biología moderna que ofrecen posibilidades de aliviar, al menos en parte, la dependencia de los hidrocarburos y derivados y, por esta vía, construir esquemas de vida más sustentables, los resultados de esta Tesis podrían ser de utilidad.

1.2. Objetivos

La presente Tesis Doctoral se desarrolló como parte del Proyecto Institucional de INCAPE “Generación de energías limpias y productos de mayor valor a partir de biomasa residual de la Región Litoral”, para de esta manera consolidar investigaciones aplicadas en un área no explorada en el país, con alto potencial de aplicación. Para esto se plantearon los siguientes objetivos:

- Estudiar la pirólisis de residuos lignocelulósicos regionales para la obtención de productos líquidos (bio-oil), sólidos (char) y gaseosos, analizando la influencia de las características de la biomasa de origen en los rendimientos y características de los productos.

- Determinar la composición de las fracciones de los bio-oils de pirólisis de diferentes biomásas lignocelulósicas. Particularmente desarrollar técnicas de caracterización específicas para tar de pirólisis y evaluar las posibles alternativas de valorización.
- Contribuir al avance del conocimiento en la utilización de materias primas residuales regionales para la producción de “gas pobre”, mediante gasificación. En este sentido, desarrollar un equipo y optimizar los parámetros operativos de manera de obtener un gas producto con características que permitan ser utilizado para la generación de energía, con la mayor eficiencia de gasificación, es decir, con alto poder calorífico y con mínimo contenido de contaminantes.
- Contribuir subsidiariamente a la caracterización de los chars de pirólisis y gasificación que permitan desarrollar técnicas de valorización de los mismos.

1.3. Situación energética actual

La energía impulsa la vida humana y es extremadamente crucial para el desarrollo humano continuo. A lo largo de la historia, con la evolución de las civilizaciones, la demanda de energía ha aumentado continuamente. El consumo de energía en el mundo se duplicó en 45 años, pasando de 4635 Mtep (millones de Toneladas Equivalentes de Petróleo) en 1973 a 9981 Mtep en 2019 [10]. La demanda de energía primaria aumentó 5,5 % (738,4 Mtep) de 2020 a 2021, y 1,1 % (158,3 Mtep) de 2021 a 2022 [11]. Las actividades residenciales, comerciales y de servicios públicos son las áreas de mayor consumo, seguidas por el transporte y la industria, lo cual demuestra que la industrialización y el crecimiento de la población se encuentran entre los principales factores de la tendencia al alza en la demanda de energía.

La generación de energía en el mundo depende fuertemente de los combustibles fósiles (carbón mineral, gas natural y petróleo). En la Figura 1.1 se presenta la matriz energética mundial actual [11], donde se observa que estos combustibles proveen alrededor del 82 % de la energía primaria, lo cual trae aparejados múltiples impactos ambientales negativos, entre ellos la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), que contribuyen al calentamiento global.

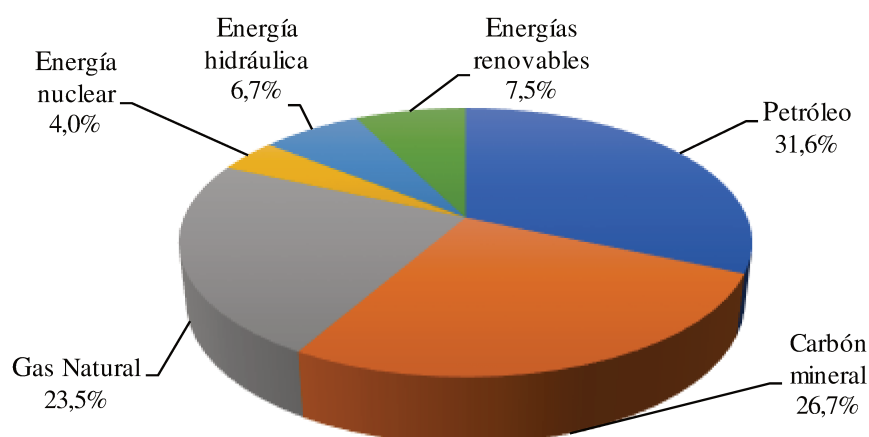


Figura 1.1. Matriz energética mundial año 2022.

En los últimos años, el cambio climático ha escalado en las prioridades que marcan la agenda mundial. Los gobiernos, las empresas y los ciudadanos están alcanzando un nivel de concientización inédito acerca del cambio climático y sus riesgos asociados. La mayoría de los países a nivel mundial se encuentra llevando a cabo medidas para la reducción de emisiones de GEI, principalmente, como respuesta a los compromisos asumidos en el Acuerdo de París celebrado en el año 2015. Esto ha estimulado el desarrollo y la utilización de energías alternativas renovables como la solar, hidráulica, eólica, geotérmica y de biomasa [12]. Estos recursos tienen la capacidad de satisfacer las demandas energéticas presentes y futuras del mundo. El desarrollo y uso de fuentes de energía renovables puede mejorar la diversidad en los mercados energéticos, contribuir a asegurar suministros de energía sostenibles a largo plazo, ayudar a reducir los impactos ambientales locales y globales y brindar opciones comercialmente atractivas para satisfacer necesidades específicas de los servicios de energía, particularmente en países en desarrollo y zonas rurales [13].

El desarrollo de las energías renovables constituye una tendencia en toda la región latinoamericana. En 2020, en Chile, las energías renovables superaron el 27 % de la capacidad instalada del sistema eléctrico nacional. Costa Rica lleva más de seis años generando casi toda su energía eléctrica a partir de fuentes renovables: la principal fuente es la hidroeléctrica, con una participación de 71 %, seguida de la geotérmica, con 14 % y la eólica, con 12 %. En Uruguay la energía eólica y la solar representan más del 33 % de la generación eléctrica del país. Colombia cuenta con un recurso de energía eólica que es complementario con su infraestructura hidroeléctrica actual.

El mercado eléctrico de Brasil es el más grande de Latinoamérica y cuenta con una capacidad instalada de cerca de 172 GW dividida entre más de 9.000 centrales de energía. Las fuentes de energías renovables dominan la matriz energética del país, representando el 85,8 % de la capacidad instalada. La energía hidroeléctrica de gran escala sigue siendo la principal fuente de generación, pero las energías renovables no convencionales han ganado participación en los últimos años. La estrategia implementada por el gobierno

brasileño es diversificar la matriz, limitando las grandes centrales hidroeléctricas para mitigar los riesgos climáticos asociados [14].

Argentina, por su parte, se encuentra formalmente comprometida ante la Organización de las Naciones Unidas (ONU) para descarbonizar su economía, habiendo ratificado el Acuerdo de París por Ley Nacional 27.270 en 2016 [14]. Según las cifras del Balance Energético Nacional en 2021, en nuestro país los combustibles fósiles abarcaron el 85,21 % de la energía primaria, seguido por el 3,76 % proveniente de la energía nuclear, 2,89 % de la hidráulica, 1,66 % de la eólica y 0,25 % solar. La biomasa contribuyó en un 6,22 % a la matriz, incluyendo las categorías leña, bagazo, aceites y alcoholes vegetales, y otros primarios (diversos residuos del agro que se utilizan como combustibles, como ser cáscaras de cereales, marlo de maíz, aserrín de quebracho, licor negro proveniente de la industria del papel, y gas de cola derivado del licor negro). Así, se observa una alta dependencia de los combustibles fósiles para la generación de energía, aunque la principal fuente es el gas natural (52,23 %), que es el combustible fósil con menor emisión de CO₂ [15]. No obstante, aún es necesario realizar transformaciones y transiciones en todos los sistemas y aspectos de nuestra sociedad: energía, alimentación, uso del suelo, transporte, industria, ciudades, etc., de manera de cumplir con las metas climáticas planteadas en línea con los objetivos del Acuerdo de París.

El Plan Argentina Productiva 2030 (Plan para el Desarrollo Productivo, Industrial y Tecnológico) está organizado en 11 misiones productivas que procuran transformar el entramado productivo del país con vistas a mejorar los indicadores sociales, económicos y ambientales. En la Misión 2 se plantean dos ejes para lograr la transición ambiental justa: la transición energética y la economía circular. El primer eje puede definirse como un cambio estructural en el sistema de provisión y utilización de la energía para reducir las emisiones de GEI. Los motores aquí considerados son: i) incorporar energías limpias en la matriz energética; ii) utilizar nuevas tecnologías de almacenamiento, bajas en emisiones; y iii) ampliar las prácticas de eficiencia energética. El segundo eje, la economía circular, plantea pasar del tradicional esquema de producción lineal, que tiene una lógica de producción-consumo-desecho con efectos negativos sobre el ambiente, la sostenibilidad económica y la salud, a uno circular, en donde no sólo se minimice la generación de residuos sino también que se puedan reintroducir como insumos de un nuevo proceso productivo [16].

Dentro de las fuentes de energía renovables, la biomasa es prometedora porque permite la generación de energía eléctrica y térmica, agregando valor a través de la transformación de material residual en recursos productivos. Los procesos de transformación de biomasa en energía promueven inversiones, crean empleo de calidad y brindan oportunidades de acceso energético a poblaciones aisladas [14]. A diferencia del carbón, la biomasa tiene bajos contenidos de nitrógeno y azufre, por lo que genera menor impacto ambiental, posee un balance esencialmente neutro de dióxido de carbono y gran disponibilidad, abundancia, sostenibilidad y versatilidad. Además, el uso de biomasa para reemplazar los combustibles fósiles en la generación de electricidad ayuda a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero que conducen al calentamiento global [12]. Especialmente, se la considera como la única fuente de energía renovable que puede reemplazar a

los combustibles fósiles líquidos. La utilización de biomasa para la producción de energía en un ciclo económico sostenible y productor de materiales con alto valor añadido y menores efectos ambientales se conoce como bioeconomía circular. La Comisión Europea (2018) define la bioeconomía como el desarrollo de diversas fuentes biológicas renovables y su conversión en diversos bienes de base biológica de alto valor. La bioeconomía circular se centra en la valorización sostenible y eficiente en el uso de los recursos de la biomasa en las biorrefinerías, así como el uso en cascada de residuos y desechos. Una biorrefinería es una instalación que integra procesos de conversión de biomasa y equipamiento para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de la biomasa [17].

1.4. Biomasa como biocombustible

Los biocombustibles son compuestos enriquecidos en energía, producidos por operaciones biológicas o tomados de la biomasa de criaturas vivas como plantas, microalgas o bacterias. Se dividen en dos categorías, a saber, biocombustibles primarios y biocombustibles secundarios. Los biocombustibles naturales creados directamente a partir de leña, bosques, plantas, desechos animales y residuos de cultivos se conocen como primarios. Los secundarios se dividen en primera, segunda, tercera y cuarta generación. Entre los recursos que se utilizan para producir biocombustibles de primera generación se encuentran fuentes de alimentos (como cereales, cultivos de azúcar y aceites vegetales), lo que resulta en una competencia entre la producción de alimentos y de combustibles y, en última instancia, aumenta los costos de los alimentos. Los biocombustibles de segunda generación se producen principalmente a partir de biomasa derivada de residuos forestales, agropecuarios, urbanos e industriales y artículos no alimentarios, los de tercera generación a partir de algas y los de cuarta generación a partir de algas modificadas genéticamente [17].

La biomasa más abundante del planeta es la lignocelulósica, con una producción anual de alrededor de 181500 millones de toneladas en 2018, de las cuales sólo 8200 millones de toneladas fueron utilizados como forraje o con fines energéticos y materiales; el resto quedó sin aprovechamiento. De la biomasa utilizada, alrededor de 7000 millones de toneladas provinieron de agricultura, pastos y bosques designados y los otros 1200 millones de toneladas, de desechos agrícolas [17].

1.4.1. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica se origina mediante la reacción entre el CO₂ en el aire, el agua y la luz solar, a través de la fotosíntesis, que produce los carbohidratos que forman sus componentes básicos. La energía solar que impulsa la fotosíntesis se almacena en los enlaces químicos de los componentes estructurales de la biomasa. Si ésta se procesa de manera eficiente, ya sea química o biológicamente, mediante el rompimiento de los enlaces, se extrae la energía almacenada y el producto "energético" subsiguiente combinado con oxígeno, oxida el carbono para producir CO₂ y agua. El proceso es cíclico, ya que el CO₂ está disponible para producir

nueva biomasa [18]. Se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina, y pequeñas cantidades de extractos. La matriz de la biomasa lignocelulósica presenta una estructura tridimensional que consiste en una columna vertebral de celulosa cubierta por hemicelulosa amorfa y lignina como material de enlace (Figura 1.2) [17]. La celulosa se conecta con las moléculas de hemicelulosa o lignina principalmente a través de enlaces de hidrógeno, mientras que las conexiones entre la hemicelulosa y la lignina incluyen tanto enlaces covalentes como puentes de hidrógeno [19]. El contenido, el grado de polimerización y las estructuras de estos tres componentes principales dependen significativamente de los orígenes de la biomasa [20].

Además de los tres componentes principales, existen pequeñas cantidades de extractos en la biomasa, que incluyen principalmente ceras, grasas, resinas, taninos, azúcares, almidones, pigmentos, etc. Estos componentes se pueden clasificar en tres grupos: compuestos alifáticos (principalmente grasas y ceras), terpenos y terpenoides, y compuestos fenólicos, cuyas cantidades dependen en gran medida de los orígenes de la biomasa y de la ubicación en la planta. Los extractivos no constituyen paredes celulares ni capas celulares, sino que son componentes no estructurales, y pueden ser extraídos con solventes no polares (como tolueno y hexano) o solventes polares (como agua, cloruro de metileno y alcohol) [19].

La biomasa también contiene una cantidad muy pequeña de minerales inorgánicos, principalmente potasio, calcio, sodio, magnesio, silicio, fósforo, azufre y cloro. Trazas de aluminio, titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, molibdeno y otros metales pesados también pueden estar presentes en la biomasa. El contenido y la distribución de esos minerales varían en las diferentes biomásas. La biomasa leñosa normalmente contiene una cantidad mucho menor de compuestos inorgánicos que los residuos agrícolas [19].

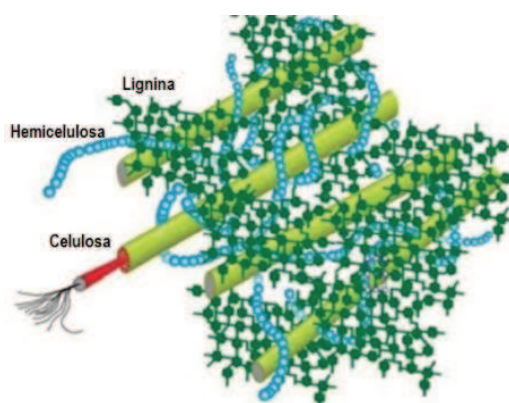


Figura 1.2. Representación de celulosa, hemicelulosa y lignina en células vegetales. Adaptado de [19].

1.4.1.1. Celulosa

La celulosa es el carbohidrato principal que forma la pared celular de la lignocelulosa. Es un polímero lineal de alto peso molecular (10^6 o más) de unidades de β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopiranososa en la conformación C_1 . La unidad repetitiva de la celulosa es la celobiosa, un disacárido compuesto por dos moléculas de glucosa (Figura 1.3) [21].

Sobre la base del patrón de disposición de las moléculas de la cadena, la estructura de la celulosa se puede clasificar en regiones cristalinas y amorfas. La disposición molecular de la celulosa es uniforme y ordenada en la región cristalina y suelta y desordenada en la región amorfa; sin embargo, no existe una separación obvia entre las dos regiones [19]. La celulosa cristalina parece ser una lámina que contiene monómeros de glucosa y numerosos enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares que conectan firmemente la unidad de glucosa a la estructura de celulosa [17]. Grupos de cadenas de celulosa se retuercen en el espacio para formar láminas de microfibrillas similares a cintas, que son las unidades de construcción básicas para una variedad de fibras complejas. Estas microfibrillas forman estructuras tubulares compuestas que corren a lo largo de un eje longitudinal con ramificaciones tipo árbol, y las fuerzas de Van der Waal son las principales interacciones entre ellas. La región amorfa es más fácil de degradar que la cristalina mediante enzimas y reactivos químicos, porque sus redes de enlaces de hidrógeno están mal organizadas; además, la celulosa amorfa contiene agua de hidratación, mientras que el agua libre está presente dentro del material vegetal [21].

La celulosa es resistente e insoluble en agua y proporciona soporte estructural y rigidez al material vegetal. Representa entre el 40 y el 55 %p en plantas leñosas, y entre 25 y 40 %p en plantas herbáceas [22]. Su fórmula química a menudo se denota como $(C_6H_{10}O_5)_n$, donde n es el grado de polimerización que denota el número de unidades de glucosa en la celulosa, que varía de cientos a miles. El grado de polimerización (DP) promedio para la fibra leñosa es de al menos 9.000–10.000 y posiblemente hasta 15.000 [19].

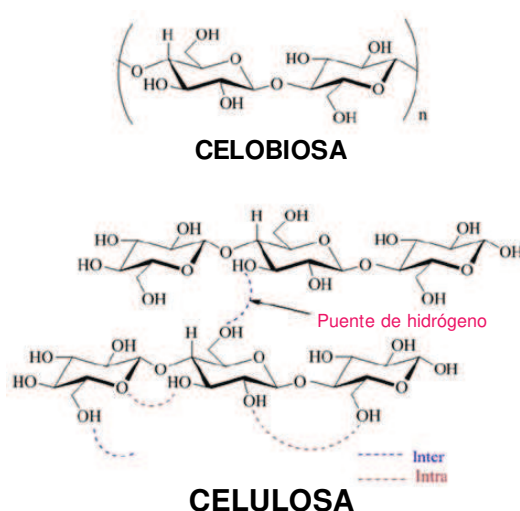


Figura 1.3. Estructura de la celulosa donde se muestra el monómero de glucosa y la unidad de celobiosa.

Adaptado de [22].

1.4.1.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa es el segundo carbohidrato más abundante de la biomasa lignocelulósica, con una estructura aleatoria y amorfa. Es una mezcla de varios monosacáridos polimerizados como pentosas (D-xilosa, L-arabinosa), hexosas (D-glucosa, D-galactosa, D-manosa, D-ramnosa), grupos ácido urónico (ácido D-galacturónico, ácido 4-O-metil-D-glucurónico y ácido D-glucurónico) y grupos acetilo, en cantidades

variables según la especie vegetal (Figura 1.4). Tiene una composición de heteropolisacárido y algunas contienen “ramas” de cadena lateral corta que se desprenden a lo largo de la cadena polimérica principal. Las cadenas de hemicelulosas son mucho más cortas y con un DP mucho más bajo (DP promedio 150-200) que la celulosa. Las frecuencias de ramificación dependen en gran medida de la fuente y la naturaleza de la biomasa [20].

Las hemicelulosas están estrechamente vinculadas con la celulosa a través de amplios enlaces de hidrógeno y con la lignina principalmente a través de enlaces covalentes, creando enlaces en la pared celular de la planta, que ofrece resiliencia al unir las fibrillas de celulosa con las microfibrillas y formando enlaces cruzados con lignina [17]. Debido a su interacción con la celulosa y la lignina, contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas de las paredes celulares, como la rigidez y la flexibilidad [20]. Representan entre 25 y 40 %p en plantas leñosas y 20 y 50 %p en plantas herbáceas [22].

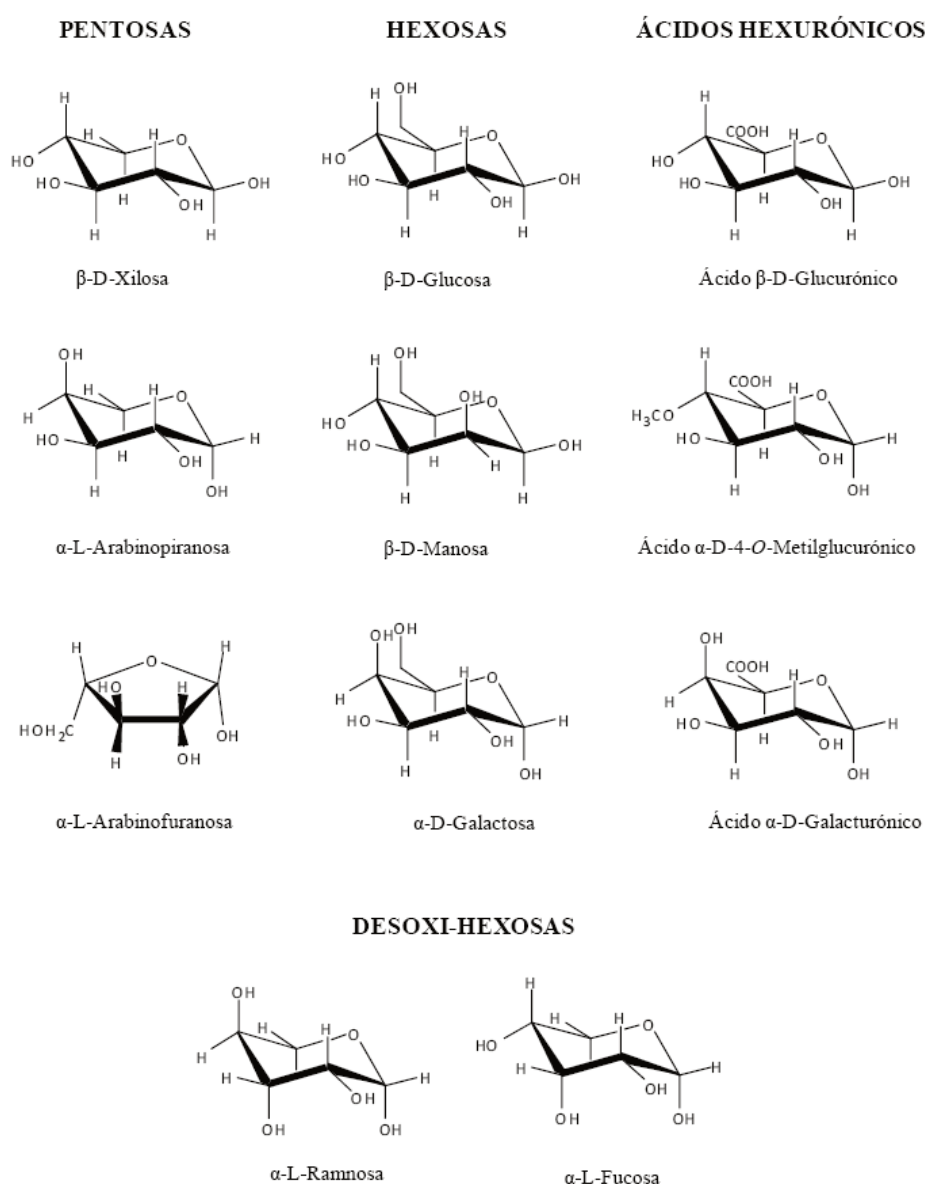


Figura 1.4. Principales monosacáridos componentes de la hemicelulosa. Reproducido de [23].

1.4.1.3. Lignina

La lignina es el polímero aromático de origen renovable más abundante en el mundo, se encuentra ampliamente en las células vegetales superiores y se entrecruza principalmente con las hemicelulosas en la biomasa lignocelulósica a través de enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno [20]. Es una sustancia polifenólica tridimensional, altamente ramificada, constituida principalmente por tres unidades repetitivas: básicas p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) y siríngilo (S) (Figura 1.5), las cuales derivan de los respectivos monolignoles, es decir los alcoholes p-cumarílico (4-hidroxicinamílico), coniferílico (4-hidroxi-3-metoxicinamílico) y sinapílico (4-hidroxi-3,5-dimetoxicinamílico) [23]. La principal diferencia entre las tres unidades básicas es el número de grupos metoxilo unidos a un anillo aromático, dado que las unidades H, G y S no tienen, tienen uno y tienen dos grupos metoxilo, respectivamente. Las unidades H, G y S incluyen un grupo fenilo y una cadena lateral propilo; por lo tanto, la unidad aromática típica en la lignina se denomina unidad de fenilpropano. Las unidades básicas forman la matriz de lignina a través de varios enlaces y diferentes grupos funcionales se unen a la cadena lateral de propilo, lo que da lugar a estructuras de lignina extremadamente complicadas. Los enlaces son complejos y se pueden dividir en tres clases: enlaces éter, enlaces carbono-carbono y enlaces éster [19].

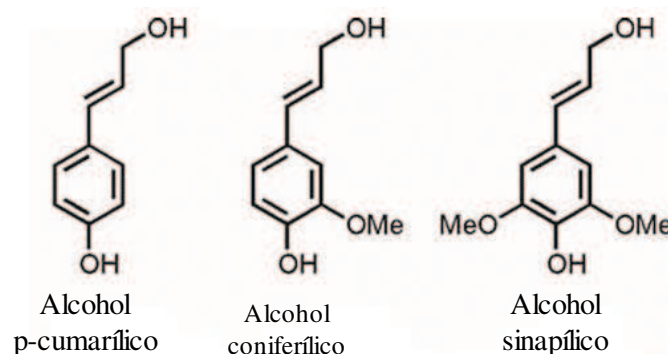


Figura 1.5. Unidades monoméricas de la lignina.

La proporción de unidades H/G/S en la lignina depende en gran medida de la especie de biomasa; por lo tanto, según la abundancia de las tres unidades básicas, la lignina se puede clasificar en tipo G (lignina de madera blanda), tipo GS (lignina de madera dura) y tipo HGS (lignina no leñosa) [19]. La función principal de la lignina es ser ligante de las fibras celulósicas, al mismo tiempo que proporciona rigidez y resistencia contra patógenos e insectos. Representa entre 18 y 35 %p en plantas leñosas y 10 y 30 %p en plantas herbáceas [22].

En particular, la utilización de biomasa lignocelulósica residual no compite con el suministro de alimentos [1], por lo que en los últimos años, la utilización de residuos urbanos y agroindustriales (por ejemplo, cáscaras de cereales y restos de cosechas) para la generación de energía y productos químicos, como solventes, adhesivos, plásticos, tintas y lubricantes, fue objeto de numerosos estudios [1;24-25]. Con el mismo fin, recibieron interés especies herbáceas y arbustos invasivos regionales en diferentes partes del mundo [26-27].

Las dos formas principales de generar biocombustibles a partir de materias primas lignocelulósicas y a partir de estos producir energía, combustibles y/o productos químicos, son los procesos bioquímicos/biológicos y los termoquímicos. Los primeros incluyen fermentación, digestión aeróbica y anaeróbica e hidrólisis enzimática o ácida, mientras los segundos incluyen combustión directa, pirólisis, gasificación, torrefacción y licuefacción hidrotermal. Generalmente, los procesos termoquímicos son más eficientes que los biológicos debido a su corto tiempo de reacción y alta eficiencia de conversión [28].

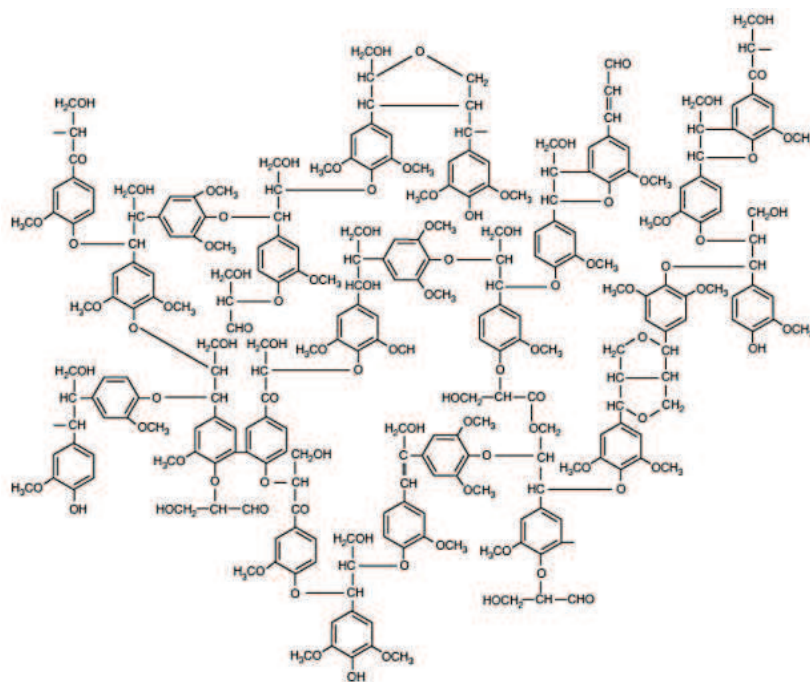


Figura 1.6. Estructura de la lignina de paja de trigo. Reproducido de [29].

1.5. Procesamiento termoquímico de biomasa

La conversión termoquímica, que puede definirse como el calentamiento u oxidación controlados de materias primas para generar productos energéticos y/o calor, es uno de los métodos más importantes para la conversión de biomasa en energía y combustibles. Esta definición incluye varias técnicas distintas, que incluyen principalmente la pirólisis, la licuefacción, la gasificación y la combustión. Las técnicas de conversión termoquímica difieren por su variedad de condiciones y el grado de control, tanto de la oxidación como del calentamiento [20].

Los principales procesos termoquímicos pueden proporcionar varios productos primarios, como carbón vegetal, líquidos, gases combustibles y gases calientes, que pueden procesarse para obtener productos secundarios como electricidad, gasolina, combustible diesel, metanol, químicos y amoníaco, como se muestra en la Figura 1.7.

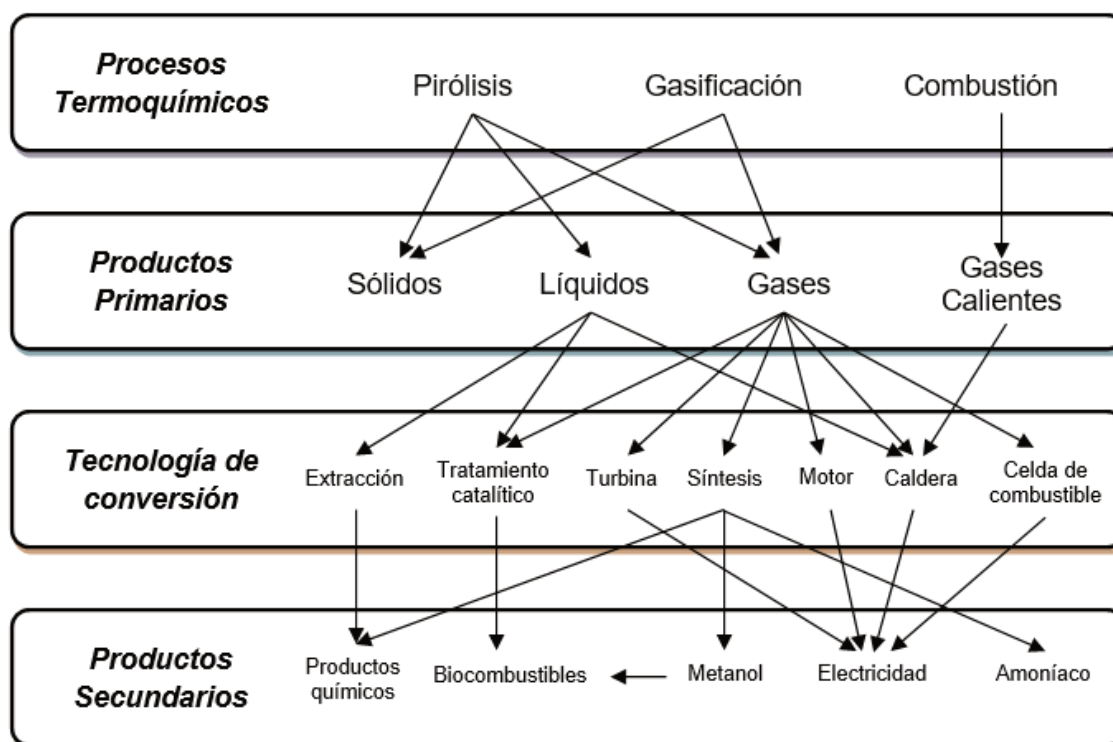


Figura 1.7. Procesamiento termoquímico y productos obtenidos a partir de biomasa. Adaptado de [30].

Es importante señalar que la cantidad de energía potencialmente disponible de una fuente de biomasa determinada es intrínseca, pero dependiendo de la tecnología de conversión termoquímica utilizada, se recuperará mayor o menor cantidad real de dicha energía en diferentes formas [18]. Entonces, son las propiedades inherentes de la fuente de biomasa las que determinan tanto la elección del proceso de conversión termoquímica como las dificultades de procesamiento posterior que puedan surgir. Ellas son:

- contenido de humedad (intrínseco y extrínseco),
- poder calorífico,
- proporciones de carbón fijo y volátiles,
- contenido de cenizas/residuos,
- contenido de metales alcalinos,
- relación celulosa/lignina.

La relación celulosa/lignina es importante en la pirólisis, ya que influye en el rendimiento y la composición de los productos líquidos; por ejemplo, la biomasa con altos contenidos de lignina, como las cortezas, tiende a producir menos líquidos pero con mayor poder calorífico que las biomásas con alto contenido de celulosa [21].

El contenido de metales alcalinos de la biomasa, Na, K, Mg, P y Ca, es especialmente importante dado que reaccionan con la sílice presente en la ceniza produciendo una fase líquida móvil y pegajosa que puede

provocar bloqueos en los conductos. Cabe señalar que el contenido de sílice en el proceso puede verse incrementado debido a la contaminación de la biomasa con el suelo durante la cosecha [18].

El diagrama ternario de la Figura 1.8 representa los procesos de conversión de la biomasa. En función del proceso termoquímico al que sea sometida la biomasa, los productos se enriquecen en C, O o H.

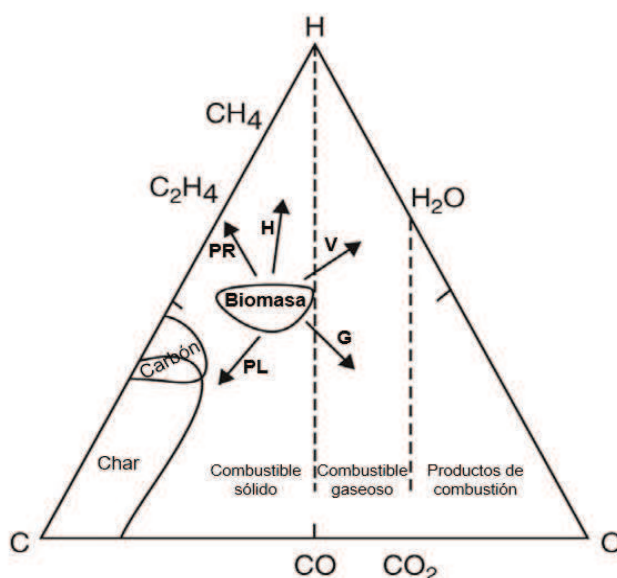


Figura 1.8. Diagrama ternario C-H-O, donde PL: pirólisis lenta, PR: pirólisis rápida, G: gasificación, V: gasificación con vapor, H: hidrogenación. Adaptado de [31].

En este diagrama, la carbonización o pirólisis lenta mueve el producto hacia el carbono a través de la formación de carbón sólido (char) y la pirólisis rápida lo mueve hacia el lado H-C del triángulo y lo aleja del oxígeno, lo que implica una mayor cantidad de producto líquido. La gasificación con oxígeno/aire mueve el producto gaseoso hacia el ángulo del oxígeno, mientras que la gasificación con vapor aleja el proceso del ángulo del carbono. El proceso de hidrogenación aumenta el hidrógeno y, por lo tanto, mueve el producto hacia el hidrógeno [31-32].

A continuación, se desarrollan los conceptos teóricos de los procesos de pirólisis y gasificación.

1.5.1. Pirólisis

En términos generales, la pirólisis es la descomposición térmica de materiales en ausencia de oxígeno o cuando hay una cantidad significativamente menor de oxígeno que el requerido para la combustión completa. La pirólisis convierte los compuestos orgánicos en sólidos (char, compuesto básicamente por carbón y cenizas), líquidos (denominados bio-oils), compuesto por dos fases (acuosa y alquitranosa (tar)), y gases (principalmente CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 y H_2O). Las cantidades formadas de estas fracciones dependen marcadamente de las variables del proceso, al igual que la distribución de los productos dentro de cada fase. La bibliografía más antigua generalmente equipara la pirólisis a la carbonización, en la que el producto

principal es char. Actualmente, el término pirólisis a menudo describe procesos en los que los líquidos son los productos esperados [21].

Los procesos y cambios generales que ocurren durante la pirólisis se enumeran a continuación [21]:

- I. Transferencia de calor desde una fuente externa, para aumentar la temperatura dentro de la materia prima;
- II. Inicio de reacciones de pirólisis primaria a alta temperatura, libera volátiles y forma char;
- III. Flujo de volátiles calientes hacia sólido más frío, lo que da como resultado la transferencia de calor entre los volátiles calientes y la materia prima no pirolizada, más fría;
- IV. Condensación de algunos de los volátiles en las partes más frías de la materia prima, seguida de reacciones secundarias, puede producir un líquido alquitranoso (tar de pirólisis);
- V. Reacciones de pirólisis secundaria autocatalíticas proceden mientras las reacciones de pirólisis primaria ocurren simultáneamente;
- VI. Puede producirse más descomposición térmica, reformado, reacciones de cambio de vapor de agua (water-gas shift), recombinación de radicales y deshidratación, que son una función de los perfiles de tiempo de residencia/temperatura/presión del proceso.

Aunque la composición de los productos de pirólisis se puede ajustar por parámetros operativos como temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia de gases y tamaño de partícula de materia prima, las reacciones difieren por la complejidad química y la heterogeneidad de la biomasa. Es por esto que en la pirólisis de biomasa lignocelulósica los productos son una combinación compleja de los productos de la descomposición de sus componentes individuales, cada uno de los cuales tiene sus propias características estructurales y cinéticas:

- **Celulosa:** Su descomposición térmica ocurre a 300-380 °C [33]. La región amorfa se degrada en primer lugar y la región cristalina debe absorber una cantidad mayor de energía para romper la red de enlaces de hidrógeno antes de la descomposición de la estructura cristalina [19].

La pirólisis de celulosa produce ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y furanos. El producto típico es el levoglucosano, que es sensible a la temperatura y se deshidrata a 1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranos. Otros productos típicos son hidroxiacetaldehído y 1-hidroxi-2-propanona, que compiten con la formación de levoglucosano, 5-hidroximetilfurfural, furfural, metilglioxal y ácido acético [34]. Generalmente, la celulosa forma más bio-oil y menos cenizas al pirolizarse, en comparación con la hemicelulosa y la lignina [20;35].

La celulosa generalmente muestra un mayor rendimiento a CO, atribuido principalmente al craqueo térmico de carbonilos y carboxilos [36].

- **Hemicelulosa:** Se descompone a temperaturas de 210-310 °C [33], produciendo altos rendimientos de gas y rendimientos moderados de bio-oil, y mayor rendimiento a char que la celulosa [35]. A diferencia de la

celulosa cristalina, las hemicelulosas se hidrolizan más fácilmente a azúcares monoméricos durante el pretratamiento termoquímico [20].

El principal producto de la pirólisis de las hemicelulosas es el ácido acético, formado principalmente por la eliminación de grupos O-acetilo de unidades de manosa presentes en la estructura de galactoglucomanano [37], aunque también se generan furfural y 5-hidroximetilfurfural (provenientes de la deshidratación de pentosas y hexosas, respectivamente) [38]. El metanol se origina durante la fragmentación del ácido 4-O-metilglucurónico de la hemicelulosa, y en menor medida a partir de los grupos metiléster de las pectinas [39-40]. Stefanidis y col. [35] observaron en la pirólisis de xilano que la mayoría de los productos en la fase orgánica líquida fueron fenoles y cetonas cíclicas; otro producto importante fue la hidroxiacetona y también observaron ácidos propanoico y acético.

La hemicelulosa, con mayor contenido de carboxilos, presenta un producto gaseoso con mayor rendimiento de CO₂ [36].

- **Lignina:** Se descompone en un amplio rango de temperaturas; comienza aproximadamente a la misma temperatura que la hemicelulosa y presenta una pérdida de masa gradual hasta los 1000 °C [33]. Esto es porque los diversos patrones de enlace en diferentes ligninas influyen significativamente en su comportamiento de pirólisis. Por lo tanto, la degradación térmica de la lignina muestra un pico más amplio en sus curvas DTG en comparación con la celulosa y la hemicelulosa debido a la ruptura sucesiva de enlaces a medida que aumenta la temperatura [19].

La pirólisis de lignina produce rendimientos moderados de bio-oil, rendimientos de gas muy bajos y rendimientos de residuos sólidos notablemente altos. Este alto rendimiento de char se atribuye a la estructura de la lignina, que consiste en una red compleja de moléculas aromáticas reticuladas que son difíciles de descomponer y, por lo tanto, tienen una alta estabilidad térmica [35]. Diferentes autores también reportan que la biomasa con mayor contenido de celulosa y hemicelulosa generalmente produce un mayor rendimiento de bio-oil que la biomasa con alto contenido de lignina, la cual conduce a un mayor rendimiento de char [36;41-42].

La pirólisis de la lignina produce principalmente fenoles mediante la escisión de enlaces éter y carbono-carbono [22]. Los compuestos fenólicos derivados de la lignina en general son diferentes de los derivados de la celulosa y la hemicelulosa, en su mayoría bencenodiolos (catecoles), fenoles con sustitutos metoxi y compuestos fenólicos más complejos con pesos moleculares más altos [35]. De la descomposición de los grupos metoxilo se produce metano y metanol, lo que ocurre en mayor medida por debajo de 600 °C [43]. Los grupos carboxilo y carbonilo pueden descomponerse en moléculas pequeñas, como CO₂, CO y formaldehído, o permanecer en las cadenas laterales de los fenoles [19].

Con una mayor presencia de anillos aromáticos y metoxilos, el craqueo y la degradación de la lignina liberan más H₂ y CH₄ [36].

La pirólisis de biomasa está estrechamente relacionada con la proporción y la forma de los tres componentes principales. Si bien se puede considerar que la hemicelulosa se piroliza primero, seguida de la celulosa y la

lignina, es difícil relacionar directamente la composición de la biomasa con la distribución de productos y esto se complica aún más por la existencia de interacciones entre los diversos componentes. Además, se debe considerar la presencia de extractivos en la biomasa; si bien el contenido es bajo en comparación con los tres componentes principales, sí afectan el procesamiento y las propiedades del bio-oil, especialmente cuando se piroliza biomasa rica en los mismos. La descomposición de los extractivos puede ocurrir en el mismo rango de temperatura que la de los polímeros naturales que forman las paredes celulares de las plantas. Sin embargo, la mayoría de los extractivos son térmicamente inestables, siendo aproximadamente 205 °C la temperatura correspondiente a la tasa máxima de pérdida de peso. Por otro lado, los minerales inorgánicos en la biomasa pueden ejercer una influencia significativa en la pirólisis, a pesar de que se encuentran en pequeña cantidad y que la mayoría de estos se retienen en el carbón [19].

La presencia de extractivos resulta en una distribución diferente del producto final. Diferentes autores encontraron que el aumento del contenido de extractivos en la biomasa mejoró el rendimiento de líquidos y redujo el rendimiento de carbón vegetal y gas. La biomasa sin extractivos también produjo más agua, CO₂, CO y aldehídos, y menos ácidos y alcanos, en comparación con la biomasa original [19].

La pirólisis produce productos sólidos, líquidos y gaseosos, cuya distribución depende en gran medida de las condiciones de reacción. Los rendimientos y las propiedades del producto líquido generado dependen de la materia prima, el tipo y las condiciones del proceso y la eficiencia de recolección del producto. Las condiciones de operación del proceso definen tres tipos de pirólisis, como se muestra en la Tabla 1.1 [21-22].

Tabla 1.1: Tipos de pirólisis.

Pirólisis	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia de vapor (s)	Velocidad de calentamiento	Rendimientos de productos (%)		
				Bio-oil	Char	Gas
Convencional	~400	300-1800	Baja 5-100 °C min ⁻¹	30	35	35
Rápida	~500	0,5 – 5	Alta 500-1000 °C min ⁻¹	60-75	15-25	10-20
Instantánea	500 – 650	< 1 s	Muy alta >1000 °C min ⁻¹	~75	12	13

En la pirólisis rápida e instantánea, el calentamiento debe ir seguido de un enfriamiento rápido para evitar que se produzca más conversión y maximizar el rendimiento de los productos líquidos, que sólo se condensan al enfriarse. Es importante separar el char de los vapores lo más rápido posible, ya que el carbón puede actuar como un catalizador de craqueo. La temperatura utilizada es otro factor importante: el calentamiento por encima de 650 °C favorece los productos gaseosos, mientras que el calentamiento lento a temperaturas más bajas favorece la producción de char. Como resultado de estos factores, tiende a existir una temperatura

óptima para la producción de aceite de pirólisis, al minimizarse la formación tanto de productos gaseosos (a mayor temperatura) como de productos sólidos (a menor temperatura). En comparación con los aceites de pirólisis formados a partir de procesos de pirólisis lenta, la pirólisis instantánea produce aceites de una viscosidad mucho menor y una mayor miscibilidad con agua [20].

El producto sólido (char) está compuesto principalmente de carbono (63-91 %) y oxígeno (10-30 %). Debido al alto contenido de carbono, el char tiene un alto contenido de energía y puede usarse para generar calor para el proceso, como también en la preparación de carbón activado, o en la mejora de la fertilidad del suelo [44-45]. Además, debido a que posee una gran superficie específica, se puede utilizar para filtración y adsorción de contaminantes y los procesos de activación física o química pueden mejorar esta característica [43]. Se determinó que los adsorbentes de carbono obtenidos mediante pirólisis, tienen superficies hidrófilas y son adecuados para eliminar iones metálicos y otros contaminantes del agua [46].

Los gases incondensables del proceso son principalmente dióxido de carbono, metano, monóxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos ligeros. La corriente gaseosa puede utilizarse como combustible industrial y como fuente de calor para el propio proceso de pirólisis o utilizarse en turbinas de gas para producir electricidad [41].

El líquido producido en la pirólisis, denominado bio-oil, está compuesto por una mezcla compleja de sustancias orgánicas, tales como hidrocarburos aromáticos, fenoles, cetonas, ésteres, éteres, azúcares, aminas, alcoholes, furanos y agua (generada por reacciones químicas de deshidratación y por la humedad de la biomasa). Tiene un color marrón oscuro, un olor ahumado distintivo, fluye libremente, y es altamente oxigenado y químicamente inestable [41]. Según su solubilidad en agua, se separa en dos fases: el tar de pirólisis, la fracción insoluble en agua, es viscoso y más denso que la fracción soluble en agua (denominada fase acuosa) [47]. Los líquidos de pirólisis no pueden vaporizarse completamente una vez que se han recuperado de la fase de vapor. Si el líquido se calienta a 250 °C o más para tratar de eliminar el agua o destilar fracciones más ligeras, reacciona rápidamente y eventualmente produce un residuo sólido de alrededor del 50 %p del líquido original y algo de destilado que contiene compuestos orgánicos volátiles y agua [47-49].

Los bio-oils son combustibles, pero no inflamables. Debido al alto contenido de componentes no volátiles, se requiere una gran cantidad de energía para la ignición, pero una vez encendidos, arden con una llama estable y autosuficiente. El poder calorífico superior (PCS) ronda los 16-19 MJ kg⁻¹, el cual es aproximadamente la mitad del de los hidrocarburos, debido al alto contenido de oxígeno, la presencia de agua y la mayor densidad (alrededor de 1,2 kg L⁻¹ [21]). Su viscosidad puede variar en un amplio rango (35-1000 cP a 40 °C) dependiendo de la materia prima y las condiciones del proceso; además, disminuye a altas temperaturas, de modo que incluso los bio-oils muy viscosos pueden bombearse fácilmente después de un pre-calentamiento moderado. Son miscibles con solventes polares, pero inmiscibles con hidrocarburos. Contienen cantidades

sustanciales de ácidos orgánicos, principalmente acético y fórmico, lo que da como resultado valores de pH típicos de 2 a 4 [24].

El bio-oil requiere procesamiento para ser convertido en combustibles para el transporte y productos químicos con valor agregado. El análisis técnico-económico mostró que la producción de combustible de transporte a partir de biomasa mediante vías basadas en la pirólisis tenía ventajas económicas sobre otras vías de conversión, como la gasificación y las vías bioquímicas. Debido a la enorme demanda de combustibles líquidos para el transporte, la tecnología de pirólisis de biomasa atraerá un interés creciente tanto del mundo académico como de la industria [19].

Si bien el bio-oil se ha almacenado con éxito durante varios años en condiciones normales de almacenamiento, en tambores de acero y plástico, sin ningún deterioro que impida su uso en cualquiera de las aplicaciones probadas hasta la fecha, es propenso a "envejecer" debido a reacciones lentas de polimerización o condensación de los polifenoles. Esto se manifiesta como una viscosidad creciente y se acelera con temperaturas más altas y exposición al oxígeno y a la luz ultravioleta. A temperaturas superiores a 100 °C, el efecto da como resultado una separación de fases [50].

La fracción oleosa del bio-oil, el tar, un líquido denso, aceitoso y pegajoso, se define como una mezcla compleja de hidrocarburos y compuestos oxigenados de alto peso molecular, con hasta 5 anillos aromáticos por molécula, la mayoría de ellos derivados de la lignina. Su peso molecular promedio oscila entre 650-1300 g mol⁻¹. Su composición depende fuertemente de las condiciones de reacción, como consecuencia de las complejas reacciones que tienen lugar durante el proceso de pirólisis, y los rendimientos dependen de la composición de la biomasa [51-52]. El tar contiene más carbono y similar contenido de hidrógeno que la madera y, por lo tanto, menor cantidad de oxígeno. El poder calorífico del tar se encuentra en el rango de 24 a 29 MJ kg⁻¹, siendo muy superior al de la fase acuosa [52].

Durante los experimentos de pirólisis de biomasa se producen reacciones secundarias de los volátiles primarios, las cuales pueden verse afectadas de muchas formas diferentes; los componentes del tar son particularmente vulnerables a convertirse en gases ligeros, char, agua y tar refractario (ver Figura 1.9). Durante estas reacciones, el tar se enriquece en especies menos oxigenadas y probablemente más estables. A su vez, esto ocurre en mayor medida con el aumento de la temperatura y la disponibilidad de char, que actúa como catalizador para el craqueo [53].

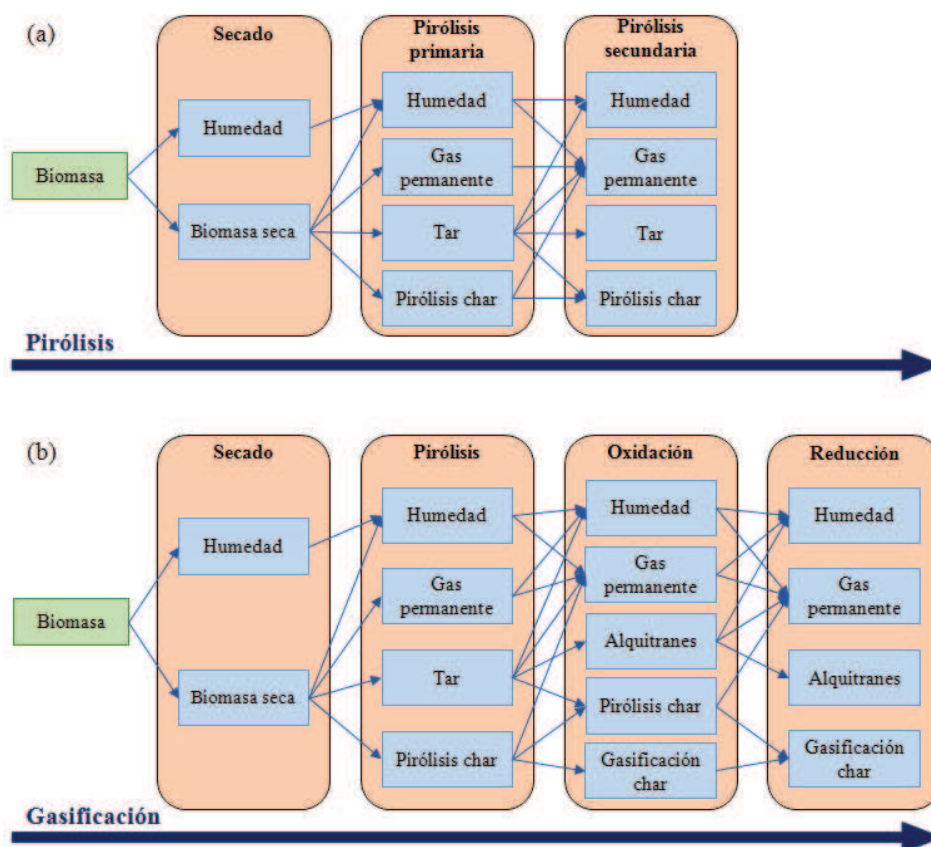


Figura 1.9. Principales vías de reacción de pirólisis (a) y gasificación (b) de biomasa. Adaptado de [54].

Entre los posibles usos, los bio-oils son combustibles potenciales para motores diesel [55], turbinas y calderas de gas [56], y materias primas para obtener hidrocarburos en el rango de la gasolina mediante hidrodesoxigenación con catalizadores de hidrotratamiento típicos (CoMo sulfurado o NiMo) o craqueo con zeolitas para obtener un producto altamente aromático [57-58]. Alternativamente, pueden ser convertidos en H_2 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 [58-59]. También podrían ser materias primas para la producción de productos químicos para aditivos alimentarios [60], productos farmacéuticos [61], fertilizantes [62], pesticidas [63] y resinas [64]. Algunas sustancias químicas con gran demanda, como el metanol, el ácido acético, la acetona y, en particular, los fenoles, podrían obtenerse a partir de los bio-oils mediante, por ejemplo, extracción líquido-líquido [65] o destilación [66].

Algunos productos químicos producidos a partir del bio-oil completo o por su fraccionamiento actualmente son productos comerciales (como el humo líquido), o tienen una posibilidad de comercialización a corto plazo. Sin embargo, es necesario desarrollar procedimientos de separación confiables y de bajo costo [24].

La producción de compuestos químicos a partir de los bio-oils tiene sentido si se los trata en conjunto, o a sus fases acuosa y alquitranosa, dado que la presencia de un gran número de compuestos en baja concentración hace muy difícil su aislamiento. La fracción alquitranosa resulta más versátil que la acuosa, debido a su

notablemente más bajo contenido de agua y su menor acidez. Además, en los casos en que la biomasa materia prima contiene proteínas (como el caso de las cáscaras de cereales y el estiércol vacuno), sus derivados pirolíticos se concentran preferentemente en el tar [67-68].

El tar puede emplearse como reemplazo parcial del fenol en la producción de resinas de fenol-formaldehído (PF), que se utilizan ampliamente como adhesivos de paneles de madera compuestos [69-70], y de recursos fósiles en la preparación de mezclas asfálticas más resistentes al envejecimiento y a la deformación elástica [71]; o en la producción de microesferas de absorción [72] y/o adsorción [73-74]. Además, a partir de esta fracción del bio-oil, pueden obtenerse diversos compuestos químicos, entre ellos hexametilbenceno [75], e hidrocarburos aromáticos y fenoles [76]. Dada la similitud en características y composición del tar con la lignina, se están desarrollando algunas aplicaciones novedades reemplazando la lignina por el tar, por ejemplo, para la producción de fibra de carbono por repolimerización [77], y la producción de microesferas para soporte de agroquímicos y biocidas, con liberación lenta del compuesto activo [78].

1.5.2. Gasificación

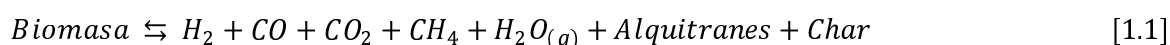
La pirólisis se definió como la descomposición térmica realizada en ausencia de oxígeno, es decir, en una atmósfera esencialmente inerte. Cuando el proceso se realiza en atmósfera reactiva a altas temperaturas, se produce una gasificación completa que da lugar a la formación de un combustible gaseoso y un residuo sólido (char). Las altas temperaturas utilizadas disminuyen la formación y condensación de productos líquidos [20].

La gasificación es la oxidación térmica parcial de material orgánico, que da como resultado una alta proporción de producto gaseoso (denominado gas producto, gas de síntesis, syngas, gas pobre, entre otros), un producto sólido (char) y pequeñas cantidades de compuestos condensables (alquitranes de gasificación) [79]. Se utilizan cantidades subestequiométricas de agente oxidante a fin de evitar la combustión total de la materia prima, siendo la eficiencia de este proceso termoquímico mucho mayor que la del de combustión y, además, tiene otras ventajas, como una menor emisión de NO_x y SO_x , una temperatura de reacción más baja y una menor necesidad de oxígeno. La gasificación es una de las tecnologías más flexibles que se puede utilizar para producir energía limpia, si el material orgánico es la biomasa [80].

El gas producido se puede estandarizar en su calidad y es más fácil y versátil de usar que la biomasa original; por ejemplo, se puede usar para alimentar motores de combustión interna con conversiones a energía eléctrica de hasta 35-45 %, y turbinas de gas. Para esto, se requiere un alto poder calorífico inferior (PCI) (superior a 4 MJ Nm^{-3}) y un bajo contenido de contaminantes (alquitranes, 100 mg Nm^{-3} ; partículas, 50 mg Nm^{-3} ; metales, 0,025-0,1 ppm p; H_2S , 20 ppm v) [30]. El principal problema es que en el mercado actual los motores están diseñados para combustibles fósiles, por lo que es necesaria una modificación del sistema de inyección. En los motores de combustión interna, el gas de síntesis también se puede utilizar para la co-combustión, o sea, el mezclado con biogás derivado de la digestión anaeróbica de residuos orgánicos.

El gas de síntesis no sólo es un portador energético para la producción de energía, sino también un producto intermedio para la producción de biocombustibles líquidos y gaseosos, y químicos verdes, como metanol y dimetiléter (DME). Por lo tanto, son necesarias más investigaciones que permitan aumentar la eficiencia general de los procesos de gasificación. Se requiere un nuevo enfoque, capaz de valorizar todos los productos de gasificación, combustibles, químicos y calor, para permitir la instauración de dicho proceso en el mercado internacional de energía [30].

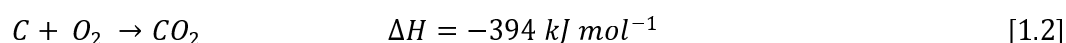
La química de la gasificación de biomasa es bastante compleja. El proceso se puede esquematizar con la siguiente reacción general:



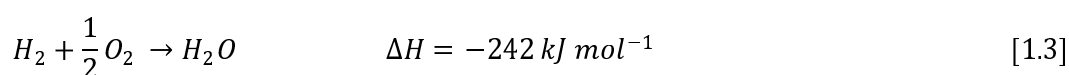
y consta de las siguientes etapas:

1. **Secado.** Ocurre entre 100°C y 200 °C, reduciendo el contenido de humedad de la biomasa a menos del 5 %p (normalmente, el contenido de humedad de la biomasa varía entre 5 y 35 %p) y generando vapor de agua [79].
2. **Desvolatilización (pirólisis).** Es esencialmente la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno o aire; en este proceso, que ocurre entre 200 °C y 700 °C, se reduce su materia volátil, generando vapores y char. Los vapores, a su vez, se descomponen en gases no condensables (CO, CO₂, H₂ y CH₄) y alquitranes líquidos. La descomposición ocurre entre las fases gas-gas (reacción homogénea) y gas-sólida (reacción heterogénea) [81].
3. **Oxidación.** Es la reacción entre el carbón y el hidrógeno del char y el oxígeno del aire, lo que da como resultado la formación de CO₂ y agua, liberando gran cantidad de calor. Estas reacciones ocurren en el rango de temperaturas entre 800 °C y 1400 °C. Si el oxígeno está presente en cantidades subestequiométricas, puede ocurrir una oxidación parcial del carbón, lo que da como resultado la generación de CO. El calor liberado durante la oxidación se utiliza para el secado, la pirólisis y las reacciones endotérmicas de reducción [79;81]. Las principales reacciones que ocurren durante la oxidación son las siguientes [30]:

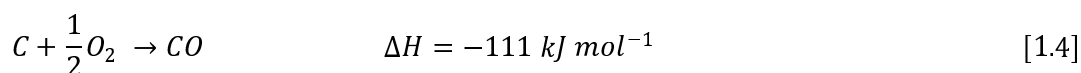
Combustión de char:



Combustión de hidrógeno:

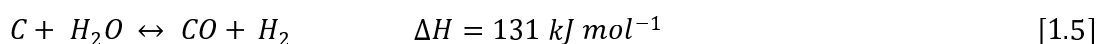


Oxidación parcial de char:

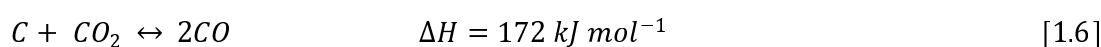


4. **Reducción.** En ausencia (o presencia subestequiométrica) de oxígeno, ocurren varias reacciones de reducción en el rango de temperatura de 800 a 1000°C, siendo las principales [30]:

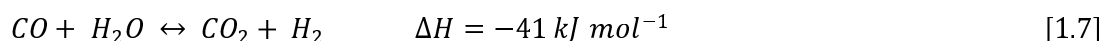
Reformado de char:



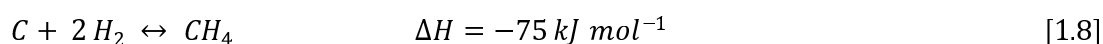
Reacción de Boudouard:



Reacción water-gas shift:



Reacción de metanación:



Los agentes oxidantes o gasificantes también juegan un papel importante en la composición del gas generado. Estos pueden ser aire, O₂, vapor de agua, CO₂ o mezclas de los mismos. El aire, aunque es un agente gasificante barato y ampliamente utilizado, contiene una gran cantidad de nitrógeno, lo que reduce el PCI del gas producido (3-6 MJ Nm⁻³), por lo que el gas generado se denomina “gas pobre”. En el caso de emplear O₂ (con costos operativos muy elevados) o vapor de agua se obtiene “gas de síntesis” que tiene un poder calorífico mayor (10-15 MJ Nm⁻³). El uso de CO₂ como agente gasificante es prometedor debido a su presencia en el gas de síntesis, y a que, junto con un catalizador (a base de níquel, por ejemplo) puede transformar char, alquitrán y CH₄ en H₂ y/o CO. Si se utiliza vapor de agua puro o CO₂, es necesario el suministro de calor externo para las reacciones endotérmicas de gasificación. Alternativamente, se puede utilizar una mezcla de vapor de agua o CO₂ y aire u O₂ como agente oxidante; así, la combustión parcial de biomasa proporciona el calor necesario para la gasificación [79].

Un parámetro importante del proceso en la gasificación con aire es la relación de equivalencia (ER), la cual se define como la relación entre la cantidad de aire utilizada y la cantidad estequiométrica de aire necesaria para la combustión completa (Ecuación 1.9). La Figura 1.10 muestra el efecto de la relación de equivalencia sobre la composición del gas producto. Para una gasificación eficaz, la relación de equivalencia típica está dentro del rango de 0,2 a 0,4. La gasificación está dominada por la pirólisis para una ER inferior a 0,2 y dominada por la combustión para una superior a 0,4 [79;81].

$$ER = \frac{\text{Cantidad de aire utilizada}}{\text{Cantidad estequiométrica de aire}} \quad [1.9]$$

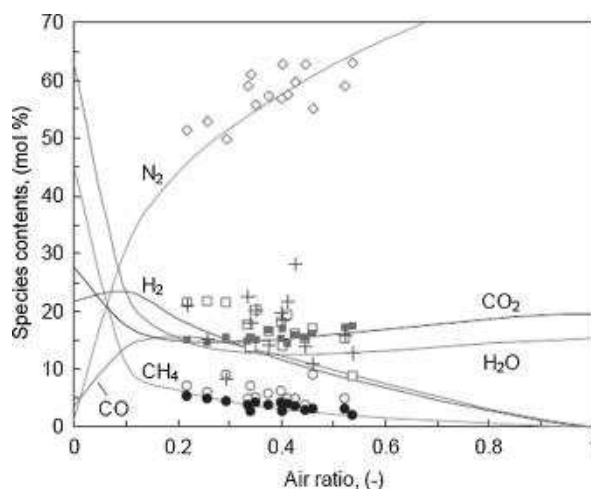


Figura 1.10. Relación de equivalencia para gasificación con aire. Reproducido de [79].

Otro parámetro de diseño es la eficiencia del gas frío o eficiencia de gasificación (η) que se calcula a partir de la composición y el volumen del gas producido. La eficiencia del gas frío, como indicador de la eficiencia termodinámica de la gasificación, se define como la relación entre el valor calorífico del gas producido y el de la materia prima [82]. (Ecuación 1.10 [83])

$$\eta = \frac{\text{Cantidad de gas producido} \cdot PCI_{gas}}{\text{Cantidad de biomasa utilizada} \cdot PCI_{biomasa}} \cdot 100 \quad [1.10]$$

Los reactores utilizados a escala industrial para gasificar biomasa, generalmente denominados gasificadores, se diferencian esencialmente entre sí por el modo de contacto entre el material de alimentación y el agente gasificante, el modo y velocidad de transferencia de calor, y el tiempo de residencia del material alimentado en la zona de reacción [30].

Se pueden implementar diferentes soluciones tecnológicas para obtener diferentes configuraciones de planta; en particular, el modo de contacto de la biomasa con el agente de gasificación puede ser en contracorriente, en paralelo o en flujo cruzado, y el calor puede transferirse desde el exterior o directamente en el reactor utilizando un agente de combustión; el tiempo de residencia puede ser del orden de horas (gasificadores estáticos, de horno rotatorio) o minutos (gasificadores de lecho fluidizado).

Los principales reactores utilizados en el proceso de gasificación de biomasa son [30]:

- 1) Reactor de flujo arrastrado
- 2) Lecho fijo
- 3) Lecho fluidizado
- 4) Reactor de horno rotatorio

5) Reactor de plasma

Las principales soluciones tecnológicas basadas en el reactor de lecho fijo son el reactor de tiro ascendente (updraft) y el de tiro descendente (downdraft) (Figuras 1.11 (a) y (b)). En el reactor de corriente ascendente el sólido se mueve hacia abajo mientras que el agente de gasificación y el gas producido se mueven hacia arriba (contracorriente); en cambio, en el reactor de corriente descendente tanto el sólido como el gas se mueven hacia abajo (co-corriente).

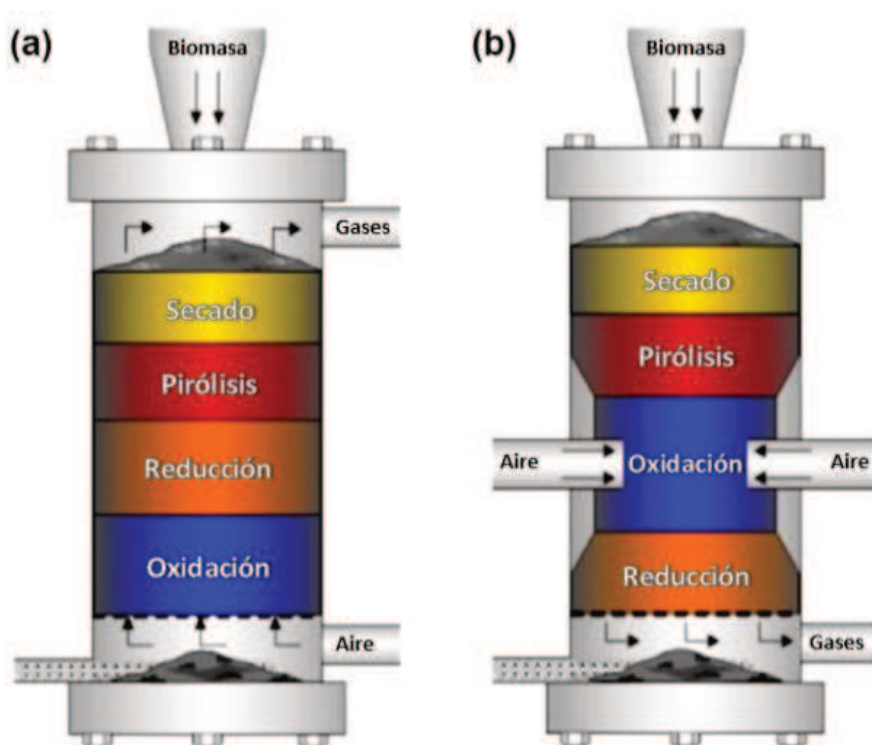


Figura 1.11. Reactor de lecho fijo: (a) corriente ascendente, (b) corriente descendente. Adaptado de [30].

El gasificador de lecho fijo de tiro descendente es muy atractivo debido a su fácil fabricación y operación, alta conversión de carbono, prolongado tiempo de residencia del sólido, baja velocidad del gas, bajo arrastre de cenizas y bajo contenido de alquitrán en el gas producido. No presenta problemas de escalado, aunque las dimensiones del reactor están limitadas por problemas de control de temperatura [79]. Algunas desventajas son que sólo son adecuados para materias primas con bajo contenido de humedad y que con materia prima con baja densidad aparente puede presentar canalizaciones o formación de puentes. No obstante, estos inconvenientes pueden solucionarse con pequeñas modificaciones en el diseño básico del gasificador [81].

Como se mencionó, los productos finales de la gasificación de biomasa pueden ser divididos en una fase sólida y una fase de gas/vapor. Esta última, a su vez, se puede dividir en una fase gaseosa y una fase condensable.

La fase sólida (char) es una mezcla de fracción orgánica no convertida (principalmente carbono) y cenizas. La cantidad de char depende principalmente de la tecnología de gasificación y las condiciones operativas (por ejemplo, puede representar entre 5 y 10 %p de la biomasa para gasificadores de lecho fluidizado, y entre 20 y 25 %p para gasificadores de lecho fijo), mientras que la ceniza depende de la biomasa materia prima. El poder calorífico inferior (PCI) del char varía de 25 a 30 MJ kg⁻¹, dependiendo de la cantidad de fracción orgánica no convertida [30].

La fase gaseosa producida (que representa típicamente entre 70 y 90 %p de la biomasa) es una mezcla de los incondensables a temperatura ambiente, o sea, CO, H₂, CO₂, e hidrocarburos ligeros (principalmente CH₄ y algo de C₂-C₃). Los componentes menores son NH₃ y gases ácidos inorgánicos (H₂S, HCl y algunos compuestos gaseosos menores). La cantidad de gas de síntesis puede oscilar entre 1 y 3 Nm³ kg⁻¹ en base seca, con un PCI que oscila entre 4 y 15 MJ Nm⁻³. Estos valores pueden verse muy afectados por la tecnología de gasificación elegida y las variables operativas [30].

La fase condensable, el alquitran de gasificación, es un aceite bituminoso que se forma a partir de una serie de reacciones complejas, que dependen en gran medida de las condiciones de reacción y del tipo de gasificador (por ejemplo, menos de 1 %p de la biomasa para gasificadores de corriente descendente, entre 1 y 5 %p para los de lecho burbujeante, y entre 10 y 20 %p para los de tiro ascendente). Los alquitranes provienen de la etapa de pirólisis y están sujetos a recombinación y descomposición [30]. Según la Junta Europea de Normalización [84], los alquitranes de gasificación de biomasa son "todos los compuestos orgánicos presentes en el gas de síntesis excluidos los hidrocarburos gaseosos de C₁ a C₆".

Existe un consenso general sobre dividir al alquitran en cinco clases, de acuerdo con su peso molecular. Los compuestos que pertenecen a la Clase 1 no se conocen con precisión, tienen un peso molecular muy alto y no pueden detectarse por cromatografía de gases. Los compuestos agrupados en la Clase 2 incluyen compuestos condensables oxigenados que son altamente solubles en agua (como fenol, cresoles, quinolina, isoquinolina y dibenzofenol). Los agrupados en las Clases 3 a 5 son compuestos aromáticos con un número creciente de anillos aromáticos; la Clase 3 incluye compuestos de un solo anillo (tolueno, etilbenceno, xilenos, estireno), mientras que los compuestos de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) ligeros se incluyen en la Clase 4 (tales como indeno, naftaleno, metilnaftaleno, bifenilo, acenaftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno) y los PAH pesados en la Clase 5 (fluoranteno, pireno, criseno, perileno, coroneno) [30].

Las rutas de formación de alquitranes son complejas y no se entienden completamente, incluyendo un gran número de reacciones en serie o en paralelo. Es por esto que a los alquitranes se los considera como productos finales de tres macro-fenómenos y se los clasifica según su apariencia en primarios, secundarios y terciarios. Como ejemplo, en las Figuras 1.12 y 1.13 se muestra un posible mecanismo simplificado de formación de alquitranes a partir de celulosa y de lignina, respectivamente.

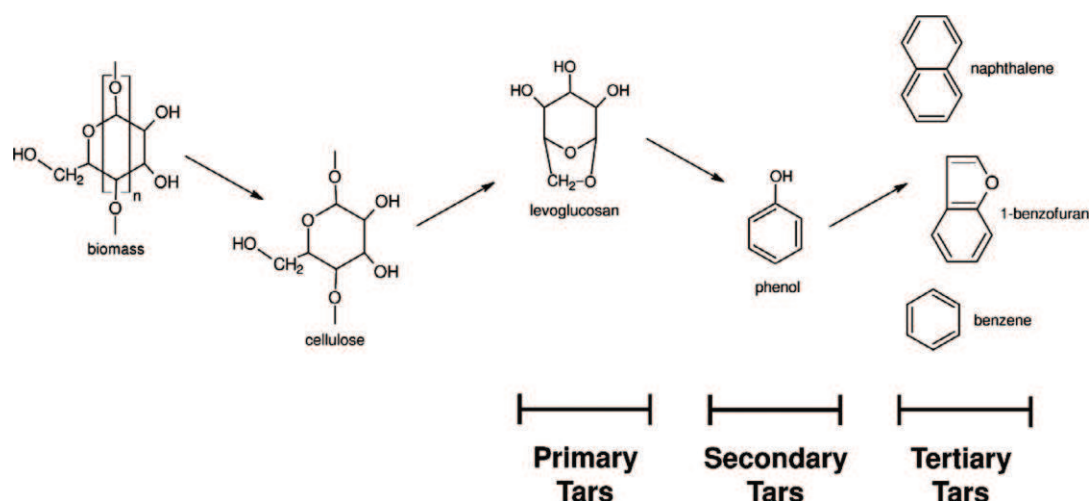


Figura 1.12. Mecanismo simplificado de formación de alquitranes a partir de celulosa. Reproducido de [30].

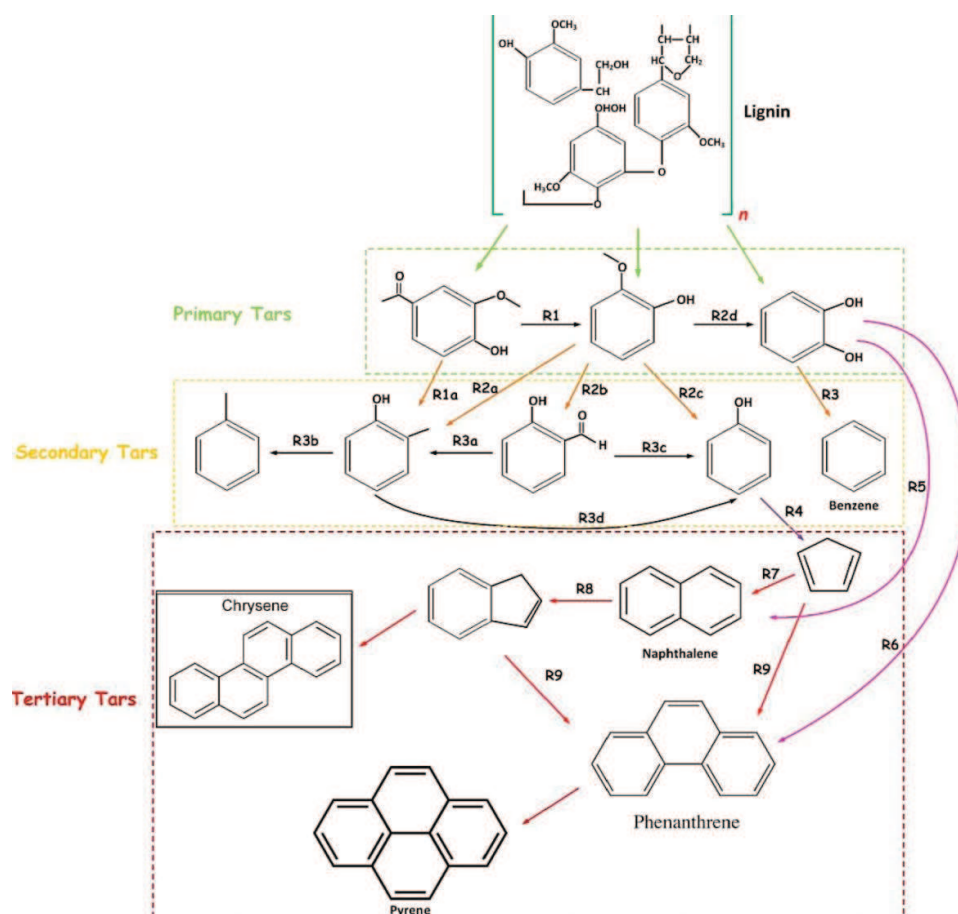


Figura 1.13. Mecanismo simplificado de formación de alquitranes a partir de lignina. Reproducido de [85].

Los alquitranes primarios surgen directamente durante la etapa de pirólisis y dependen principalmente de la composición de la biomasa gasificada. En particular, la celulosa y la hemicelulosa generan alquitranes primarios que contienen compuestos orgánicos oxigenados, tales como alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos. Por otro lado, la pirólisis de la lignina da lugar principalmente a compuestos aromáticos, en su mayoría fenoles sustituidos bi o trifuncionales (cresol, xilenol, etc.). En la etapa de oxidación, el aumento de

temperatura por encima de 500 °C y la presencia de un oxidante transforman los alquitranes primarios en secundarios a través de reacciones de deshidratación, descarboxilación y descarbonilación, formando más gas y una serie de moléculas conocidas como alquitranes secundarios. Estos son mono y di-aromáticos alquilados, incluidos heteroaromáticos como piridina, furano, dioxina y tiofeno. Un aumento adicional de la temperatura, por encima de 800 °C puede provocar la formación de alquitranes terciarios, que son principalmente aromáticos y PAH como, por ejemplo, benceno, naftaleno, fenantreno, pireno y benzopireno. Estos compuestos no están presentes originalmente en la biomasa, sino que son el resultado de la descomposición y recombinación de los alquitranes secundarios en el ambiente reductor del gas de síntesis. Los alquitranes primarios y terciarios no coexisten; los terciarios aparecen cuando los primarios se convierten completamente en secundarios. En la Figura 1.14 se muestra una representación de los tipos de alquitranes formados en función de la temperatura [30].

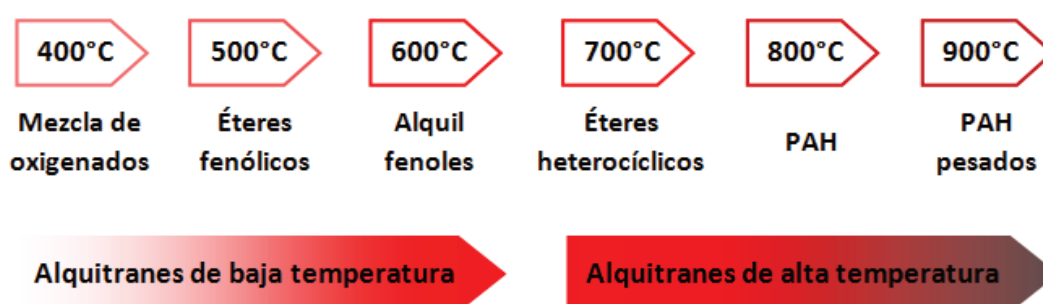


Figura 1.14. Tipos de alquitranes formados en función de la temperatura. Adaptado de [86]

La presencia de alquitranes en el gas, generalmente en niveles inaceptables, puede causar problemas operativos debido a la formación de aerosoles y de hollín debido a la repolimerización e interacción con otros contaminantes en partículas finas. Además, los alquitranes pesados pueden condensarse aguas abajo en las superficies más frías, lo que puede provocar el bloqueo de los filtros de partículas y las líneas de combustible. La mayoría de las aplicaciones del gas de gasificación requieren la eliminación de, al menos, una parte del polvo y del alquitrán antes de poder utilizarse. Por lo tanto, el control y conversión del alquitrán es un tema clave para una aplicación exitosa del gas derivado de biomasa [87].

1.6. Biomosas regionales

En general, los desechos agrícolas son residuos de biomasa que se pueden dividir en dos categorías, a saber, residuos de cultivos y residuos agroindustriales. Los residuos de cultivos se refieren a los residuos vegetales que quedan en el campo después de la recolección de los cultivos. Los residuos agroindustriales por su parte son los subproductos de los procesos postcosecha que se pueden generar a partir del proceso de limpieza, tamizado y molienda.

El arroz es un alimento básico importante para aproximadamente la mitad de la población mundial. Es una planta monocotiledónea que se conoce botánicamente como *Oryza*, formado por dos especies cultivadas y 21 especies silvestres. La especie cultivada *Oryza sativa* tiene un rendimiento y una calidad de molienda superiores y se cultiva comercialmente en 112 países de todos los continentes. En la industria del arroz, los residuos de biomasa que se utilizan comúnmente para la generación de energía son la paja y la cáscara de arroz, que son residuos de cultivos y residuos agroindustriales, respectivamente. Comúnmente estos residuos se eliminan mediante quema al aire libre en el campo lo cual conduce al desperdicio de energía y plantea amenazas ambientales y de salud para la población [1].

En 2017 la producción mundial de arroz fue de 741 millones de toneladas anuales y se generaron aproximadamente 148 millones de toneladas de cáscara, lo que corresponde al 20 % del peso del grano [88]. En Argentina, las principales provincias productoras son Corrientes, Entre Ríos, Santa Fe, Formosa y Chaco, con un total de 207600 ha en la campaña 2016/17, que generaron estimativamente un total de 599452 tn año⁻¹ de residuos de arroz [89].

Otro residuo agroindustrial es el bagazo de caña de azúcar, el cual es el residuo fibroso que se obtiene tras la extracción del jugo rico en sacarosa de los tallos de la caña de azúcar. Diversos usos han sido ampliamente reportados en la bibliografía, incluyendo la fabricación de pulpa y papel, alimento para animales, furfural y otros productos con valor agregado. Sin embargo, se trata de mercados limitados que también son muy competitivos. Y aún se genera un exceso de bagazo que generalmente es quemado de manera ineficiente en calderas para generación de vapor y electricidad [80]. Éste es otro recurso producido a gran escala en nuestro país, siendo la cantidad originada en 2016 de 5530822 tn, principalmente producido por las industrias azucareras que se encuentran en las provincias de Tucumán, Salta, Jujuy, Misiones y Santa Fe [89].

Otras biomásas residuales regionales, las cuales aún no se encuentran en grandes cantidades ya que se trata de una industria incipiente en nuestro país, son los residuos de *Cannabis sativa* L., incluyendo los de cultivos como hojas y tallos, y los agroindustriales como inflorescencias agotadas luego de la extracción del aceite esencial. Como se expresó en la Sección 1.1, la sanción de leyes nacionales está dando impulso para la generación industrial de éste tipo de cultivos y productos, lo cual ya ha comenzado en algunas provincias, como Jujuy, Mendoza, La Pampa y Córdoba.

Cannabis sativa L. es una de las plantas cultivadas más antiguas del planeta. Inicialmente, fue utilizado por el hombre como fuente de forraje para animales y como fibra textil; con el tiempo, se utilizó como fuente de alimento y medicina. La planta contiene compuestos bioactivos llamados cannabinoides. Sin embargo, después de que se observó que el Δ -9-tetrahidrocannabinol del cáñamo induce efectos psicotrópicos, aumentó la conciencia de sus efectos adversos en el cuerpo humano y, debido a esto, numerosos países dejaron de cultivar la planta y de utilizar sus semillas y flores en la producción de alimentos. Después de muchos años, el cáñamo ha ganado popularidad debido a sus bajos requerimientos hidrológicos y de suelo. También se ha

descubierto que las variedades de cáñamo no narcóticas tienen efectos positivos en el tratamiento de muchas enfermedades [90].

Hay al menos 554 compuestos identificados en *C. sativa* L., entre ellos 113 fitocannabinoides y 120 terpenos. Los cannabinoides se biosintetizan como ácidos carboxílicos aromáticos prenilados, denominados así porque en sus moléculas contienen radicales prenilo, o sea, grupos hidrocarbonados con doble ligadura entre dos de sus carbonos y casi no se puede encontrar ningún cannabinoide neutro en las plantas frescas. Sin embargo, pueden convertirse en sus homólogos neutros mediante descarboxilación espontánea en presencia de luz o calor. Los más conocidos son: tetrahidrocannabinol (THC), cannabidiol (CBD), cannabinol (CBN), cannabícromeno (CBC) y cannabigerol (CBG). Los terpenos son los responsables del aroma de la planta; además, poseen efectos médicos específicos (antidepresivos, antiinflamatorios y ansiolíticos) y pueden actuar sinérgicamente con los cannabinoides. De hecho, existen varias aplicaciones prometedoras basadas en el uso combinado de cannabinoides y terpenos, como nuevas terapias para el acné que utilizan CBD con los monoterpenos limoneno, linalol y pineno; nuevos agentes antisépticos con CBG y pineno; tratamientos del trastorno de ansiedad social utilizando CBD con limoneno y linalol; y tratamientos de los trastornos del sueño añadiendo cariofileno, linalol y mircenol a extractos de CBD/THC 1:1 [91].

1.7. Análisis de bibliografía específica

Como punto de partida para la investigación a realizar, se realiza un análisis de la principal bibliografía correspondiente a la gasificación y pirólisis de biomasa residual, de manera de obtener algunos parámetros de diseño y operación.

Lin y col. [92] estudiaron la pirólisis y la oxidación controlada en aire de cáscara de arroz (CA) mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa in situ (DRIFTS-in situ). Además, estudiaron la gasificación de esta biomasa y su escalado, es decir, realizaron experimentos en un reactor de lecho fijo de tiro descendente a escala laboratorio y luego a escala banco, para recabar datos para el diseño a escala piloto. Realizaron los análisis a temperaturas menores a 1000 K, ya que en estudios previos observaron que la oxidación de la CA a temperaturas mayores a 973 K da como resultado una transformación estructural física de sílice de su estado amorfo original a un estado cristalino, encapsulando el carbono residual; de este modo, el carbono combinado no está disponible para otras reacciones de oxidación, incluso a temperaturas más altas, y la ceniza carbonosa resultante tiene poca utilidad. De los experimentos de pirólisis DRIFT-in situ, observaron que la estructura orgánica de la cáscara de arroz no se descompuso efectivamente a temperaturas de pirólisis de hasta 873 K. En los procesos a escala laboratorio encontraron que para obtener una conversión de carbono completa en la gasificación de la cáscara de arroz, el tiempo de contacto debe ser de al menos 20 min. Las experiencias a escala banco revelaron que el rango de temperatura factible de la gasificación está

entre 760 y 900 K. En este gasificador, el gas de síntesis producido contenía tar, partículas y hollín. Pero eliminaron más del 90 % de alquitrán y agua usando la cáscara de arroz como adsorbente. Por último, de los balances de materia y energía en el proceso de gasificación de CA, concluyeron que para generar una potencia eléctrica de 10 kW deben gasificarse aproximadamente 28 kg h⁻¹, y que, en términos de requisitos de calor, el proceso puede ser autosuficiente.

Yoon y col. [82] estudiaron la gasificación de cáscara de arroz en un gasificador downdraft escala banco. El rango de temperatura utilizado fue 600 a 850 °C, con flujo de aire para una relación de equivalencia (ER) de 0,45 a 0,6 para la cáscara de arroz (CA) y de 0,2 a 0,32 para la gasificación de pellets de cáscara de arroz (PCA), resultando ser óptimos los valores de 0,6 para CA y 0,3 para PCA. Demostraron que la composición promedio del gas de síntesis obtenido de CA fue de alrededor del 13,6 %, 14,9 %, 12,9 % y 2,3 % y de PCA de alrededor del 18,6 %, 20,2 %, 8,1 % y 1,5 % de H₂, CO, CO₂ y CH₄, respectivamente, en una base libre de humedad. El poder calorífico del gas fue 1084 kcal Nm⁻³ para CA y 1314 kcal Nm⁻³ para PCA. En comparación con la gasificación de cáscara de arroz, el gas de síntesis generado a partir de la gasificación de los pellets contenía más gases combustibles como H₂ y CO, y menos CO₂, y mostró una mayor estabilidad sin una variación importante en función del tiempo; esto se debe a que el PCA tiene mayor de energía que la cáscara de arroz. Se calculó que la eficiencia del gas frío era superior al 60 % y al 70 % para la gasificación de CA y de PCA, respectivamente. Para generar energía, se utilizó un motor alternativo diseñado para usar básicamente combustible GLP, pero utilizando el gas generado por gasificación. Con esto, se logró una generación de energía estable de 10 kW, demostrando la posibilidad de generación de energía usando gas de síntesis obtenido por gasificación.

Raheem y col. [93] estudiaron la gasificación de bagazo de caña de azúcar (BCA) utilizando un reactor tubular de eje horizontal, con un caudal de 20 mL min⁻¹ de oxígeno en argón (5 % O₂/Ar) como agente oxidante. Investigaron tres parámetros experimentales: temperatura (700, 800 y 900 °C), carga de biomasa (2, 3 y 4 g) y tiempo de residencia (10, 20 y 30 min). Adoptaron la metodología de superficie de respuesta respaldada por un diseño compuesto central para investigar el impacto de los parámetros en la distribución del producto (es decir, gas, alquitrán y carbón) y productos gaseosos (es decir, H₂, CO, CO₂ y CH₄), resultando en un diseño de 15 experimentos. Según los gráficos de superficie de respuesta que se refieren a los modelos y los resultados de ANOVA, la temperatura del reactor fue el parámetro más influyente, seguido del tiempo de residencia. Los autores concluyeron que una temperatura de reacción elevada, una carga de BCA más baja y un tiempo de reacción prolongado, conducen a una producción de gas rica en hidrógeno. Las condiciones óptimas para obtener el mayor rendimiento de H₂ incluyen una temperatura de 900 °C, carga de BCA de 3 g y tiempo de residencia de 20 min.

Awais y col. [94] diseñaron y fabricaron un gasificador de tiro descendente y lo evaluaron utilizando bagazo de caña de azúcar (BCA) y cáscara de coco (CC). Estudiaron el efecto de la relación de equivalencia (ER) (en el rango de 0,15 a 0,30) en la composición, poder calorífico y rendimiento del gas de síntesis, en la eficiencia

de la gasificación (eficiencia de gas frío y caliente) y en el contenido de alquitrán. Para obtener la eficiencia del gas caliente, debe agregarse el calor sensible del gas de síntesis al poder calorífico del mismo. Además, investigaron la eficiencia de eliminación de alquitrán de diferentes instrumentos de limpieza, tales como un separador ciclónico, un depurador húmedo, un filtro de biomasa y un filtro auxiliar. El gas de síntesis promedio producido a partir de 1 kg de bagazo de caña de azúcar y cáscara de coco fue de 3,1 y 2,97 m³, mientras que la cantidad promedio de alquitrán producido fue de 2,5 y 2,2 g Nm⁻³, respectivamente. La temperatura máxima promedio alcanzada en la zona de oxidación, con aire y aire-vapor como agente oxidante, fue de 843 °C y 990 °C para bagazo de caña de azúcar, y 786 °C y 805 °C para cáscara de coco. Los autores observaron que a medida que aumentó la ER, aumentó la concentración de CO e H₂ en el gas producido. Así, para BCA el contenido máximo de H₂ y CO fue de 9,6 a 17,9 % respectivamente, con un valor calorífico de 5.4 MJ Nm⁻³ y una eficiencia de gas frío y caliente de 67 y 60 % respectivamente, para una ER de 0,22. Para CC el contenido máximo de H₂ fue 12,3 % y de CO de 19,3 %, con un valor calorífico de 6 MJ Nm⁻³, una eficiencia de gas frío y caliente de 90 y 76 % respectivamente, para una ER de 0,29. Las eficiencias de eliminación de alquitrán del separador ciclónico, el depurador húmedo, el filtro de biomasa y el auxiliar fueron de 60,6 %, 54,2 %, 56 % y 35 %, respectivamente.

Tsai y col. [95] realizaron pirólisis rápida de paja de arroz, bagazo de caña de azúcar y cáscara de coco, en un reactor tubular calentado externamente, a temperaturas de 400 a 800 °C, rampa de calentamiento de 100 a 500 °C min⁻¹ y tiempo de mantenimiento a la temperatura de pirólisis especificada de 1 a 8 min. Obtuvieron el mayor rendimiento de líquidos, 50 %, cuando utilizaron más de 500 °C, velocidad de calentamiento mayor a 200 °C min⁻¹ y tiempo de mantenimiento mayor a 2 min. También encontraron que el rendimiento total de producto líquido a partir del bagazo de caña de azúcar fue mayor que el de la paja de arroz y la cáscara de coco. Observaron que el producto líquido de pirólisis contenía una cantidad significativa (> 65 %) de agua y menos contenido de compuestos complejos, principalmente con estructuras aromáticas y carbonilo, lo que resulta en un pH bajo y valores caloríficos bajos (4,6-10,3 MJ kg⁻¹ en base húmeda). Los análisis de GC-MS demostraron que los ácidos carboxílicos, los fenoles, los alcoholes y los hidrocarburos oxigenados ramificados son los principales compuestos del bio-oil. Concluyeron que los líquidos de pirólisis son extremadamente complejos y pueden incluir cientos de compuestos orgánicos.

En una investigación posterior, los mismos autores llevaron a cabo la pirólisis rápida de cáscara de arroz en el reactor mencionado anteriormente. Obtuvieron un rendimiento de más de 40 % de bio-oil cuando trabajaron a una temperatura de pirólisis mayor a 500 °C, con velocidad de calentamiento de más de 200 °C min⁻¹, tiempo de mantenimiento mayor a 2 min, temperatura de condensación de -10 °C y tamaño de partícula menor a 0,50 mm. Observaron que los líquidos de pirólisis eran una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos y contenían una gran cantidad de compuestos aromáticos y oxigenados, como ácidos carboxílicos, fenoles, cetonas, etc., lo que resultó en un pH bajo y poderes caloríficos bajos (1546-1820 kcal kg⁻¹), menores que los

de aceites de calefacción ($6000\text{-}9000\text{ kcal kg}^{-1}$), concluyendo que los bio-oils altamente oxigenados deberían mejorarse para aumentar sus poderes caloríficos para ser utilizados como combustibles industriales [96].

Boot-Handford y col. [97] investigaron la pirólisis y gasificación de madera de haya (MH), dos cáscaras de arroz de distinta procedencia (Brasil, denominada CAB, y Tailandia, denominada CAT) y un residuo sólido del tratamiento de aguas residuales de la fabricación textil (RT), utilizando un reactor de lecho fijo de dos etapas a escala de laboratorio. La pirólisis la realizaron en un reactor de lecho fijo utilizando una sola etapa, calentando las muestras de biomasa a una velocidad de 1 K s^{-1} desde la temperatura ambiente hasta 773 K , cuando el reactor se mantuvo durante 900 s para garantizar la pirólisis completa. Con esto observaron que los rendimientos de char aumentaron y los rendimientos de volátiles disminuyeron con el aumento del contenido de cenizas de las biomásas. MH produjo la mayor cantidad de volátiles (líquidos y gases) mientras que RT la mayor cantidad de carbón y menos volátiles. Las cáscaras de arroz produjeron cantidades similares de carbón y volátiles a las de MH, aunque CAT produjo aproximadamente un 40% menos de alquitrán que CAB. Los cromatogramas de exclusión por tamaño SEC revelaron que las muestras de tar tenían una distribución de tamaño molecular bimodal. El tar CAT contenía una mayor proporción de la fracción más pesada en comparación con el tar CAB y la fracción más ligera del tar CAT tenía una masa molecular promedio más alta que el CAB. El análisis elemental de los tars reveló, en todos los casos, contenidos de C ligeramente más altos y contenidos de O ligeramente más bajos que su biomasa original. El contenido de C de los chars de cáscara de arroz fue ligeramente inferior al de MH. Se encontró que el char RT contenía las mayores concentraciones de Na, Ca y Mg, mientras que el char CAT contenía la mayor cantidad de K. Además, realizaron análisis de adsorción de N_2 y porosimetría de Hg en los chars, observando que el de CAB presentó casi el doble de la superficie y el volumen de mesoporos que el CAT. La segunda línea de investigación la realizaron con el uso del reactor en dos etapas, el cual les permitió estudiar las interacciones del craqueo de alquitrán en un entorno de gasificación de tiro descendente simulado, en el que la primera etapa del reactor funcionaba como zona de pirólisis y la segunda etapa como zona de combustión y/o gasificación donde se produce el craqueo de alquitrán. Observaron que el 97% de los alquitranes primarios liberados en la pirólisis de la primera etapa se craquearon en la segunda etapa a 1173 K . Al insertar los lechos de arena en la segunda etapa, no tuvieron ningún efecto adicional en la distribución del producto, pero la presencia de lechos de arena que contienen piedra caliza calcinada o dolomita mejoró aún más el craqueo del alquitrán.

Biswas y col. [98] realizaron la pirólisis lenta de mazorca de maíz (MM), paja de trigo (PT), paja de arroz (PA) y cáscara de arroz (CA), e investigaron los efectos de la temperatura de pirólisis ($300, 350, 400$ y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$) y el tipo de biomasa sobre el rendimiento y la composición de los productos de pirólisis. El rendimiento máximo de bio-oil de $47,3, 36,7, 28,4$ y $38,1\%$ lo obtuvieron a $450, 400, 400$ y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ para MM, PT, PA y CA, respectivamente. El rendimiento a char se redujo a medida que la temperatura aumentó de 300 a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el rendimiento de gas aumentó constantemente de 350 a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Caracterizaron los productos sólidos y líquidos, obteniendo en el análisis de carbono orgánico total (TOC) que el carbono, el elemento principal en

todos los chars producidos, estaba presente en cantidades significativamente mayores en éstos que en su biomasa de origen. La conversión orgánica total fue más alta en el caso del char CA que en los otros residuos. La mayor conversión de biomasa bruta (56,6 %) se produjo en el caso de la CA. El análisis GC-MS demostró que los bio-oils son una mezcla compleja de compuestos orgánicos altamente oxigenados, como fenoles, cetonas, ácidos carboxílicos, etc. Furfural, ciclopenteno y compuestos fenólicos fueron los principales compuestos químicos. De modo similar al FTIR, los espectros de ^1H RMN mostraron un alto porcentaje de grupos funcionales alifáticos (región de 0,5 a 3,0 ppm) para todos los bio-oils, siendo el mayor para CA. Además, estos espectros indicaron la presencia de fenol sustituido y compuestos aromáticos en los bio-oils de las cuatro biomásas, donde los espectros FTIR mostraron los picos que indican la presencia de los mismos grupos funcionales (indicadores de fenoles, alcoholes, alcanos, alquenos, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y aromáticos), que sólo diferían en la intensidad relativa de algunos. Por último, en los análisis FTIR y DRX de los bio-chars de MM, PT, PA y CA, encontraron que las unidades de los componentes de la biomasa se descomponen en la pirólisis y se convierten en los diversos productos.

El análisis de la composición del tar es muy dificultoso, dada la cantidad de grupos químicos presentes y la complejidad de las estructuras de sus componentes. Las técnicas comúnmente usadas para el análisis de la fase acuosa de los líquidos de pirólisis (tales como GC-MS y GC-FID) deben complementarse con otras (tales como FTIR, SEC y RMN), para obtener información más completa acerca de la composición de los tars. Numerosas investigaciones se han desarrollado al respecto, valiéndose cada grupo de autores de diferentes estrategias para facilitar el análisis. A continuación, se analizan algunos casos relevantes.

García-Perez y col. [99] desarrollaron un enfoque para determinar la composición química del bio-oil de pirólisis en términos de familias macroquímicas, usando extracción por solventes y analizando luego con TG, GC-MS y GPC las fracciones obtenidas. Realizaron esto, ya que consideraron la complejidad de la composición química de los bio-oils y pensaron que la agrupación de compuestos en familias químicas es muy útil y necesaria, porque estos materiales pueden ser tratados como una mezcla de pocos grupos en lugar de cientos de compuestos. Produjeron bio-oils por pirólisis al vacío a partir de residuos de corteza de madera blanda (RCMB) y residuos de madera dura rica en fibras (RMDF) y los separaron en dos capas; durante el almacenamiento a 60 °C, la fase presente en la parte superior se denominó "capa superior" y la de la parte inferior se denominó "capa inferior". Luego describieron a los bio-oils como mezclas de ocho macrofamilias, a saber: *A-Compuestos volátiles no polares* (formados principalmente por alquenos y compuestos aromáticos), *B-Compuestos polares volátiles* (incluye ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ciclopentanonas, ciclopentenos y butanonas), *C-Monolignoles* (fenoles, bencenodíoles, guaiacoles y siringoles), *D-Compuestos polares con volatilidad moderada* (los compuestos que identificaron por GC-MS fueron principalmente monolignoles y también identificaron el 5-metil-2-furaldehído), *E-Azúcares* (incluye la evaporación de algunos monoazúcares y el craqueo de poliazúcares, detectando sólo levoglucosano), *F-Compuestos derivados de la extracción* (ácidos grasos y resínicos, parafinas y fenantrenos), *G-Compuestos no*

polares pesados (los compuestos no pueden ser identificados por GC-MS debido a su baja volatilidad), y *H-Compuestos polares pesados* (con un comportamiento térmico similar a la lignina).

Mullen y Boateng [68] separaron el tar (que denominaron lignina pirolítica) de los bio-oils producidos por pirólisis rápida en un reactor de lecho fluidizado, a partir de paja de cebada, cáscaras de cebada, pasto varilla, paja de soja y aserrín de roble, y luego los caracterizaron mediante análisis elemental, pirólisis Py-GC/MS, espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) y cromatografía de permeación en gel (GPC). La separación la realizaron en primer lugar con hexano para eliminar compuestos insolubles en agua de bajo peso molecular, y en segundo lugar con el agregado de agua fría, agitación y filtración. La Py-GC/MS reveló que los tars se derivaron en su mayoría, pero no en su totalidad, de la fracción de lignina, que estaban compuestos en gran parte por anillos aromáticos, sustituidos con cantidades variables de grupos metoxi y unidos por diversos tipos de conectores alifáticos, y que en general la relación carbono/oxígeno fue más alta para los tars que para las ligninas que se extraen de las biomásas, lo que sugiere que la lignina se desoxigena ligeramente durante el proceso de pirólisis. En el análisis de RMN encontraron que existen varios tipos de enlazadores alifáticos entre los anillos aromáticos de los tars. Por último, el análisis GPC mostró que los dímeros y trímeros fueron el tamaño oligomérico más común en los tars, aunque se detectaron unidades que comprendían una amplia variedad de pesos moleculares, como en el caso de la paja de cebada y la cáscara de cebada, en la que entre el 15 y el 30 % tenía un peso molecular mayor a 1500 Da.

Scholze y Meier [100] obtuvieron ligninas pirolíticas (tars) a partir de bio-oils de pirólisis como un polvo homogéneo fino mediante un método de precipitación en el que agregaron agua enfriada con hielo mientras se agitaba a 6000 rpm con un homogeneizador de alta velocidad, filtraron la suspensión y secaron los tars húmedos al vacío a temperatura ambiente. Luego emplearon cinco métodos de caracterización para dilucidar la composición de ocho ligninas pirolíticas provenientes de diferentes procesos de pirólisis y biomásas, y los compararon con algunos datos de ligninas de madera molida (LMM). Encontraron rendimientos de tar que oscilaban entre el 16 y el 22 %. La composición elemental de éstos, en comparación con su correspondiente LMM, no fue similar, pero estaban en el mismo rango. La pirólisis analítica combinada con GC/MS, los datos de FTIR y los resultados del análisis de grupos funcionales mostraron que la lignina pirolítica es similar a las ligninas técnicas. En el análisis Py-GC/MS de los tars observaron cantidad muy baja, incluso la ausencia, de algunos productos típicos de degradación de la lignina con una cadena lateral intacta, por lo cual concluyeron que la cadena lateral de propilo fue destruida en gran medida durante el proceso de pirólisis. Los resultados de FTIR indicaron que un contenido de oxígeno y de carbono cambiante afecta principalmente a la intensidad de las bandas de absorción de carbonilo. Si estos resultados pudieran verificarse también para bio-oils completos, el análisis FTIR podría usarse como una técnica rápida para predecir el contenido de grupos carbonilo. Además, estas investigaciones pueden revelar resultados relacionados con el envejecimiento de los bio-oils. El contenido de grupos metoxilo de los tars se redujo por pirólisis, en comparación con las LMM. Los índices de metoxilo de los tars de madera dura tuvieron números más altos que los de las muestras de madera blanda, lo

que indica menos reacciones de desmetoxilación. El contenido de grupos hidroxilo (10,7-13,6 %) en la lignina pirolítica fue similar al de las LMM (12,0-14,7 %). Por último, calcularon los poderes caloríficos de los tars a partir del análisis elemental, obteniendo valores en el rango entre 24,4 y 29,4 MJ kg⁻¹. Tal como esperaban, debido a la menor cantidad de oxígeno, los poderes caloríficos disminuyen con el siguiente orden: tar > LMM > bio-oil.

En un artículo posterior, Scholze y col. [101] continuaron con la caracterización de las ocho ligninas pirolíticas presentadas anteriormente. Del análisis GPC determinaron que el peso molecular promedio (Mw) de los tars de pirólisis se encontraba entre 650 y 1300 g mol⁻¹, lo que indica que consisten principalmente en tri- y tetrámeros de unidades HGS (unidades de hidroxifenilo, guaiacilo y siringilo). Para las ligninas pirolíticas, el Mw de las muestras de madera blanda fue mayor que el de las muestras de madera dura, lo que puede ser una pista de la mayor tendencia de las muestras de madera blanda a las reacciones de polimerización. El Mw de LMM (lignina de madera molida) fue aproximadamente diez veces mayor que el de los tars, lo que los autores explican por un alto grado de división térmica durante el proceso de pirólisis, lo que también se reflejó en los espectros de ¹³C-RMN. Las proporciones de unidades HGS de los tars las obtuvieron a partir de Py-GC/MS y las compararon con datos de LMM. Los autores observaron que los resultados de Py-GC/MS no concuerdan con el análisis químico y que las proporciones de HGS se pueden calcular directamente a partir de los datos de FTIR, aunque se necesitan LMM bien caracterizadas para calibrar el sistema. Por otro lado, determinaron los grupos carbonilo de los tars mediante oximación química húmeda, encontrando que la cantidad de grupos carbonilos se distribuye en un amplio rango (1,8-5,1 mol kg⁻¹), aunque indicaron que son necesarias más investigaciones para la confirmación y más conclusiones. En base a los datos del análisis elemental y la determinación del grupo metoxilo, asumieron una estructura básica de unidades de feniletano para las ligninas pirolíticas. Estos datos se combinaron con mediciones de GPC y dieron como resultado un grado medio de polimerización (DP) entre 4 y 9. En la evaluación de los espectros de ¹³C-RMN observaron algunas señales pequeñas que indican restos de lignina residual con estructuras de éter; sin embargo, la mayoría de los enlaces de éter en la lignina nativa se habían dividido. Como consecuencia, la lignina pirolítica podría consistir principalmente en compuestos aromáticos alquilados unidos por enlaces recién formados, diferentes de los alquil-aril-éteres. Finalmente, concluyeron que el fraccionamiento de la lignina pirolítica y el uso conjunto de otras técnicas, como la cromatografía líquida, son necesarios para dilucidar aún más la estructura de los tars.

Bayerbach y col. [102] continuaron con el trabajo realizado por Scholze, Hanser y Meier, pero centrándose en la elucidación de las características de la masa molar de los tars de pirólisis. Realizaron la separación de lignina pirolítica (tar) de bio-oil de pirólisis de madera de haya de la misma manera que los autores mencionados, pero la precipitación se realizó 2 horas después de la producción y 2 meses después; además, fraccionaron una muestra de éste último mediante SEC preparativo, obteniendo 4 fracciones. Para la caracterización utilizaron espectrometría de masas de ionización por desorción láser asistida por matriz-

tiempo de vuelo (MALDI-TOF-MS), espectrometría de masas de ionización por desorción láser-tiempo de vuelo (LDI-TOF-MS) y espectrometría de masas de ionización de campo de pirólisis analítica resuelta por temperatura (Py-FIMS) y compararon los resultados con datos de la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). En los espectros MALDI-TOF-MS vieron estructuras detalladas de la distribución de masa molar (DMM) de los tars y sus fracciones, en comparación con los cromatogramas SEC. LDI-TOF-MS les permitió observar espectros más claros que MALDI-TOF-MS en rangos de masa por debajo de 400 Da. Los espectros Py-FIMS contenían masas de monómeros y dímeros expulsados térmicamente, pero no fragmentados. Fue el único método que les permitió la identificación parcial de estructuras monoméricas y diméricas de todas las muestras. Encontraron que los monómeros detectados correspondían a compuestos derivados de lignina y que los dímeros detectados tenían algunas similitudes con las estructuras de fenilcumarano. El tar de bio-oil envejecido mostró un mayor contenido de oligómeros superiores y un peso molecular promedio más alto. Los diversos valores de masas molares encontrados indicaron, en contraste con la lignina nativa, una gran variedad de diferentes tipos de cadenas laterales que podrían ser cadenas C_1 a C_3 saturadas e insaturadas con grupos hidroxilo o carbonilo, aparte de las diferentes cantidades de grupos metoxi. Los autores concluyeron que la combinación de cuatro métodos diferentes para la caracterización de masas molares los condujo a una comprensión de la estructura de la lignina pirolítica, que no podría lograrse con un solo método, y que los datos obtenidos pueden ayudar a facilitar el uso de bio-oils y tars en aplicaciones energéticas y químicas.

Bayerbach y Meier [103] buscaron elucidar la estructura química de la lignina pirolítica (tar) utilizando métodos espectroscópicos (FTIR y 1H RMN) y químicos. Obtuvieron tars por separación de los bio-oils de pirólisis rápida de haya, abeto y bambú, y también sus correspondientes ligninas de madera molida (LMM). Observaron que los tars contenían menos grupos funcionales en comparación con la LMM debido a la ruptura de enlaces durante la pirólisis, que el contenido de carbonilo de los tars fue de 1,5 a 2 veces mayor que de los correspondientes LMM (por FTIR los valores fueron ligeramente más bajos), que existen reacciones de desmetoxilación durante la pirólisis ya que el contenido de grupos metoxilo de los tars disminuyó un 43 % respecto con los LMM, y que en las ligninas pirolíticas aproximadamente 2/3 de los grupos OH se pueden atribuir a tipos fenólicos y 1/3 a OH alifático. Además, llevaron a cabo tioacidólisis de LMM de haya y de los tars de bio-oils almacenados durante 1 día, 1 semana y 6 meses, encontrando que los principales productos de la degradación de la LMM no se encontraban en los tars, lo que los llevó a la conclusión de que no había enlaces β -O-4 ni α -O-4 intactos. Realizaron oxidación con permanganato de potasio, que es un método de degradación química para determinar el tipo y la frecuencia de los enlaces entre los anillos aromáticos de las ligninas, hallando la presencia de 9 ésteres metílicos aromáticos del ácido carbónico en las ligninas pirolíticas de haya y abeto. Los resultados de estos análisis fueron utilizados como base para proponer cinco estructuras químicas de las ligninas pirolíticas, que van desde un tetrámero hasta un octámero. Los oligómeros se caracterizaron típicamente por estructuras de bifenilo, fenilcumarano, difeniléteres, estilbeno y resinol. Concluyeron que la formación del tar se da por reacciones de recombinación y eyección térmica de fragmentos de lignina intactos.

Tessarolo y col. [104] obtuvieron bio-oils de madera de pino (MP) y bagazo de caña de azúcar (BCA) en diferentes condiciones de pirólisis térmica y catalítica (con zeolita ZSM-5) y los analizaron mediante ^1H RMN, cromatografía de gases bidimensional integral con espectrometría de masas de tiempo de vuelo (GC $\times$ GC-TOF MS) y espectrometría de masas de resonancia de ciclotrón de iones por transformada de Fourier de ionización por electropulverización de iones negativos (ESI(-)-FT-ICR MS). El análisis ^1H RMN proporciona una evaluación completa del perfil de composición de los bio-oils y las técnicas GC $\times$ GC-TOF MS y ESI(-)-FT-ICR MS proporcionan una especiación detallada de la composición química de los mismos. Los bio-oils obtenidos fueron de composición similar pero con diferentes proporciones en cada clase. Las principales clases de compuestos identificados fueron ácidos, cetonas, fenoles, O-heterocíclicos e hidrocarburos aromáticos. Los autores observaron que la pirólisis catalítica produjo desoxigenación, aumento en la abundancia de hidrocarburos aromáticos y descomposición de la lignina para producir principalmente compuestos fenólicos con cantidades más bajas de carbono y oxígeno. Encontraron, también, que el uso de temperaturas más altas en la pirólisis indica un aumento en la tasa de degradación de los constituyentes de la biomasa. Los resultados de las tres técnicas fueron esenciales para obtener una elucidación completa y complementaria de la composición química de los bio-oils, siendo esto importante para definir las aplicaciones más adecuadas para los mismos y el tipo de proceso requerido para su posterior mejora.

Wang y col. [105] realizaron una separación de varios pasos de monofenoles y ligninas pirolíticas mediante el uso de una solución ácida, una solución alcalina y de solventes orgánicos, para lograr una utilización de alto valor de la fase insoluble en agua (tar) del bio-oil de pirólisis. El bio-oil lo obtuvieron por pirólisis de aserrín de lauán en un reactor de pirólisis de lecho fluidizado a 550 °C. En el proceso de separación obtuvieron una fases soluble y una insoluble en agua, una fracción de macromoléculas neutras A (FA), una fracción fenólica B (FB), una fracción fenólica C (FC), lignina pirolítica de alto peso molecular (LPAPM) y lignina pirolítica de bajo peso molecular (LPBPM). La identificación de compuestos en el bio-oil y en las fracciones fenólicas a realizaron con cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS), mientras que a las ligninas pirolíticas las analizaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de permeación de gel (GPC). Encontraron que los contenidos relativos de componentes fenólicos totales en FB y FC ascendieron a 94,35 y 54,33 %, respectivamente, mientras el contenido de guaiacoles en FB fue 48,27 %. El análisis estructural de las ligninas pirolíticas mostró que las unidades estructurales primarias eran del tipo guaiacol y siringol; y que los polímeros con peso molecular superior a 1000 predominaron en LPAPM, mientras que LPBPM contenía más grupos hidroxilo fenólicos reactivos, lo que la hace adecuado para la síntesis de resinas fenólicas.

Los tars de pirólisis de biomasa lignocelulósica pueden utilizarse para numerosas y diferentes aplicaciones; todas ellas en proceso de investigación. A continuación se analizan algunas, que permiten plantear escenarios posibles de utilización y valorización de esta fracción de los líquidos de pirólisis.

Effendi y col. [64] realizaron una revisión sobre la producción y utilización de líquidos del procesamiento térmico de biomasa para sustituir el fenol sintético y el formaldehído en resinas de fenol-formaldehído. Estas resinas se emplean principalmente en la fabricación de paneles de madera como madera contrachapada, tableros de fibra de densidad media, tableros de partículas y tableros de virutas orientadas. Los métodos de conversión térmica más importantes para este fin son la pirólisis rápida y al vacío, la licuefacción a presión y la fenólisis. Estos métodos requieren que la biomasa contenga lignina para lograr un producto rico en fenoles, por lo cual sólo consideraron las materias primas de biomasa lignocelulósica, las fracciones de biomasa enriquecidas con lignina y la lignina. Las resinas fueron preparadas utilizando el producto líquido completo o una fracción enriquecida en fenoles obtenida después de la condensación fraccionada o un procesamiento posterior, como la extracción con solvente. En general, sólo fueron factibles sustituciones de alrededor del 50 % o menos sin degradar significativamente las propiedades importantes de la resina. En la mayoría de los casos, en cuanto a la fuerza de unión, los paneles se desempeñaron relativamente bien, a veces incluso mejor que con resinas comerciales, pero algunos otros aspectos del material no resultaron del todo satisfactorios (como los tiempos de prensado de los paneles de madera, la variabilidad de las propiedades de las resinas renovables, el olor, la falta de sitios reactivos en comparación con el fenol y el potencial de mayores emisiones de compuestos orgánicos volátiles). Este estudio muestra que se ha realizado un esfuerzo considerable para variar el proceso y las condiciones de recuperación para obtener un producto rico en fenoles con alta reactividad que sea equivalente en todos los aspectos a las resinas estándar a base de fenol, pero que se requiere más investigación para lograr satisfacer requisitos de calidad.

Bansode y col. [70] utilizaron lignina kraft recuperada de biorrefinería (LK-B), bio-oil producido a partir de la licuefacción con solvente de la lignina industrial (BO-LS/L) y bio-oil obtenido de la pirólisis rápida de madera de pino (BO-P/MP), para sustituir el 50 %p de fenol en una resina de fenol-formaldehído Novolac (NPF). El BO-P/MP era la fase orgánica del bio-oil, principalmente lignina pirolítica (tar). Estas resinas de base biológica se compararon con la resina 100-NPF (Novolac PF fabricada en laboratorio) como referencia. Caracterizaron tanto LK-B, BO-LS/L, BO-P/MP, como las resinas obtenidas. Los resultados mostraron que las fuentes fenólicas poseían restos funcionales derivados de lignina y polisacáridos, y que eran adecuadas para la síntesis de resinas. Utilizaron FTIR y ¹H RMN para explicar que las resinas NPF se sintetizan con éxito, formando enlaces metileno en sus estructuras. También utilizaron el análisis DSC para investigar el curado de las resinas y optimizar el proceso para la unión de madera. Observaron que la fuerza de unión resultante de cada adhesivo de resina, medida al pegar dos piezas de madera, indicó una capacidad de adhesión significativamente diferente debido a las diferencias estructurales. La fuerza de unión de las muestras de madera prensadas con los adhesivos 50-NPF-BO-LS/L y 50-NPF-BO-P/MP fue menor que la de las muestras prensadas con el adhesivo 50-NPF-LK-B. La posible razón que encontraron es que en los bio-oils, junto con los compuestos fenólicos, se detectan otros compuestos como fracciones alifáticas y carbohidratos, lo que limita la reactividad y la interacción entre grupos funcionales en la resina. En general, obtuvieron buenos resultados con las resinas NPF de base biológica, pero la lignina LK-B fue el sustituto

adecuado del fenol a base de petróleo en la síntesis de resina NPF porque mostró una alta fuerza de unión con una energía de curado moderada.

Los tars también pueden considerarse para su incorporación en mezclas asfálticas, en reemplazo parcial de recursos fósiles, cumpliendo además el rol de antioxidantes. Por ejemplo, Zhang y col. [71] prepararon bioasfalto usando tar de pirólisis rápida de aserrín para modificar el asfalto de petróleo. Caracterizaron el tar antes de ser agregado al ligante asfáltico, y lo incorporaron con las siguientes proporciones: 10, 15, 20, 25 y 30 %. También utilizaron la prueba del horno rotatorio de película delgada (RTFO) para verificar si el rendimiento a alta temperatura y las propiedades anti-envejecimiento del bioasfalto mejoraron. Encontraron que el proceso de separación del tar respecto de la fase acuosa de los bio-oils tiene influencia en las propiedades del bioasfalto, y que el agregado de tar al ligante asfáltico es confiable y mejora el rendimiento a alta temperatura y las propiedades anti-envejecimiento.

Zhou y col. [106] investigaron los efectos de los parámetros de pirólisis sobre las propiedades fisicoquímicas del char y el bio-oil, para su posterior utilización como modificadores de asfalto. Realizaron la pirólisis rápida de estiércol de cerdo y desechos de madera a diferentes temperaturas (450, 500 y 550 °C) y velocidades de flujo de N₂ (10, 20 y 30 l min⁻¹), y evaluaron las propiedades y el rendimiento de char y bio-oil. Realizaron un mejoramiento del bio-oil de manera de separar la fase acuosa, colocándolo en un vaso de vidrio en relación 1/6 en volumen y agregando agua a 10 °C en relación 2/3 en volumen, lo agitaron por 30 min en un mezclador de alto cizallamiento y lo filtraron al vacío para obtener el “bio-oil mejorado”. Luego prepararon bioasfaltos (asfalto modificado con bio-oil) con 50, 75 y 100 % de bio-oil, añadieron 2 % de char para preparar el asfalto modificado con char. Al asfalto modificado con char y bio-oil lo prepararon con 2 % de char más 8 % de bioasfalto. Observaron que el char podía alterar las propiedades del asfalto, incluida la penetración, el punto de reblandecimiento, la ductilidad, la viscosidad y el módulo complejo. En cuanto al agregado de bio-oil, al aumentar su contenido, aumentó la penetración pero disminuyó el punto de reblandecimiento y la ductilidad. Encontraron que el punto de reblandecimiento del asfalto modificado disminuye al aumentar la temperatura de pirólisis durante la producción del char y el bio-oil que son agregados, aunque la penetración y la viscosidad aumentan, lo que hace que el asfalto sea más suave y mejora su fluidez. En conclusión, encontraron que el uso del char y bio-oil para modificar el asfalto de petróleo es una aplicación prometedora.

Ariza y col. [107] generaron tres bioasfaltos mediante la incorporación de 5,5, 7,5 y 9,5 %p de tar a un asfalto convencional CA 30. El tar provenía de la pirólisis de cáscara de arroz en un reactor continuo de flujo descendente. Evaluaron el efecto rejuvenecedor del tar y el porcentaje óptimo de mezcla en los asfaltos convencionales determinando el índice Pfeiffer (Ip), las viscosidades a 60 y 135 °C, la distancia de penetración y la temperatura de ablandamiento (TA). Obtuvieron que el bioasfalto con el agregado de 7,5 %p de tar presentó la menor viscosidad a 60 °C, la menor temperatura de ablandamiento, el menor índice Pfeiffer y la mayor distancia de penetración, lo que indicó que la capacidad de dispersión de los asfaltenos, la

susceptibilidad térmica y la fluidez fue mayor en el bioasfalto que en asfalto CA 30. Con esto los autores demostraron el efecto rejuvenecedor del tar, siendo más notable en el bioasfalto con 7,5 %p de tar.

A partir del tar pueden obtenerse diversos compuestos químicos. Por ejemplo, Zhang y col. [76] obtuvieron hidrocarburos aromáticos y fenoles por hidrocrackeo de lignina pirolítica utilizando catalizadores de MoO_3 , HZSM-5 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. El bio-oil lo obtuvieron por pirólisis rápida de madera de pino y el tar lo separaron por adición gota a gota de agua fría en el bio-oil con agitación vigorosa. Los resultados mostraron que la lignina pirolítica puede convertirse en hidrocarburos aromáticos y fenoles en un proceso de una etapa. Los autores observaron que los rendimientos de hidrocarburos aromáticos sin catalizador o con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que consideraron inerte) fueron sólo del 0,4 y 0,9 %, respectivamente, lo que sugiere una reacción de craqueo menos eficiente en un ambiente térmico respecto del catalítico (con HZSM-5 y MoO_3). MoO_3 fue más eficiente para la obtención de hidrocarburos aromáticos y fenoles, con rendimientos de hasta 9,2 y 7,9 %p, respectivamente, en condiciones de 340 °C y atmósfera de H_2 . Para este sólido, exploraron también la regeneración por calcinación en presencia de O_2 .

Qu y col. [77] utilizaron tar para la producción de fibras de carbono en busca de una ruta alternativa de producción, ya que observaron que la calidad de las fibras de carbono a base de lignina aún era demasiado baja para considerarla para aplicaciones estructurales, a pesar de haberse probado varios tipos de lignina y optimizado su proceso de fabricación. Si bien el tar tiene algunas similitudes estructurales con la lignina, está formado por unidades fenólicas más pequeñas con grupos funcionales reactivos, como grupos fenólicos hidroxilo, carbonilo y vinilo; por lo tanto, tiene el potencial de volver a polimerizarse en estructuras más adecuadas para la producción de fibras de carbono. En comparación con la lignina técnica tal como se recibe, la lignina pirolítica puede contener menos impurezas porque la mayoría de las impurezas de la biomasa permanecen en el char en lugar del bio-oil cuando se piroliza la biomasa. En este estudio, aislaron el tar del bio-oil de pirólisis de roble rojo y lo lavaron con tolueno para eliminar los compuestos de baja masa molar (Mw) y estrechar la distribución de Mw. Luego repolimerizaron este tar en presencia de un catalizador ácido para aumentar tanto la estabilidad térmica como la Tg (temperatura de transición vítrea) del precursor. Después lo procesaron aún más en fibras de carbono mediante hilado en estado fundido, estabilización oxidativa y carbonización, obteniendo fibras de carbono cuya resistencia a la tracción promedio y módulo fueron 855 MPa y 85 GPa, respectivamente. La fibra de carbono individual obtuvo una resistencia a la tracción de hasta 1014 MPa y un módulo de 122 GPa. Los autores indican que los resultados sugieren que la lignina pirolítica es un precursor prometedor para la producción de fibras de carbono de bajo costo.

El char residual de los procesos termoquímicos (pirólisis y gasificación) de biomasa lignocelulósica, que contiene las cenizas del material de partida y un residuo carbonoso formando un único material sólido, puede utilizarse también para aplicaciones novedales, en reemplazo de materiales comerciales poco amigables con el ambiente. Algunos ejemplos son los que se describen a continuación:

Rahim y col. [108] utilizaron residuos de coco para producir adsorbentes de metales pesados en soluciones acuosas. Elaboraron adsorbentes con residuos de coco desecado (DCW), y también adsorbentes de char de residuos de coco desecado (DCWC) producidos por carbonización (pirólisis) a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C). Al caracterizarlos observaron que los DCWC tenían mayor área superficial y más carbono en su composición que el DCW. Luego realizaron un estudio de la capacidad de adsorción de Pb(II) en aguas residuales bajo la influencia del pH, la concentración inicial, el tiempo y la temperatura, encontrando que todos los adsorbentes mostraron una eliminación de metal altamente efectiva, lo que indica que tienen potencial como adsorbentes eficientes y económicos para aplicaciones industriales. En general, los hallazgos mostraron que el char de pirólisis a 500 °C de residuos de coco desecados fue el más efectivo en la adsorción debido a su estructura altamente carbonosa, su superficie específica y volumen de poros altos, y su mayor capacidad máxima de monocapa. Por último, encontraron que los adsorbentes son regenerables hasta cinco ciclos de adsorción-desorción de Pb(II) con la capacidad de sostener la eliminación de Pb(II) por encima del 85 %.

Bishnoi y col. [109] investigaron sobre el uso de carbón de cáscara de arroz activada (ARH) y alúmina activada (AA), como adsorbentes de Cr(VI) en soluciones acuosas. El primer adsorbente lo prepararon lavando la cáscara de arroz con agua, remojándola en una solución de formaldehído al 1 % durante una noche, lavándola nuevamente con agua destilada, secándola en un horno de aire caliente a 120-140 °C por 24 hs y carbonizándola a 300 °C durante 30 min en una mufla. El carbón obtenido fue molido y tamizado para obtener dos tamaños de partículas: 0,3 y 1,0 mm. Encontraron que la capacidad de adsorción de ARH es comparable con el AA de base comercial, que la eliminación depende del pH y que cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor es la capacidad de adsorción, como lo demostró la eliminación del 93,28 y 81,78 % de Cr(VI) con 0,3 y 1,0 mm de ARH, respectivamente.

Wang y col. [110] realizaron una revisión sobre el uso de bio-char (BC) de pirólisis modificado para la eliminación de metales pesados (MP) en aguas residuales. Evaluaron los métodos y características de la preparación de BC modificado considerando diferentes materiales de desecho, los correspondientes mecanismos de remoción de metales pesados de las aguas residuales y el potencial de recuperación y reutilización de BC enriquecido con MP. Las modificaciones realizadas al BC pretendían aumentar la afinidad de éstos por los metales pesados. Los métodos de modificación incluyeron la activación de un paso, donde los pasos de carbonización y modificación se lograron simultáneamente, y la activación de dos pasos, donde la pirólisis directa de la biomasa residual para formar BC fue seguida por métodos de modificación (generalmente métodos químicos). Propusieron que, a pesar de la variedad de métodos de modificación disponibles, en general, la eliminación de MP de soluciones acuosas con BC probablemente ocurre a través de mecanismos de interacción físicos y químicos (como la formación de complejos, la atracción electrostática, el intercambio iónico, la precipitación superficial y/o co-precipitación, o reducción). Mostraron que para promover la aplicación generalizada de BC en el tratamiento de aguas, es esencial combinar la eficiencia de

adsorción adecuada con una biomasa residual apropiada y de bajo costo como materia prima para la producción de BC, y también que es fundamental garantizar que la elución con reactivos apropiados sea posible para lograr una recuperación efectiva de MP y el reciclaje de biomasa. Algunos estudios establecieron que el BC saturado con MP adsorbidos se puede eluir usando múltiples lavados con un ácido fuerte (HNO_3 , HCl o H_2SO_4) o un álcali fuerte (NaOH). Observaron que los BC se pueden usar como catalizador directo o como soporte debido a la estabilidad química, el alto nivel de grupos funcionales superficiales y la porosidad. Además, el BC y los metales adsorbidos se complementan entre sí durante el proceso de pirólisis, y la adición de metales mejora el rendimiento catalítico. Alternativamente, los BC cargados con MP se pueden convertir en capacitores y otros dispositivos de almacenamiento de energía, lo que mejora la eficiencia catalítica y su capacidad para adsorber y degradar contaminantes, logrando una funcionalidad altamente efectiva y un método para reciclar materiales de desecho. Los autores confirmaron la eficacia de la utilización de BC en la remediación de la contaminación por MP, pero observaron que los estudios actuales sólo evalúan en condiciones de laboratorio, mientras que los cuerpos de agua reales a menudo contienen una variedad de contaminantes con combinaciones complejas de componentes. Por lo tanto, concluyen que se requiere más información sobre la aplicación a gran escala de bio-char en entornos prácticos.

Akram y col. [111] estudiaron el tratamiento de agua contaminada con As pentavalente [As(V)] usando char de cáscara de huevo. Evaluaron la influencia de varios parámetros (tiempo de contacto, pH, concentración del metal, dosis de adsorbente y presencia de aniones) sobre la eficiencia de eliminación de As(V) . Como biosorbente, el char posee numerosos grupos funcionales como carbonilo, grupos amino e hidroxilo, los cuales se encuentran en la superficie y ayudan a eliminar metales pesados como el Hg, el Cr y el As; las cáscaras de huevo, que contenían 94 % de carbonato de calcio, 1 % de carbonato de magnesio y 4 % de materia orgánica, fueron lavadas y secadas en una mufla precalentada a 450 °C durante 2 h; el material obtenido fue luego molido y tamizado, obteniéndose un char con contenido de humedad y sólidos totales de 2 y 90 %, respectivamente. En los experimentos de adsorción, observaron que a pH 4.2 obtenían una eliminación del 96 % de As(V) , que a una dosis de sorbente de 0,9 mg l⁻¹, se eliminaba el 95,5 % de As(V) , y que un tiempo de contacto de 2 h era óptimo para la eliminación máxima del metal. Los resultados de SEM confirmaron que el char tenía una estructura porosa irregular, mientras que los datos de EDS indicaron la presencia de As luego de la adsorción, lo cual fue confirmado además por análisis XPS. En conclusión, los autores demostraron que el char de cáscara de huevo tiene una eficiencia notable en la eliminación de As(V) de una solución acuosa y que podría ser un adsorbente rentable y no agresivo con el medio ambiente.

Aljeboree y col. [112] prepararon carbón activado a partir de cáscara de coco (CACC) con H_2SO_4 como agente de activación y estudiaron la capacidad estática de adsorción de colorantes textiles (GRL y DY12) de soluciones acuosas. En primer lugar, lavaron las cáscaras de coco con agua destilada para eliminar las impurezas adheridas y las secaron a 110 °C durante 24 hs, las molieron y tamizaron para obtener partículas de tamaño entre 1 y 2 mm. Realizaron la pirólisis de las cáscaras secas a 500 °C durante 2 hs, dejaron enfriar la

muestra carbonizada y remojaron 20 g de esta con 60 g de H_2SO_4 al 50 % en 100 mL de agua destilada durante 24 hs a temperatura ambiente. Luego la secaron a 110 °C y la activaron a 600 °C durante 4 hs. Lavaron varias veces con agua destilada la muestra H_2SO_4 /carbón activado (CACC) preparada, hasta filtrado neutro y la secaron a 110 °C hasta peso constante. Los experimentos cinéticos los realizaron agitando 100 mL de solución de colorante con 50 mg de CACC a velocidad de agitación constante (120 rpm), en un baño de agua a 20 °C y pH neutro, durante 120 min y extrajeron dos mililitros de muestra a intervalos de tiempo adecuados. El desplazamiento de los picos en el espectro FTIR confirmó la adsorción de colorantes GRL y DY12 en CACC. El estudio SEM también, al observarse diferencia en la morfología de la superficie del adsorbente antes y después de la adsorción. Los resultados mostraron que la adsorción de los colorantes fue favorable a pH ácido, que la adsorción aumenta con el aumento de la concentración inicial de colorante y el tiempo de contacto, pero disminuye con la cantidad de adsorbente, el tamaño de las partículas y la temperatura del sistema. Los autores aplicaron cuatro modelos cinéticos para probar los datos experimentales, obteniendo el siguiente orden según ajuste: Quimisorción > Pseudo-segundo orden > Pseudo-primer orden > Difusión intra-partícula. También realizaron estudios termodinámicos para comprender los procesos de eliminación de los colorantes seleccionados en CACC, demostrando la naturaleza espontánea y exotérmica del proceso de adsorción debido a los valores negativos tanto del cambio de energía libre como del cambio de entalpía.

Shen y col. [85] desarrollaron un proceso de pirólisis/gasificación catalítica de biomasa con conversión de alquitrán in-situ, utilizando char de cáscara de arroz (CA) y catalizadores de Ni-Fe soportados en char. El char CA lo obtuvieron por pirólisis lenta a 700 °C en atmósfera de N_2 . Los catalizadores Ni char, Fe char y Ni-Fe/char los prepararon por el método de impregnación por humedad incipiente y fueron calcinados, mientras que al catalizador Ni-Fe char lo prepararon sin calcinación. Antes de esto, realizaron la caracterización de la cáscara de arroz y del char de CA, a partir de las cuales observaron que el char es un material carbonoso altamente poroso similar al carbón activado, por lo que tiene características adecuadas para ser utilizado como soporte o adsorbente del catalizador. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 indicaron que el char tenía una mejor capacidad de adsorción de iones metálicos que la CA; consecuentemente, el char CA puede modificarse y usarse como un adsorbente carbonoso con un alto contenido de SiO_2 y alta conductividad y estabilidad térmica. El análisis TGA les permitió inferir que el alto contenido de SiO_2 en el char CA le confirió estabilidad térmica y resistencia a la abrasión. En el análisis EDX observaron materiales cristalinos de SiO_2 , SiC y Si/C. En cuanto a la eficiencia de los catalizadores, alcanzaron aproximadamente el 92,3 y el 93 % de conversión del alquitrán condensable utilizando Ni-Fe char (sin calcinación) y Ni char (con calcinación), respectivamente. Cabe señalar que el alquitrán condensable podría transformarse catalíticamente en alquitrán no condensable o gases, lo que daría como resultado un aumento del poder calorífico de los productos gaseosos en beneficio de los sistemas de generación de energía. En resumen, los autores encontraron que el char CA juega dos papeles importantes durante el proceso de pirólisis de la biomasa: por un lado, actúa como reductor intermedio para reducir los óxidos metálicos y el CO_2 , y por otro lado, puede considerarse como un soporte adsorbente para adsorber iones metálicos y alquitrán.

1.8. Referencias

- [1] Lim, J. S.; Manan, Z. A.; Alwi, S. R. W.; 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.
- [2] *Ley Nacional N°27.350, "Investigación médica y científica de uso medicinal de la planta de cannabis y sus derivados"*, 2017, y *Decreto Reglamentario 883/2020*. Ministerio de Justicia de la Nación. Disponible en: www.infoleg.com.ar (consulta 02/2024).
- [3] *Resolución 673/2022*, Ministerio de Salud de la Nación, 2022. Disponible en: www.boletinoficial.gob.ar (consulta 02/2024).
- [4] *Ley Nacional N°27.669, "Marco regulatorio para el desarrollo de la industria del cannabis medicinal y el cáñamo industrial"*, Ministerio de Justicia de la Nación, 2022. Disponible en: www.boletinoficial.gob.ar (consulta 02/2024).
- [5] *Resolución 258/2018*, Ministerio de Seguridad de la Nación, 2018. Disponible en: www.argentina.gob.ar (consulta 02/2024).
- [6] *Crece la biomasa en Argentina*. Disponible en: www.enel.com.ar (consulta 04/2022).
- [7] Bragachini, M.; Mathier, D.; Méndez, J.; Bragachini, M.; Saavedra, A. *Energías renovables: las oportunidades de Argentina para generar bioenergía en origen*. INTA y Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Monografía.
- [8] *Primera planta de tratamiento de residuos de la actividad forestal en la Argentina*, FONTAR-Fondo Tecnológico Argentino, 2014. Disponible en: www.agencia.mincyt.gob.ar (consulta 04/2022).
- [9] *Canale procesará sus residuos para hacer energía eléctrica*, 2018. Disponible en: www.diarioeldespertador.com.ar (consulta 04/2022).
- [10] IEA, International Energy Agency. *Key World Energy Statistics 2021*. 2021.
- [11] Energy Institute (2023). *Statistical review of world energy*, 72nd ed. ISSN 2976-7857.
- [12] Ang, T. Z.; Salem, M.; Kamarol, M.; Das, H. S.; Nazari, M. A.; Prabakaran, N. (2022). *A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions*. Energy Strategy Reviews, 43, 100939.
- [13] Asif, M.; Muneer, T. (2007). *Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies*. Renewable and sustainable energy reviews, 11(7), 1388-1413.
- [14] Calvetti, D.; Isaac, R.; Mandará, H.; Redes, E.; Echeverría, R. (2021). *Energías Renovables en Argentina- Desafíos y Oportunidades en el contexto de la transición energética global*. Cámara Argentina de Energías Renovables. KPMG. Informe.
- [15] Royon, Flavia G.; Garibotti, Maria C.; Garavaglia, Tomas; Ronco, Pablo O. (2022). *Balance Energético Nacional. Serie histórica-indicadores. Actualizado al año 2021*. Dirección de Información Energética. Subsecretaría de Planeamiento Energético. Informe.
- [16] Schteingart, D.; Goldstein, E.; Möhle, E. (2023). *Argentina Productiva 2030. Misión 2. Desarrollar la economía verde para una transición ambiental justa*. Ministerio de Economía de la Nación. Informe.

- [17] Akbarian, A.; Andooz, A.; Kowsari, E.; Ramakrishna, S.; Asgari, S.; Cheshmeh, Z. A. (2022). *Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass gasification in the path of circular bioeconomy*. Bioresource Technology, 362, 127774.
- [18] McKendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource technology, 83(1), 37-46.
- [19] Wang, S.; Dai, G.; Yang, H.; Luo, Z. (2017). *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review*. Progress in energy and combustion science, 62, 33-86.
- [20] Wang, F.; Ouyang, D.; Zhou, Z.; Page, S. J.; Liu, D.; Zhao, X. (2021). *Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage*. Journal of Energy Chemistry, 57, 247-280.
- [21] 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.
- [22] Kumar, A.; Kumar, J.; Bhaskar, T. (2020). *Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach*. Journal of the Energy Institute, 93(1), 235-271.
- [23] Prinsen, P. (2010). *Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas*. CSIC - Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS)- Universidad de Sevilla. Trabajo final de Máster.
- [24] Czernik, S.; Bridgwater, A. V. (2004). *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. Energy & fuels, 18(2), 590-598.
- [25] Pütün, A. E.; Özbay, N.; Önal, E. P.; Pütün, E. (2005). *Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products*. Fuel Processing Technology, 86(11), 1207-1219.
- [26] Hussain, Z.; Bashir, N.; Khan, M. I.; Hussain, K.; Sulaiman, S. A.; Naz, M. Y.; Ibrahim K. A.; AbdEl-Salam, N. M. (2017). *Production of highly upgraded bio-oils through two-step catalytic pyrolysis of water hyacinth*. Energy & Fuels, 31(11), 12100-12107.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Ramos, R. T.; Alpírez, G. M.; Stillianova, M. S.; Cabarcas, M. T. B.; Palomar, L. T.; Pelayo, L. J. P. (2015). *Lignina obtenida de residuos agrícolas como biocombustible de tercera generación*. Ciencia y tecnología.
- [30] Molino, A.; Chianese, S.; Musmarra, D. (2016). *Biomass gasification technology: The state of the art overview*. Journal of Energy Chemistry, 25(1), 10-25.
- [31] Basu, P. (2018). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Elsevier-Academic press. ISBN: 978-0-12-812992-0.
- [32] Bhavanam, A.; Sastry, R. C. (2011). *Biomass gasification processes in downdraft fixed bed reactors: a review*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2(6), 425-433.

- [33] Zhou, H.; Long, Y.; Meng, A.; Li, Q.; Zhang, Y. (2013). *The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on thermogravimetric curves*. *Thermochimica Acta*, 566, 36-43.
- [34] Luo, Z.; Wang, S.; Liao, Y.; Cen, K. (2004). *Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis*. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(18), 5605-5610.
- [35] Stefanidis, S. D.; Kalogiannis, K. G.; Iliopoulou, E. F.; Michailof, C. M.; Pilavachi, P. A.; Lappas, A. A. (2014). *A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin*. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 105, 143-150.
- [36] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. (2007). *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- [37] Aho, A.; Kumar, N.; Eränen, K.; Holmbom, B.; Hupa, M.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. (2008). *Pyrolysis of softwood carbohydrates in a fluidized bed reactor*. *International Journal of Molecular Sciences*, 9(9), 1665-1675.
- [38] Conde, E.; Moure, A.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. (2011). *Production of antioxidants by non-isothermal autohydrolysis of lignocellulosic wastes*. *LWT-Food Science and Technology*, 44(2), 436-442.
- [39] Shen, D. K.; Gu, S.; Bridgwater, A. V. (2010). *Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR*. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 87(2), 199-206.
- [40] Degroot, W. F.; Pan, W. P.; Rahman, M. D.; Richards, G. N. (1988). *First chemical events in pyrolysis of wood*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 13(3), 221-231.
- [41] Guedes, R. E.; Luna, A. S.; Torres, A. R. (2018). *Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review*. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 129, 134-149.
- [42] Burhenne, L.; Messmer, J.; Aicher, T.; Laborie, M. P. (2013). *The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 177-184.
- [43] Liu, Q.; Wang, S.; Zheng, Y.; Luo, Z.; Cen, K. (2008). *Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis*. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 82(1), 170-177.
- [44] Fadhil, A. B.; Kareem, B. A. (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*, 158, 105249.
- [45] Yang, X.; Zhang, S.; Ju, M.; Liu, L. (2019). *Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation*. *Applied Sciences*, 9(7), 1365.
- [46] 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*, 668, 1298-1309.
- [47] Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. (2011). *Effect of pyrolysis temperature and thermal conditioning on the coke-forming potential of bio-oils*. *Energy & Fuels*, 25(3), 1267-1275.

- [48] Bridgwater, T. (2006). *Biomass for energy*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 86(12), 1755-1768.
- [49] Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. (2012). *Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning*. Fuel, 95, 263-271.
- [50] Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C. (2000). *Fast pyrolysis processes for biomass*. Renewable and sustainable energy reviews, 4(1), 1-73.
- [51] López, D.; Acelas, N.; Mondragón, F. (2010). *Average structural analysis of tar obtained from pyrolysis of wood*. Bioresource Technology, 101(7), 2458-2465.
- [52] Scholze, B. (2002). *Long-term stability, catalytic upgrading, and application of pyrolysis oils: improving the properties of a potential substitute for fossil fuels* (Doctoral dissertation, Staats-und Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky).
- [53] 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, 37(5), 611-630.
- [54] Guo, F.; Jia, X.; Liang, S.; Zhou, N.; Chen, P.; Ruan, R. (2020). *Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification*. Bioresource technology, 298, 122263.
- [55] Xu, Y.; Wang, Q.; Hu, X.; Li, C.; Zhu, X. (2010). *Characterization of the lubricity of bio-oil/diesel fuel blends by high frequency reciprocating test rig*. Energy, 35(1), 283-287.
- [56] Lehto, J.; Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Kytö, M.; Chiaramonti, D. (2014). *Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass*. Applied Energy, 116, 178-190.
- [57] Bridgwater, A. V. (1996). *Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass*. Catalysis today, 29(1-4), 285-295.
- [58] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. (2006). *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*. Chemical reviews, 106(9), 4044-4098.
- [59] Kumar, A.; Chakraborty, J. P.; Singh, R. (2017). *Bio-oil: the future of hydrogen generation*. Biofuels, 8(6), 663-674.
- [60] Xin, X.; Dell, K.; Udugama, I. A.; Young, B. R.; Baroutian, S. (2021). *Transforming biomass pyrolysis technologies to produce liquid smoke food flavouring*. Journal of Cleaner Production, 294, 125368.
- [61] del Pozo, C.; Bartrolí, J.; Puy, N.; Fàbregas, E. (2018). *Separation of value-added chemical groups from bio-oil of olive mill waste*. Industrial crops and products, 125, 160-167.
- [62] Wei, Q.; Liu, G.; Wei, X.; Ma, X.; Xu, D.; Dong, R. (2009). *Influence of wood vinegar as leaves fertilizer on yield and quality of celery*. Journal of China Agricultural University, 14(1), 89-92.
- [63] Cáceres, L. A.; McGarvey, B. D.; Briens, C.; Berruti, F.; Yeung, K. K. C.; Scott, I. M. (2015). *Insecticidal properties of pyrolysis bio-oil from greenhouse tomato residue biomass*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 112, 333-340.
- [64] 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.

- [65] Shah, Z.; Cataluña Veses, R.; Ceschi, M. A.; Silva, R. D. (2017). *Separation of phenol from bio-oil produced from pyrolysis of agricultural wastes*. Modern Chemistry and Applications, 5(1), 1000199.
- [66] Wang, Y.; Wang, S.; Leng, F.; Chen, J.; Zhu, L.; Luo, Z. (2015). *Separation and characterization of pyrolytic lignins from the heavy fraction of bio-oil by molecular distillation*. Separation and purification Technology, 152, 123-132.
- [67] Bertero, M.; García, J. R.; Sedran, U. (2019). Chapter 17- *Thermochemical processes aimed at the energy valorization of cow manure from feedlots*. In Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts (pp. 317-338). Woodhead Publishing.
- [68] 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.
- [69] Ku, C. S.; Mun, S. P. (2006). *Characterization of pyrolysis tar derived from lignocellulosic biomass*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 12(6), 853-861.
- [70] Bansode, A.; Barde, M.; Asafu-Adjaye, O.; Patil, V.; Hinkle, J.; Via, B. K.; Adhikari, S.; Adamczyk, A.J.; Farag, R.; Elder, T.; Labbé, N.; Auad, M. L. (2021). *Synthesis of biobased novolac phenol-formaldehyde wood adhesives from biorefinery-derived lignocellulosic biomass*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9(33), 10990-11002.
- [71] 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.
- [72] Li, D.; Chen, J.; Fan, Y.; Deng, L.; Shan, R.; Chen, H.; Yuan, H.; Chen, Y. (2019). *Biomass-tar-enabled nitrogen-doped highly ultramicroporous carbon as an efficient absorbent for CO₂ capture*. Energy & fuels, 33(9), 8927-8936.
- [73] Tian, X.; Zhang, L.; Li, H.; Zhang, X.; Wang, Q.; Jin, L.; Cao, Q. (2020). *Preparation of bio-oil-based polymer microspheres for adsorption Cu²⁺ and its adsorption behaviors*. Journal of Dispersion Science and Technology, 42(7), 1021-1030.
- [74] Huang, Y. P.; Hsi, H. C.; Liu, S. C. (2013). *Preparation of spherical activated phenol-formaldehyde beads from bamboo tar for adsorption of toluene*. Journal of the Air & Waste Management Association, 63(8), 977-983.
- [75] Wang, C.; Li, M.; Fang, Y. (2019). *Upgrading of pyrolytic lignin into hexamethylbenzene with high purity: demonstration of the “all-to-one” biochemical production strategy in thermo-chemical conversion*. Green chemistry, 21(5), 1000-1005.
- [76] Zhang, X.; Chen, Q.; Zhang, Q.; Wang, C.; Ma, L.; Xu, Y. (2018). *Conversion of pyrolytic lignin to aromatic hydrocarbons by hydrocracking over pristine MoO₃ catalyst*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 135, 60-66.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] Puig-Arnabat, M.; Bruno, J. C.; Coronas, A. (2010). *Review and analysis of biomass gasification models*. Renewable and sustainable energy reviews, 14(9), 2841-2851.

- [80] Anukam, A.; Mamphweli, S.; Reddy, P.; Meyer, E.; Okoh, O. (2016). *Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 66, 775-801.
- [81] Susastriawan, A. A. P.; Saptoadi, H.; Purnomo (2017). *Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 76, 989-1003.
- [82] Yoon, S. J.; Son, Y. I.; Kim, Y. K.; Lee, J. G. (2012). *Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier*. Renewable Energy, 42, 163-167.
- [83] Jain, A. K.; Goss, J. R. (2000). *Determination of reactor scaling factors for throatless rice husk gasifier*. Biomass and Bioenergy, 18(3), 249-256.
- [84] CEN, D. (2006). TS 15439 "*Biomass gasification-Tar and particles in product gases-Sampling and analysis*". CEN Technical Specification.
- [85] Shen, Y.; Zhao, P.; Shao, Q.; Ma, D.; Takahashi, F.; Yoshikawa, K. (2014). *In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification*. Applied Catalysis B: Environmental, 152-153, 140-151.
- [86] Milne, T. A.; Evans, R. J.; Abatzoglou, N. (1998). *Biomass gasifier "Tars": their nature, formation, and conversion*. National Renewable Energy Laboratory.
- [87] Li, C.; Suzuki, K. (2009). *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13(3), 594-604.
- [88] Gao, Y.; Guo, X.; Liu, Y.; Fang, Z.; Zhang, M.; Zhang, R.; You, L.; Li, T.; Liu, R. H. (2018). *A full utilization of rice husk to evaluate phytochemical bioactivities and prepare cellulose nanocrystals*. Scientific reports, 8(1), 10482.
- [89] Denaday, F.; Escartín, C.; Parodi, G.; Spinazzola, E. (2020). *Actualización del balance de biomasa con fines energéticos en la Argentina*. Colección Documentos Técnicos (FAO) spa no. 19.
- [90] Kanabus, J.; Bryła, M.; Roszko, M.; Modrzewska, M.; Pierzgalski, A. (2021). *Cannabinoids—Characteristics and potential for use in food production*. Molecules, 26(21), 6723.
- [91] Aizpurua-Olaizola, O.; Soydaner, U.; Öztürk, E.; Schibano, D.; Simsir, Y.; Navarro, P.; Etxebarria, N.; Usobiaga, A. (2016). *Evolution of the cannabinoid and terpene content during the growth of Cannabis sativa plants from different chemotypes*. Journal of natural products, 79(2), 324-331.
- [92] Lin, K. S.; Wang, H. P.; Lin, C. J.; Juch, C. I. (1998). *A process development for gasification of rice husk*. Fuel Processing Technology, 55(3), 185-192.
- [93] Raheem, A.; Zhao, M.; Dastyar, W.; Channa, A. Q.; Ji, G.; Zhang, Y. (2019). *Parametric gasification process of sugarcane bagasse for syngas production*. International journal of hydrogen energy, 44(31), 16234-16247.
- [94] Awais, M.; Li, W.; Munir, A.; Omar, M. M.; Ajmal, M. (2021). *Experimental investigation of downdraft biomass gasifier fed by sugarcane bagasse and coconut shells*. Biomass Conversion and Biorefinery, 11, 429-444.
- [95] Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M. (2006). *Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 76(1-2), 230-237.

- [96] Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M. (2007). *Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions*. Bioresource technology, 98(1), 22-28.
- [97] Boot-Handford, M. E.; Virmond, E.; Florin, N. H.; Kandiyoti, R.; Fennell, P. S. (2018). *Simple pyrolysis experiments for the preliminary assessment of biomass feedstocks and low-cost tar cracking catalysts for downdraft gasification applications*. Biomass and bioenergy, 108, 398-414.
- [98] Biswas, B.; Pandey, N.; Bisht, Y.; Singh, R.; Kumar, J.; Bhaskar, T. (2017). *Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk*. Bioresource technology, 237, 57-63.
- [99] Garcia-Perez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C. (2007). *Characterization of bio-oils in chemical families*. Biomass and Bioenergy, 31(4), 222-242.
- [100] Scholze, B.; Meier, D. (2001). *Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 60(1), 41-54.
- [101] 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 ¹³C-NMR*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 387-400.
- [102] Bayerbach, R.; Nguyen, V. D.; Schurr, U.; Meier, D. (2006). *Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 77(2), 95-101.
- [103] Bayerbach, R.; Meier, D. (2009). *Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85(1-2), 98-107.
- [104] Tessarolo, N. S.; Silva, R. V.; Vanini, G.; Casilli, A.; Ximenes, V. L.; Mendes, F. L.; Pinho, A. R.; Romão, W.; de Castro, E. V. R.; Kaiser, C. R.; Azevedo, D. A. (2016). *Characterization of thermal and catalytic pyrolysis bio-oils by high-resolution techniques: ¹H NMR, GC×GC-TOFMS and FT-ICR MS*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 117, 257-267.
- [105] 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.
- [106] Zhou, X.; Moghaddam, T. B.; Chen, M.; Wu, S.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Adhikari, S.; Zhang, X. (2021). *Effects of pyrolysis parameters on physicochemical properties of biochar and bio-oil and application in asphalt*. Science of the Total Environment, 780, 146448.
- [107] Ariza, C.; Pujro, R.; Bertero, M.; Sedran, U.; Falco, M. (2019). *Bio-asfaltos. Impacto de la incorporación de productos de pirólisis de biomasa residual (tar) a asfaltos convencionales*. Actas del XXI Congreso Argentino de Catálisis y el X Congreso de Catálisis del Mercosur. págs. 249-253.
- [108] Rahim, A. R. A.; Mohsin, H. M.; Thanabalan, M.; Rabat, N. E.; Saman, N.; Mat, H.; Johari, K. (2020). *Effective carbonaceous desiccated coconut waste adsorbent for application of heavy metal uptakes by adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamics analysis*. Biomass and Bioenergy, 142, 105805.

- [109] Bishnoi, N. R.; Bajaj, M.; Sharma, N.; Gupta, A. (2004). *Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina*. Bioresource technology, 91(3), 305-307.
- [110] 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, 668, 1298-1309.
- [111] Akram, A.; Muzammal, S.; Shakoor, M. B.; Ahmad, S. R.; Jilani, A.; Iqbal, J.; Al-Sehemi, A. G.; Kalam, A.; Aboushoushah, S. F. O. (2022). *Synthesis and application of egg shell biochar for As(V) removal from aqueous solutions*. Catalysts, 12(4), 431.
- [112] Aljeboree, A. M.; Alshirifi, A. N.; Alkaim, A. F. (2017). *Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon*. Arabian journal of chemistry, 10, S3381-S3393.

CAPÍTULO 2
MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Esquema experimental

De acuerdo con los objetivos planteados en esta Tesis Doctoral se desarrolló el siguiente esquema experimental, que fue cumplido íntegramente en INCAPE (UNL / CONICET):

- **Obtención y caracterización de las biomásas en estudio.** Una vez obtenidas las biomásas materias primas y previo a la realización de los experimentos planeados se las caracterizó, ya que su composición es determinante respecto al rendimiento y características de los productos de pirólisis y gasificación. Se realizaron ensayos de composición proximal, elemental y de material lignocelulósico, determinación de extractivos (cannabinoides), análisis termogravimétrico y calorimétrico y análisis de composición inorgánica. Las distintas biomásas residuales empleadas y sus respectivas fuentes de provisión se muestran en el *Capítulo 3*.
- **Experimentos de pirólisis.** Se realizaron en un reactor diseñado y optimizado por el grupo de trabajo, construido en el Taller Mecánico de INCAPE. Es un reactor de pirólisis rápida que permite obtener mayor rendimiento a líquidos que en la pirólisis convencional; su diseño admite cargas de hasta 180 g de biomasa y se introduce al horno a través de un caño guía, una vez alcanzada la temperatura de pirólisis. A la salida del reactor se ensambla un sistema de condensación para la recolección de los productos líquidos vía enfriamiento con agua. Se utilizaron condiciones de operación seleccionadas en base a estudios previos, que se ajustaron para algunas biomásas objeto de estudio. Se determinaron los rendimientos de los diversos productos y las características de los mismos en función de la materia prima.
- **Experimentos de gasificación.** Los experimentos de gasificación se llevaron a cabo en un reactor que fue diseñado y puesto a punto durante el desarrollo de esta Tesis, construido en el Taller Mecánico de INCAPE. Es un equipo de gasificación a escala laboratorio de lecho móvil, cuya operación imita el proceso que se lleva a cabo en un reactor downdraft continuo, en el cual se observan cuatro zonas de reacción (secado, pirólisis, oxidación y reducción). Posee sistemas de colección de char, de condensación de alquitrán, de medición de flujo y de toma de muestra de gases. Se estudió la influencia de diferentes parámetros de gasificación (temperatura, relación de equivalencia y velocidad de paso del lecho de biomasa por el reactor), así como la de la biomasa materia prima, sobre la composición y rendimiento del gas producido. El diseño y descripción de este equipo se desarrollan detalladamente en el *Capítulo 4*.
- **Caracterización de los productos de pirólisis y gasificación.** La caracterización de los componentes de los bio-oils productos de pirólisis se realizó por métodos convencionales (GC-MS, análisis elemental y físicoquímicos), con metodología que ha sido desarrollada por el grupo de trabajo. El análisis de la fracción alquitranosa (tar) se complementó con otras técnicas, como espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía por exclusión de tamaño (SEC), adecuando procesos de preparación previa del tar de modo que faciliten su análisis.

Los sólidos de pirólisis y de gasificación fueron caracterizados mediante análisis proximal, análisis elemental y propiedades texturales.

Los gases fueron analizados en cuanto a su composición por cromatografía gaseosa (GC) con detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID), con columnas específicas para los diferentes componentes. Los poderes caloríficos de los gases producto se calcularon a partir de su composición.

A continuación se describen los equipos, materiales y metodologías utilizadas para el desarrollo de los experimentos y caracterizaciones propuestas.

2.2. Caracterización de biomásas

2.2.1. Análisis proximal

Este análisis proporciona la composición del material en términos de porcentajes en peso de humedad, materia volátil y carbono fijo, así como el contenido de cenizas. Fue realizado de acuerdo a la metodología descrita a continuación, tanto sobre biomásas residuales como sobre chars productos de pirólisis y gasificación.

El contenido de humedad se determinó a partir de la norma ASTM D3173 [1]. Se coloca aproximadamente 1 g de muestra en cápsula de porcelana con tapa, previamente secada y pesada. Se pesa la cápsula tapada con la muestra, se retira la tapa y se coloca la cápsula con muestra en una estufa precalentada (de 104 a 110 °C). Se cierra la estufa y se calienta la muestra durante 1 hora. Luego se abre, se saca la muestra, se tapa, se coloca en desecador y se pesa una vez que llega a temperatura ambiente. Se repite la operación hasta obtener masas finales constantes. El contenido de humedad se calcula con la Ecuación 2.1:

$$\% \text{ humedad} = [(A - B)/A] \cdot 100 \quad [2.1]$$

donde A : masa de muestra utilizada, B : masa de muestra después de calentar.

La ceniza es el residuo inorgánico que se obtiene después de la combustión de la biomasa. Se determinó mediante norma ASTM D3174 [2]. El procedimiento incluye colocar de 0,2 a 0,5 g de muestra molida (biomasa o char) en un crisol de porcelana sin tapa, previamente secado y pesado. Se coloca el crisol con la muestra en la mufla a temperatura ambiente y se calienta gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 500 °C en una hora. Se continúa calentando la mufla gradualmente hasta que alcance una temperatura de 750 °C, al final de la segunda hora. Se continúa calentando la muestra a esta última temperatura durante dos horas más. Se saca la muestra, se coloca en desecador y se pesa una vez que llega a temperatura ambiente. El porcentaje de cenizas se calcula con la Ecuación 2.2:

$$\% \text{ cenizas} = [(A')/B'] \cdot 100 \quad [2.2]$$

donde A' : masa del crisol con cenizas, B' : masa del crisol con muestra.

Las materias volátiles son desprendimientos gaseosos, excluyendo el vapor de agua, de la materia orgánica durante su calentamiento, para cuya determinación se empleó la norma ASTM D3175 [3]. El procedimiento se realiza utilizando un crisol de porcelana con tapa, el cual debe estar seco y pesado al momento de colocar la muestra. Se coloca alrededor de 1 g de muestra y se lleva a calentamiento en mufla del crisol con muestra y tapa. Se debe llevar rápidamente a 950 °C y se mantiene a dicha temperatura durante 7 min, luego se saca, se coloca en desecador y se pesa una vez que llega a temperatura ambiente. El contenido de material volátil se calcula con la Ecuación 2.3:

$$\% \text{ mat. volátil} = [(A'' - B'')/A''] \cdot 100 \quad [2.3]$$

donde A'' : masa de muestra inicial, B'' : masa de muestra después de calcinar.

El contenido de carbón fijo se calcula por diferencia mediante la Ecuación 2.4:

$$\% \text{ carbón fijo} = 100 - \% MV - \% C \quad [2.4]$$

donde $\% MV$ es el porcentaje de material volátil en base seca, $\% C$ es el porcentaje de cenizas en base seca.

En estas determinaciones se utilizó una balanza analítica marca OHAUS Pioneer TM con capacidad máxima de 210 g y margen de error de 0,0001 g, una estufa con circulación natural y una mufla standard.

2.2.2. Análisis elemental

El análisis elemental se basa en la combustión de la muestra a analizar en ambiente de oxígeno puro, a una temperatura aproximada de 1000 °C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2). La separación de los gases se realiza por cromatografía gaseosa con columna de porapac y para la detección se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD). El método requiere una calibración previa con una sustancia patrón de concentración conocida (sulfamilamina). Se realizó este análisis a las biomásas, los chars de pirolisis y de gasificación, y a los tars. Algunas determinaciones se realizaron en un equipo CHN628 (LECO) en la FIQ (UNL) y otras en un equipo Carlo Erba EA 1108 en el INQUIMAE (FCEN, UBA).

2.2.3. Poder calorífico superior e inferior

Se calculó el poder calorífico superior (PCS) de las biomásas, los chars y los tars con la fórmula de Dulong [4] a partir de la composición elemental:

$$PCS (MJ kg^{-1}) = 0,3383 \cdot C + 1,443 \left(H - \frac{O}{8} \right) \quad [2.5]$$

donde C, H y O son los porcentajes másicos de los correspondientes elementos, en base seca.

El poder calorífico inferior (PCI) de las biomásas se calculó con la fórmula de Dulong modificada [5] a partir de la composición elemental:

$$PCI (kJ g^{-1}) = 38,2 \cdot C + 84,9 \left(H - \frac{O}{8} \right) - (0,5 + 0,12) \quad [2.6]$$

donde C, H y O son los porcentajes másicos de los correspondientes elementos, en cualquier base.

2.2.4. Análisis de material lignocelulósico

La composición de las biomásas fue determinada en cuanto a su material lignocelulósico a partir de los valores Fibra Detergente Neutro (FDNa) (Método ANKOM basado en la norma ISO 16472:2006), Fibra Detergente Ácido (FDAs) (Método ANKOM basado en la norma ISO 13906:2008), y Lignina Detergente Ácido (LDA) (protocolo PROMEFA V2 para equipo ANKOM). También se determinaron Extracto Etéreo (lípidos) (AOAC 1999 N° 920.39) y Proteína Bruta (AOAC, 1998 N° 976.05). Los análisis fueron realizados en INTA, Estación Experimental Agropecuaria Rafaela, Laboratorios del Área de Producción Animal. La composición lignocelulósica se calculó a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ celulosa} = FDAs - LDA \quad [2.7]$$

$$\% \text{ hemicelulosa} = FDNa - FDAs \quad [2.8]$$

$$\% \text{ lignina} = LDA \quad [2.9]$$

2.2.5. Determinación de cannabinoides

Para la determinación de cannabinoides en biomásas de plantas de *Cannabis sativa* se realizó una extracción sólido-líquida mediante una metodología desarrollada y optimizada para esta Tesis, utilizando diversos solventes (metanol, metanol-cloroformo, metanol-heptano, alcohol isopropílico) y probando diferentes proporciones solventes/biomasa y condiciones de operación. Se tomaron 500 mg de muestra sólida y se mezclaron con 4,5 mL de metanol y 0,5 mL de cloroformo, luego la muestra se sometió a ultrasonido en un ultrasonicador ARCANO durante 30 min y se centrifugó durante 15 min a 3000 rpm en centrífuga CAPP. Luego se tomó una muestra del sobrenadante (extracto), se agregaron 5 µL de n-butanol (estándar interno) y se llevó a análisis.

Las muestras de tars provenientes de biomásas cannábicas se diluyeron en metanol absoluto. Luego se sometieron a ultrasonido en un ultrasonicador ARCANO durante 30 min, se filtraron y se tomó una alícuota de cada una, se agregaron 5 μL de n-butanol y se llevaron a análisis.

Los extractos se analizaron por cromatografía gaseosa capilar convencional (GC) en un cromatógrafo Agilent 6890-N, con puerto de inyección split-splitless, columna capilar y detector de ionización de llama (FID), controlado mediante el programa Hewlett Packard 3398A GC ChemStation, el cual también adquiere los datos generados en el detector y luego los procesa de acuerdo a parámetros fijados.

Columna:

- Columna: HP-5 (Agilent Technologies)
- Largo columna: 30 m
- Diámetro interno: 320 μm .
- Fase estacionaria: 5% Phenyl Methyl Siloxane.
- Espesor de fase estacionaria: 0,25 μm .
- Gas carrier (N_2): Caudal 1 mL min^{-1} , constante.

Inyector:

- Temperatura: 300 $^{\circ}\text{C}$
- Relación split: 50:1
- Volumen inyectado: 1 μL .

Horno:

- Programa de temperatura: 2 min a 30 $^{\circ}\text{C}$, luego una rampa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 200 $^{\circ}\text{C}$, se mantiene 1 min a 200 $^{\circ}\text{C}$, luego una rampa de 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 320 $^{\circ}\text{C}$ y finalmente 18 min a 320 $^{\circ}\text{C}$.

Detector:

- Temperatura: 300 $^{\circ}\text{C}$
- Caudal aire: 350 mL min^{-1}
- Caudal hidrógeno: 30 mL min^{-1}
- Make up (N_2): 30 mL min^{-1}

La identificación y cuantificación de cannabinoides se realizó mediante la inyección de estándares certificados, para lo cual el grupo de trabajo desarrolló curvas de calibrado para cada compuesto, las cuales se muestran en la Figura 2.1.

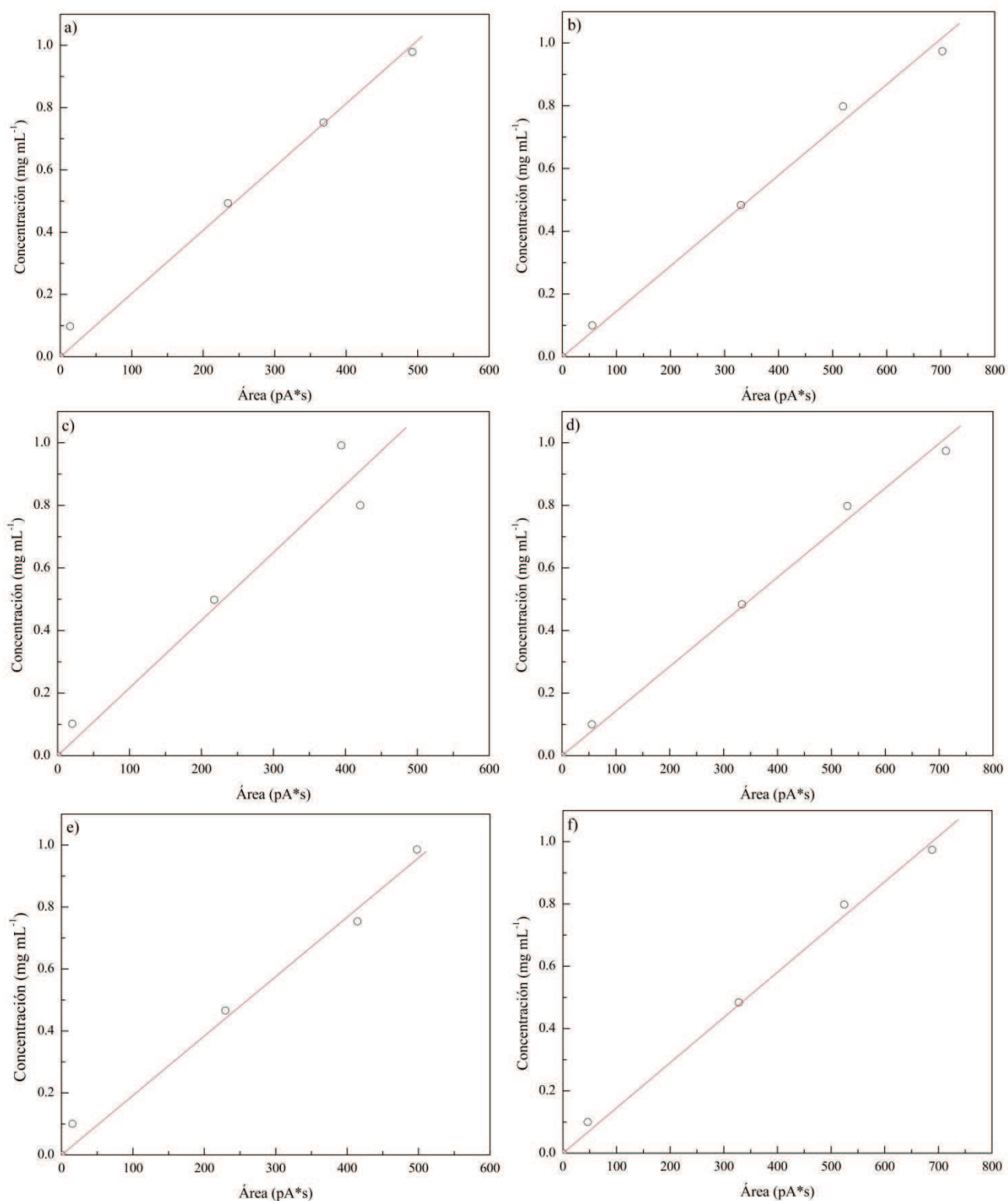


Figura 2.1. Curvas de calibrado de cannabinoides. a) Cannabicromeno, b) Cannabidiol, c) Δ-8-Tetrahydrocannabinol, d) Δ-9-Tetrahydrocannabinol, e) Cannabigerol y f) Cannabinol.

Con estas curvas de calibrado se calculó un factor de respuesta relativo para cada compuesto, a partir de la siguiente relación:

$$\frac{m_i}{m_{st}} = f_i \frac{A_i}{A_{st}} \quad [2.10]$$

donde m_i : masa del compuesto i , m_{st} : masa del compuesto de referencia, f_i : factor de respuesta cromatográfica del compuesto i referido al compuesto de referencia, A_i : área cromatográfica del compuesto i , A_{st} : área cromatográfica del compuesto de referencia.

El compuesto de referencia utilizado fue n-butanol. En la Tabla 2.1 se presentan los factores de respuesta obtenidos.

Tabla 2.1. Factores de respuesta cromatográficos de los cannabinoides para detector FID.

Compuesto	Factor
n-butanol	1,00
Cannabicromeno (CBC)	0,97
Cannabidiol (CBD)	0,69
Δ -8-Tetrahidrocannabinol (Δ -8-THC)	1,04
Δ -9-Tetrahidrocannabinol (Δ -9-THC)	0,67
Cannabigerol (CBG)	0,89
Cannabinol (CBN)	0,70

En la Figura 2.2 se muestra un cromatograma típico de una resina de inflorescencias de cannabis obtenida por extracción con etanol, donde se observan las señales correspondientes a los cannabinoides. Se observan además en el cromatograma otros compuestos, tales como terpenos, flavonoides y otros minoritarios, que no fueron objeto de estudio en esta Tesis.

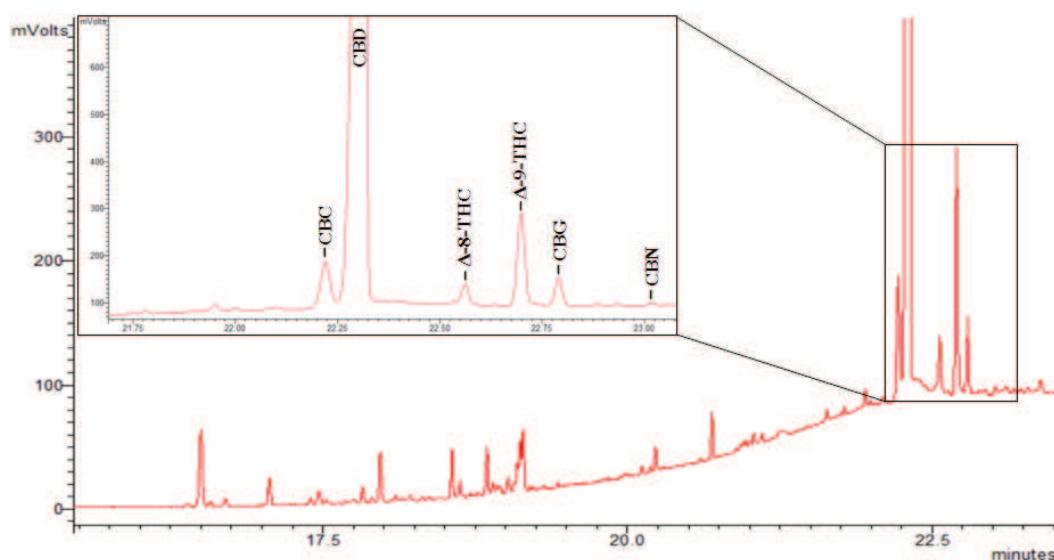


Figura 2.2. Cromatograma típico de una resina de cannabis.

2.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA y DTG)

Con el análisis termogravimétrico (TGA) pueden determinarse los parámetros cinéticos de la degradación térmica de un material a partir de los datos de pérdida de masa. Se basa en medir las variaciones en la masa de una muestra conforme se la somete a cambios de temperatura para calentar y/o mantener la muestra a temperatura constante, en atmósfera controlada. Durante todo el ensayo se registran dichas fluctuaciones de masa, además de controlarse en todo momento la temperatura, la rampa de calentamiento y la atmósfera. Estas características hacen que el análisis termogravimétrico sea un análisis muy versátil que permite caracterizar con alta precisión el comportamiento térmico de un material.

El conocimiento de la cinética de la descomposición térmica de la biomasa se utiliza ampliamente para investigar los mecanismos de combustión, gasificación y pirólisis, y puede ser útil para diseñar reactores de gasificación y pirólisis, como también en el modelado matemático de tales reactores para optimizar las condiciones del proceso. Como se informa en algunas publicaciones, la velocidad de calentamiento, el tipo de biomasa utilizada y la atmósfera en la que tiene lugar la descomposición térmica tienen efectos significativos sobre las tasas de descomposición térmica y, por lo tanto, sobre las energías de activación [6].

Las experiencias se realizaron en un equipo Mettler Toledo STARe con módulo TGA/SDTA851, el cual está compuesto por una termobalanza equipada con un sistema automático de control y una terminal de adquisición y tratamiento de datos. El análisis a cada biomasa se realizó aumentando la temperatura del horno desde la temperatura ambiente a 900 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹, bajo flujo de nitrógeno de 20 mL min⁻¹.

2.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico es un método útil para caracterizar materiales orgánicos heterogéneos, siendo usualmente reproducible. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es otra técnica, además de la TGA, muy utilizada en las últimas décadas, para analizar materiales biológicos de plantas. La DSC mide la energía intercambiada por una muestra que sufre un cambio físico o químico, y lo hace midiendo la diferencia en la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de una muestra y de una referencia, en función de la temperatura. En otras palabras, el análisis DSC calcula la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura de la muestra comparándola con un material de referencia. Lo que se busca es medir el flujo de calor y la temperatura asociados a las transiciones de una muestra, proporcionando así datos cuantitativos y cualitativos sobre los procesos de calentamiento.

Este análisis se realizó a las biomásas residuales en un equipo Mettler Toledo con módulo 821e, compuesto por una termobalanza dual (muestra a analizar y de referencia) equipada con un sistema automático de control y una terminal de adquisición y tratamiento de datos. Muestras de 8 a 13 mg se colocaron en crisoles de

aluminio de 40 μL y se colocó un crisol vacío de referencia. Ambos se calentaron desde 30 a 600 $^{\circ}\text{C}$, con una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, bajo flujo de nitrógeno de 20 mL min^{-1} .

2.2.8. Espectrometría de fluorescencia de rayos X

La Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EDX) es una técnica de espectroscopía atómica. Se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide sobre el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable), de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, que son únicos para cada átomo en particular. Esta característica se utiliza para la identificación de los analitos o compuestos presentes, por lo que es de gran utilidad en el análisis cualitativo. Ha resultado útil para el análisis de muestras sólidas en diversos campos (como la geología y el control ambiental, entre otros), ya que es una técnica no destructiva y la preparación de las muestras es sencilla.

Se utilizó esta técnica para el análisis de la composición inorgánica de las biomásas. Los ensayos se realizaron en un espectrómetro Modelo EDX-720, marca Shimadzu, donde las muestras sólidas fueron montadas en un portamuestra con ventana de polipropileno y recibieron tratamiento de secado en vacío, realizándose scannings en el rango Sodio (Na) – Uranio (U).

2.3. *Reactor de pirólisis*

Como se mencionó en el *Capítulo 1*, la mayoría de los estudios sobre pirólisis de biomasa en laboratorio se realiza en reactores de lecho fijo. La pirólisis rápida produce mayor rendimiento a líquidos que la convencional. En base a estos conceptos, se utilizó un equipo de pirólisis semicontinuo diseñado y puesto a punto por el grupo de trabajo, construido en el Taller Mecánico de INCAPE. El reactor posee un sistema de acople rápido que permite ingresarlo al horno, cuando está a la temperatura deseada, ya con la biomasa cargada, con lo que se logra el calentamiento rápido de la misma. Este sistema permite también retirar de la zona de calentamiento los productos sólidos de pirólisis sin necesidad de enfriar el horno; los mismos se descargan una vez que están a temperatura ambiente. El equipo cuenta, además, con un sistema de recolección de líquidos y de muestreo y evacuación de gases.

El equipo consta de un reactor cilíndrico, de acero inoxidable de 4,2 cm de diámetro interno y 90 cm de largo, con una malla de acero inoxidable de 600 μm (Malla ASTM N° 30) para contener la biomasa cargada y con una boquilla de ingreso de gas carrier; permite una carga de entre 50 y 180 gramos de biomasa por experimento, dependiendo de la densidad. El reactor opera en posición horizontal.

El sistema de calentamiento consta de un horno eléctrico tubular modelo ORL-TL 2Z con dos controladores de temperatura automáticos digitales. En el interior del horno se colocó un caño guía de diámetro algo mayor

que el reactor y por el cual se desliza el mismo una vez alcanzada la temperatura de trabajo. Esta configuración permite obtener un adecuado calentamiento del reactor. Al ingresar el reactor al sistema se acopla rápidamente a una trampa de líquidos (sin refrigeración) y esta a su vez se conecta a un sistema de condensación que consta de un serpentín y un colector con camisa refrigerante. El colector posee una manguera de salida para los gases incondensables. La Figura 2.3 esquematiza el equipo.

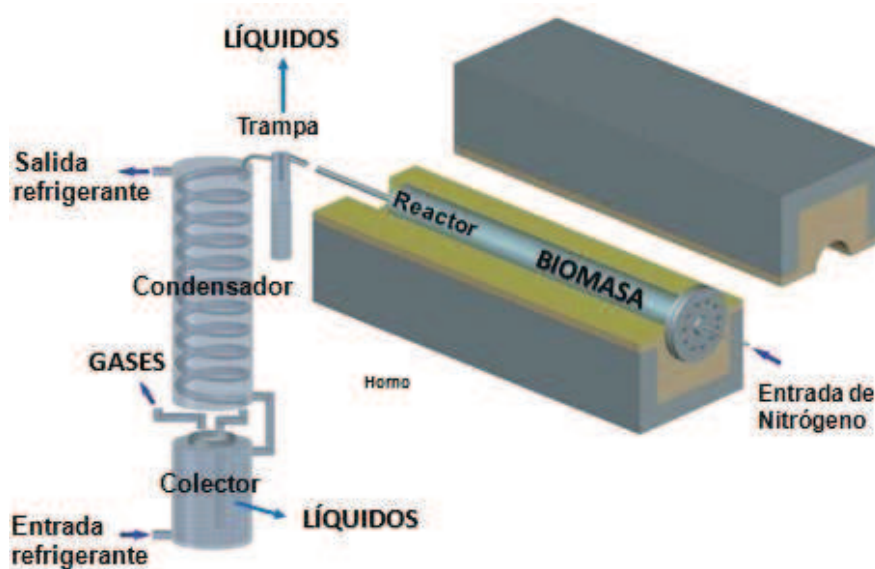


Figura 2.3. Esquema del equipo de pirólisis de biomasa.

La operación del equipo incluye los siguientes pasos:

- Encendido y calentamiento del horno hasta la temperatura de pirólisis. Una vez que llega a la temperatura deseada se espera media hora antes de iniciar la experiencia, de modo de confirmar que la temperatura en el horno es estable.
- Se abre el paso de agua para llenar la camisa refrigerante del colector y condensador.
- Se carga el reactor y se coloca la tapa que posee el ingreso de gas carrier (nitrógeno).
- Se abre el paso de nitrógeno, que se utiliza como gas inerte para la pirólisis, con un caudal de 90 mL min^{-1} . Este caudal es controlado por un controlador de flujo másico.
- Se introduce el reactor al horno por deslizamiento dentro del “tubo guía” y se acopla rápidamente con todo el sistema de condensación (trampa-condensador-colector). El tiempo de pirólisis fue de 30 minutos, con el fin de garantizar la degradación térmica total de la biomasa.
- Durante toda la operación, los productos líquidos se acumulan en la trampa y colector. Los gases son venteados a la atmósfera, y se toman muestras con bolsas Tedlar de 3 L de capacidad, especiales para gases, para posterior análisis cromatográfico. Para la toma de las muestras gaseosas se utiliza un colector de gases, que consta de una columna de vidrio de diámetro 28 mm y 1000 mm de largo, que inicialmente se encuentra llena de agua.

- Transcurrido el tiempo de operación, el reactor se desconecta del sistema de condensación y se saca del horno para su posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente, bajo corriente de N₂. Luego se retira el sólido remanente (char), cuya masa se cuantifica por pesada de precisión, y es posible realizar una nueva carga de biomasa y repetir el proceso, de modo de acumular productos en cantidades suficientes para los objetivos planteados.
- Una vez terminado el experimento (luego de una o varias batchadas), se apaga el horno y se retiran los líquidos de pirólisis de la trampa y colector. La masa total de líquido es cuantificada por pesada de precisión, luego se separa en sus correspondientes fases acuosa y oleosa, las cuales también se cuantifican y se almacenan para su posterior caracterización.
- La masa de gases se determina por diferencia.

2.3.1. Rendimientos de pirólisis

La cuantificación de los productos líquidos (con sus dos fracciones) y sólidos de pirólisis se determinó gravimétricamente, mientras que el rendimiento de gases se determina por diferencia, considerando un balance de masas de 100 %. Esta metodología es ampliamente utilizada para reactores de pirólisis de lecho fijo [7-10]. Las ecuaciones para el cálculo de los rendimientos porcentuales de los productos son las siguientes:

$$\% Char = \frac{m_{char}}{m_{biomasa}} \cdot 100 \quad [2.11]$$

$$\% Tar = \frac{m_{tar}}{m_{biomasa}} \cdot 100 \quad [2.12]$$

$$\% F. acuosa = \frac{m_{f.acuosa}}{m_{biomasa}} \cdot 100 \quad [2.13]$$

$$\% Gases = 100 - \% Char - \% Tar - \% F. acuosa \quad [2.14]$$

donde $m_{biomasa}$: masa de biomasa alimentada; m_{char} : masa de char producido; m_{tar} : masa de tar producido; $m_{f.acuosa}$: masa de fase acuosa producida.

2.4. *Caracterización de los productos de pirólisis y gasificación*

2.4.1. Cromatografía de gases- Fase acuosa

Los líquidos de pirólisis se separaron en dos fracciones, una acuosa y una oleosa (tar). Para estudiar la composición de las fases acuosas, se las analizó por cromatografía gaseosa capilar convencional (GC) en un

cromatógrafo Agilent 6890-N, con puerto de inyección split-splitless, columna capilar y detector de ionización de llama (FID). El mismo es controlado mediante el programa Hewlett Packard 3398A GC ChemStation, el cual también adquiere los datos generados en el detector y luego los procesa de acuerdo a los parámetros fijados. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Columna:

- Columna: HP-5 (Agilent Technologies)
- Largo columna: 30 m
- Diámetro interno: 320 μm .
- Fase estacionaria: 5% Phenyl Methyl Siloxane
- Espesor de fase estacionaria: 0,25 μm .
- Gas carrier (N_2): Caudal 1 mL min^{-1} , constante.

Inyector:

- Temperatura: 300 $^{\circ}\text{C}$
- Relación split: 50:1
- Volumen inyectado: 1 μL .

Horno:

- Programa de temperatura: 2 min a 30 $^{\circ}\text{C}$, luego una rampa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 200 $^{\circ}\text{C}$, se mantiene 1 min a 200 $^{\circ}\text{C}$, luego una rampa de 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 320 $^{\circ}\text{C}$ y finalmente 18 min a 320 $^{\circ}\text{C}$.

Detector:

- Temperatura: 300 $^{\circ}\text{C}$
- Caudal aire: 350 mL min^{-1}
- Caudal hidrógeno: 30 mL min^{-1}
- Make up (N_2): 30 mL min^{-1}

El programa de temperatura en el horno fue optimizado de modo de lograr una performance que priorice la buena separación de los compuestos y la elución completa de la mezcla en un tiempo razonable. La identificación de productos se realizó mediante la inyección de mezclas patrones y con el empleo de espectrometría de masas (GC/MS) en un cromatógrafo Shimadzu GC-2030 high-performance acoplado a un espectrómetro de masas Shimadzu GCMS-QP2020NX, con puerto de inyección split-splitless y columna capilar SH-Rxi-5Sil MS (5 % polar). La temperatura de interfaz fue 310 $^{\circ}\text{C}$, la temperatura de la fuente de iones fue 220 $^{\circ}\text{C}$ y la relación split fue 50:1. La identificación de los compuestos se realizó por comparación de los espectros de masa obtenidos con los de la base de datos de referencia (NIST y WR) que posee el instrumento.

A modo de ejemplo, en la Figura 2.4 se muestra un cromatograma típico obtenido para la fase acuosa de un bio-oil de pino, donde se identifican los principales compuestos. El detalle del análisis de los diferentes grupos químicos y de los compuestos que los integran se presenta en el *Capítulo 5*.

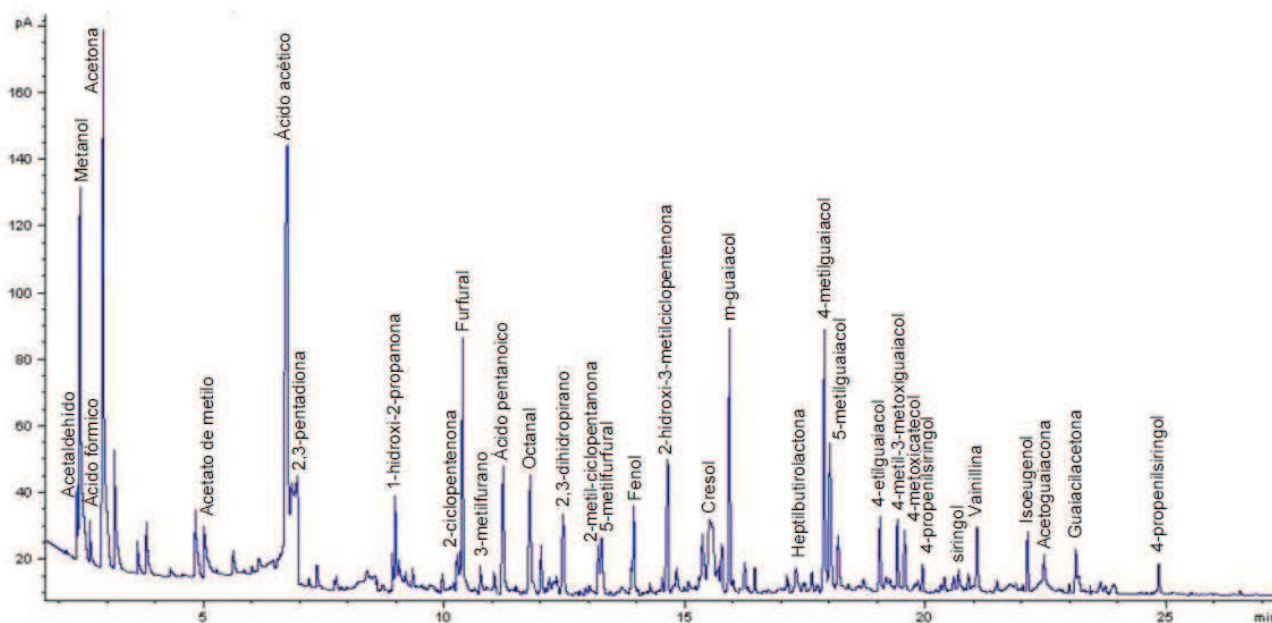


Figura 2.4. Cromatograma típico de la fase acuosa de bio-oil de pino.

En general, los componentes de mezclas de hidrocarburos tienen la misma respuesta cromatográfica en el detector FID (generalmente asumida igual a 1). En cambio, los compuestos presentes en los bio-oils tienen respuestas cromatográficas muy distintas, debido principalmente a la gran variedad de funcionalidades que contienen, por lo que fue necesario determinar factores de respuesta cromatográficos específicos. La determinación fue realizada por el grupo de trabajo mediante el uso de mezclas de compuestos patrones representativos de los distintos grupos químicos y de un compuesto de referencia hidrocarbonado (tetralina), cuyo factor de respuesta se consideró unitario. A los picos no identificados, cada uno representando menos de 0,5 % del área total, se les asignó un factor de respuesta promedio que fue calculado con los factores de los compuestos identificados en el mismo rango de tiempos de elución dentro del cromatograma. Para el cálculo de los factores se utilizó la Ecuación 2.10 (*Sección 2.2.5.*).

En la Tabla 2.2 se presentan los factores de respuesta obtenidos.

Tabla 2.2. Factores de respuesta cromatográficos para los distintos grupos químicos, para detector FID.

Grupo químico	Compuesto patrón utilizado	Factor
Ácidos y ésteres	Ácido acético	5,16
Aldehídos	Acetaldehído	2,32
Cetonas	Acetona	1,51
Alcoholes	Metanol	3,38
Fenoles	Fenol	1,37
Éteres	1,2,4-Trimetoxibenceno	1,84
Hidrocarburos	Tetralina	1,00
Compuestos nitrogenados	Piridina	1,33

2.4.2. Cromatografía de gases/Espectrometría de masas- Tar y alquitranes

Para estudiar la composición de la fase oleosa de los bio-oils de pirólisis (tar) y de los alquitranes de gasificación, los mismos se sometieron análisis por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS). Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-2030 high-performance acoplado a un espectrómetro de masas Shimadzu GCMS-QP2020NX.

Previo a su análisis, el tar de pirólisis se diluyó al 1 %p en cloruro de metileno. En el caso de los alquitranes de gasificación, se homogenizó la silica gel que contenía los alquitranes adsorbidos, se tomó una muestra y se le agregó cloruro de metileno en proporción en peso 1:10 sílice:cloruro, se llevó a ultrasonido durante 15 min y se filtró. El extracto se analizó por GC-MS.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Columna:

- Columna: SH-Rxi-5Sil MS column (5% polar)
- Largo columna: 30 m
- Diámetro interno: 250 μm .
- Fase estacionaria: 5 % Diphenyl/95 % Dimethyl polysiloxane
- Espesor de fase estacionaria: 0,25 μm .
- Gas carrier (He): Caudal 1 mL min⁻¹, constante.

Inyector:

- Temperatura: 300 °C
- Relación split: 50:1
- Volumen inyectado: 1 μL .

Horno:

- Programa de temperatura: 2 min a 30 °C, luego una rampa de 10 °C min⁻¹ hasta 200 °C, se mantiene 1 min a 200 °C, luego una rampa de 30 °C min⁻¹ hasta 300 °C y finalmente 18 min a 300 °C.

Detector:

- Temperatura de interfaz: 310 °C
- Temperatura de la fuente de iones: 220 °C
- Rango de colección de datos: 40 - 600 m/z
- Intervalo de escaneo: 0,2 s

La identificación de los compuestos se realizó por comparación de los espectros de masa obtenidos con los de la base de datos de referencia (NIST y WR) que posee el instrumento.

2.4.3. Cromatografía de gases- Gases

El estudio de la composición de los gases, tanto de pirólisis como de gasificación, se realizó por cromatografía capilar convencional (GC) en un cromatógrafo Agilent 6890-N, con puerto de inyección on-column, columna capilar, detector de conductividad térmica (TCD) y gas criogénico (CO₂) para lograr temperaturas iniciales por debajo de la ambiente. El mismo es controlado mediante el programa Hewlett Packard 3398A GC ChemStation, el cual también adquiere los datos generados en el detector y luego los procesa de acuerdo a los parámetros fijados. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Columna:

- Columna: GS-Carbon PLOT (Agilent Technologies)
- Largo columna: 30 m
- Diámetro interno: 530 µm.
- Fase estacionaria: bonded, monolithic carbon-layer.
- Espesor de fase estacionaria: 3 µm.
- Gas carrier (N₂): Caudal 3,9 mL min⁻¹, constante.

Inyector:

- Inyección on-column.
- Volumen inyectado: 300 µL.

Horno:

- Programa de temperatura: 2 min a 0 °C, luego una rampa de 10 °C min⁻¹ hasta 200 °C y finalmente 2 min a 200 °C.

Detector:

- Temperatura: 180 °C
- Make up (N₂): 7,0 mL min⁻¹

La identificación y cuantificación se realizó mediante la inyección de patrones certificados, para lo cual se desarrollaron las correspondientes curvas de calibrado para cada compuesto, las cuales se muestran en la Figura 2.5.

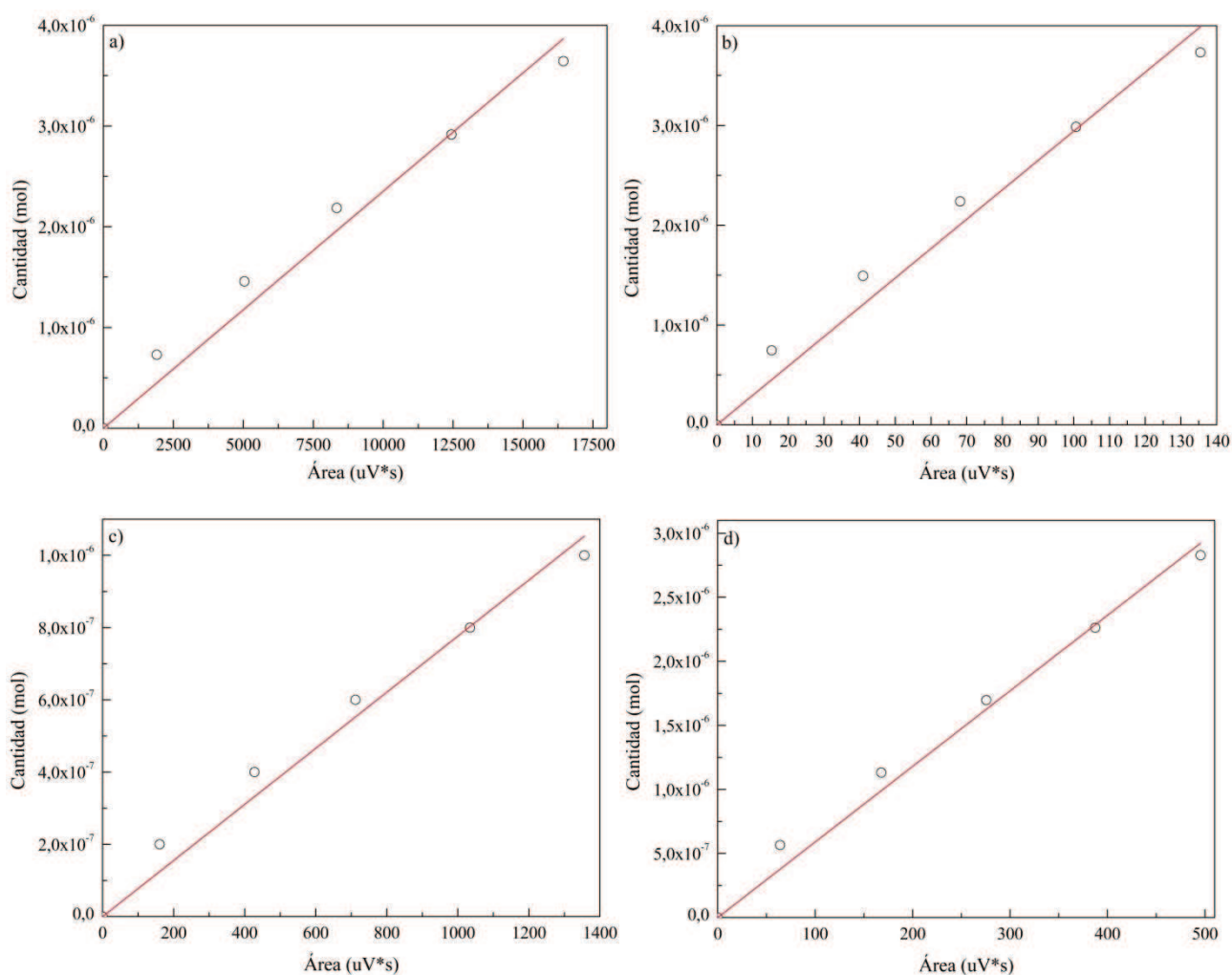


Figura 2.5. Curvas de calibrado de gases. a) H₂, b) CO, c) CH₄ y d) CO₂.

A partir de dichas curvas de calibrado se determinaron factores de respuesta absolutos de los productos gaseosos en el detector TCD. Para el cálculo del contenido de un compuesto gaseoso en el gas producto se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$n_i = f_i \cdot A_i \quad [2.15]$$

donde n_i : moles del compuesto i, f_i : factor de respuesta cromatográfico del compuesto i, A_i : área cromatográfica del compuesto i.

Los factores de respuesta obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 2.3:

Tabla 2.3. Factores de respuesta cromatográficos de gases para detector TCD.

Compuesto	f_i
Hidrógeno	2,352 E-10
Monóxido de carbono	2,944 E-08
Metano	7,764 E-10
Dióxido de carbono	5,899 E-09

En la Figura 2.6 se muestra un cromatograma de la mezcla patrón de gases, donde se observa la identificación de los compuestos.

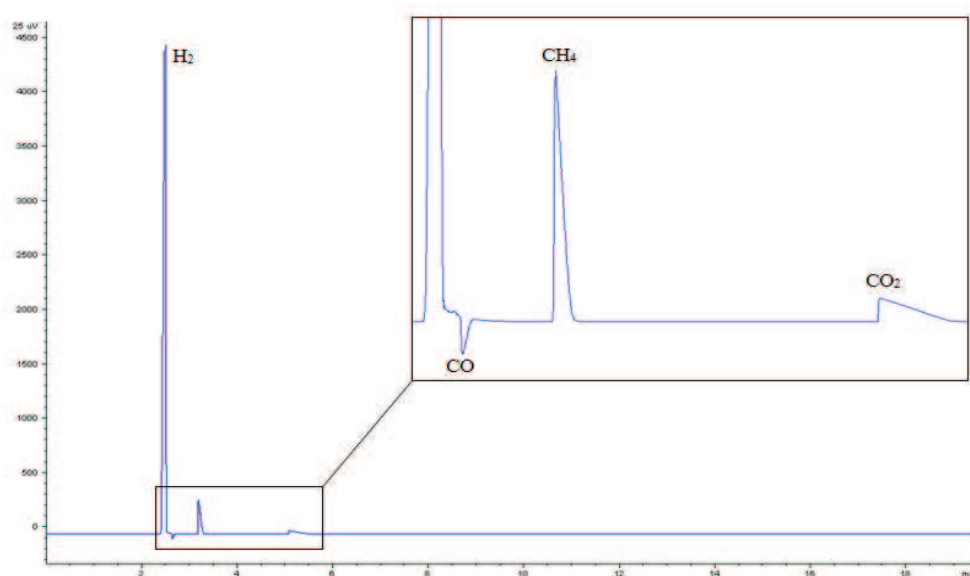


Figura 2.6. Cromatograma de mezcla patrón de gases, detector TCD.

2.4.4. Análisis elemental

Se realizó el análisis elemental de los tars de pirólisis y de los chars de pirólisis y gasificación, con los equipos y metodología descritos en la Sección 2.2.2.

2.4.5. Contenido de agua

La determinación de los contenidos de agua de las fracciones del bio-oil (tar y fase acuosa) se realizó por titulación con equipo de Karl-Fischer, según Norma IRAM 21320. Esta técnica es la recomendada para bio-oils [11], ya que otras técnicas convencionales como el secado y la destilación con xilenos (Norma ASTM D 95), no pueden aplicarse debido a que los bio-oils contienen compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición (menores a 100 °C) y solubles en agua. Esta determinación volumétrica está basada en la reacción cuantitativa

del agua con una solución anhidra de dióxido de azufre y yodo (reactivo Karl-Fischer) en presencia de un solvente amortiguador (metanol absoluto). El reactivo Karl-Fischer se disuelve en la muestra y el contenido de agua es determinado midiendo la cantidad de yodo consumido como resultado de la reacción con el agua. El punto final de la titulación se determina de forma electrométrica utilizando un aparato con un circuito eléctrico simple, que genera un potencial que se aplica entre un par de electrodos de platino que están sumergidos en la solución que se desea valorar.

2.4.6. Densidad- fase acuosa

La densidad de las fases acuosas de los bio-oils de pirólisis se obtuvo con el método convencional de medición masa-volumen a temperatura ambiente. Para ello se utilizó un matraz aforado de 10 mL y se pesó en balanza de precisión marca OHAUS Pioneer TM.

2.4.7. pH- fase acuosa

Se midió el pH de las fases acuosas de los bio-oils de pirólisis, haciendo uso de cintas de pH marca DF.

2.4.8. Resonancia Magnética Nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica utilizada para la determinación de la estructura de moléculas orgánicas, también llamada elucidación estructural. La interpretación de los espectros de RMN de protón (^1H RMN) se basa en el número de hidrógenos distintos (es decir no equivalentes) y la posición de las señales correspondientes a estos hidrógenos en el espectro, desplazamiento químico que depende del grupo funcional al que pertenece el protón. Además, la intensidad de la señal es proporcional al número de protones equivalentes que la producen, siendo posible, por tanto, integrar las señales del espectro y obtener su relación.

Para dilucidar la composición de los tars de pirólisis, se los analizó mediante ^1H RMN, para lo que se utilizó un espectrómetro Multinuclear Bruker Avance de 300 MHz, donde se midió ^1H RMN a 25 °C en CDCl_3 .

2.4.9. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que sondea las vibraciones moleculares debidas a la incidencia de la radiación electromagnética, en la región espectral IR. Los distintos grupos funcionales se asocian con bandas características de absorción infrarroja, que corresponden a vibraciones fundamentales de los mismos. De esta manera, esta técnica permite identificar compuestos y grupos funcionales en fase sólida, líquida y gaseosa. Las frecuencias vibratorias de un grupo químico determinado se esperan en regiones específicas que dependen del tipo de átomos involucrados y del tipo de enlaces químicos. Dentro de estas regiones de vibración, las frecuencias de los grupos químicos están moduladas por el entorno específico del grupo. En la región del infrarrojo medio ($4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), se observan dos tipos principales de vibraciones: vibraciones a lo largo de enlaces químicos, llamadas

vibraciones de estiramiento (ν), que implican cambios en la longitud de los enlaces; y vibraciones que implican cambios en los ángulos de enlace y, en particular, vibraciones de flexión (δ - en el plano, π - fuera del plano) [12].

Los ensayos de FTIR de los tars de pirólisis se realizaron en un espectrómetro Shimadzu FTIR Prestige-21 equipado con un detector de alta sensibilidad ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, 80 scans). Las muestras se diluyeron en KBr en una relación másica de 1:100, se mezclaron en mortero y se formaron pastillas de aproximadamente 13 mm de diámetro por 1 mm de espesor, que luego se colocaron en un portapastilla para su medición.

2.4.10. Cromatografía de Exclusión por Tamaño

La cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) es una técnica de cromatografía en columna líquida en la que se introduce una solución de muestra en una columna llena de relleno poroso y se transporta a través de la columna mediante un disolvente (fase móvil). Idealmente, la separación de tamaños se logra mediante permeación diferencial de poros. El volumen del poro efectivamente accesible es mayor para una molécula pequeña que para una grande, por lo que las moléculas más grandes tienen tiempos de retención más cortos en los poros del relleno que las más pequeñas y se eluyen antes de la columna.

Se realizó la determinación de masa molares (MM) de los tars de pirólisis mediante SEC en un cromatógrafo Waters, con una bomba binaria Waters modelo 1525, inyector automático Waters modelo 717 plus, Detector Refractómetro Diferencial (DR) Waters 2414, modelo 410 ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$), columna Styragel HR4E (7,8 mm $\times$ 300 mm), utilizando tetrahidrofurano (THF) como fase móvil con un caudal de 1 mL min^{-1} , un volumen de inyección de $50\text{ }\mu\text{L}$ y un tiempo de corrida de 15 min. Para ello se realizó una calibración directa de MM mediante estándares de: a) poliestireno (PS, Showa Denko) y b) polietilenglicol (PEG/PEO, Polymer Standards Service GmbH). A partir de los datos de calibración y los cromatogramas se determinaron las características de la masa molar (MM), a saber: masa molar de pico (M_p), que es el peso molecular correspondiente a la mayor cantidad de moléculas en la muestra; la media en número (M_n), calculada dividiendo el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra sobre por el número total de moléculas poliméricas de dicha muestra; la media en peso (M_w), que es el peso molecular promedio de la muestra, calculado como el peso molecular de las moléculas por su fracción másica y la polidispersidad (D), calculada como la relación entre M_w y M_n , la cual da idea de la heterogeneidad de los pesos moleculares en la muestra, es decir, la anchura de la curva de distribución de pesos moleculares.

Las muestras se prepararon con THF inmediatamente antes del análisis, ya que trabajos anteriores demostraron que el almacenamiento de la muestra en THF durante períodos prolongados resulta en un aumento del peso molecular aparente debido a la interacción de la muestra con el solvente [13].

2.4.11. Propiedades texturales

Para el estudio de las propiedades texturales (área superficial y volumen de poros) de los chars de pirólisis y de gasificación se utilizó la técnica de adsorción y desorción de N₂. Las isothermas de adsorción y desorción se realizaron en un sortómetro marca Micromeritics modelo ASAP2020 Plus, tomándose medidas entre 0,02 y 0,99 de presión relativa (P/P_0). El desgasado previo se realizó durante 10 horas a 300 °C en vacío.

El volumen de monocapa (V_m) y el área específica se determinaron con el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) [14]. El método de cálculo se fundamenta en la determinación de la cantidad de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, utilizándose la representación de la isoterma BET en su forma lineal, a partir de la ecuación:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left(\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad [2.16]$$

donde V_m : volumen de monocapa; P : presión de equilibrio; P_0 : presión de saturación del nitrógeno; V : volumen del gas adsorbido a la presión parcial del adsorbato; C : constante relacionada con la energía de adsorción neta (Ecuación 2.17) [14].

$$C = \exp\left(\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{liq}}{RT}\right) \quad [2.17]$$

donde ΔH_{ads} : calor de adsorción de la monocapa; ΔH_{liq} : calor de licuefacción; R : constante universal de los gases; T : temperatura absoluta.

La superficie mesoporosa y el volumen de microporos se calcularon con el Método t-plot [15]. Utilizando la ecuación 2.18:

$$V = \left(S_{meso} \frac{\rho_{N_2 liq}}{\rho_{N_2 gas}} 10000 \frac{cm^3}{m^2 \text{Å}} \right) t + \left(V_{micro} \frac{\rho_{N_2 liq}}{\rho_{N_2 gas}} \right) \quad [2.18]$$

donde V : volumen del gas adsorbido a la presión parcial del adsorbato ($cm^3 \text{ g}^{-1}$); S_{meso} : superficie mesoporosa ($m^2 \text{ g}^{-1}$); V_{micro} : volumen de microporos ($cm^3 \text{ g}^{-1}$); $\rho_{N_2 liq}$: densidad del adsorbato líquido ($g^{-1} \text{ cm}^3$); $\rho_{N_2 gas}$: densidad del adsorbato gaseoso ($g^{-1} \text{ cm}^3$); t : espesor estadístico que tendría una capa de adsorbato adsorbida hasta la presión relativa P/P_0 , a -196 °C sobre un sólido no poroso (Å), calculado a partir de la ecuación 2.19:

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)}} \quad [2.19]$$

2.5. Referencias

- [1] ASTM D3173-11; *Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2017
- [2] ASTM D3174-12(2018); *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2020.
- [3] ASTM D3175-20; *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2020.
- [4] Channiwala, S. A.; Parikh, P. P. (2002). *A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels*. Fuel, 81(8), 1051-1063.
- [5] Hosokai, S.; Matsuoka, K.; Kuramoto, K.; Suzuki, Y. (2016). *Modification of Dulong's formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels*. Fuel Processing Technology, 152, 399-405.
- [6] El-Sayed, S. A.; Mostafa, M. E. (2014). *Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG)*. Energy conversion and management, 85, 165-172.
- [7] Pütün, A. E.; Apaydin, E.; Pütün, E. (2002). *Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition*. Energy, 27(7), 703-713.
- [8] Demirbas, A. (2007). *The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis*. Fuel Processing Technology, 88(6), 591-597.
- [9] Hosoya, T.; Kawamoto, H.; Saka, S. (2008). *Secondary reactions of lignin-derived primary tar components*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 83(1), 78-87.
- [10] Özbay, N.; Apaydin-Varol, E.; Uzun, B. B.; Pütün, A. E. (2008). *Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis*. Energy, 33(8), 1233-1240.
- [11] Oasmaa, A.; Peacocke, C. (2001). *A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids*. VTT Publications, 450, p 99.
- [12] Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*. Photosynthesis research, 101, 157-170.
- [13] Horne, P. A.; Williams, P. T. (1996). *Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass*. Fuel, 75(9), 1051-1059.
- [14] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. (1938). *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American chemical society, 60(2), 309-319.
- [15] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*—2nd ed. Academic Press. London.

CAPÍTULO 3
CARACTERIZACIÓN DE LAS BIOMASAS
RESIDUALES

3.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las biomasas residuales que se utilizaron en esta Tesis. Conocer la composición química y caracterizar en detalle las biomasas que fueron utilizadas como materias primas en la pirólisis y en la gasificación es el paso inicial de la investigación y es, además, de fundamental importancia porque permite asociar la cantidad y calidad de los productos de cada proceso con la composición y propiedades de la biomasa que les dio origen.

Para la caracterización se realizó análisis proximal, elemental y de material lignocelulósico, y se determinaron poder calorífico y comportamiento termogravimétrico. En algunos casos particulares se determinó además el contenido de cannabinoides. También se analizó la composición inorgánica de las cenizas de las biomasas.

3.2. Biomosas

La biomasa utilizable como fuente de energía se define como materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado. Esta fuente de energía proviene de un proceso fotosintético en el que las moléculas de dióxido de carbono son capturadas en la atmósfera y en su combinación con hidrógeno forman macromoléculas cuya composición incluye hidrógeno, carbono y oxígeno, y algunos componentes minoritarios como nitrógeno y azufre; puede ser de origen animal o vegetal, respondiendo al ciclo de generación de biomasa de la Figura 3.1.

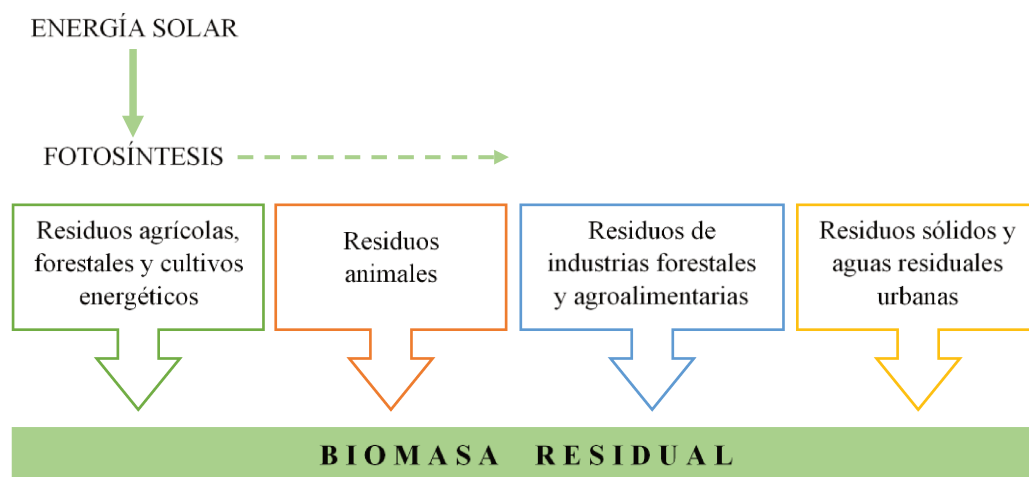


Figura 3.1. Esquema del ciclo de generación de biomasa.

Para el desarrollo de diversos trabajos exploratorios se utilizó una variedad de materias primas con el objetivo de determinar los parámetros operativos más relevantes y optimizar los procesamientos termoquímicos. A continuación, se presentan las biomasas utilizadas en los ensayos exploratorios. En la Figura 3.2 se muestran imágenes de las mismas y en la Tabla 3.1 los resultados de la caracterización realizada.

- **Viruta de Zoita** (*Luehea divaricata*), provista por un aserradero de la ciudad de Santa Fe, con tamaño de partículas de entre 1,680 y 4,760 mm.
- **Viruta de Pino** (*Pinus elliotti*), provista por un aserradero de la ciudad de Santa Fe, con tamaño de partículas de entre 1,680 y 4,760 mm.

Estas biomasas se sometieron a pirólisis en escala banco y los resultados de tales experimentos fueron presentados en el XXII Congreso Argentino de Catálisis [1] y publicados en Saires y col. [2].

- **Pellets de Espartillo** (*Spartina argentinensis*), hierba perenne invasiva en las islas del delta del Río Paraná. La misma fue provista por el Dr. Emiliano Jozami (Instituto de Investigaciones en Ciencias Agrarias de Rosario, UNR-CONICET) y se recibió en pellets con longitud de 8 a 20 mm, diámetro 6 mm y densidad aparente de 165 kg m⁻³. Se utilizó en gasificación en lecho móvil en escala laboratorio, para realizar la puesta a punto del quipo construido. Los resultados de tales experimentos fueron presentados en el I Congreso Latinoamericano de Química Verde: Fronteras y Perspectivas, organizado por la Universidad Nacional de Colombia y ACS Student Chapter UNAL, mediante la exposición del trabajo en formato póster, titulado “Gasificación de Hierbas Perennes”.
- **Quebracho Colorado** (Una mezcla de *Schinopsis balansae* y *Schinopsis lorentzii*), residuo de la industria de producción de taninos, por lo cual se recibió destaninizado. Esta materia prima fue provista por la Dra. Silvana Tourn (Centro de Investigación en Química Orgánica-Biológica, QUIMOBIO UTN FRRe) como viruta con tamaño de partículas entre 0,841 y 4,760 mm.
- **Algarrobo Negro** (*Prosopis nigra*), provista por la Dra. Silvana Tourn (Centro de Investigación en Química Orgánica-Biológica, QUIMOBIO UTN FRRe) como aserrín con tamaño de partículas entre 0,142 y 0,841 mm, que se encontraba destaninizada en laboratorio para simular el proceso industrial.

- **Rastrojo de Algodón** (*Gossypium*), mezcla de fibra y cáscara de algodón, por lo que se sometió a separación mecánica hasta obtener residuos ricos en cáscara de algodón, presentación que se utilizó en este trabajo. Fue provista por la Dra. Silvana Tourn (Centro de Investigación en Química Orgánica-Biológica, QUIMOBIO UTN FRRe) molida y tamizada con tamaño de partículas entre 0,841 y 4,760 mm (4-20 mesh).

Las últimas biomasas mencionadas se utilizaron para experiencias de pirólisis y gasificación a escala laboratorio en trabajos en colaboración con el Centro de Investigación en Química Orgánica-Biológica, QUIMOBIO UTN FRRe. Los resultados fueron presentados en el 6° Congreso Argentino de Ingeniería y 12° Congreso Argentino de Enseñanza de la Ingeniería [3] y publicados en Tourn y col. [4].

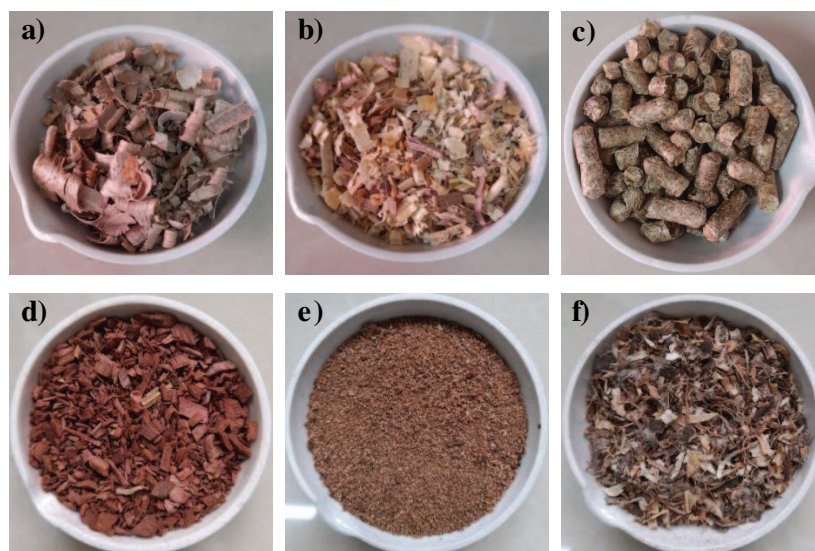


Figura 3.2. Biomásas utilizadas en trabajos exploratorios. a) viruta de zoita, b) viruta de pino, c) pellets de espartillo, d) quebracho colorado, e) algarrobo negro, f) rastrojo de algodón.

Tabla 3.1. Caracterización de biomásas utilizadas en trabajos exploratorios.

	Viruta de Zoita	Viruta de Pino	Espartillo	Quebracho Colorado	Algarrobo Negro	Rastrojo de Algodón
Humedad (%p)	6,8	6,6	6,2	9,4	10,5	11,3
Análisis proximal (%p, base seca)						
Cenizas	2,9	1,1	7,9	2,1	1,1	6,1
Sólidos volátiles	79,9	78,9	69,9	72,7	76,1	71,5
Carbón fijo ^a	17,2	20,0	22,2	25,2	22,8	22,4
Composición lignocelulósica (%p, base seca)						
Celulosa	56,1	56,9	38,4	39,6	40,3	43,1
Hemicelulosa	12,6	12,2	28,5	15,6	14,5	15,3
Lignina	25,0	28,4	7,8	40,2	44,0	30,0
Otros ^b	3,4	1,3	13,7	2,5	0,1	5,5
Análisis elemental (%p, base seca)						
C	52,5	54,0	50,2	50,8	50,0	47,1
H	6,3	6,3	6,1	5,3	5,6	4,9
O ^c	37,9	38,2	35,1	41,4	42,6	41,0
N	0,4	0,4	0,7	0,4	0,7	0,9
PCS (MJ kg ⁻¹)	20,0	20,4	19,5	17,4	17,3	15,6

^a 100-Sólidos volátiles-Cenizas

^b 100-Celulosa-Hemicelulosa-Lignina-Cenizas

^c 100-C-H-N-Cenizas

Para el desarrollo de las experiencias sistemáticas de esta Tesis se escogieron como biomasas los residuos y subproductos agroindustriales que fueron introducidos en el *Capítulo 1- Sección 1.6*. Las mismas son dos desechos agroindustriales muy abundantes en nuestro país, cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar. Las otras son residuos de la industria incipiente de producción de aceite de *Cannabis sativa L.* con fines terapéuticos. Las características de las mismas se presentan a continuación:

- **Cáscara de arroz (CA)** (*Oryza sativa L.*), residuo lignocelulósico de la industria arrocera. Fue provista por un molino arrocero de la provincia de Santa Fe. La misma se utilizó con el tamaño de partículas con la que fue provista, con tamaño efectivo de entre 1,680 y 2,380 mm (Figura 3.3 a).
- **Bagazo de caña de azúcar (BCA)** (*Saccharum officinarum L.*), subproducto agroindustrial derivado del procesamiento de la caña de azúcar. Fue provisto por un ingenio azucarero de la provincia de Tucumán. Se molió y tamizó a tamaños de partícula entre 0,595 y 0,841 mm (Figura 3.3 b).
- **Residuos de cannabis (RC)** (*Cannabis sativa L.*), son los desechos que se generan en los procesos de obtención de productos terapéuticos derivados de cannabis, esto es, los residuos del cultivo, cosecha y acondicionamiento de la planta y los de la extracción de los principios activos (Figura 3-3 c). Estos residuos están compuestos por hojas (HC), ramas y tallos (TC), e inflorescencias agotadas (IAC) (Figura 3.4). Estos residuos fueron provistos por asociaciones civiles cannábicas santafesinas. La mezcla de residuos (RC) se realizó en el laboratorio utilizando las hojas, tallos e inflorescencias agotadas, que fueron separadas al recibirse; los tallos fueron cortados previamente hasta lograr tamaños de 1-2 cm de longitud y 2-3 mm de diámetro, aproximadamente.



Figura 3.3. Principales biomasas utilizadas. a) Cáscara de arroz; b) Bagazo de caña de azúcar; c) Residuos de cannabis.



Figura 3.4. Componentes de la mezcla de residuos de cannabis. a) hojas; b) ramas y tallos; c) inflorescencias agotadas.

Todas las biomásas fueron secadas al sol, previo a su caracterización y procesamiento, para lograr humedad menor al 15 %p.

3.3. Composición de las biomásas

En la Tabla 3.2 se presenta la composición proximal, elemental y de material lignocelulósico, así como el poder calorífico de las biomásas empleadas en esta Tesis.

Tabla 3.2. Composición de las biomásas empleadas en esta Tesis.

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Humedad (%p)	8,6	7,4	9,3	9,0	11,7	9,3
Análisis proximal (%p, base seca)						
Cenizas	23,2	3,5	19,7	7,3	14,7	12,7
Sólidos volátiles	60,9	79,9	67,5	74,2	70,3	68,9
Carbón fijo ^a	15,9	16,6	12,8	18,5	15,0	18,4
Composición lignocelulósica (%p, base seca)						
Celulosa	37,8	44,4	7,8	34,3	10,3	12,3
Hemicelulosa	18,0	32,7	8,1	12,4	7,2	7,7
Lignina	17,3	11,1	4,0	8,1	4,9	5,0
Proteína bruta	-	-	16,9	7,9	28,9	25,0
Lípidos	-	-	6,8	2,1	22,4	18,3
Otros ^b	3,7	8,3	36,7	27,9	11,6	19,0
Análisis elemental (%p, base seca)						
C	39,2	46,8	41,3	46,4	41,6	41,9
H	4,4	5,3	4,5	6,1	5,2	5,7
O ^c	32,9	44,1	31,3	38,5	33,7	35,0
N	0,3	0,3	3,2	1,7	4,8	4,7
PCS (MJ kg ⁻¹)	13,7	15,5	14,9	17,6	15,5	16,2

^a 100-Sólidos volátiles-Cenizas

^b 100-Celulosa-Hemicelulosa-Lignina-Proteína bruta-Lípidos-Cenizas

^c 100-C-H-N-Cenizas

El poder calorífico se calculó con la fórmula de Dulong (Capítulo 2- Ecuación 2.5) a partir de la composición elemental.

El contenido de humedad de las biomásas fue el adecuado, ya que fue menor al 12 %p en todos los casos. Esto es importante ya que en el procesamiento termoquímico se debe consumir energía extra si inicialmente la

biomasa debe secarse debido a su alto contenido de humedad; además, se dificulta el encendido del proceso y disminuye el poder calorífico del gas producto. Asimismo, el mayor contenido de agua en la biomasa genera mayores proporciones de agua en el producto líquido de la pirólisis (bio-oil). En gasificación, un alto contenido de humedad reduce la temperatura que se alcanza en la zona de oxidación, lo que resulta en un craqueo incompleto de los compuestos liberados de la zona de pirólisis. Los mayores niveles de humedad y la presencia de CO producen H_2 por la reacción de water-gas shift y, a su vez, el mayor contenido de H_2 del gas produce más CH_4 por hidrogenación directa. Sin embargo, la ganancia de H_2 y CH_4 del gas producto no compensa la pérdida de energía debida al contenido reducido de CO del gas y, por lo tanto, da un gas producto con un poder calorífico más bajo [5].

En cuanto a la composición, cuanto mayor sea el contenido de lignina en la biomasa, más lenta será su descomposición por efecto de la temperatura, y se requerirán temperaturas más altas para el procesamiento termoquímico. En cambio, la biomasa con mayor contenido de celulosa y hemicelulosa se descompone más rápidamente y produce una mayor fracción de productos gaseosos y líquidos que la biomasa rica en lignina, pero menor rendimiento a productos sólidos [6]. El material volátil está formado por gases y vapores orgánicos, incluidos hidrocarburos parafínicos y aromáticos y compuestos azufrados resultantes de la descomposición de la biomasa en el proceso de pirólisis, mientras que el carbón fijo es una fracción de hidrocarburos no volátil de la biomasa. El contenido de carbono está repartido entre el carbón fijo y el material volátil [7]. En pirólisis, un alto contenido de cenizas contribuye a la disminución del rendimiento del bio-oil y aumenta la producción de char y gas [8].

Como se observa en la Tabla 3.2, se presenta una amplia heterogeneidad en las composiciones de las biomásas utilizadas. Por un lado, el contenido de cenizas de la CA fue el mayor, por lo que fue menor la cantidad de materia volátil (y, en consecuencia, el contenido de C y de O). El alto contenido de cenizas de la CA es característico de este material y ampliamente reportado en la bibliografía, en la que se aprecia un amplio rango (por ejemplo, 15,3-24,6 %p [9], 20,26 %p [10], 28,4 %p [11]). Esta biomasa también se caracteriza por el mayor contenido de lignina (17,3 %p), aunque todas presentan menor contenido respecto que los aserrines de madera dura (18-25 %p [12]) y de madera blanda (25-35 %p [12]). Los contenidos de celulosa y hemicelulosa fueron mayores que en los residuos de cannabis. Diferentes autores encontraron que la CA tiene un mayor contenido de hemicelulosa (rango 23,4-29,3 %p [13-14]) y lignina (rango 19,2-24,8 %p [13-14]) que el encontrado aquí.

El BCA presenta mayor proporción de sólidos volátiles y de holocelulosa (celulosa más hemicelulosa), y, por consiguiente, el mayor contenido de C y O. Esto es consistente con lo reportado en la bibliografía [15-18]. Anukam y col. [16], mostraron que los BCA generalmente contienen más materia volátil, lo que resulta en un menor rendimiento a char cuando el bagazo se piroliza o gasifica. El contenido de humedad varía según la fuente del bagazo y las condiciones específicas de manipulación; normalmente es cercano o superior al 50 %p; sin embargo, el valor reportado generalmente es bajo porque, como se realizó en este trabajo, suele

secarse previo a su utilización. También se observa en el análisis elemental que los principales constituyentes son C y O con una cantidad pequeña de H. Bhavanam y Sastry [18], observaron el alto contenido holocelulósico característico del BCA, aunque la presencia de lignina fue mayor que la aquí observada.

No hay muchos datos bibliográficos sobre la caracterización de los residuos de *Cannabis sativa L.*, algunos autores sólo reportan información sobre los tallos o ramas. En este estudio se pudo observar que, en general, los residuos de cannabis presentan bajo contenido lignocelulósico, en comparación con los residuos agroindustriales y maderas [12]; por ello se determinó, además, el contenido de proteínas y lípidos, siendo estos elevados en inflorescencias agotadas. De aquí surge la necesidad de un análisis más profundo de otros compuestos presentes en hojas y tallos. Rehman y col. [19] encontraron para tallos una composición similar a la informada (celulosa, 55 %; hemicelulosas, 16 %; pectinas, 18 %; lignina, 4 %), aunque con un mayor porcentaje de celulosa y de otras sustancias, como pectinas. Ji y col. [20] estudiaron la composición de tallos y fracciones de los mismos de distintos cultivos de cáñamo, encontrando amplios rangos de composición y alto contenido de extractos y otros compuestos: 32,6-51,1 % de celulosa, 10,6-16,6 % de hemicelulosa, 14,6-29,4 % de lignina, 2,6-7,6 % de cenizas, 3,7-20,0 % de extractos y 0,3-23,1 % de otros. Xie y col. [21] encontraron que la composición polimérica del núcleo leñoso de cáñamo era 37,3 % de celulosa, 19,8 % de hemicelulosa y 12,4 % de lignina, indicando que las diferencias con lo reportado en la bibliografía para este tipo de biomasa se deben a las diferentes variedades y épocas de cosecha. Las hojas de cannabis presentaron alto contenido de cenizas, lo cual también fue observado por García-Maraver y col. [22] en hojas de olivo; dichos autores también encontraron un alto contenido de otros compuestos (el 36,52 % de la composición), calculado como el resto de componentes después de determinar las cenizas y las fracciones mayoritarias (celulosa, hemicelulosa y lignina). Los autores no analizaron la composición de esos otros compuestos, sólo indicaron que son componentes químicos que pueden extraerse de la biomasa lignocelulósica con diversos disolventes, que se dividen en resinas (compuestos lipofílicos) y fenólicos, que su contenido y composición varían mucho, dependiendo de la especie vegetal y la ubicación geográfica, y que, por ejemplo, los extractos de agua y etanol pueden contener ácidos orgánicos, materiales inorgánicos, material nitrogenado, clorofila, ceras, y azúcares no estructurales.

El poder calorífico de las distintas biomasas estuvo en el rango típico, entre 10,2 MJ kg⁻¹ (cama de ave) y 26,6 MJ kg⁻¹ (alperujo de oliva) [23], aunque algo inferiores a lo reportado en bibliografía para cada uno, 15,8 MJ kg⁻¹ para cáscara de arroz [10], entre 17 y 20 MJ kg⁻¹ para bagazo de caña de azúcar [16], y 18,04 MJ kg⁻¹ para cáñamo [23].

Kanabus y col. [24], realizaron una revisión acerca de las características de los cannabinoides y de la planta de *Cannabis sativa L.* para evaluar las oportunidades y limitaciones de los cannabinoides en la producción de alimentos, y encontraron que las flores (inflorescencias) constan de un embrión que contiene las semillas que son ricas en fibra, aceites, carbohidratos y proteínas. La composición química de las semillas también incluye ésteres de ácidos grasos, amidas, aminas, fitoesteres, terpenos, compuestos fenólicos y cannabinoides.

Además, contienen fósforo, potasio, magnesio, azufre, calcio, hierro y zinc, así como vitaminas A, C y E. También las inflorescencias de cáñamo, como subproducto de la industria textil, son una fuente de compuestos polifenólicos, dentro de los cuales los flavonoides constituyen la clase más grande.

Los compuestos bioactivos más importantes de la planta de cannabis son los cannabinoides (fitocannabinoides), los cuales son meroterpenoides con núcleos de resorcinol que contienen una cadena lateral de isoprenilo, alquilo o aralquilo en posición para. La planta acumula fitocannabinoides y terpenos en tricomas glandulares ubicados en todas las partes aéreas de la misma y en mayor densidad en las inflorescencias femeninas [25]. Cuando los tricomas glandulares se agrietan, por ejemplo, debido al impacto de temperaturas más altas, se forma una capa viscosa (resina) en la superficie de la planta, que cubre todos los elementos de la inflorescencia, incluidas las semillas.

Desde el inicio de los estudios relacionados con los cannabinoides presentes en *Cannabis sativa* L., se han identificado más de 100 cannabinoides, algunos de los cuales tienen efecto terapéutico sobre el organismo humano. Los cannabinoides se sintetizan inicialmente en forma ácida en la planta y luego, sólo como resultado de la descarboxilación y/o de las enzimas apropiadas, se convierten a sus formas neutras [24].

El cannabinoide psicoactivo más potente, el Δ -9-Tetrahidrocannabinol (Δ -9-THC), pertenece a un grupo de compuestos sujetos a un control internacional muy estricto. Este fue el primer fitocannabinoide aislado y es un producto de degradación del ácido Δ -9-THC. El mismo se une y activa los receptores CB1 del sistema endocannabinoide del cuerpo humano, que están presentes principalmente en el sistema nervioso central, así como en el tracto digestivo, el hígado, el tejido adiposo, los riñones, los músculos y el corazón, desempeñando un papel regulador en funciones clave como la memoria, la homeostasis, el apetito y la reproducción [24]. Funciona como paliativo para el alivio de dolores, puede afectar la euforia, estimulando al cerebro a la liberación de dopamina (neurotransmisor cerebral que afecta directamente las funciones motoras), estimula el apetito o su supresión, dependiendo de la síntesis de los componentes en cada organismo [26].

El Δ -8-Tetrahidrocannabinol (Δ -8-THC) es un isómero del Δ -9-THC, que se diferencia por la ubicación del doble enlace. Este compuesto también demuestra propiedades psicoactivas, aunque muestra un efecto ligeramente más débil sobre los receptores cannabinoides. También se han confirmado sus propiedades antiglaucoma, lo que se debe a la capacidad del compuesto para afectar la presión intraocular en humanos.

El Cannabinol (CBN) cuenta con propiedades psicoactivas que son aproximadamente una décima parte de las generadas por el Δ -9-THC. También se une a los receptores endocannabinoides pero mostrando una mayor afinidad por los receptores CB2 (presentes en el sistema nervioso periférico, que consiste en fibras nerviosas y partes del cuerpo como extremidades, piel, músculos e incluso hacia las células inmunitarias), siendo un agonista débil de los receptores CB1 [24]. CBN presenta efectos citotóxicos en algunas líneas celulares de cáncer de próstata y efectos antiproliferativos en células agresivas de cáncer de mama [27].

El Cannabidiol (CBD) es uno de los cannabinoides mejor estudiados presentes en *Cannabis sativa L.* Este compuesto no tiene efectos narcóticos; por lo tanto, se facilita su uso terapéutico. Se conoce por su capacidad de atenuar algunas de las alteraciones psicológicas inducidas por altas dosis de THC. Diversos estudios confirman los beneficios del uso de CBD en pacientes con cáncer de pulmón, cáncer de mama y leucemia, y también destacan las propiedades anticonvulsivas, ansiolíticas y anti-artritis reumatoide [24-25;27].

El Cannabigerol (CBG) es otro de los principales cannabinoides producidos por *Cannabis sativa L.*, pero está presente en cantidades mucho menores que el Δ -9-THC y el CBD. Debido a la falta de efectos narcóticos, está ganando visibilidad y se están desarrollando variedades que producen mayores cantidades de CBG y CBGA (ácido), ya que la forma ácida es un precursor de la biosíntesis de otros cannabinoides importantes. Aunque no se han estudiado exhaustivamente, el CBG tiene un potencial atractivo para el tratamiento del glaucoma, enfermedad inflamatoria intestinal y carcinoma de próstata [28].

El Cannabicromeno (CBC) es otro compuesto que se encuentra en menor cantidad que los fitocannabinoides principales (Δ -9-THC y CBD), aunque está presente habitualmente en muchas variedades de cannabis. Al igual que el CBD, el cannabicromeno carece de efectos intoxicantes y, por lo tanto, resulta atractivo para los investigadores en términos de sus posibles efectos terapéuticos en la salud y la medicina humanas [27]. Sus propiedades no han sido estudiadas en profundidad, aunque se sabe que tiene potenciales efectos analgésicos y el potencial de estimular el crecimiento de las células cerebrales, como también la capacidad de normalizar la hipermotilidad gastrointestinal [28].

En la Figura 3.5 se muestran las estructuras de los principales cannabinoides en sus formas ácidas y neutras.

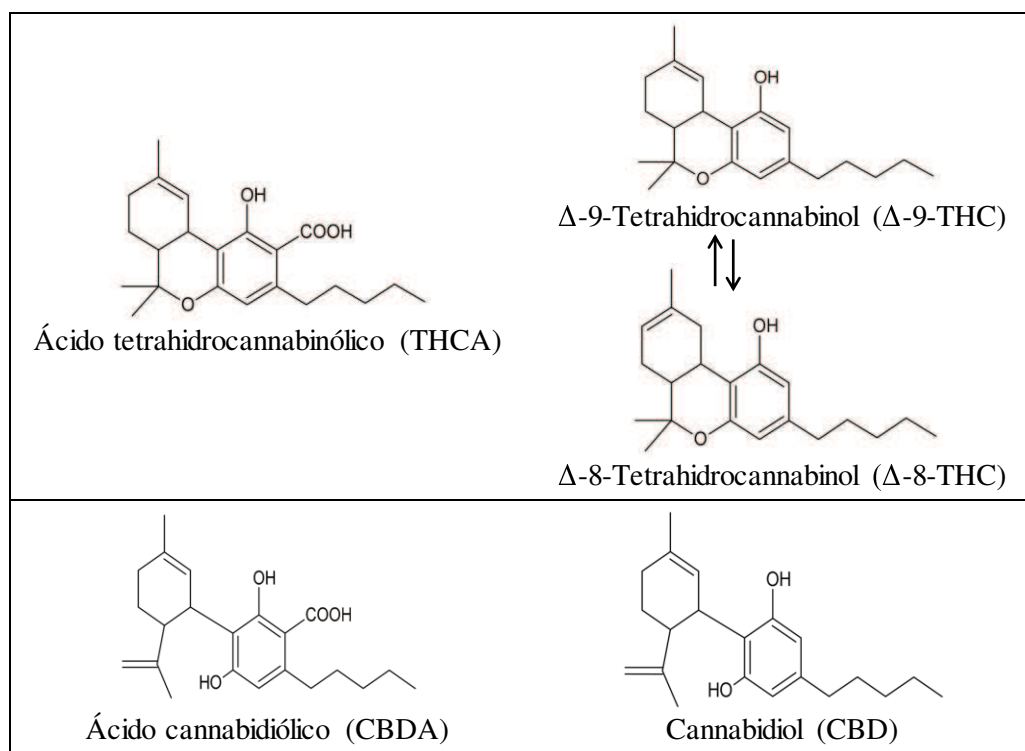


Figura 3.5. Estructura de los principales cannabinoides presentes en la planta de cannabis. Adaptado de [24].

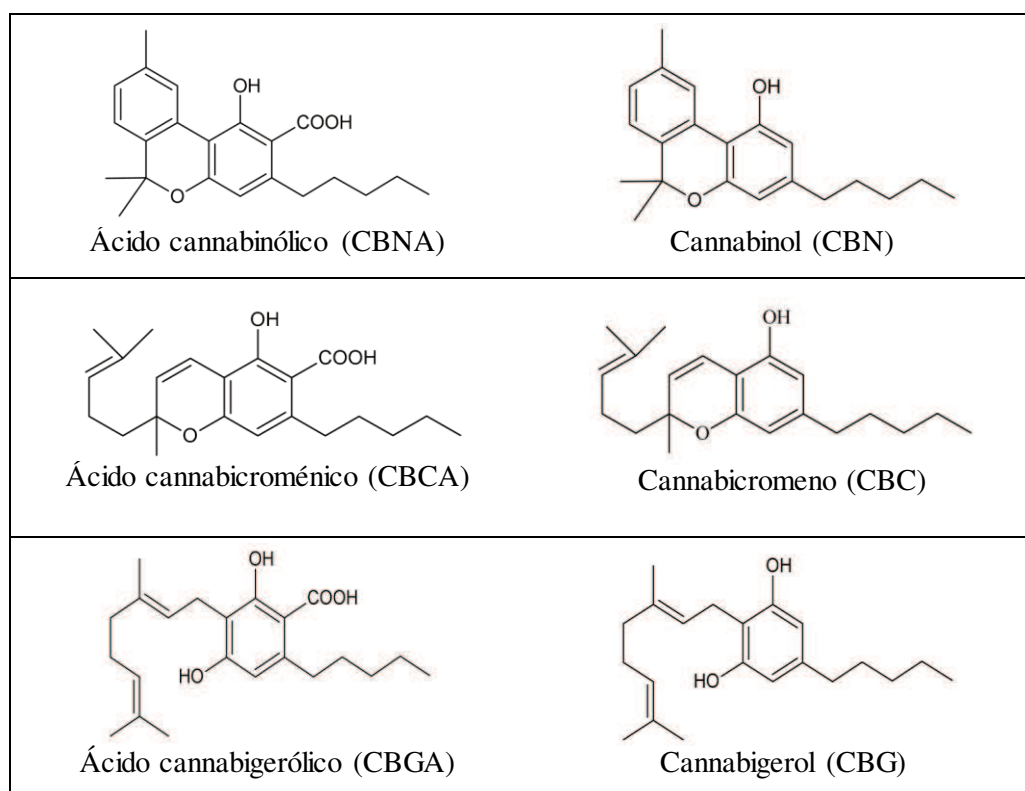


Figura 3.5 (cont.). Estructura de los principales cannabinoides presentes en la planta cannabis. Adaptado de [24].

Aunque ya se han descubierto más de 100 fitocannabinoides presentes en la planta de cannabis, la mayoría de ellos aún no se han caracterizado completamente. En ese marco, se conoce muy poco sobre la Δ -9-tetrahidrocannabivarina, cannabidivarina, la cannabivarina, la cannabielsoína, el cannabicitrol y el cannabitrilol [24].

En la Tabla 3.3 se muestran los contenidos de cannabinoides presentes en las biomásas utilizadas en este estudio. En el caso de inflorescencias agotadas, los mismos son residuales, debido a que las mismas son sometidas a un proceso de extracción de la resina para uso con fines terapéuticos.

El contenido de cannabinoides reportado fue el extraído mediante solventes y que pudo ser cuantificado mediante análisis GC-FID de acuerdo a la metodología presentada en el *Capítulo 2*, Sección 2.2.5. Con dicha metodología es posible cuantificar el contenido de cannabinoides totales, es decir que si alguno de los cannabinoides se encontraba parcialmente en su forma ácida, ocurre su descarboxilación al ingresar al puerto de inyección del cromatógrafo, debido la temperatura del mismo, por lo que cada cannabinoide se determina en su forma neutra.

En la Tabla 3.3 se observa que el cannabinoide más importantes en hojas y tallos fue Δ -9-THC (2,5 y 0,5 %p, respectivamente), mientras en inflorescencias agotadas y en la mezcla fue CBD (2,3 y 1,9 %p, respectivamente).

Tabla 3.3. Contenido de cannabinoides en biomásas cannábicas.

	HC	TC	IAC	RC
Cannabinoides (%p, base húmeda)				
Δ -9-Tetrahidrocannabinol	2,42	0,52	0,43	0,73
Δ -8-Tetrahidrocannabinol	0,05	0,01	0,04	0,03
Cannabidiol	1,04	0,04	2,27	1,91
Cannabinol	0,08	0,02	0,01	0,07
Cannabicromeno	0,01	n.d.	0,01	n.d.
Cannabigerol	0,01	0,01	0,01	0,01

n.d.: no detectado.

En general, las referencias bibliográficas apuntan al análisis de cannabinoides extraíbles de inflorescencias, ya que aquí se concentran en la planta y es la parte que se utiliza para la extracción de aceite y preparación de resinas. Por ejemplo, Rožanc y col. [29] encontraron que el extracto con metanol de inflorescencias femeninas de la variedad Eco-Fedora 17 de *Cannabis sativa* L., estaba compuesta por 0,47 %p CBC, 7,91 %p CBD, 3,31 %p CBDA, 0,18 %p CBGA, 0,04 %p CBN, 0,44 %p THC y 0,045 %p THCA. Noppawan y col. [30] investigaron los cambios de composición en ceras, aceites esenciales y cannabinoides en diferentes etapas de maduración del cáñamo para las inflorescencias del genotipo Finola, encontrando que las cosechadas en la etapa de floración estaban compuestas por 0,04 %p tetrahidrocannabivarina, 0,61 %p CBG, 2,12 %p CBD, 0,99 %p THC y 0,19 %p CBN.

Como se observa en la Tabla 3.3, los valores obtenidos para inflorescencias agotadas fueron bajos en comparación con los datos bibliográficos de inflorescencias frescas. Esto no es algo que se mida habitualmente, ya que se considera desecho del proceso, pero con esto se destaca que los procesos de extracción de la resina no son 100 % efectivos.

Son pocas las referencias que analizan la composición de cannabinoides de hojas y tallos de *C. Sativa*, dado que aquí se encuentran en menor concentración, por lo cual en general hojas y tallos son desechados y no utilizados para la extracción de resina. Sin embargo, se encontró que Martínez Cifuentes y col. [26] pudieron cuantificar el contenido de algunos cannabinoides extraídos de hojas de *Cannabis sativa*, encontrando que estaban compuestas por 0,86 %p de CBD, 3,73 %p de CBDA, 0,03 %p Δ -9-THC y 0,05 %p THCA, no pudiendo detectar CBN ni Δ -8-THC. Noppawan y col. [30] también estudiaron la composición de tallos y hojas de *Cannabis sativa* del genotipo Finola, reportando una composición de 0,02 %p CBD y <0,01 %p THC, y 0,37 %p CBD y 0,06 %p THC en tallos y hojas en la etapa de floración, respectivamente.

Ibrahim y col. [31] analizaron el contenido de cannabinoides en diferentes partes (inflorescencias, hojas, tallos y raíces) de plantas de *C. sativa* micropropagadas in vitro en condiciones de cultivo interior con clima

controlado, de tres variedades: tipo de droga (alta relación Δ -9-THC/CBD), tipo intermedio (cantidades similares de Δ -9-THC y CBD) y tipo de fibra (alta relación CBD/ Δ 9-THC). Encontraron que la variedad intermedia de inflorescencias y hojas tenía cantidades casi iguales de THC y CBD, y en raíces, en todas las variedades, las señales eran muy pequeñas. En general, los contenidos de cannabinoides que obtuvieron fueron mayores en las inflorescencias, seguidas de las hojas y con cantidades mínimas detectadas en los tallos independientemente de la variedad. Por ejemplo, en la Tabla 3.4 se muestran los contenidos de cannabinoides que los autores reportaron para las distintas partes de la planta de una variedad intermedia en etapa de floración.

Tabla 3.4. Contenido de cannabinoides (%p) reportados por Ibrahim y col. [31].

	Inflorescencias	Hojas	Tallos
CBD	0,19	0,15	0,009
CBDA	1,41	0,57	0,022
Δ -9-THC	0,52	0,13	0,006
Δ -8-THC	n.d.	n.d.	n.d.
THCA	0,51	0,15	0,003
CBG	0,05	0,01	0,006
CBGA	n.d.	n.d.	n.d.
CBC	0,02	0,03	n.d.
CBN	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: no detectado.

3.4. Análisis termogravimétricos y calorimétricos

El análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial (DTA) de las biomasas se llevó a cabo con la metodología y el equipo descritos en el *Capítulo 2, Sección 2.2.6*. Los resultados se muestran en las Figuras 3.6 a 3.10, donde se observa que los perfiles son típicos de los materiales lignocelulósicos [32-33]. Es posible distinguir tres zonas: la primera (desde temperatura ambiente hasta 170 °C, aproximadamente) correspondiente a la pérdida de masa debido a la evaporación de agua y volátiles ligeros, la segunda (desde 170 a 580 °C) es la etapa principal de pirólisis causada por la desvolatilización, en la que se descomponen la hemicelulosa, la celulosa y gran parte de la lignina, y la tercer zona, desde 580 a 900 °C, en la que se observa muy poca pérdida de masa, se atribuye a la degradación de restos de lignina y de carbono en los residuos.

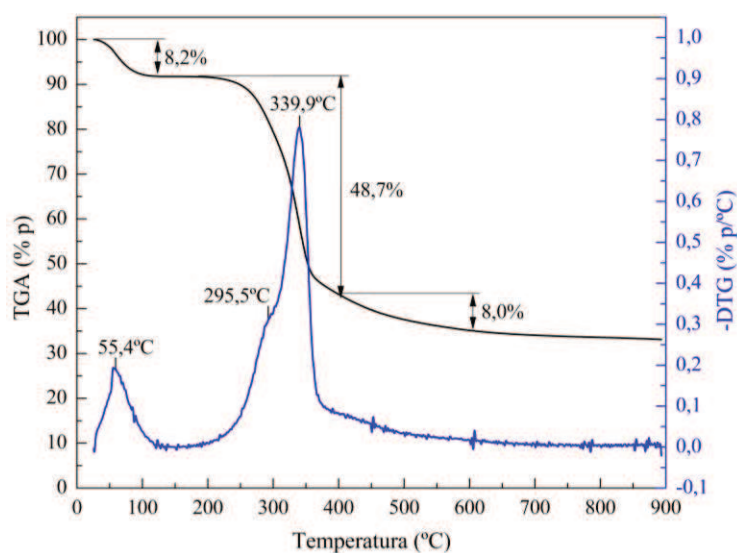


Figura 3.6. Análisis TGA y DTG de cáscara de arroz.

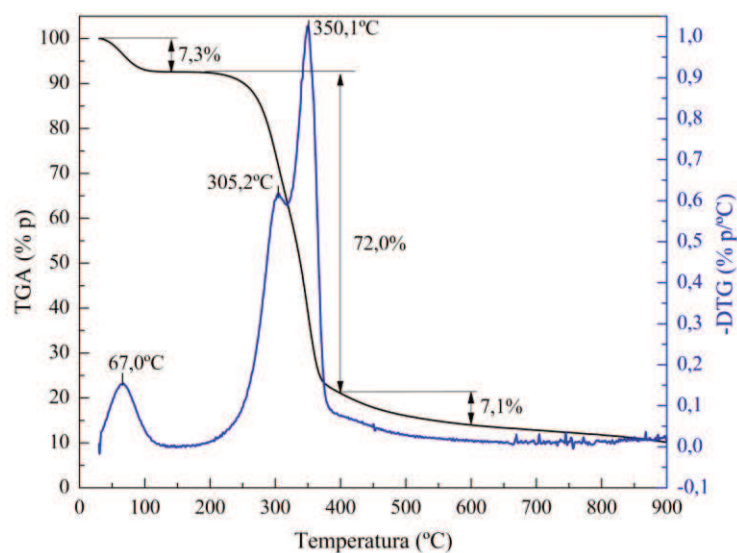


Figura 3.7. Análisis TGA y DTG de bagazo de caña de azúcar.

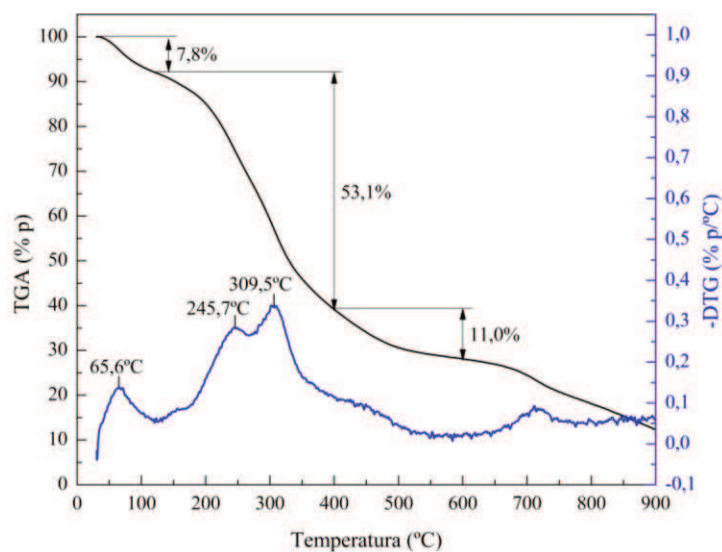


Figura 3.8. Análisis TGA y DTG de hojas de cannabis.

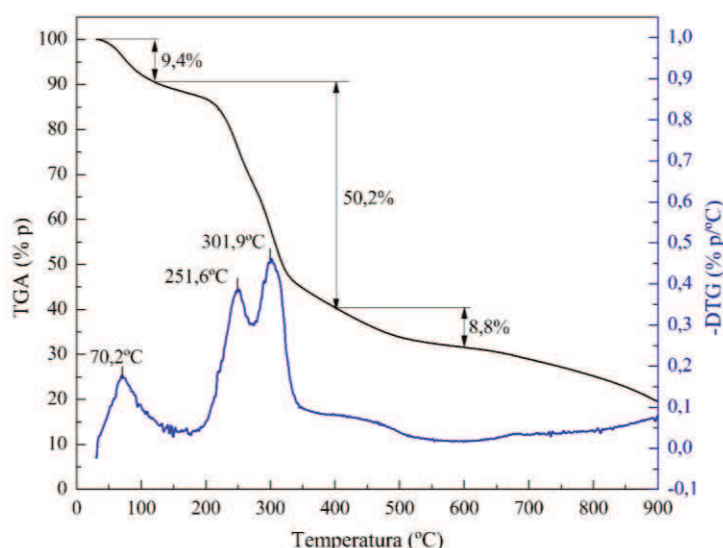


Figura 3.9. Análisis TGA y DTG de tallos de cannabis.

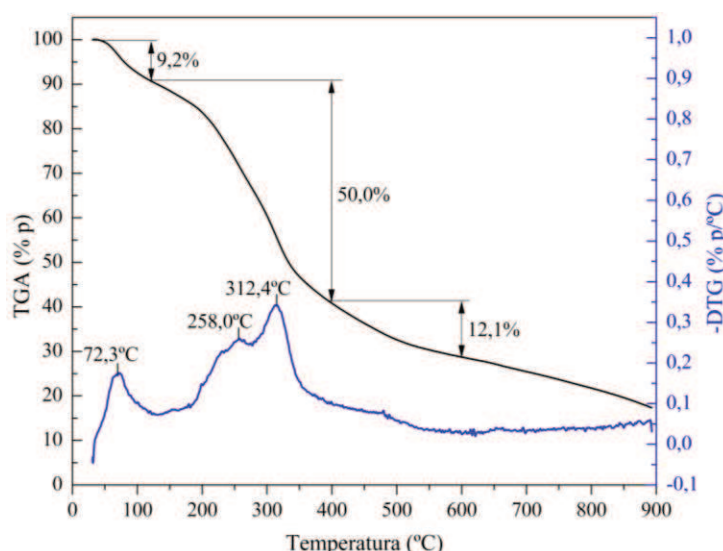


Figura 3.10. Análisis TGA y DTG de inflorescencias agotadas de cannabis.

En las biomásas estudiadas, la pérdida de humedad y volátiles se desarrolló con picos entre 55 y 72 °C con pérdidas de masa de entre 7,3 y 9,4 %p. La mayor degradación ocurre en la segunda etapa, que tiene lugar entre 200 y 400 °C, donde se descompone entre el 40 y 70 %p de las biomásas. En todos los casos esta etapa se manifestó con dos eventos térmicos: el primero a partir de 200 °C, con máximos para todas las biomásas entre 246 y 305 °C, donde se degrada principalmente la hemicelulosa; el segundo evento, que corresponde a la descomposición de la celulosa, se dio a partir de 310 °C, con máximos en 340 y 350 °C, para CA y BCA, respectivamente, y a partir de 275 °C, con máximos en 309, 302 y 312 °C, para HC, TC y IAC, respectivamente. En la tercera etapa, desde 400 °C y hasta terminar el análisis, se descompone de manera gradual parte de la lignina y parcialmente el material carbonoso residual. Finalmente, el material residual que queda sin descomponer, corresponde principalmente a cenizas y carbón fijo [34].

La cáscara de arroz presentó mayor carbón residual, consistente con su alto contenido de cenizas, lo que también fue observado por Marin y col. [35]. El bagazo de caña de azúcar tuvo la mayor pérdida de masa en la segunda etapa, en concordancia con su alto contenido holocelulósico, dejando poco material residual debido a su bajo contenido de cenizas.

Los residuos de cannabis presentaron una segunda etapa más extensa, es decir, una desvolatilización más lenta, lo cual puede atribuirse al bajo contenido lignocelulósico y a la presencia de otros componentes, como proteínas y lípidos. Los picos de DTG observados en los análisis de HC, TC e IAC son más anchos y tienen menor altura que los de residuos agroindustriales, con una señal amplia y baja (tipo meseta) que comienza alrededor de 320 °C y termina a 550 °C aproximadamente. TC presenta picos de degradación de hemicelulosa y celulosa en 252 y 302 °C respectivamente, y son más altos y definidos que los de HC e IAC. Branca y col. [36] compararon el perfil termogravimétrico del tallo de cáñamo (cannabis) con el de paja de trigo y madera de haya, encontrando que el perfil es similar con la primera, aunque la paja de trigo se descompone a velocidades ligeramente más lentas, y que las temperaturas de descomposición de la madera de haya son mayores que las de cáñamo.

Se observa que las curvas DTG de HC e IAC son algo irregulares, no tienen picos tan definidos como los de TC, lo cual puede deberse al menor contenido lignocelulósico, al mayor contenido de proteínas y lípidos, y a la presencia de otros compuestos de HC e IAC. También se observó que la degradación de HC e IAC se inicia antes de los 200 °C, en consistente con los reportado por García-Maraver y col. [22], quienes indicaron que una biomasa con mayor porcentaje de cenizas e impurezas en su composición, tiene menores temperaturas iniciales de degradación. Dichos autores observaron esto en hojas de olivo, las cuales tuvieron un perfil similar de degradación al encontrado para hojas de cannabis.

En HC, los picos de degradación de hemicelulosa y celulosa rondan alrededor de 246 y 310 °C, respectivamente, pero, como se indicó, los picos no son muy definidos y se observa la inferencia de otros compuestos que generan irregularidad, que hacen que la descomposición térmica se extienda a mayores temperaturas, encontrándose, inclusive, un pequeño pico alrededor de 700 °C, el cual no se observa en TC o IAC.

Di Blasi y col. [37] estudiaron la descomposición térmica de algunos residuos agrícolas y algunas maderas, encontrando que los primeros comienzan a descomponerse a temperaturas más bajas y con tasas máximas de liberación de volátiles mayores en comparación con la madera. También que los contenidos de extractivos altos, o los residuos con mayor contenido de carbono fijo, generan mayor cantidad de material residual, lo que podría explicar el mayor porcentaje de residuales observado en la degradación de los residuos de cannabis.

Ouajai y Shanks [38] estudiaron la degradación térmica de fibra de cáñamo, observando un pico inicial entre 50 y 160 °C que corresponde a la pérdida de humedad. Luego de ese pico, la curva DTG mostró tres pasos de

descomposición: el primero, a aproximadamente 250-320 °C, lo atribuyeron a la despolimerización térmica de hemicelulosas o pectina; el segundo a aproximadamente 390-400 °C, a la descomposición de la celulosa; y un pico pequeño a 420 °C, a la degradación oxidativa del residuo carbonizado. Similares resultados se encontraron en este trabajo para TC, sólo que la segunda etapa se desarrolló a menor temperatura y a temperaturas mayores a 400 °C se encontró un pico ancho.

En la Figura 3.11 se presenta el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las biomásas en estudio. En la misma se observa, para cada material, un pico endotérmico con mínimo alrededor de los 100 °C que se refiere a la eliminación de la humedad. Luego se observan tres exotermas, que de acuerdo con Brys y col. [39], aquellas con máximos en los rangos 280-310 °C, 355-365 °C y 410-430 °C, corresponden a la degradación térmica de hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente.

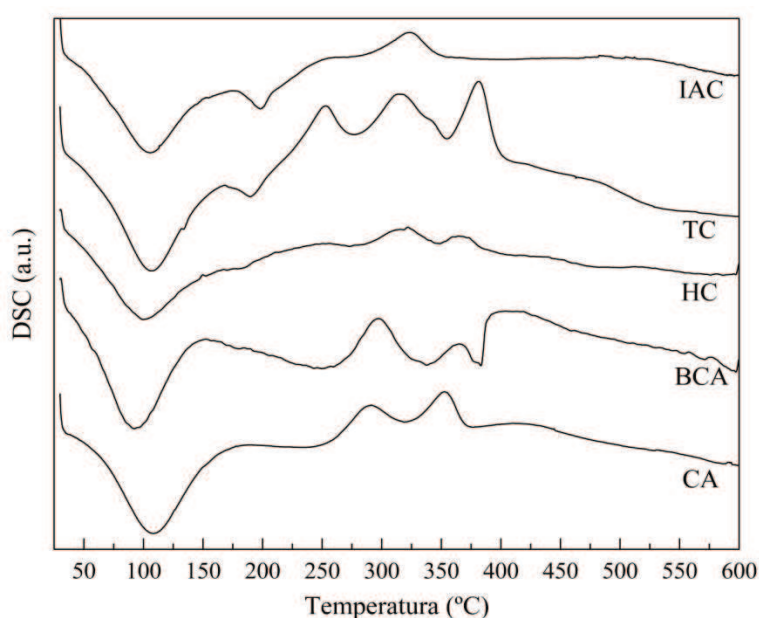


Figura 3.11. Análisis DSC de las biomásas.

En los subproductos agroindustriales, los picos de degradación de los componentes principales tienen máximos en 291 y 298 °C para hemicelulosa, 353 y 364 °C para celulosa, y 411 y 400 °C para lignina, para los casos de CA y BCA, respectivamente.

En los residuos de cannabis, como hojas e inflorescencias, las transiciones no fueron bien marcadas, lo que puede deberse al bajo contenido lignocelulósico, a la presencia de otros compuestos y a las interacciones entre estos. En los tres residuos, hojas, tallos e inflorescencias de cannabis, se presentó además un pequeño pico endotérmico alrededor de los 190 °C, que no fue posible observar en CA y BCA. En los estudios realizados por Yang y col. [40] también se observa un pequeño pico endotérmico luego de la señal correspondiente a la pérdida de humedad, pero los autores no lograron atribuirlo a algún componente de la biomasa en particular. En la bibliografía revisada no se ha encontrado referencia acerca de ese pico, por lo que serán necesarios estudios más profundos respecto de la composición de la biomasa residual derivada de la producción de

productos para uso terapéutico a partir de la planta de cannabis. Dichos estudios serán parte del trabajo de investigación posdoctoral de esta autora.

Para TC, los picos correspondientes a la degradación de hemicelulosa, celulosa y lignina sí fueron distintivos, aunque se observan a menor temperatura que los subproductos agroindustriales, con máximos en 253, 315 y 381 °C, respectivamente. Estas transiciones mejor marcadas en tallos de cannabis respecto de hojas e inflorescencias pueden deberse al mayor contenido de material lignocelulósico de los primeros.

Stevulova y col. [41] analizaron la degradación térmica de tallos de cáñamo mediante DSC, indicando que se realiza en tres etapas con picos en: 320-335 °C, que corresponde a la despolimerización de hemicelulosa y pectina más la degradación de parte de lignina, 358 °C, que corresponde a la descomposición de celulosa más la degradación de parte de lignina, y 311-384 °C, que corresponde a la degradación de la lignina.

En HC, los picos no son muy significativos, pero podría decirse que la degradación de los componentes tiene máximos en 254, 321 y 365 °C, para hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente.

3.5. Composición de las cenizas

Las cenizas comprenden una amplia variedad de materia inorgánica. Los elementos que se encuentran en las cenizas se informan como porcentaje en peso de sus óxidos estables, como SiO_2 , CaO , K_2O , P_2O_5 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , SO_3 y TiO_2 . Aunque los elementos que se encuentran comúnmente en las distintas biomasas y cenizas de carbón son los mismos, las temperaturas de fusión de las cenizas difieren considerablemente. Además, el contenido de los óxidos en varias muestras de la misma planta también puede variar notablemente. En la biomasa leñosa se identificaron variaciones mayores para Al, Mn, Na y Si que para Ca, Cl, Fe, K, Mg y P. La corteza tiene mayores contenidos de ceniza, Al y Si que la madera. La madera y los combustibles leñosos comúnmente muestran valores más bajos de cenizas, Cl, K, N, S y Si y concentraciones más altas de C y Ca en comparación con otras variedades de biomasa. La biomasa agrícola contiene mayores rendimientos de cenizas y, por tanto, muchos más elementos formadores de cenizas que la mayor parte de la biomasa forestal. La paja y los pastos tienen concentraciones relativamente altas de Cl, K, N, Na, S y Si. También se encontró que los cultivos anuales y de rápido crecimiento (pequeñas ramas y follaje de árboles, maderas de rotación corta, paja, pastos, frutos) tienen mayor contenido de cenizas, humedad y Cl, K, Mg, N, P y S, en comparación con tallos, troncos, cortezas y grandes ramas de árboles [42].

Es importante conocer la composición de las cenizas de la biomasa si se considera su aplicación como combustible sólido, ya que la interacción de los componentes minerales de las cenizas a diferentes temperaturas, dan lugar a una serie compleja de procesos tales como aglomeración, sinterizado y clinkerización. Esto produce sobre los reactores o calderas la reducción de la velocidad de transferencia de

calor, corrosión de los componentes, ensuciamiento, escoria o incrustaciones en las superficies, y obstrucción o taponamientos al flujo de gases [43].

A lo largo de los años se han desarrollado varios modelos de regresión y otros criterios predictivos para ayudar a evaluar las tendencias de formación de escoria y ensuciamiento, basándose únicamente en la composición de las cenizas [44]:

Relación de compuestos básicos a ácidos (B/A): permite identificar el factor de escoriación. Por ejemplo, las cenizas tienen baja propensión a la formación de escoria cuando $B/A < 0,5$, propensión media cuando $0,5 < B/A < 1$, propensión alta cuando $1 < B/A < 1,75$, e propensión severa cuando $B/A > 1,75$.

$$\frac{B}{A} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad [3.1]$$

Índice de aglomeración de lechos (BAI): se estudia para evaluar problemas operativos durante la combustión en lecho fluidizado, que es el tipo de tecnología utilizada en las centrales eléctricas. La aglomeración en lecho fluidizado aparece cuando $BAI < 0,15$.

$$BAI = \frac{Fe_2O_3}{Na_2O + K_2O} \quad [3.2]$$

Índice de ensuciamiento (Fu): se basa principalmente en la relación B/A. Aunque la presencia de sodio en las cenizas de biomasa es generalmente baja o inexistente, se ha demostrado que uno de los principales componentes es el potasio. Cuando el potasio se condensa en partículas de ceniza suspendidas, se produce un aumento de la pegajosidad, lo que provoca una incrustación significativa. Se espera un bajo ensuciamiento para $Fu < 0,6$, un alto ensuciamiento para valores de Fu de hasta 40 y un ensuciamiento extremadamente alto para valores superiores a 40.

$$Fu = \left(\frac{B}{A}\right) \cdot (Na_2O + K_2O) \quad [3.3]$$

Índice de viscosidad de la escoria (relación de sílice) (Sr): se utiliza para evaluar la tendencia a la formación de escoria dentro del horno. Los valores altos corresponden a una alta viscosidad y, por tanto, a una baja escoria. La escoriación baja ocurre cuando Sr está por encima de 72, media para $65 < Sr < 72$ y alta para valores inferiores a 65.

$$Sr = \left(\frac{SiO_2}{SiO_2 + CaO + MgO + Fe_2O_3}\right) \cdot 100 \quad [3.4]$$

En la Tabla 3.5 se presenta la composición inorgánica de las cenizas de las biomásas en estudio, en porcentaje en peso de los óxidos detectados, en base al análisis de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X realizado con el equipo y metodología descritos en el *Capítulo 2, Sección 2.2.8*.

Tabla 3.5. Composición de las cenizas (%p).

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
SiO ₂	90,20	65,01	20,95	2,42	19,28	11,00
Al ₂ O ₃	3,91	4,40	0,21	-	-	0,98
K ₂ O	2,95	3,15	13,74	42,11	25,99	28,25
CaO	1,21	17,78	57,09	31,63	45,60	38,28
P ₂ O ₅	0,51	0,51	1,39	3,56	6,80	7,02
Óxidos de Cl	0,36	2,27	1,58	12,29	-	2,74
MnO	0,33	0,21	0,22	0,29	0,25	0,38
Fe ₂ O ₃	0,30	3,92	0,45	0,32	0,83	1,35
SO ₃	0,17	1,94	0,63	3,12	0,85	4,19
CuO	0,02	0,19	0,03	0,04	0,06	0,05
Óxidos de Br	0,02	-	0,01	0,01	-	-
ZnO	0,02	0,11	0,05	0,05	0,12	0,21
MgO	-	-	3,35	4,05	-	5,43
SrO	-	0,07	0,30	0,09	0,07	0,11
Co ₂ O ₃	-	-	-	0,02	-	-
TiO ₂	-	0,44	-	-	0,15	
Rb ₂ O	-	-	-	-	-	0,01

Se observa que la SiO₂ fue el principal componente en CA y BCA. Particularmente, en el caso de la CA la sílice (SiO₂) representó el 90,2 % de las cenizas, lo que hace a esta materia prima una fuente importante de sílice, como se reporta ampliamente en la bibliografía [42;45]. La calcinación y pirólisis de CA es uno de los métodos más estudiados para producir sílice nanoestructurada, que tiene diversas aplicaciones en la construcción, la industria química, electrónica, fabricación de vidrio y cerámica, dopaje de cemento y fabricación de materiales poliméricos compuestos, y otros usos potenciales [46-47]. Por su parte, las cenizas de BCA presentaron una cantidad relativamente importante de CaO, y cantidades menores de Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O y Cl, además de la sílice. Estos compuestos principales también han sido encontrados por otros autores [42;48], aunque en distinto orden de relevancia. Katare y col. [48], en la revisión que realizaron, observaron que la composición de las cenizas varía dependiendo de las operaciones industriales y de las condiciones de combustión, pero principalmente encontraron una mayor proporción de compuestos de sílice y cal en las cenizas de BCA. En los resultados de esta Tesis, el contenido de Fe₂O₃ de BCA fue mayor que en el resto de las biomasas, lo que también se observó en el trabajo de Vassilev y col. [42] en cáscaras de pistacho, algunos desechos industriales, lodos de depuradora, bagazo de caña de azúcar y cáscaras de maní.

En la Tabla 3.5 se observa que las cenizas de HC, IAC y RC están compuestas principalmente de CaO , SiO_2 y K_2O , representando el 91,8, 90,9 y 77,5 % de su composición, respectivamente. Además, IAC y RC presentaron mayor contenido de P_2O_5 que el resto de las biomásas estudiadas, Vassilev y col. [42] observaron que la presencia de este componente es característica de algunos residuos de biomasa herbácea.

El 86 % de las cenizas de TC son K_2O (42,1 %), CaO (31,6 %) y Cl (12,3 %), siendo, además, las de menor contenido de sílice, lo que también fue observado por Vassilev y col. [42] en tallos de madera. Los datos de dicha referencia también revelan que los tallos, troncos y ramas grandes de la madera contienen altas concentraciones de Ca . También indican que un contenido alto de K_2O es característico de residuos de biomasa herbácea y agrícola, lo cual se condice con el hecho de que la biomasa con alto crecimiento anual es abundante en elementos alcalinos, porque se absorben fácilmente del suelo.

Se encontró de 3 a 6 % de MgO en las cenizas de HC, TC y RC. Un alto contenido de MgO es característico de la paja de alfalfa y de algunas variedades de biomasa leñosa y residuos de biomasa herbácea [42].

En la Tabla 3.6 se muestran los índices de predicción de escoriación, incrustaciones y ensuciamiento calculados a partir de la composición de las cenizas.

Tabla 3.6. Índices de escoriación, incrustaciones y ensuciamiento.

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
B/A	0,05	0,36	3,53	32,28	3,73	6,12
BAI	0,10	1,24	0,03	0,01	0,03	0,05
Fu	0,14	1,12	48,46	1359,18	96,87	172,87
Sr	98,35	74,97	25,60	6,30	29,34	19,62

En cuanto a los índices de escoriación, CA y BCA mostraron un valor de B/A inferior a 0,5 y por lo tanto una baja propensión a la formación de escoria, mientras que las cenizas de cada uno de los residuos de cannabis y de la mezcla evidenciaron una severa tendencia a la formación de escoria, especialmente TC, lo que es debido a la alta presencia de CaO . Este comportamiento se observó también en aserrines de madera [4].

Algunos autores informan que las aglomeraciones de lecho en cámaras de combustión de lecho fluidizado a temperaturas de 760 a 900 °C están dominadas por la presencia de sílice. Sin embargo, el índice BAI no considera el contenido de SiO_2 al predecir la formación de depósitos (Ecuación 3.2). Se observa que todas las biomásas estudiadas, excepto BCA, pueden producir aglomeración, ya que los índices BAI son menores a 0,15. El menor contenido de Fe_2O_3 de la biomasa herbácea y agrícola, en combinación con su característica alta presencia de K_2O , hacen que este biocombustible sea más susceptible de producir depósitos en este tipo particular de cámara de combustión, como lo indica el índice BAI [49].

La CA presenta un Fu muy bajo (0,14) por lo cual posee baja probabilidad de ensuciamiento, BCA presenta una alta probabilidad ($Fu = 1,12$) y en residuos de cannabis los valores de Fu fueron muy altos, lo que indica una grave probabilidad de contaminación. En el caso de TC el valor es extremadamente alto debido al alto contenido de K que, como se dijo anteriormente, se condensa en partículas de ceniza suspendidas y se produce un aumento de la pegajosidad, lo que provoca una incrustación significativa.

La escoriación baja presentada por CA y BCA en el análisis del índice B/A se confirma con valores de Sr mayor a 72 en ambos casos, lo que indica una alta viscosidad de escoria, que se traduce en baja probabilidad de escoriación. No así los residuos de cannabis, que presentaron alta escoriación confirmada por valores de Sr menores a 65.

A pesar de que diversas revisiones indican que los índices predictivos de formación de escoria y ensuciamiento son insuficientes para la toma de decisiones concluyentes y dan resultados mixtos cuando se aplican a combustibles basados en biomasa, se pueden lograr algunas conclusiones con base en estas observaciones sobre la composición de la biomasa. Se observa que la aplicación directa en calderas de biomasa de los residuos de cannabis produciría graves problemas operativos debido a incrustación, aglomeración y escoriación. La cáscara de arroz, en cambio, presenta baja probabilidad de escoriación y ensuciamiento, aunque presenta tendencia a la aglomeración. Por último, el bagazo de caña de azúcar presenta probabilidad a la formación de incrustaciones. Por lo tanto, la utilización de estas biomasas en calderas puede generar grandes problemas operativos, por lo que es de mucha utilidad la búsqueda de otras formas de aprovechamiento y valorización de estas materias primas, como son los procesamiento termoquímicos que se proponen en esta Tesis.

3.6. Conclusiones parciales

Se realizó la caracterización de las biomasas utilizadas para el desarrollo de esta Tesis y se observó una gran heterogeneidad, tanto en la composición orgánica como inorgánica. Dichas características serán de gran importancia para entender el comportamiento de las mismas durante su procesamiento termoquímico y las características de los productos generados. Se destacan las siguientes conclusiones:

- La cáscara de arroz presentó el mayor contenido de cenizas y lignina, por lo que se espera que genere alto rendimiento a char luego de su procesamiento. El bagazo de caña de azúcar estaba mayoritariamente compuesto por holocelulosa, y por consiguiente con el mayor contenido de C y O, y también alto contenido de sólidos volátiles, resultando en un menor rendimiento a char cuando el bagazo se piroliza o gasifica. Los residuos de cannabis presentaron bajo contenido lignocelulósico, por lo que se determinó, además, el contenido de proteínas y lípidos, siendo estos elevados en inflorescencias agotadas.
- Los residuos de cannabis tenían alto contenido de compuestos no identificados, dentro de los cuales se encuentran los cannabinoides (extraíbles en metanol), los cuales son los compuestos bioactivos más

importantes de la planta de cannabis. El análisis de éstos resultó en que el cannabinoide más importantes en hojas y tallos fue Δ -9-THC (2,5 y 0,5 %p, respectivamente), mientras en inflorescencias agotadas y en la mezcla fue CBD (2,3 y 1,9 %p, respectivamente). Los valores obtenidos para inflorescencias agotadas fueron bajos en comparación con los datos bibliográficos de inflorescencias frescas. Esto no es algo que se determine habitualmente, ya que se considera desecho del proceso, pero de este modo se deduce que los procesos de extracción de la resina no son 100 % efectivos.

- En el análisis termogravimétrico se encontró que a 400-450 °C en cáscara de arroz y bagazo ya se degradaron los componentes principales. Los residuos de cannabis presentaron una desvolatilización más lenta y la degradación se extiende a mayores temperaturas, lo cual puede atribuirse al bajo contenido lignocelulósico y a la presencia de otros componentes, como proteínas y lípidos.
- En calorimetría diferencial de barrido, la cáscara de arroz y el bagazo mostraron picos de degradación de los componentes principales de la biomasa, mientras que en los análisis realizados en residuos de cannabis las transiciones de degradación de los componentes principales no estaban bien definidas.
- La composición inorgánica mostró que la SiO_2 fue el principal componente en los residuos agroindustriales. Particularmente, para la cáscara de arroz el 90,2 % de las cenizas son sílice (SiO_2), lo que hace a esta materia prima una fuente importante de sílice. Las cenizas de BCA presentaron una cantidad relativamente importante de CaO , y cantidades menores de alúmina Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O y Cl , además de la sílice.
- La composición inorgánica de residuos de cannabis sugiere que su uso directo en calderas produciría importantes problemas operativos debido a incrustación, aglomeración y escoriación. Las cenizas de hojas, inflorescencias agotadas y mezcla estaban compuestas principalmente de CaO , SiO_2 y K_2O . Las inflorescencias agotadas y la mezcla presentaron, además, mayor contenido de P_2O_5 que el resto de las biomasas estudiadas. Y las cenizas de TC contenían K_2O , CaO y Cl , siendo, además, las de menor contenido de sílice.
- Por lo tanto, es importante el análisis de la composición tanto orgánica como inorgánica de las biomasas previo a su utilización. Ya que, por ejemplo, el uso de estas biomasas en calderas puede generar importantes problemas operativos, por lo que es de mucha utilidad la búsqueda de otras formas de aprovechamiento y valorización de estas materias primas, como son los procesamientos termoquímicos que se proponen en esta Tesis.
- Además, estos análisis no sólo permiten ver las diferencias entre materias primas, sino que muestran que cuando se trabaja con biomasas lignocelulósicas para la producción de energía y de productos sustitutos de hidrocarburos, no es posible considerar resultados genéricos, sino que cada una debe ser analizada individualmente.

3.7. Referencias

- [1] Saires, P.; Ariza Barraza, C.; Bertero, M.; Pujro, R.; Falco, M.; Sedran, U. (2022). *Caracterización de tars de pirólisis de biomasas residuales*. Libro de trabajos del XXII Congreso Argentino de Catálisis. págs. I-5557. ISBN 978-987-48517-0-3.
- [2] Saires, P.; Ariza Barraza, C.; Bertero, M.; Pujro, R.; Falco, M.; Sedran, U. (2024). *Characterization of Pyrolytic Tars Derived from Different Biomasses*. Processes, 12(4), 817.
- [3] Tourn, S.; Saires, P.; Bertero, M.; Falco, M.; Chamorro, E. (2022). *Evaluación del potencial energético de los productos líquidos de pirólisis de residuos agroforestointindustriales del NEA*. Memorias del Encuentro Argentino de Ingeniería: edición 2022. págs. 1950-1957. ISBN 978-987-4050-08-3.
- [4] Tourn, S.; Saires, P.; Bertero, M.; Falco, M.; Chamorro, E. (2023). *Developing alternatives to hydrocarbon via pyrolysis and gasification of industry residual biomass*. Progress in Energy & Fuels, 12(1), 3333.
- [5] McKendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*. Bioresource technology, 83(1), 55-63.
- [6] Burhenne, L.; Messmer, J.; Aicher, T.; Laborie, M. P. (2013). *The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 101, 177-184.
- [7] 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.
- [8] Guedes, R. E.; Luna, A. S.; Torres, A. R. (2018). *Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 129, 134-149.
- [9] Mansaray, K. G.; Ghaly, A. E. (1997). *Physical and thermochemical properties of rice husk*. Energy sources, 19(9), 989-1004.
- [10] Lim, J. S.; Manan, Z. A.; Alwi, S. R. W.; 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.
- [11] Shen, Y.; Zhao, P.; Shao, Q.; Ma, D.; Takahashi, F.; Yoshikawa, K. (2014). *In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification*. Applied Catalysis B: Environmental, 152-153, 140-151.
- [12] Kumar, P.; Barrett, D. M.; Delwiche, M. J.; Stroeve, P. (2009). *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. Industrial & engineering chemistry research, 48(8), 3713-3729.
- [13] Wang, S.; Dai, G.; Yang, H.; Luo, Z. (2017). *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review*. Progress in energy and combustion science, 62, 33-86.
- [14] Williams, P. T.; Nugranad, N. (2000). *Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks*. Energy, 25(6), 493-513.
- [15] del Río, J. C.; Lino, A. G.; Colodette, J. L.; Lima, C. F.; Gutiérrez, A.; Martínez, Á. T.; Lu, F.; Ralph, J.; Rencoret, J. (2015). *Differences in the chemical structure of the lignins from sugarcane bagasse and straw*. Biomass and Bioenergy, 81, 322-338.

- [16] Anukam, A.; Mamphweli, S.; Reddy, P.; Meyer, E.; Okoh, O. (2016). *Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 66, 775-801.
- [17] García-Perez, M.; Chaala, A.; Yang, J.; Roy, C. (2001). *Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis*. Fuel, 80(9), 1245-1258.
- [18] Bhavanam, A.; Sastry, R. C. (2011). *Biomass gasification processes in downdraft fixed bed reactors: a review*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2(6), 425-433.
- [19] Rehman, M. S. U.; Rashid, N.; Saif, A.; Mahmood, T.; Han, J. I. (2013). *Potential of bioenergy production from industrial hemp (Cannabis sativa): Pakistan perspective*. Renewable and sustainable energy reviews, 18, 154-164.
- [20] Ji, A.; Jia, L.; Kumar, D.; Yoo, C. G. (2021). *Recent advancements in biological conversion of industrial hemp for biofuel and value-added products*. Fermentation, 7(1), 6.
- [21] Xie, C.; Gong, W.; Yang, Q.; Zhu, Z.; Yan, L.; Hu, Z.; Peng, Y. (2017). *White-rot fungi pretreatment combined with alkaline/oxidative pretreatment to improve enzymatic saccharification of industrial hemp*. Bioresource technology, 243, 188-195.
- [22] Garcia-Maraver, A.; Salvachúa, D.; Martínez, M. J.; Diaz, L. F.; Zamorano, M. (2013). *Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees*. Waste Management, 33(11), 2245-2249.
- [23] Friedl, A.; Padouvas, E.; Rotter, H.; Varmuza, K. (2005). *Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition*. Analytica chimica acta, 544(1-2), 191-198.
- [24] Kanabus, J.; Bryła, M.; Roszko, M.; Modrzewska, M.; Pierzgalski, A. (2021). *Cannabinoids—Characteristics and potential for use in food production*. Molecules, 26(21), 6723.
- [25] Gülck, T.; Møller, B. L. (2020). *Phytocannabinoids: origins and biosynthesis*. Trends in plant science, 25(10), 985-1004.
- [26] Martínez Cifuentes, M. C.; Morales Moreno, J. S.; Rincón Villamizar, J. C.; Riveros Marriaga, L. E. (2021). *Propuesta para el aprovechamiento de residuos vegetales en el proceso de cosecha de cannabis sativa en la empresa Aurora Medicinal*. Universidad El Bosque. Bogotá.
- [27] Tomko, A. M.; Whynot, E. G.; Ellis, L. D.; Dupré, D. J. (2020). *Anti-cancer potential of cannabinoids, terpenes, and flavonoids present in cannabis*. Cancers, 12(7), 1985.
- [28] Aizpurua-Olaizola, O.; Soydaner, U.; Öztürk, E.; Schibano, D.; Simsir, Y.; Navarro, P.; Etxebarria, N.; Usobiaga, A. (2016). *Evolution of the cannabinoid and terpene content during the growth of Cannabis sativa plants from different chemotypes*. Journal of natural products, 79(2), 324-331.
- [29] Rožanc, J.; Kotnik, P.; Milojević, M.; Gradišnik, L.; Knez Hrnčič, M.; Knez, Ž.; Maver, U. (2021). *Different Cannabis sativa extraction methods result in different biological activities against a colon cancer cell line and healthy colon cells*. Plants, 10(3), 566.
- [30] Noppawan, P.; Bainier, C.; Lanot, A.; McQueen-Mason, S.; Supanchaiyamat, N.; Attard, T. M.; Hunt, A. J. (2022). *Effect of harvest time on the compositional changes in essential oils, cannabinoids, and waxes of hemp (Cannabis sativa L.)*. Royal Society Open Science, 9(6), 211699.

- [31] Ibrahim, E. A.; Gul, W.; Gul, S. W.; Stamper, B. J.; Hadad, G. M.; Salam, R. A. A.; Ibrahim, A. K.; Ahmed, S. A.; Chandra, S.; Lata, H.; Radwan, M. M.; ElSohly, M. A. (2018). *Determination of acid and neutral cannabinoids in extracts of different strains of Cannabis sativa using GC-FID*. *Planta Medica*, 84(04), 250-259.
- [32] Grønli, M. G.; Várhegyi, G.; Di Blasi, C. (2002). *Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(17), 4201-4208.
- [33] Chen, Z.; Hu, M.; Zhu, X.; Guo, D.; Liu, S.; Hu, Z.; Xiao, B.; Wang, J.; Laghari, M. (2015). *Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis*. *Bioresource technology*, 192, 441-450.
- [34] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Zheng, C.; Lee, D. H.; Liang, D. T. (2006). *In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin*. *Energy & fuels*, 20(1), 388-393.
- [35] Marin, D. C.; Vecchio, A.; Ludueña, L. N.; Fasce, D.; Alvarez, V. A.; Stefani, P. M. (2015). *Revalorization of rice husk waste as a source of cellulose and silica*. *Fibers and Polymers*, 16, 285-293.
- [36] Branca, C.; Di Blasi, C.; Galgano, A. (2017). *Experimental analysis about the exploitation of industrial hemp (Cannabis sativa) in pyrolysis*. *Fuel Processing Technology*, 162, 20-29.
- [37] Di Blasi, C.; Branca, C.; Sarnataro, F. E.; Gallo, A. (2014). *Thermal runaway in the pyrolysis of some lignocellulosic biomasses*. *Energy & fuels*, 28(4), 2684-2696.
- [38] Ouajai, S.; Shanks, R. A. (2005). *Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments*. *Polymer degradation and stability*, 89(2), 327-335.
- [39] Bryś, A.; Bryś, J.; Ostrowska-Ligeża, E.; Kaleta, A.; Górnicki, K.; Głowacki, S.; Koczoń, P. (2016). *Wood biomass characterization by DSC or FT-IR spectroscopy*. *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*, 126, 27-35.
- [40] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. (2007). *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- [41] Stevulova, N.; Cigasova, J.; Estokova, A.; Terpakova, E.; Geffert, A.; Kacik, F.; Singovszka, E.; Holub, M. (2014). *Properties characterization of chemically modified hemp hurds*. *Materials*, 7(12), 8131-8150.
- [42] Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. (2010). *An overview of the chemical composition of biomass*. *Fuel*, 89(5), 913-933.
- [43] Alderetes, C. (2016). *Calderas a Bagazo - Proyecto, operación y mantenimiento*. Informe, págs. 670.
- [44] Lachman, J.; Baláš, M.; Lisý, M.; Lisá, H.; Milčák, P.; Elbl, P. (2021). *An overview of slagging and fouling indicators and their applicability to biomass fuels*. *Fuel processing technology*, 217, 106804.
- [45] Yoon, S. J.; Son, Y. I.; Kim, Y. K.; Lee, J. G. (2012). *Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier*. *Renewable Energy*, 42, 163-167.
- [46] De Souza, M. F.; Magalhães, W. L. E.; Persegil, M. C. (2002). *Silica derived from burned rice hulls*. *Materials research*, 5, 467-474.
- [47] Yu, M.; Temeche, E.; Indris, S.; Laine, R. M. (2021). *Adjusting SiO₂: C mole ratios in rice hull ash (RHA) to control carbothermal reduction to nanostructured SiC, Si₃N₄ or Si₂N₂O composites*. *Green Chemistry*, 23(19), 7751-7762.

- [48] Katare, V. D.; Madurwar, M. V. (2017). *Experimental characterization of sugarcane biomass ash—A review*. Construction and Building Materials, 152, 1-15.
- [49] Garcia-Maraver, A.; Mata-Sanchez, J.; Carpio, M.; Perez-Jimenez, J. A. (2017). *Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency*. Journal of the Energy Institute, 90(2), 214-228.

CAPÍTULO 4

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA A PUNTO DE EQUIPO DE GASIFICACIÓN

4.1. Introducción

En este capítulo se presenta el diseño, la construcción y la puesta a punto de un reactor de gasificación de biomasa a escala laboratorio. El mismo fue desarrollado para esta Tesis Doctoral y fue construido en el Taller Mecánico de INCAPE. También se muestran los métodos de cálculo de distintas variables operativas y de respuesta utilizadas en este tema de estudio.

En esta instancia se establecieron los procedimientos de carga de biomasa, de encendido y arranque del sistema, de operación y de finalización. También se plantearon los protocolos de toma de muestra y análisis de los productos sólidos, líquidos y gaseosos.

4.2. Elección del diseño del gasificador

Para el desarrollo de la esta Tesis Doctoral fue necesario diseñar y construir un equipo de gasificación a escala laboratorio. Se contaba con un equipo de gasificación downdraft de lecho fijo a escala piloto, que también puede ser operado bajo condiciones de pirólisis y en el que se realizaron los primeros experimentos exploratorios con cáscara de arroz, viruta de madera de zoita y viruta de madera de pino. Sin embargo, era necesario un equipo a menor escala y de manejo más simple, que se diseñó teniendo como base el funcionamiento del equipo piloto.

La decisión de contar con un equipo de laboratorio que simulara un gasificador tipo downdraft (corriente descendente), se fundamentó en que es el tipo más ampliamente utilizado [1] y que resulta apto para operaciones a pequeña escala [2-3]. Las ventajas que ofrecen los gasificadores downdraft son alta conversión de carbono, largo tiempo de residencia del sólido, baja velocidad del gas, bajo arrastre de cenizas y polvo, y baja producción de alquitrán; además es de construcción sencilla y la tecnología es confiable [2;4-5].

También se tuvieron en cuenta las limitaciones que este sistema presenta, como el requerimiento de biomasa con bajo contenido de humedad, flexibilidad limitada en la carga y el procesamiento, bajo coeficiente de transferencia de calor, dificultades ocasionales para arrancar y controlar la temperatura, y que el control del tiempo de residencia del sólido es deficiente [4].

El principio de funcionamiento del gasificador downdraft es tal que la biomasa y el agente oxidante se alimentan por la parte superior y se mueven en paralelo (co-corriente), introduciéndose primero en la zona de secado, luego en las zonas de pirólisis, oxidación y, por último, en la de reducción. El gas producto se extrae desde el fondo, a luego de la zona de reducción. Dado que el gas circula a través de la zona de oxidación a alta temperatura y finalmente a través de la zona de reducción, casi todos los vapores orgánicos (alquitranes) se consumen para formar gas y, por lo tanto, el gas es más limpio, en comparación con el gasificador de corriente ascendente [2].

Al momento de definir el diseño del gasificador de laboratorio que sería construido, también se tuvo en consideración que los agentes oxidantes o gasificantes pueden ser aire, O₂ puro, vapor, CO₂ o mezclas de los mismos, y se decidió utilizar aire que, como se expresó en el *Capítulo 1*, es un agente gasificante barato y ampliamente utilizado, aunque su elevado contenido de nitrógeno reduce el poder calorífico del gas producido (generalmente 3,5 a 7 MJ m⁻³). Sin embargo, el gas posee contenidos de H₂ apropiados para emplearse en turbinas, compresores, generadores, calderas e intercambiadores de calor, para la generación de calor y energía eléctrica [5-7].

4.3. Gasificador de biomasa de lecho móvil

El gasificador diseñado es un equipo a escala laboratorio, de lecho móvil. Es un reactor tubular con disposición horizontal, que posee un tubo de alimentación donde se coloca una canasta que contiene la biomasa a gasificar y un colector de char (producto sólido de la gasificación) que recibe la canasta luego de que ésta haya transitado por la zona de reacción. Dicha zona es calefaccionada por un horno tubular calentado por una resistencia eléctrica, que puede llegar a temperaturas de 900 °C aproximadamente. Al inicio del horno se encuentra una boquilla para el ingreso controlado de aire, y a su término una boquilla para salida de gases, por lo que el aire se mueve en co-corriente con la biomasa, del mismo modo que sucede en un gasificador downdraft. De este modo se espera que se observen cuatro zonas de reacción (secado, pirólisis, oxidación y reducción).

La zona de alimentación es un tubo bruñido de acero de 38,1 mm de diámetro interno, 47,63 mm de diámetro externo y 1000 mm de longitud, en la cual se coloca la canasta que contiene la biomasa a gasificar y que en la operación es movida hacia la zona de reacción por la acción de un pistón, como se verá más adelante. La zona de reacción es un tubo de acero inoxidable (AISI 316) de 48,3 mm de diámetro exterior, 3,68 mm de espesor y 302 mm de longitud; sobre el mismo se encuentran dispuestos la resistencia eléctrica para el calentamiento, el aislamiento térmico de fibra cerámica y una cubierta de acero inoxidable. Por último, la zona de colección de char es un caño de acero inoxidable (AISI 304) de 60,33 mm de diámetro externo y 755 mm de longitud. En la Figura 4.1 se presenta un esquema del reactor con las principales dimensiones.

La zona de reacción también posee seis termocuplas Tipo K, dispuestas la primera en el ingreso de aire, luego cuatro ubicadas de manera equidistante a lo largo del horno (donde se encuentra el bobinado de resistencia eléctrica calefactora) y la última a la salida de los gases. En la Figura 4.2 se muestra un corte de la zona de reacción del gasificador donde se puede ver el bobinado de resistencia, la zona donde pasa la canasta con biomasa, la disposición de las termocuplas y el aislamiento térmico.

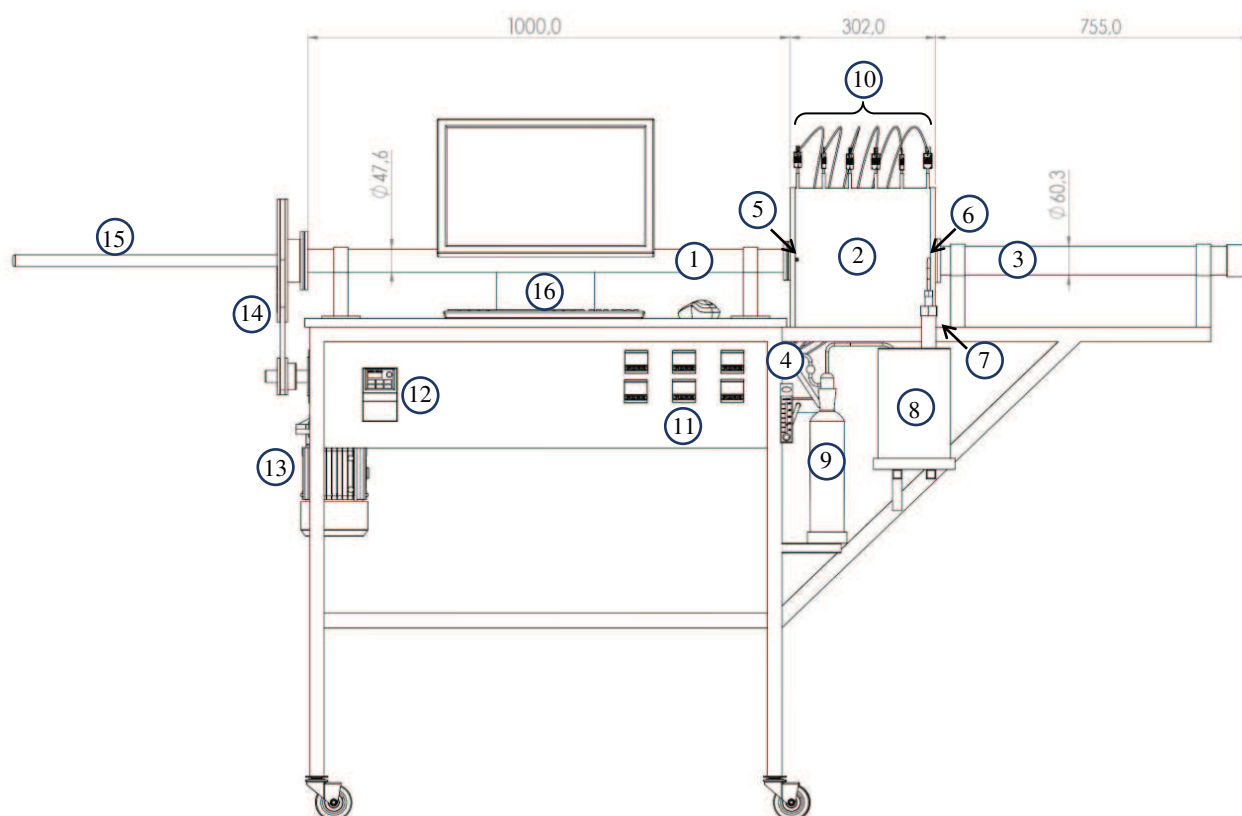


Figura 4.1. Esquema del gasificador de biomasa: 1) tubo de alimentación; 2) horno tubular; 3) tubo receptor de char; 4) rotámetro; 5) ingreso de aire; 6) salida de gases; 7) filtro de silica gel; 8) baño de hielo-agua; 9) lavador de gases; 10) termocuplas; 11) indicadores de temperatura; 12) variador de frecuencia; 13) motor y reductor; 14) juego de poleas; 15) tornillo-pistón; 16) computadora.

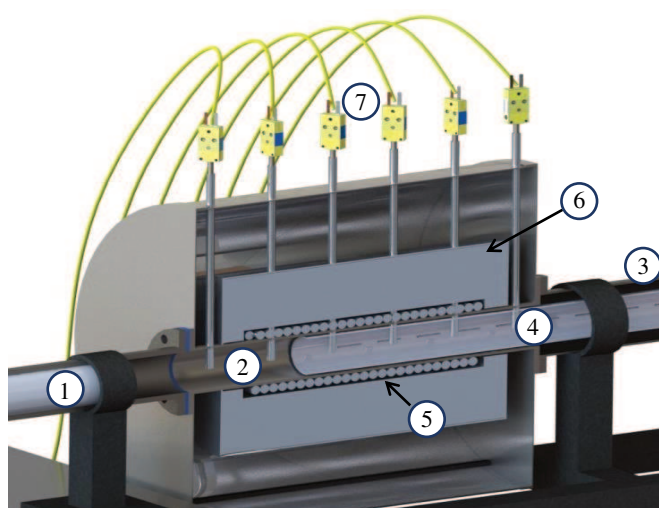


Figura 4.2. Imagen renderizada del corte del horno del gasificador: 1) tubo de alimentación; 2) reactor tubular; 3) tubo receptor de char; 4) canasta de biomasa; 5) resistencia eléctrica; 6) aislamiento térmico; 7) termocuplas.

Las termocuplas están conectadas a sus respectivos indicadores de temperatura (NOVUS N1500) y mediante el conversor USB-i485 es posible adquirir los datos de temperatura durante el experimento, visualizarlos y guardarlos en una computadora, por medio del software FieldChart Lite 2.0.2.01. La termocupla número 4, que se encuentra en el centro del horno, está conectada al controlador de temperatura del mismo (NOVUS N480D), por lo que la adquisición de datos de temperatura se realizó a través de cinco termocuplas.

En la Figura 4.3 se muestran fotos de las termocuplas, de los lectores de temperatura y del controlador del horno. En la Figura 4.4 se puede ver un ejemplo de la adquisición de datos en función del tiempo de experimento mediante el empleo del software mencionado.



Figura 4.3. Termocuplas, lectores de temperatura y controlador.

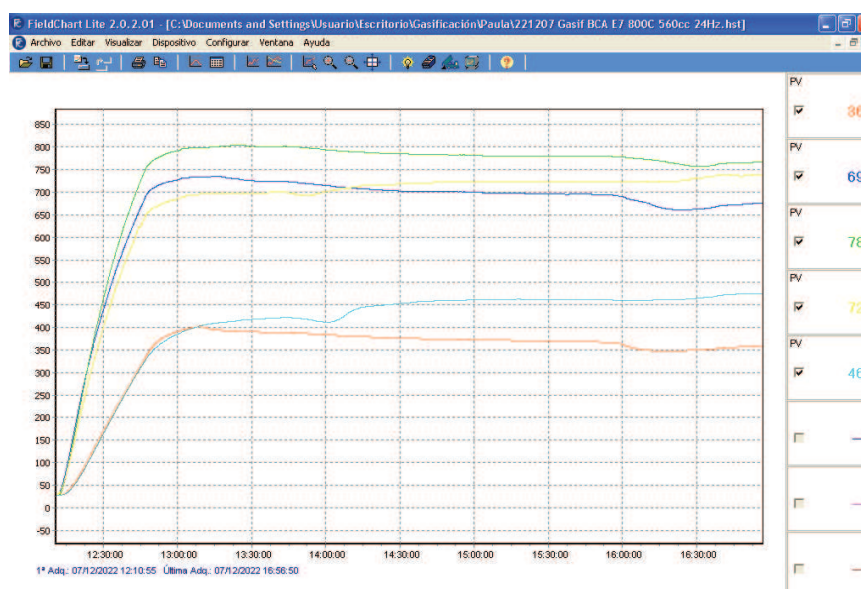


Figura 4.4. Ejemplo de la adquisición de datos de temperatura en función del tiempo en software FieldChart.

Para la regulación del flujo de aire que ingresa al reactor se utilizó un rotámetro BROOKS 2520A para flujos de aire de 100 a 1000 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. El cálculo del caudal necesario para lograr la relación de equivalencia seleccionada para un dado experimento se describe más adelante en la *Sección 4.3.1*. En la Figura 4.5 a) se muestra el rotámetro utilizado.

En los procesos de gasificación de biomasa es deseable la obtención de productos gaseosos con alto poder calorífico mediante operaciones de alta eficiencia, pero si dichos gases desean utilizarse como combustibles para motores de combustión interna para la generación de energía eléctrica, también se debe considerar que deben tener bajo contenido de alquitranes (menos de 100 mg Nm^{-3}) e impurezas, como polvos o cenizas volátiles [1]. Por lo tanto, en el diseño del gasificador se implementó un sistema de limpieza de gases, en el cual, los productos gaseosos que salen del reactor pasan a través de un tren de limpieza, compuesto por un filtro de sílica gel enfriado externamente con un baño de agua-hielo, donde se retienen los alquitranes, y un lavador de gases donde se retienen líquidos residuales (ver Figuras 4.5 b) y 4.5 c)).

Durante el desarrollo del experimento los gases son venteados a la atmósfera y a tiempos determinados se toman muestras de los mismos en bolsas Tedlar especiales para recolectar gases, para su posterior análisis cromatográfico. Para la toma de las muestras gaseosas y la medición de caudal se utiliza el colector de gases, que consta de una columna de vidrio de 28 mm de diámetro y 1000 mm de largo, que inicialmente se encuentra llena de agua. En la Figura 4.6 se muestra un esquema de este dispositivo.

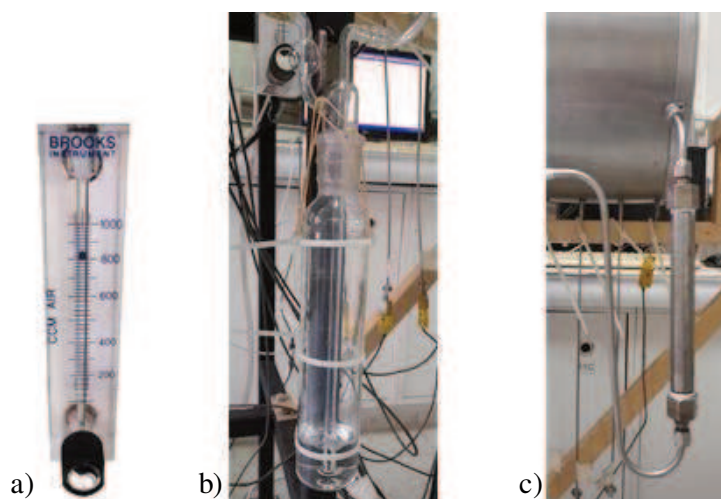


Figura 4.5. a) Rotámetro, b) lavador de gases, c) filtro de sílica gel.

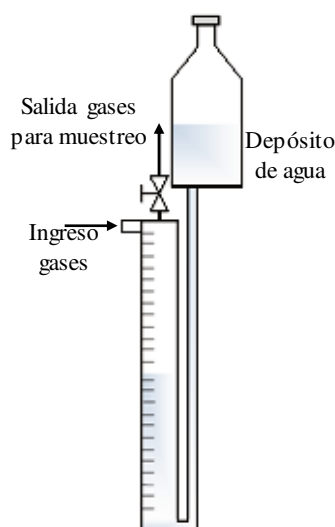


Figura 4.6. Sistema de evacuación y muestreo de gases.

La canasta que contiene la biomasa a gasificar consiste en un tubo de acero inoxidable de 30,1 mm de diámetro interno y 690 mm de longitud (490 cm^3 de volumen), que tiene perforaciones para el ingreso de aire. El movimiento de la misma, desde el depósito de alimentación al reactor y luego al colector de char, es realizado por el impulso de un pistón cuya velocidad es controlada por un variador de frecuencia marca DELTA (Delta VFD 0,4 kW 0,5 HP monofásico 220 VCA). El pistón consiste en una varilla roscada movida por un motor de 0,18 kW con un reductor de relación 1:100 y un juego de poleas para una reducción adicional de 5:1. En la Figura 4.7 se muestran estas partes.

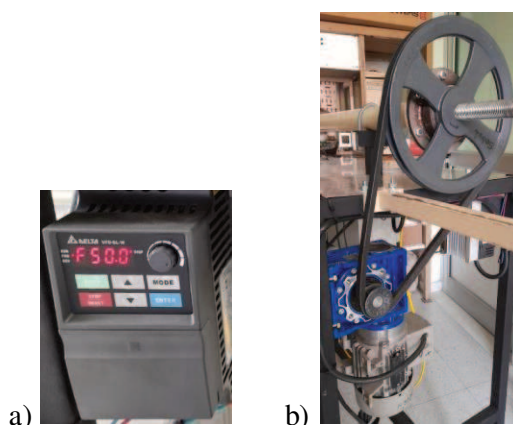


Figura 4.7. a) variador de frecuencia, b) motor, reductor y juego de poleas.

Este reactor de gasificación permite operar en forma continua de 1,5 a 7 hs, dependiendo de la velocidad de movimiento de la biomasa. Permite, además, conocer con precisión el tiempo de residencia de la misma dentro de la zona de reacción, lo cual no es posible en un reactor tipo downdraft. La Figura 4.8 muestra una foto del reactor completo, y la Figura 4.9 una imagen renderizada.

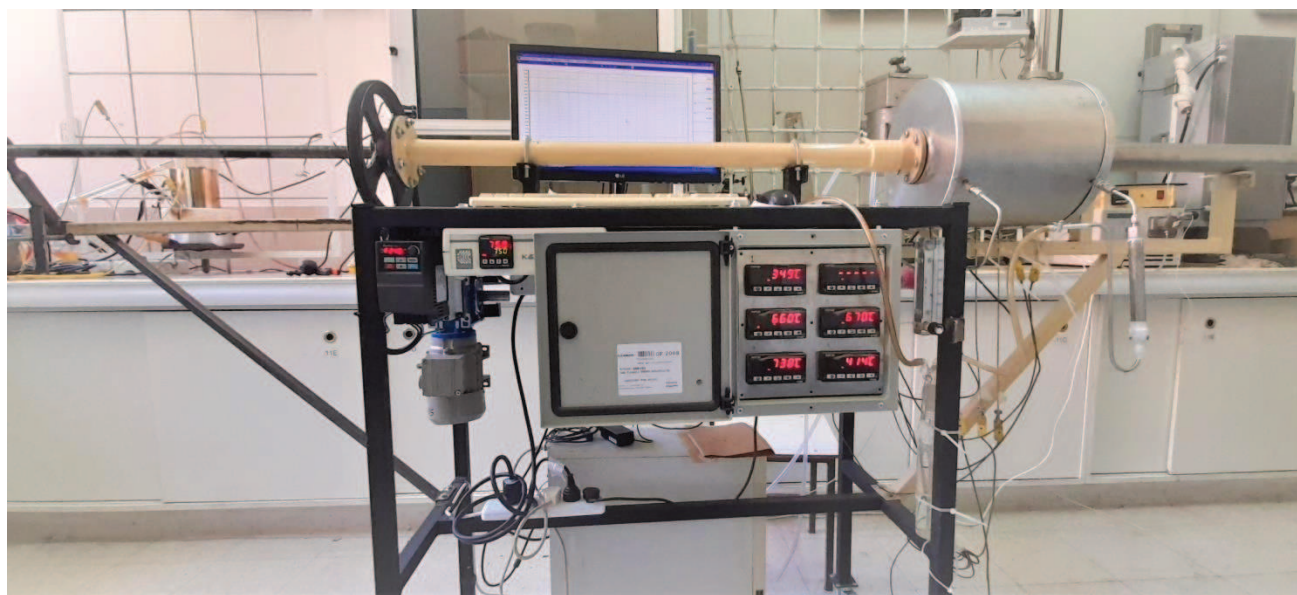


Figura 4.8. Equipo gasificador.



Figura 4.9. Imagen renderizada del equipo gasificador.

En la bibliografía consultada han sido pocos los equipos a escala laboratorio que pudieron encontrarse. En general, suelen ser configuraciones más voluminosas, de escala banco, o piloto, cuando se trata de gasificadores downdraft. Por ejemplo, Lin y col. [8] estudiaron la gasificación de cáscara de arroz en un reactor discontinuo de lecho fijo a escala laboratorio (un reactor tubular vertical calentado externamente) y luego a escala banco (reactor tipo downdraft con carga superior de biomasa e ingreso de aire y salida continua de gases y char por la parte inferior), para recabar datos para el diseño a escala piloto. En el reactor a escala

laboratorio las etapas de gasificación se desarrollaban a medida que iba aumentando la temperatura (es decir en el tiempo); en cambio, en el reactor downdraft a escala banco, dichas etapas se daban en distintas zonas del reactor. Ojolo y Orisaleye [9] diseñaron y construyeron un equipo muy sencillo, de una sola pieza, como gasificador downdraft con garganta a escala de laboratorio con una capacidad de 8 kg aproximadamente, y realizaron la gasificación de virutas de madera y cáscaras de palmiste. Nisamaneenate y col. [10] gasificaron cáscaras de maní en un gasificador modular de lecho fijo de tiro descendente en el cual el reactor principal tenía una altura de 610 mm, diámetro de 200 mm y diámetro de garganta de 77 mm. Utilizaron indicadores de temperatura y un registrador de datos para registrar la temperatura en las zonas de secado, pirólisis, oxidación y reducción. Obtuvieron gases combustibles de calidad para uso en aplicaciones de calor y de generación de energía eléctrica, con un caudal de aire de $1,62 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y una temperatura entre 873 y 1023 K en la zona de oxidación. Pérez y col. [11] estudiaron la gasificación de corteza de pino y de lodos de depuradora en dos reactores batch downdraft de lecho fijo de escala laboratorio. Ambos reactores eran tubulares y verticales, uno de 5,4 cm y el otro de 10,4 cm de diámetro interno, los cuales, una vez que se cargaba la biomasa, se encendían por la parte superior, mientras simultáneamente se introducía aire por la parte inferior, por lo que se observaban las etapas termoquímicas, en orden de arriba a abajo, de secado, pirólisis, oxidación y reducción.

Por otro lado, se encontraron algunas referencias en la que se utilizaron reactores tubulares de eje horizontal. Por ejemplo, Raheem y col. [12] estudiaron la gasificación de bagazo de caña de azúcar utilizando un gasificador que consistía en un tubo horizontal de 14 mm de diámetro calentado externamente, en el que se colocaba un mini crisol de cuarzo con la biomasa y que utilizaba una mezcla de oxígeno y argón como agente oxidante. Investigaron tres parámetros experimentales: temperatura (700, 800 y 900 °C), carga de biomasa (2, 3 y 4 g) y tiempo de residencia (10, 20 y 30 min). Singh y col. [13], desarrollaron un gasificador de corriente ascendente de lecho fijo horizontal, con ingreso axial de aire, con el objetivo de obtener un mayor tiempo de residencia de las partículas en comparación con un sistema de lecho fijo vertical, en el que las fuerzas gravitacionales generan un tiempo de residencia menor. Slatter y col. [14] estudiaron la gasificación de chips de madera de Eucaliptus en un reactor horizontal a escala piloto que consistía en un recipiente giratorio horizontal, cuya forma era similar a la del horno rotatorio, con un ligero grado de inclinación. Legonda [15] estudió la gasificación catalítica de aserrín de pino en un reactor gasificador de flujo arrastrado horizontal, en el cual la biomasa (en forma de pequeñas partículas) se mezclaba con aire, a la vez que éste la impulsaba a través de la zona de reacción. En este caso es muy difícil el control del tiempo de residencia y la homogeneidad de reacción de la biomasa, debiéndose lograr que no se acumulen residuos en el reactor o que se elimine biomasa sin gasificar.

En publicaciones antiguas algunos autores mencionan el uso de gasificadores de lecho móvil [16-19], pero difieren significativamente del empleado en esta Tesis, dado que se trata de gasificadores tipo downdraft o updraft, en los que el movimiento de la biomasa se produce por un rascador que impulsa el char por un tamiz hacia la zona de colección de cenizas, no teniendo de esta manera el control del movimiento de las partículas.

Zou y col. [20] desarrollaron un sistema de gasificación catalítica con regeneración del catalizador, compuesto por tres reactores: un gasificador, un pirolizador y una cámara de combustión, que estaban separados en el espacio para poder controlarse de forma independiente. El movimiento de la biomasa y catalizador desde el gasificador al pirolizador se realizaba por acción gravitacional, mientras que en la cámara de combustión el char y los catalizadores se fluidizaban y se colectaban en una tolva en la parte superior de dicha cámara, para luego ingresar al gasificador por acción de la gravedad. Sudiro y col. [21] estudiaron el concepto de lecho móvil simulado (SMB) aplicado a la gasificación de carbón, en el que varios reactores de lecho fijo están conectados en serie y se someten secuencialmente a reacciones de combustión y gasificación en diferentes momentos. Se trata de un proceso sólido-fluido que opera en contracorriente sin mover realmente el sólido, sino simplemente utilizando un número conveniente de lechos fijos en serie en los que los gases pasan de uno a otro y las distintas etapas de la gasificación se dan por la variación de la temperatura, la cual se produce por la conmutación de los lechos. Finalmente, con el agotamiento del carbón, se retira un lecho fijo del tren y, simultáneamente, se agrega otro al otro extremo del tren.

Lenis y col. [22] informaron sobre un estudio de repetibilidad estadística de los principales parámetros del proceso de gasificación de biomasa en un gasificador de tiro descendente de lecho fijo a escala de laboratorio, con nueve termocuplas a lo largo del reactor. Los autores indican que hay muchas variables en el proceso de gasificación que pueden ser controladas, pero que el empaquetamiento de biomasa en el lecho es una variable no controlable del proceso, dado que las partículas de biomasa se distribuyen aleatoriamente en cada experimento. Entonces evaluaron la repetibilidad, manteniendo constante todos los parámetros controlables y utilizando un tamaño de partícula constante de la biomasa, lo que no garantiza el mismo factor de empaquetamiento entre pruebas, pero reduce su variabilidad. El resultado fue que el 81,25 % de las variables evaluadas cumplieron con los criterios de repetibilidad (flujo de agente gasificante, velocidad de frente de llama, concentración de CO, CH₄, CO₂ y N₂ en el gas producto, y temperaturas T1 a T6 y T9) con una confianza del 95 %, mientras el 18,75 % restante de variables (las temperaturas T7 y T8, y la concentración de H₂ en el gas producto) no lo hizo, debido a la aleatoriedad del empaquetamiento del combustible sólido en el lecho, lo que genera cambios locales de temperatura que alteran la cinética de reacción.

Por lo expuesto, es claro que el gasificador de laboratorio diseñado y construido para esta Tesis tiene un diseño particular, que no se encuentra en publicaciones anteriores, con una notoriamente mayor simplicidad operativa y que su operación simula a un reactor continuo downdraft. Además, posee una característica única para este diseño, que es el control del tiempo de residencia de la biomasa dentro de la zona de reacción.

4.3.1. Operación del reactor

La operación del reactor incluye los siguientes pasos (se recomienda referirse a la Figura 4.1):

- Antes de iniciar la operación, el tubo receptor de char se encuentra desmontado.

- Se carga la canasta con la biomasa a gasificar, con una cantidad que depende de su densidad. Por ejemplo, es posible cargar alrededor de 55 g de cáscara de arroz, mientras que para una biomasa pelletizada se admiten cargas de aproximadamente 270 g.
- Se verifica que el pistón se encuentre en el extremo del tubo de alimentación (lado izquierdo de la Figura 4.1), por lo cual la varilla roscada debería estar totalmente fuera del reactor. Para ingresar la canasta con biomasa a la zona de reacción, se empuja desde el otro extremo del horno (lado derecho de la Figura 4.1), hacia su interior. En este momento la canasta debe quedar completamente dentro del tubo de alimentación.
- Luego se cierra el equipo colocando el tubo receptor de char al extremo derecho del horno (lado derecho de la Figura 4.1).
- Se carga el filtro en el que se retendrán los alquitranes con silica gel, se cuantifica su masa por pesada de precisión y se coloca en la boquilla de salida de los gases. Luego, se conecta el lavador de gases (que debe contener agua) al filtro de silica gel.
- Se abre el paso de aire y se verifica que el sistema esté bien sellado y no haya pérdidas. Para regular el flujo de aire, primero se calcula el caudal requerido, dependiendo de la relación de equivalencia a utilizar y la velocidad de paso de la biomasa por el horno (ver *Sección 4.3.1.*).
- Se encienden el variador de frecuencia, los indicadores de temperatura, el controlador del horno y la computadora. Se inicia el software de adquisición de datos y se establece la conexión con los indicadores de temperatura.
- Se fija la temperatura deseada del horno en el controlador, la frecuencia del motor que regula la velocidad del pistón en el variador, y se regula el flujo de aire requerido mediante el rotámetro.
- Se comienza con la adquisición de datos de temperatura desde que inicia el calentamiento del horno. En ese momento el pistón aún el pistón se encuentra en el extremo del tubo de alimentación.
- Se carga con hielo y agua el recipiente que contiene el filtro de sílice, lo que permitirá enfriar los gasees a la salida del reactor y coleccionar condensables. Periódicamente se debe renovar el hielo, de manera de mantener la temperatura a 5 °C.
- Una vez que se llegó a la temperatura de operación en el horno, se pulsa “RUN” en el variador de frecuencia del motor para que el pistón comience a desplazar la biomasa hacia el interior del reactor (el movimiento es de izquierda a derecha según la Figura 4.1).
- Cuando el pistón llega hasta el final del tubo de alimentación (es decir, se encuentra en el punto de ingreso al horno; es para destacar que el pistón nunca ingresa a la zona calefaccionada). En ese momento, el pistón acciona un pulsador que detiene el variador de frecuencia del motor.
- Durante toda la operación, se controla que la temperatura de trabajo y el caudal de aire sean los oportunamente fijados, que el pistón no se detenga y que no haya pérdidas de gases.
- En el momento de la toma de muestra de gases, se abre la válvula del sistema de muestreo de gases (ver Figura 4.6), lo que hace que el gas se colecciona en la columna por desplazamiento de agua, con lo que se mide el flujo, se toma la muestra en bolsa Tedlar y luego se sigue venteando el gas hacia la atmósfera.

- Finalizada la operación, se cierra la adquisición de datos, se apaga el calentamiento del horno, se desmonta el tubo receptor de char con la canasta; el char se descarga una que esté a temperatura ambiente. Luego se cuantifica su masa por pesada de precisión.
- Se extrae el filtro de sílica gel y se pesa para cuantificar los condensables (alquitranes más agua) contenidos. La masa de gases se determina por diferencia.
- Se apaga el sistema y se cierra el flujo de aire.

4.4. Cálculos

4.4.1. Caudal de aire

Como se expresó en el *Capítulo 1*, el caudal de aire alimentado para reacción es un parámetro muy importante en gasificación, ya que caudales muy altos pueden provocar la combustión, mientras que caudales muy bajos pueden conducir a la pirólisis. Es por esto que se define la relación de equivalencia (ER) como [23]:

$$ER = \frac{\text{Cantidad de aire utilizada}}{\text{Cantidad estequiométrica de aire}} \quad [4.1]$$

La cantidad estequiométrica de aire se refiere a la necesaria para la combustión completa, la cual es propia de cada biomasa, ya que se calcula con base en su composición elemental. La cantidad estequiométrica de aire en m³ de aire por kg de biomasa seca (*Cant. aire*), se calcula considerando las siguientes conversiones (Ecuaciones 4.2 a 4.5), donde %C_{biomasa}, %H_{biomasa}, %O_{biomasa} y %N_{biomasa} son los contenidos de C, H, O y N de la biomasa en porcentaje en peso en base seca, respectivamente.

$$C \rightarrow CO_2 = \%C_{biomasa} \cdot 10(gC) \cdot \frac{1 \text{ mol } C}{12 \text{ g } C} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C} \cdot \frac{22,414 \text{ L}_{aire}}{0,21 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3_{aire}}{1000 \text{ L}_{aire}} \quad [4.2]$$

$$H \rightarrow H_2O = \%H_{biomasa} \cdot 10(gH) \cdot \frac{1 \text{ mol } H}{1 \text{ g } H} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol } H} \cdot \frac{22,414 \text{ L}_{aire}}{0,21 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3_{aire}}{1000 \text{ L}_{aire}} \quad [4.3]$$

$$O \rightarrow O_2 = \%O_{biomasa} \cdot 10(gO) \cdot \frac{1 \text{ mol } O}{16 \text{ g } O} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } O} \cdot \frac{22,414 \text{ L}_{aire}}{0,21 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3_{aire}}{1000 \text{ L}_{aire}} \quad [4.4]$$

$$N \rightarrow NO_2 = \%N_{biomasa} \cdot 10(gN) \cdot \frac{1 \text{ mol } N}{14 \text{ g } N} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } N} \cdot \frac{22,414 \text{ L}_{aire}}{0,21 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3_{aire}}{1000 \text{ L}_{aire}} \quad [4.5]$$

$$Cant. \text{ aire} = C \rightarrow CO_2 + H \rightarrow H_2O + O \rightarrow O_2 + N \rightarrow NO_2 \quad [4.6]$$

El cálculo del caudal de aire se debe realizar para cada reacción que se va a llevar a cabo, porque no sólo depende del valor de ER deseado, sino también del tipo de biomasa y de la velocidad de paso de la misma por el reactor. El mismo se realiza a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Q_{aire} = ER \cdot Q_{estq} \quad [4.7]$$

donde Q_{aire} es el caudal de aire ($l \text{ min}^{-1}$), Q_{estq} es el caudal estequiométrico de aire ($l \text{ min}^{-1}$).

$$Q_{estq} = Cant.aire \cdot \rho_{biomasa} \cdot Q_{biomasa} \cdot \frac{1000}{60} \quad [4.8]$$

donde $Cant.aire$ es la cantidad estequiométrica de aire ($m^3 \text{ kg}^{-1}$), $\rho_{biomasa}$ es la densidad aparente de la biomasa (masa de biomasa/volumen de canasta) ($kg \text{ m}^{-3}$) y $Q_{biomasa}$ es el caudal volumétrico de la biomasa a lo largo de la zona de reacción ($m^3 \text{ h}^{-1}$), por lo que depende de la velocidad de paso de la misma por el sistema (Ver Sección 4.4.1).

4.4.2. Rendimientos

Los rendimientos obtenidos en los experimentos de gasificación se calcularon teniendo en cuenta que $m_{alquitran}$ es la masa de alquitranes y agua obtenida por la diferencia en peso de la silica gel antes y después del proceso, m_{char} es la masa de sólidos producto (char de gasificación) determinada por gravimetría, $m_{biomasa}$ es la masa de biomasa alimentada, y que la cantidad de gases se determina por diferencia, considerando un balance de masas de 100 % [12]. Las ecuaciones para el cálculo de los rendimientos porcentuales de los productos son las siguientes:

$$\% Alquitranes = \frac{m_{alquitran}}{m_{biomasa}} \cdot 100 \quad [4.9]$$

$$\% Char = \frac{m_{char}}{m_{biomasa}} \cdot 100 \quad [4.10]$$

$$\% Gases = 100 - \% Alquitranes - \% Char \quad [4.11]$$

4.4.3. Composición de los gases

La determinación de la composición de los gases producidos se realizó por cromatografía gaseosa capilar convencional (GC) en un cromatógrafo de gases Agilent 6890-N, con puerto de inyección on-column, columna capilar GS-Carbon PLOT, detector de conductividad térmica (TCD) y gas criogénico (CO_2) para lograr temperaturas iniciales por debajo de la ambiente. Se realizó la identificación y cuantificación de cada compuesto por inyección de patrones certificados y se desarrollaron las correspondientes curvas de calibrado. La metodología y el equipamiento utilizados se describieron en el Capítulo 2, Sección 2.4.3.

4.4.4. Poder calorífico de los gases

El poder calorífico inferior (PCI) es una característica esencial para describir la calidad del gas producido; como se reporta ampliamente en la bibliografía [1;23-25] se calcula a partir de la composición y el PCI de cada gas elemental.

El poder calorífico inferior de los gases en MJ m⁻³ se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$PCI = x_{H_2} \cdot PCI_{H_2} + x_{CO} \cdot PCI_{CO} + x_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4} \quad [4.12]$$

donde x_i es la fracción en volumen del constituyente (H₂, CO, CH₄) del gas producido y PCI_i es el poder calorífico inferior del constituyente en MJ m⁻³, cuyos valores se tomaron de acuerdo a Jain y col. [23] y se obtuvieron de Perry's Chemical Engineers' Handbook [26]. Los valores de PCI_i se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Poder calorífico inferior de cada gas elemental.

Constituyente gaseoso	PCI (MJ m ⁻³)
Hidrógeno	9,8846
Monóxido de carbono	11,5668
Metano	32,7938

4.4.5. Eficiencia de gasificación (EG)

Como se indicó en el *Capítulo 1*, un parámetro de diseño o evaluación de gasificadores es la eficiencia de gasificación (EG), que se calcula a partir de la composición y el volumen del gas producido. Dicho parámetro es un indicador de la eficiencia termodinámica de la gasificación, que se define como la relación entre el valor calorífico del gas producido y el de la materia prima [27]. Esta eficiencia indica el porcentaje de energía que contenía la biomasa y fue convertida en gas producto [23].

En esta Tesis se calculó la EG como la relación entre la energía obtenida en el gas de gasificación y la que se obtiene en la combustión de biomasa, utilizando la Ecuación 4.13.

$$\eta = \frac{Q_{gas} \cdot PCI_{gas}}{Q_{biomasa} \cdot PCI_{biomasa}} \cdot 100 \quad [4.13]$$

donde Q_{gas} es el caudal volumétrico del gas producido (L h⁻¹), PCI_{gas} es el poder calorífico inferior del gas producido (kcal L⁻¹), $Q_{biomasa}$ es el caudal másico de biomasa alimentada (kg/h), y $PCI_{biomasa}$ es el poder calorífico inferior de la biomasa (kcal kg⁻¹).

4.5. Puesta a punto del sistema de gasificación

4.5.1. Velocidad del pistón

La velocidad del pistón que mueve la biomasa se calculó en base a la frecuencia fijada en el variador de frecuencia instalado para el movimiento del tornillo. En la Tabla 4.2 se presentan los datos de velocidad en función de la frecuencia, obtenidos por la medición del tiempo en el que el pistón recorrió una distancia de 10 mm. Se realizaron 6 mediciones por frecuencia, pero aquí se presenta el valor promedio del tiempo. El tiempo total de operación se calcula considerando el paso por el horno de toda la canasta (de 690 mm de longitud) que contiene la biomasa.

Tabla 4.2. Velocidad del pistón del reactor de gasificación.

Frecuencia (Hz)	Longitud (mm)	Tiempo promedio (s)	Velocidad del pistón (mm s^{-1})	Tiempo residencia horno (min)	Tiempo total de operación (h)
50	10	70,95	0,14	23,65	1,4
45	10	76,69	0,13	25,56	1,5
40	10	87,03	0,12	29,01	1,7
35	10	99,63	0,10	33,21	1,9
30	10	115,91	0,09	38,64	2,2
25	10	141,54	0,07	47,18	2,7
20	10	175,11	0,06	58,37	3,4
15	10	238,03	0,04	79,34	4,6
10	10	365,83	0,03	121,94	7,0

Utilizando los datos presentados en la Tabla 4.2, se generaron gráficos de la velocidad del pistón en función de la frecuencia y del tiempo de residencia en el horno en función de la frecuencia (Figura 4.10). A partir de estos gráficos, se obtuvieron las Ecuaciones 4.14 y 4.15.

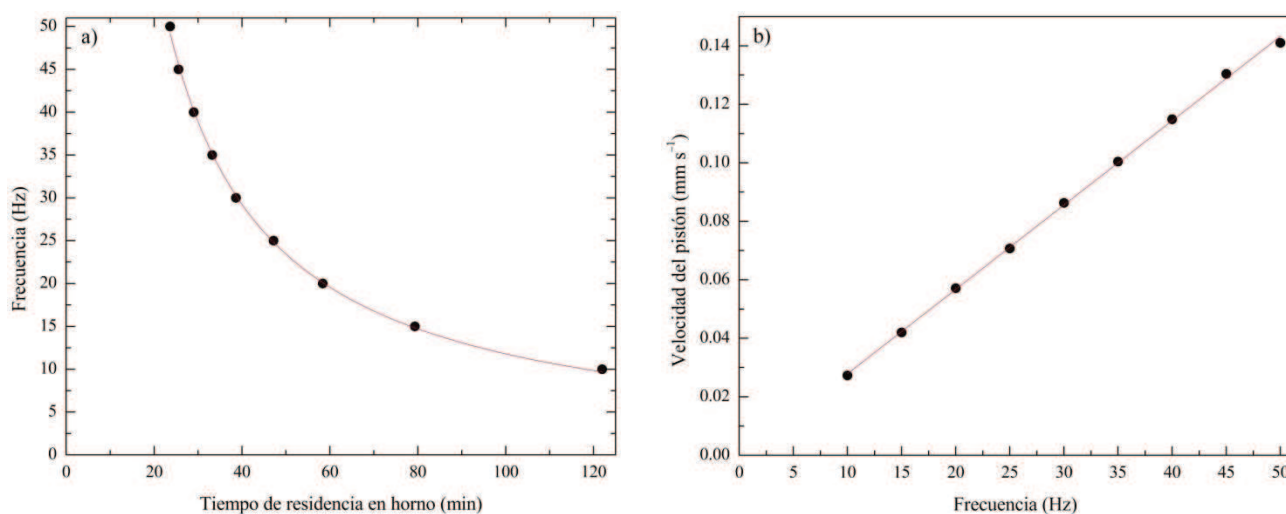


Figura 4.10. Parámetros operativos del pistón que mueve la biomasa en el reactor de gasificación.

a) frecuencia vs tiempo de residencia en horno, b) velocidad del pistón vs frecuencia.

$$Frecuencia = 1131,3 \cdot \text{Tiempo residencia}^{-0,991} \quad [4.14]$$

$$\text{Vel. pistón} = 0,0029 \cdot \text{Frecuencia} - 0,0009 \quad [4.15]$$

Estas ecuaciones fueron necesarias para el desarrollo de cada experimento, ya que se debía fijar el tiempo de residencia que se deseaba que tuviera la biomasa dentro del horno del reactor. Con la Ecuación 4.14 se calcula la frecuencia a establecer en el variador y luego con la Ecuación 4.15 se obtiene la velocidad del pistón, necesaria para el cálculo del caudal volumétrico de la biomasa a lo largo de la zona de reacción y el cálculo del caudal de aire.

4.5.2. Evolución de la composición de los gases producidos durante la gasificación

Se realizó un experimento de gasificación de cáscara de arroz, con estudio de la evolución de la composición de los gases obtenidos con el avance de la reacción. Las condiciones de operación fueron 800 °C, ER 0,4 y tiempo de residencia de la biomasa en el horno 70 minutos. El experimento duró 330 minutos, tomándose muestras de gases cada 25 minutos, cuya composición se muestra en la Figura 4.11 en función del tiempo de operación.

Los gases estaban diluidos en N₂, ya que la gasificación se realiza con aire. Se presenta aquí el contenido de los principales gases, H₂, CO, CH₄ y CO₂, como porcentaje en volumen a partir de la muestra 4, ya que las primeras contenían sólo CO₂ y N₂.

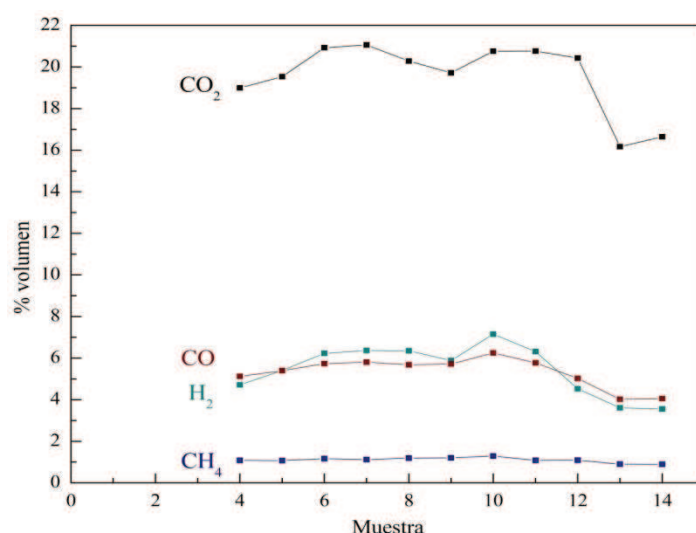


Figura 4.11. Evolución de la composición de gases en la gasificación de cáscara de arroz.

Se observa que alrededor de la muestra 10 se alcanzan valores máximos de H₂, CO y CH₄ y luego comienzan a decaer. Dado que en un sistema continuo se esperaría llegar a un estado estacionario con gases con dicha composición, se optó por tomar la muestra de gases en los experimentos cuando se llegara a dicho tiempo de

reacción. El tiempo de reacción está controlado por la velocidad del pistón, por lo que un tiempo de reacción determinado se traduce en determinada distancia recorrida por el pistón. Entonces, el momento adecuado para la toma de muestra correspondió a una distancia recorrida por el pistón de entre 45 y 55 cm desde su posición inicial (en el extremo del tubo de alimentación, lado izquierdo de la Figura 4.1).

4.5.3. Experimentos de gasificación de *Spartina argentinensis*

Para la puesta a punto del equipo se recurrió a experimentos de gasificación de espartillo (*Spartina argentinensis*), una hierba perenne que es invasiva en las islas del delta del Río Paraná. La misma se presenta como biomasa lignocelulósica con potencial para ser empleada en biorrefinerías, dada su composición (presentada en el Capítulo 3), y de manera de evitar la quema directa, una práctica común entre los agricultores que buscan forraje de mayor calidad.

En los experimentos de gasificación se exploraron tres temperaturas de reacción, 700, 800 y 850 °C, manteniéndose constante la ER en 0,2 y el tiempo de residencia de biomasa en el horno de 80 min. Como se indicó, esta biomasa se recibió pelletizada (pellets con longitud de 8 a 20 mm, diámetro 6 mm y densidad aparente de 165 kg m⁻³), lo cual permitió cargas de alrededor de 250 g en cada experimento. Los rendimientos obtenidos se presentan en la Tabla 4.3 y la composición de los gases en la Figura 4.12, con el correspondiente poder calorífico y eficiencia de gasificación.

Tabla 4.3. Rendimientos de gasificación de *Spartina argentinensis* (%p).

	Temperatura (°C)		
	700	800	850
Gases	51,9	67,2	62,3
Char	44,7	30,2	34,4
Alquitranes	3,4	2,6	3,4

En la Tabla 4.3 se observa que todos los rendimientos a gases fueron altos (mayores al 50 %) lo cual es favorable, ya que en gasificación el producto deseado es el gas pobre o de síntesis. También se destaca el bajo contenido de alquitranes observado en la trampa de silica gel. Además, como se muestra en la Figura 4.12, a 800 y 850 °C se producen eficiencias de gasificación deseables, es decir mayores a 50 %, y que el gas producto tiene un poder calorífico alto (cercano a 1000 kcal Nm⁻³), lo que lo hace factible de ser utilizado como combustible en quemadores de gas o en motores de combustión interna.

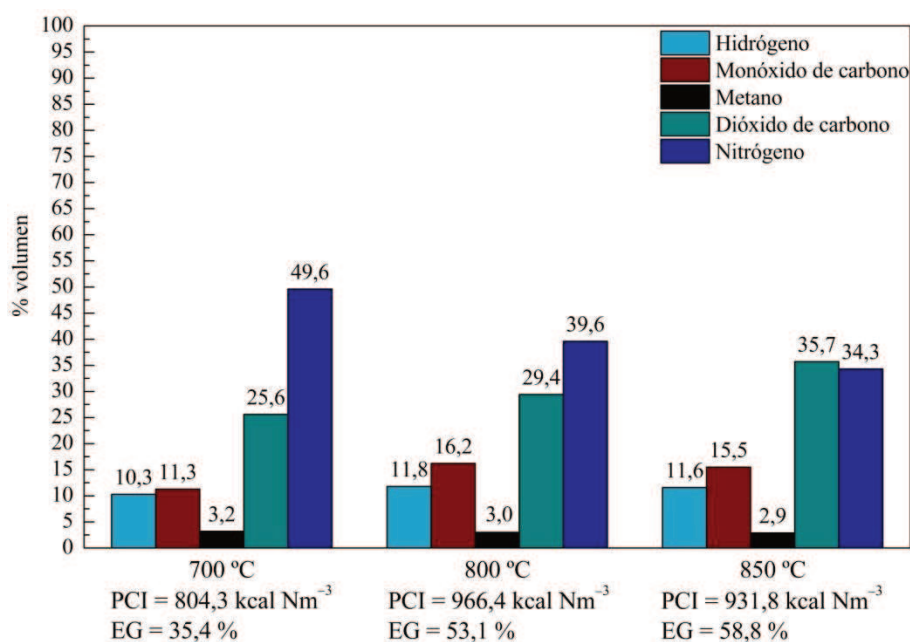


Figura 4.12. Composición de los gases de gasificación de *Spartina argentinensis*.

Con estas evidencias fue posible concluir que es factible la valorización de la biomasa estudiada por vía de su gasificación, que el equipo diseñado pudo adaptarse a las características de la biomasa, y que se pudo optimizar las condiciones operativas para la obtención de resultados deseables. De este modo, esta tecnología se constituye como una herramienta apropiada para evitar su acumulación en los campos, reduciendo los riesgos de incendio y la aparición de plagas, y para reducir el impacto ambiental por generación de gases de efecto invernadero cuando se quema para aprovechar las tierras.

4.5.4. Experimentos de gasificación de residuos agroforestoindustriales del NEA

Para aportar a la valorización de residuos agroforestoindustriales del NEA, como lo son el quebracho colorado destaninizado (QCA), la cáscara de arroz (CA) y el rastrojo de algodón rico en cáscara (RA), y como herramienta para la puesta a punto del equipo de gasificación, se realizó la gasificación de dichas biomásas a 800 °C, caudal de aire de 600 ml min⁻¹ y tiempo de residencia de biomasa de 30 min.

La caracterización de estas biomásas fue presentada en el *Capítulo 3*, donde se observa la diversidad en sus propiedades, lo cual permitió estudiar el comportamiento del equipo en las mismas condiciones operativas pero con diferentes alimentaciones. Los rendimientos observados se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Rendimientos de gasificación de QCA, CA y RA (%p).

	QCA	CA	RA
Gases	65,7	45,6	64,4
Char	31,9	40,3	31,4
Alquitranes	2,4	14,1	4,2

Como se aprecia, QCA y RA produjeron un alto rendimiento de gases y bajo rendimientos a alquitranes. Por otro lado, el rendimiento a gases de CA se vio disminuido porque produjo un alto rendimiento a char, en consistencia con su alto contenido de cenizas, y por la mayor producción de alquitranes.

La fase gaseosa producida fue una mezcla de gases no condensables a temperatura ambiente: CO, H₂, CO₂ y CH₄, y también contenía el N₂ presente en el aire utilizado como agente oxidante. La composición de la misma, con su correspondiente poder calorífico y con la eficiencia de gasificación se muestra en la Figura 4.13.

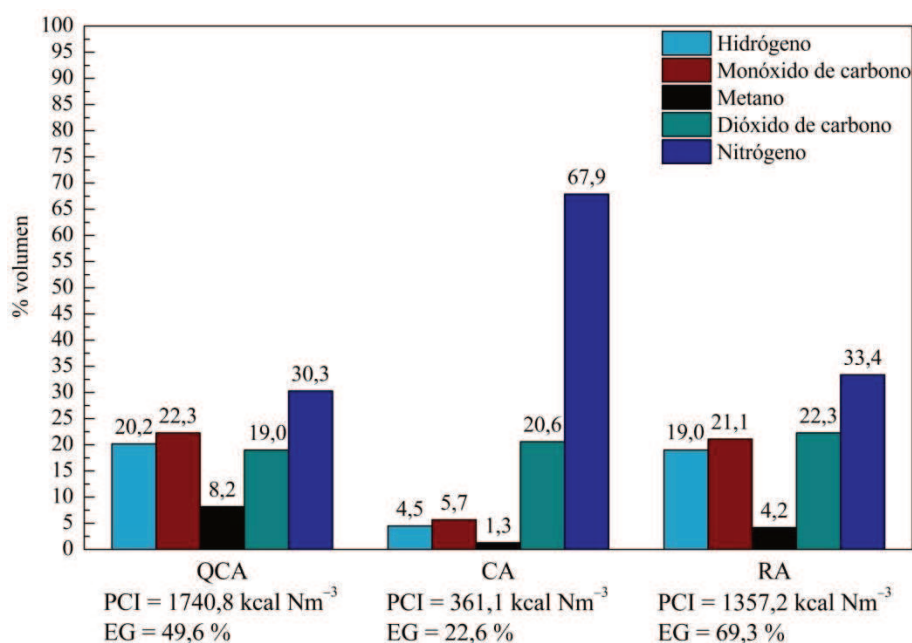


Figura 4.13. Composición de los gases de gasificación de QCA, CA y RA.

Las gasificaciones de QCA y RA produjeron gases ricos en H₂ y CO, lo cual es deseable, ya que aumenta el poder calorífico de los mismos. El alto poder calorífico obtenido en estos gases (mayor a 1000 kcal Nm⁻³) los hace factibles de ser utilizados en gran variedad de aplicaciones, tales como combustible en quemadores de gas o en motores de combustión interna, en co-combustión con gases provenientes de digestión anaeróbica, o en aplicaciones térmicas para el calentamiento de equipos o del aire de ingreso del gasificador o para el secado de la biomasa.

La gasificación de RA mostró la mayor eficiencia de gasificación, indicando que el equipo diseñado y las condiciones de operación son apropiados para el procesamiento de esta biomasa, obteniendo en el gas casi el 70 % de la energía térmica contenida en la biomasa.

Los resultados de la gasificación de CA, que muestran bajo poder calorífico del gas y baja eficiencia, demostraron que los parámetros utilizados en este procesamiento no fueron efectivos, pero no indican que esta

biomasa no pueda ser valorizada mediante esta tecnología, sino que se deben emplear condiciones operativas que mejoren las características del gas producto y la eficiencia de gasificación.

4.6. Diseño de experimentos

Dentro de los objetivos de esta Tesis se encuentra el estudio de diferentes parámetros de gasificación con la meta de obtener un gas combustible de alto poder calorífico y alta eficiencia de gasificación. Para esto se analizó la influencia de la variación de la temperatura, de la relación de equivalencia (ER) y de la velocidad de paso del lecho de biomasa por el reactor, sobre la composición y rendimiento del gas producido.

La temperatura es un parámetro de operación importante, ya que puede afectar el poder calorífico y la composición de los gases producidos, de acuerdo con la termodinámica de las reacciones involucradas. En general, al aumentar la temperatura, los rendimientos de H_2 y CO aumentan, además de lograrse una mayor conversión de carbono y rendimiento de gases, mientras que los rendimientos de CO_2 e hidrocarburos disminuyen, lo que permite una mejora de la calidad del gas de síntesis y la eficiencia de la gasificación [6]. Sin embargo, dos problemas importantes limitan la gasificación a temperaturas por encima de $1000\text{ }^{\circ}C$: la fusión de las cenizas, especialmente cuando se utiliza biomasa con alto contenido de cenizas, y el requerimiento energético y de materiales resistentes en el equipo gasificador [2]. Es por esto que muchas investigaciones indican que el rango de temperatura apropiado para desarrollar procesos de gasificación a escala completa es de 600 a $1000\text{ }^{\circ}C$ [2;4;6;12;28-29]. De lo expresado, y por las condiciones que permite el equipo, se determinó operar con temperaturas de 750 , 800 y $850\text{ }^{\circ}C$.

Otro parámetro importante en gasificación con aire es la relación de equivalencia. La gasificación está dominada por la pirólisis para una relación de equivalencia inferior a $0,2$, obteniendo un gas producto con mayor poder calorífico pero con mayor rendimiento de alquitranes, y está dominada por la combustión para una relación de equivalencia superior a $0,4$, porque se crea un ambiente de mayor oxidación en el gasificador y, por lo tanto, se produce un gas con menor poder calorífico [1-2]. Numerosos estudios indican que para una gasificación efectiva, la relación de equivalencia típica está dentro del rango de $0,2$ a $0,4$, lo que permite controlar la generación de alquitranes y carbón [1-3;6;30].

El tiempo de residencia de la biomasa, que depende del tipo de reactor, es el período medio durante el cual las partículas de combustible permanecen dentro del gasificador. Por ejemplo, se sabe que en reactores de lecho fijo los tiempos de residencia son mayores que en los de lecho fluidizado. No es simple controlar con precisión el tiempo de residencia, pero debe ser lo suficientemente extendido para asegurar que las reacciones del proceso de gasificación se desarrollen satisfactoriamente, generando el gas de síntesis esperado [6;30]. Dado que las referencias no indican precisamente el tiempo de residencia de la biomasa en reactores

downdraft de lecho fijo, se optó por utilizar valores dentro del rango permitido por el equipo, entre 24 y 120 minutos, que son similares a los de otros trabajos (ver *Sección 4.5.1*).

Para el diseño de los experimentos se utilizó un diseño estadístico Box-Behnken que permitió la determinación de la cantidad óptima de experiencias. Luego, utilizando la metodología de superficie de respuesta y el análisis de varianza ANOVA se obtuvo el efecto de cada variable y de la combinación de ellas sobre el resultado. En la Figura 4.14 se muestra un esquema representativo del diseño de experimentos Box-Behnken de tres factores (x_1, x_2, x_3) y con tres niveles por factor: bajo, medio y alto, denominados -1, 0 y +1, respectivamente.

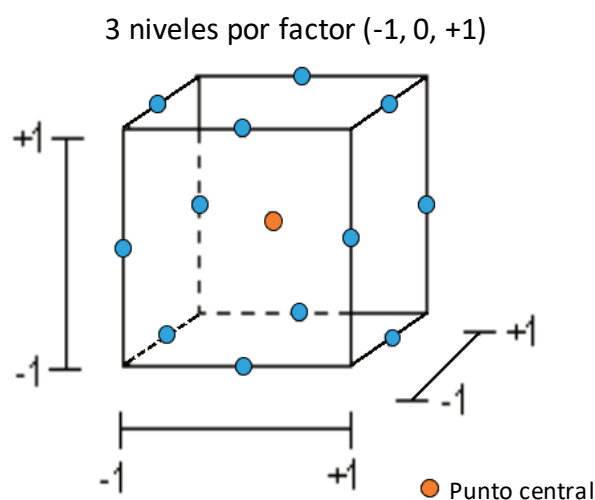


Figura 4.14. Esquema de un diseño de experimentos Box-Behnken.

De acuerdo al análisis bibliográfico y a las condiciones operativas habilitadas, las tres variables que se utilizaron fueron: relación de equivalencia (ER), 0,2, 0,3 y 0,4; tiempo de residencia de la biomasa (t_R), 30, 50 y 70 minutos, y temperatura de gasificación (T), 750, 800 y 850 °C. Las respuestas fueron poder calorífico del gas producido (PCI) (kcal Nm^{-3}) y la eficiencia de gasificación (EG) (%). De acuerdo con esto el diseño experimental quedó definido como se muestra en las Tablas 4.5 y 4.6.

Tabla 4.5. Factores estudiados.

Factores	Unidades	Bajo (-1)	Medio (0)	Alto (+1)
T	°C	750,0	800,0	850,0
ER	-	0,2	0,3	0,4
t_R	min	30,0	50,0	70,0

Tabla 4.6. Respuestas estudiadas.

Respuestas	Unidades
PCI gas	Kcal Nm^{-3}
EG	%

Se utilizó un software comercial para el diseño de los experimentos y el análisis de los resultados. El diseño se realizó con tres corridas en el punto central y con un orden aleatorio de las experiencias de manera de evitar “errores de acostumbamiento”, resultando en un total de 15 corridas. El mismo se observa en la Tabla 4.7 con los factores codificados y con los valores que toma cada factor.

Tabla 4.7. Experimentos de gasificación según el diseño Box-Behnken.

EXP.	x ₁	x ₂	x ₃	T (°C)	ER	t _R (min)
1	0	+1	-1	800	0,4	30
2	0	0	0	800	0,3	50
3	0	+1	+1	800	0,4	70
4	-1	+1	0	750	0,4	50
5	-1	-1	0	750	0,2	50
6	+1	0	-1	850	0,3	30
7	0	-1	+1	800	0,2	70
8	+1	-1	0	850	0,2	50
9	0	-1	-1	800	0,2	30
10	-1	0	+1	750	0,3	70
11	0	0	0	800	0,3	50
12	0	0	0	800	0,3	50
13	+1	0	+1	850	0,3	70
14	+1	+1	0	850	0,4	50
15	-1	0	-1	750	0,3	30

Cada uno de estos parámetros fue analizado para las tres biomásas en los estudios principales de esta Tesis, cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar y mezcla de residuos de cannabis, dando un total de 45 experimentos cuyos resultados se presentan en el *Capítulo 7*.

4.7. Referencias

- [1] Susastriawan, A. A. P.; Saptoadi, H.; Purnomo (2017). *Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 76, 989-1003.
- [2] Asadullah, M. (2014). *Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review*. Renewable and sustainable energy reviews, 29, 201-215.
- [3] Sansaniwal, S. K.; Pal, K.; Rosen, M. A.; Tyagi, S. K. (2017). *Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review*. Renewable and sustainable energy reviews, 72, 363-384.
- [4] Molino, A.; Chianese, S.; Musmarra, D. (2016). *Biomass gasification technology: The state of the art overview*. Journal of Energy Chemistry, 25(1), 10-25.
- [5] Puig-Arnavat, M.; Bruno, J. C.; Coronas, A. (2010). *Review and analysis of biomass gasification models*. Renewable and sustainable energy reviews, 14(9), 2841-2851.
- [6] Ramos, A.; Monteiro, E.; Silva, V.; Rouboa, A. (2018). *Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 380-398.
- [7] Solarte-Toro, J. C.; Chacón-Pérez, Y.; Cardona-Alzate, C. A. (2018). *Evaluation of biogas and syngas as energy vectors for heat and power generation using lignocellulosic biomass as raw material*. Electronic Journal of Biotechnology, 33, 52-62.
- [8] Lin, K. S.; Wang, H. P.; Lin, C. J.; Juch, C. I. (1998). *A process development for gasification of rice husk*. Fuel Processing Technology, 55(3), 185-192.
- [9] Ojolo, S. J.; Orisaleye, J. I. (2010). *Design and development of a laboratory scale biomass gasifier*. Journal of energy and power engineering, 4(8).
- [10] Nisamaneenate, J.; Atong, D.; Sornkade, P.; Sricharoenchaikul, V. (2015). *Fuel gas production from peanut shell waste using a modular downdraft gasifier with the thermal integrated unit*. Renewable energy, 79, 45-50.
- [11] Pérez, J. F.; Melgar, A.; Benjumea, P. N. (2012). *Effect of operating and design parameters on the gasification/combustion process of waste biomass in fixed bed downdraft reactors: An experimental study*. Fuel, 96, 487-496.
- [12] Raheem, A.; Zhao, M.; Dastyar, W.; Channa, A. Q.; Ji, G.; Zhang, Y. (2019). *Parametric gasification process of sugarcane bagasse for syngas production*. International journal of hydrogen energy, 44(31), 16234-16247.
- [13] Singh, R. N.; Balwanshi, J. B.; Aharwal, V. K.; Singh, S. P. (2016). *Experimental investigation of horizontal gasifier*. International Journal of Science, Technology and Society, 2(1-2), 1-6.
- [14] Slatter, N. L.; Vichanpol, B.; Natakaranakul, J.; Wattanavichien, K.; Suchamalawong, P.; Hashimoto, K.; Tsubaki, N.; Vitidsant, T.; Charusiri, W. (2022). *Syngas Production for Fischer-Tropsch Synthesis from Rubber Wood Pellets and Eucalyptus Wood Chips in a Pilot Horizontal Gasifier with CaO as a Tar Removal Catalyst*. ACS omega, 7(49), 44951-44961.
- [15] Legonda, I. A. (2012). *Biomass gasification using a horizontal entrained-flow gasifier and catalytic processing of the product gas*. Thesis Doctoral. Cardiff University.

- [16] Yoon, H.; Wei, J.; Denn, M. M. (1978). *A model for moving-bed coal gasification reactors*. AIChE Journal, 24(5), 885-903.
- [17] Adanez, J.; Labiano, F. G. (1990). *Modeling of moving-bed coal gasifiers*. Industrial & engineering chemistry research, 29(10), 2079-2088.
- [18] Susanto, H.; Beenackers, A. A. (1996). *A moving-bed gasifier with internal recycle of pyrolysis gas*. Fuel, 75(11), 1339-1347.
- [19] Pierucci, S.; Ranzi, E. (2008). *A general mathematical model for a moving bed gasifier*. In Computer Aided Chemical Engineering (Vol. 25, pp. 901-906). Elsevier.
- [20] Zou, W.; Song, C.; Xu, S.; Lu, C.; Tursun, Y. (2013). *Biomass gasification in an external circulating countercurrent moving bed gasifier*. Fuel, 112, 635-640.
- [21] Sudiro, M.; Pellizzaro, M.; Bezzo, F.; Bertucco, A. (2010). *Simulated moving bed technology applied to coal gasification*. Chemical engineering research and design, 88(4), 465-475.
- [22] Lenis, Y. A.; Agudelo, A. F.; Pérez, J. F. (2013). *Analysis of statistical repeatability of a fixed bed downdraft biomass gasification facility*. Applied Thermal Engineering, 51(1-2), 1006-1016.
- [23] Jain, A. K.; Goss, J. R. (2000). *Determination of reactor scaling factors for throatless rice husk gasifier*. Biomass and Bioenergy, 18(3), 249-256.
- [24] Prasad, L.; Subbarao, P. M. V.; Subrahmanyam, J. P. (2014). *Pyrolysis and gasification characteristics of Pongamia residue (de-oiled cake) using thermogravimetry and downdraft gasifier*. Applied Thermal Engineering, 63(1), 379-386.
- [25] Karamarkovic, R.; Karamarkovic, V. (2010). *Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures*. Energy, 35(2), 537-549.
- [26] Perry, R. H. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook - 7th ed.* ed.: Don W. Green y James O. Maloney. Mc Graw-Hill Book Company. ISBN 0-07-049841-5.
- [27] Yoon, S. J.; Son, Y. I.; Kim, Y. K.; Lee, J. G. (2012). *Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier*. Renewable Energy, 42, 163-167.
- [28] Guo, F.; Jia, X.; Liang, S.; Zhou, N.; Chen, P.; Ruan, R. (2020). *Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification*. Bioresource technology, 298, 122263.
- [29] Ramos, A.; Rouboa, A. (2020). *Syngas production strategies from biomass gasification: Numerical studies for operational conditions and quality indexes*. Renewable Energy, 155, 1211-1221.
- [30] Ruiz, J. A.; Juárez, M. C.; Morales, M. P.; Muñoz, P.; Mendivil, M. A. (2013). *Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers*. Renewable and sustainable energy reviews, 18, 174-183.

CAPÍTULO 5
PIRÓLISIS DE BIOMASAS RESIDUALES

5.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la pirólisis de biomasas residuales de la región, las cuales fueron presentadas en el Capítulo 3, junto con su composición y sus principales características. El equipo de pirólisis utilizado es el descrito en el *Capítulo 2, Sección 2.3*.

Los experimentos se realizaron utilizando las mismas condiciones de reacción en todos los casos, para observar la influencia del tipo de biomasa en los rendimientos y características de los productos. Aquí se presentan las producciones de los distintos productos, la composición de los gases y la caracterización de la fase acuosa del bio-oil. En capítulos posteriores se presentará la caracterización de los tars (*Capítulo 6*) y de los chars de pirólisis (*Capítulo 8*).

5.2. Experiencias de pirólisis

La pirólisis de biomasa es la descomposición térmica del material en ausencia de oxígeno o en presencia de una cantidad mucho menor a la necesaria para combustión completa. Durante la misma se producen muchas reacciones complejas en serie y en paralelo, como deshidratación, descarboxilación, isomerización, despolimerización, aromatización y carbonización, lo que provoca la rotura de enlaces químicos en los polímeros que componen la biomasa y la formación de nuevos entre los productos intermedios para formar, finalmente, líquidos, gases permanentes, y char [1].

En el desarrollo de esta investigación la pirólisis de las distintas biomasas se realizó a 500 °C; esta temperatura fue seleccionada en base a estudios anteriores realizados por el grupo por ser aquella que maximizaba la producción de líquidos entre las ensayadas (que involucraron el rango entre 250 y 650 °C). Dichos estudios comprendieron la pirólisis de diferentes materias primas, incluyendo aserrines de maderas de distinta naturaleza (pino, eucalipto, zoita, algarrobo, quebracho), biomasas herbáceas (bagazo de caña de azúcar, espartillo, paja de techar, entre otras), cáscara de frutos y granos (cáscara de trigo, cáscara de arroz, cáscara de soja, entre otras) [2-6]. En cada experimento, una vez que el horno del pirolizador se encontraba a la temperatura deseada, se introducía el reactor que contenía la biomasa y se conectaba al condensador, logrando de este modo un calentamiento rápido de la biomasa y evitar las reacciones secundarias de repolimerización y carbonización, típicas de los procesos de pirólisis lenta. Se utilizó nitrógeno para proporcionar el ambiente inerte y como gas carrier, con un flujo de 90 mL min⁻¹. La biomasa permaneció dentro del horno durante 30 min aproximadamente, tiempo en que fue pirolizada completamente a temperatura constante (500 °C), lo cual fue constatado controlando el flujo de gas a la salida del reactor, que volvía a ser 90 mL min⁻¹. En todos los casos se generó una fase sólida (char), residual en el reactor, una fase líquida (bio-oil) que fue colectada en la trampa y el colector de líquidos y una fase gaseosa, que se venteó en campana, previa toma de muestra para su análisis.

Los bio-oils suelen considerarse el único producto líquido de pirólisis; sin embargo, éste se separa en dos fases, una acuosa y otra alquitranosa (tar), cuando el contenido de agua del mismo es superior a aproximadamente el 30-45 %p [7-8] y/o hay productos químicos presentes que no son miscibles en el líquido pirolítico [9]. En todos los experimentos de pirólisis de esta Tesis, los bio-oils producidos poseían una cierta separación de fases, pero fueron centrifugados a 3000 rpm durante 15 min para mejorar tal separación; así, se obtuvieron en cada experimento una fase tar y una fase acuosa, las cuales fueron cuantificadas y caracterizadas por separado. En la Figura 5.1 se presentan esquemáticamente los productos obtenidos en la pirólisis de las biomasas.

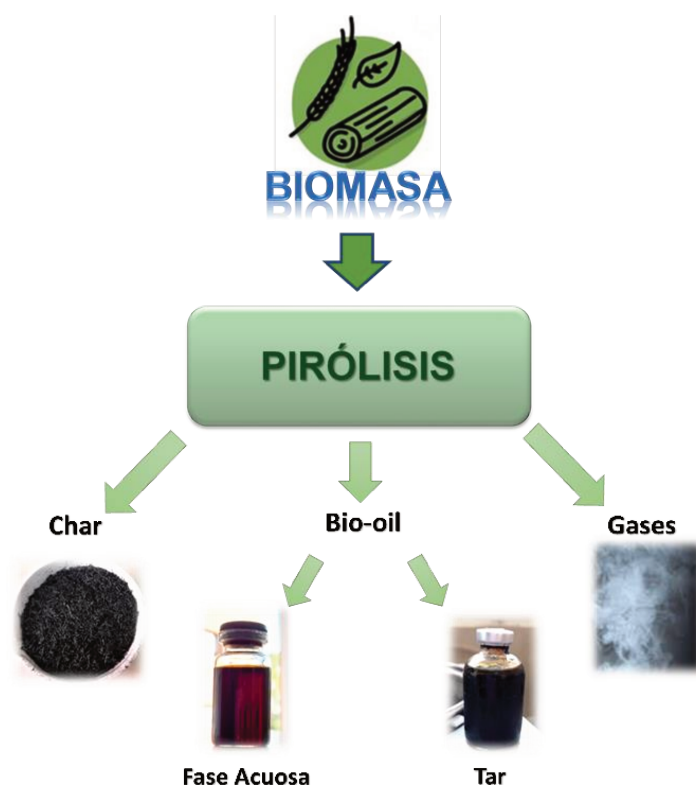


Figura 5.1. Productos obtenidos en la pirólisis de biomasa.

Cada experimento se realizó por triplicado y en cada uno la carga de biomasa estuvo entre 70 y 130 g. En la Tabla 5.1 se presentan los promedios de los rendimientos de los productos de pirólisis en porcentaje en peso, que se calcularon a partir de las ecuaciones 2.11 a 2.14 (*Capítulo 2*).

Los rendimientos obtenidos para todas las biomasas presentan diferencias destacables. Dado que todos los experimentos fueron realizados en las mismas condiciones, es posible inferir que estas diferencias son debidas a las características de cada biomasa.

Tabla 5.1. Rendimientos de productos de pirólisis (%p).

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Bio-oil	35,5	44,2	22,7	35,0	24,9	29,1
Fase acuosa	30,9	39,1	13,5	30,5	15,5	18,8
Tar	4,6	5,1	9,2	4,5	9,4	10,3
Char	42,9	25,6	38,8	33,1	33,9	34,5
Gases ^a	21,6	30,2	38,5	31,9	41,2	36,4

^acalculado por diferencia

Se observa que el mayor rendimiento a bio-oil fue obtenido en la pirólisis de BCA (44,2 %p) siendo el 88 % de éste correspondiente a fase acuosa, lo que es acorde a su alto contenido de holocelulosa (celulosa más hemicelulosa) (Tabla 3.2 en Capítulo 3). Esto es consistente con la bibliografía sobre el tema, ya que la pirólisis de celulosa produce alto rendimiento a bio-oil, y la hemicelulosa rendimientos moderados [10]. Qu y col. [11] llevaron a cabo la pirólisis de los tres componentes principales de la biomasa lignocelulósica entre 350 y 650 °C y encontraron que los rendimientos estuvieron entre 45 y 65 %, 43 y 53 %, y 22 y 40 %, para celulosa, hemicelulosa y lignina, respectivamente, por lo que dedujeron que la celulosa es más volátil que la hemicelulosa. De este modo, se estima que un material con mayor contenido de celulosa produce mayor rendimiento a líquidos.

En orden decreciente de mayor producción de bio-oil, se encuentra primero BCA y le siguen CA y TC, siendo la fase acuosa la fracción mayoritaria en todos los casos. Además, la pirólisis de CA se destaca por su alta producción de char, en concordancia con el alto contenido de cenizas y de lignina en la biomasa de origen (Tabla 3.2 en Capítulo 3) [12-13].

En cuanto a los residuos de cannabis, en la pirólisis de TC los productos se distribuyeron similarmente y con bajo rendimiento a tar, similar al de CA y BCA. Estas tres biomasas produjeron alrededor del 5 %p de tar, de modo similar a lo obtenido por Bertero y col. (entre 3 y 6 %p) para aserrín de pino, aserrín de algarrobo y cáscara de trigo a 550 °C en un reactor de lecho fijo [3]. Por otro lado, el rendimiento a char de HC fue elevado, en consistencia con su alto contenido de cenizas.

Los residuos de cannabis, HC, IAC y RC, presentaron menor rendimiento a líquidos que las otras tres biomasas, en consistencia con su bajo contenido de material lignocelulósico (Tabla 3.2 en Capítulo 3). Sin embargo, es destacar que presentaron los mayores rendimientos a tar, ya que el 40, 38 y 35 % de los bio-oils de HC, IAC y RC, respectivamente, correspondía a la fracción alquitranosa (tar). Debido a que no se han encontrado reportes sobre la pirólisis de este tipo de residuos de cannabis, resulta necesario realizar estudios más profundos que permitan explicar los altos rendimientos a tar. En principio, este comportamiento podría atribuirse al mayor contenido de proteínas, de modo similar a lo observado en la pirólisis de estiércol vacuno por Bertero y col. [14-15]. El estiércol vacuno utilizado en esos estudios contenía 24 %p de proteínas, lípidos

y resinas, y presentó 15,7, 22,6 y 24,8 %p de rendimiento a tar en su pirólisis a 550, 600 y 650 °C, respectivamente. Pütün y col. [16] pirolizaron expeller de soja que contenía un 44 %p de proteína a 550 °C con flujo de nitrógeno de 200 cm³ min⁻¹ y obtuvieron un rendimiento a tar de 34 %p y a fase acuosa de 25 %p, aproximadamente.

La presencia de grandes cantidades de material volátil en la biomasa da como resultado alta volatilidad y reactividad cuando es pirolizada [10]. Esto se observó en la pirólisis de HC, IAC y RC, las cuales produjeron altos rendimientos a gases. En el caso de BCA, el alto contenido de material volátil junto con el alto contenido de celulosa y hemicelulosa favorecieron la producción de gases condensables (es decir la formación de bio-oil). Mantilla y col. [17] indicaron que existe un efecto catalítico de los materiales inorgánicos en las reacciones de pirólisis, que produce una disminución del rendimiento líquido y un aumento del rendimiento gaseoso, justificado por las reacciones de craqueo que se favorecen cuando cualquier elemento inorgánico, como el potasio, está presente en el medio de reacción; esto puede haber contribuido al alto rendimiento a gases presentado por las biomasas de cannabis.

Otros autores reportaron diferentes rendimientos de pirólisis para las mismas biomasas utilizadas en esta Tesis, los cuales dependen del tipo de reactor utilizado y las condiciones operativas. Por ejemplo, Alvarez y col. [18] estudiaron la pirólisis rápida de cáscara de arroz a temperaturas entre 400 y 600 °C en un equipo continuo a escala banco equipado con un reactor de lecho cónico con remoción continua del char y obtuvieron rendimientos de líquidos entre 67 y 71 %p, de gases entre 1 y 9 %p, y de char entre 24 y 32 %p. Tsai y col. [19] realizaron experimentos de pirólisis rápida de lecho fijo en un reactor tubular horizontal, utilizando paja de arroz, bagazo de caña de azúcar y cáscara de coco, reportando que a 500 °C los rendimientos a char y bio-oil fueron 33 y 47 %p, respectivamente. Estos autores notaron también mayor rendimiento a líquidos en el caso del bagazo que con las otras dos biomasas que estudiaron. En un estudio posterior, los mismos autores realizaron experiencias de pirólisis de cáscara de arroz en el mismo reactor y observaron que el rendimiento de char disminuyó de 84 a 47 %p a medida que la temperatura de pirólisis aumentó de 400 a 500 °C, mientras el rendimiento de bio-oil aumentó de 11 a 36 %p [20].

Branca y col. [21] estudiaron la pirólisis a escala banco de tallos naturales de cáñamo (entre otras biomasas) en un reactor de lecho empacado cilíndrico calentado lateralmente para dos flujos de calor y obtuvieron rendimientos de sólidos de 38,6 y 29,0 %, de líquidos de 47,8 y 54,7 % y de gases de 8,3 y 10,5 %, para flujo de alto y bajo, respectivamente (33,0 y 23,2 kW m⁻²). Estos autores indican que la distribución de productos, para una intensidad asignada del flujo de calor externo, depende tanto de las propiedades físico-químicas como de la magnitud del sobrecalentamiento inducido por la reacción. Para un bajo flujo de calor se producen mayores rendimientos de sólido y menores rendimientos de líquido que para un flujo de calor mayor.

Es importante enfatizar la complejidad de realizar comparaciones entre las distribuciones de productos de pirólisis obtenidas en esta Tesis y aquellas reportadas en otros estudios. Esto se debe, entre otras cosas, a que

biomasas del mismo tipo pueden mostrar distribuciones de productos muy diferentes, debido a diferencias en sus características, derivadas de la ubicación geográfica en la que se obtuvieron las muestras (diferencias en suelos, clima), los protocolos de cosecha y pretratamiento, etc. También inciden las diferencias en cuanto al propio proceso de pirólisis: tipo de reactor utilizado, temperatura, presión, tamaño de partículas, contenido de humedad, etc.

Los resultados de la Tabla 5.1 indican que las diferencias en la composición del material lignocelulósico en distintas biomasas influyeron significativamente en la distribución de los productos de su pirólisis. Otros autores, como Biswas y col. [22] para los casos de mazorca de maíz, paja de trigo, paja de arroz y cáscara de arroz y Boot-Handford y col. [13] para madera de haya, cáscara de arroz de Brasil y Tailandia, y el residuo sólido de tratamiento de aguas residuales de la fabricación textil, arribaron a conclusiones similares.

5.3. Composición de gases

El flujo de productos gaseosos durante la pirólisis fue máximo a los 10 min de haber iniciado cada experimento, aproximadamente, momento en que se tomó la muestra para analizar su composición.

Los gases de pirólisis de cada biomasa estudiada se analizaron por cromatografía gaseosa, de acuerdo a la metodología presentada en el *Capítulo 2, Sección 2.4.3*. La composición obtenida en cada caso se muestra en la Figura 5.2, donde se observa que los gases están compuestos principalmente por óxidos de carbono (CO y CO_2) y metano, además del nitrógeno utilizado como agente inertizante del medio de reacción y como carrier en los experimentos. En la misma se muestra el poder calorífico inferior de los gases (valor indicado entre paréntesis), el cual fue calculado utilizando la Ecuación 4.12 (*Sección 4.4.4, Capítulo 4*).

En los experimentos de pirólisis realizados se obtuvieron bajas concentraciones de hidrógeno en los gases, con valores aproximados a los informados por otros autores para las mismas biomasas [18;23-24]. Las proporciones de CO y CO_2 fueron similares para las biomasas agroindustriales (CA y BCA), lo que sugiere que las vías de desoxigenación mediante reacciones de decarbonilación y descarboxilación presentan cierta equivalencia. No puede afirmarse lo mismo para los residuos de cannabis, que presentaron una baja relación CO/CO_2 . Yang y col. [25], quienes estudiaron la pirólisis de celulosa, hemicelulosa y lignina, observaron que a 500 °C la lignina producía el mayor rendimiento a CH_4 debido al craqueo de grupos $\text{O}-\text{CH}_3$. Esta misma razón puede ser la que explique la mayor proporción de CH_4 en los gases de pirólisis de CA y BCA, respecto de los residuos de cannabis, los cuales poseen menor contenido de lignina (Tabla 3.2), a excepción de TC que se encuentra en un rango medio entre ambos grupos.

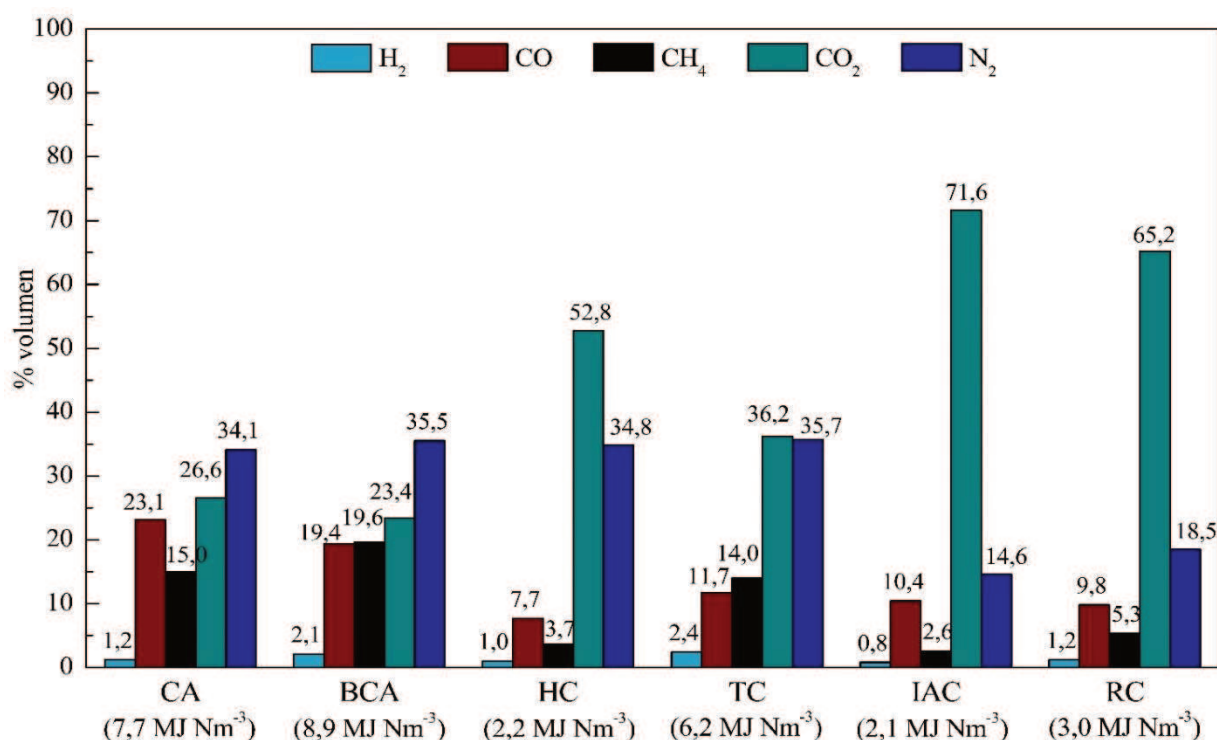


Figura 5.2. Composición y poder calorífico de los gases de pirólisis de las distintas biomasas.

Santamaria y col. [26] observaron que la composición del gas obtenido en la pirólisis de biomasa depende de varios factores, tales como la configuración del reactor, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, el medio de reacción, el tamaño de las partículas de biomasa, la composición de la misma y la temperatura. En cuanto a la influencia de la composición de biomasa, encontraron que el alto contenido de CO₂ en la corriente gaseosa puede ser consecuencia del alto contenido de grupos carboxilo presentes en la materia prima, y que un alto contenido de cenizas favorece las reacciones de descarboxilación, aumentando los rendimientos de CO y CO₂.

El poder calorífico y la composición que presentaron los gases producidos mediante pirólisis los hace factibles de ser utilizados para proporcionar calor in situ para el propio proceso de pirólisis, para el secado de biomasa [27], o podrían utilizarse como combustible para combustión industrial (calderas de gas) [10].

5.4. Composición y propiedades de las fases acuosas de los bio-oils

Los líquidos de pirólisis (bio-oils) son mezclas muy complejas de diferentes especies químicas derivadas de la despolimerización y fragmentación de los componentes principales de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), abarcando una amplia gama de pesos moleculares [3]. Pueden considerarse una microemulsión en la que la fase continua es una solución acuosa de productos de descomposición principalmente de la holocelulosa, que estabiliza la fase discontinua de las macromoléculas de la denominada fase oleosa [28]. La

fase continua (fase acuosa) de cada líquido de pirólisis obtenido en esta Tesis, que tiene un color marrón oscuro y un olor ahumado distintivo, fluye libremente y es altamente oxigenada, fue separada por centrifugación de la fase tar, para su posterior caracterización (Figura 5.3). La determinación de sus principales propiedades fisicoquímicas es indispensable para plantear cualquier alternativa de utilización o upgrading, por lo que en esta sección se presenta el estudio de la composición y propiedades de dichas fases acuosas de los bio-oils.



Figura 5.3. Fase acuosa de bio-oil de bagazo de caña de azúcar.

Las propiedades fisicoquímicas que se determinaron para cada fase acuosa fueron contenido de agua, pH y densidad, de acuerdo a la metodología descrita en el *Capítulo 2, Secciones 2.4.5 a 2.4.7*. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Propiedades de las fases acuosas de los bio-oils de pirólisis.

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Agua (%p)	77,8	52,9	85,2	83,4	83,2	88,9
Densidad (g mL ⁻¹)	1,05	1,06	1,03	1,04	1,06	1,06
pH	3	3	6	3	8	8

El contenido de agua de las fases acuosas, proveniente de la humedad de las biomasas y de las reacciones de deshidratación que ocurren durante la pirólisis estuvo en el rango de valores reportados en la bibliografía; por ejemplo, 49,6 %p para aserrín de pino, 67,6 %p para aserrín de algarrobo y 84,4 %p para cáscara de trigo [3], alrededor de 45 %p para aserrín de pino, entre 50 y 60 %p para celulosa y entre 69 y 77 %p para lignina [29]. Se observa que el contenido de agua en el caso de CA estuvo en el rango reportado para lignina, en consistencia con el mayor contenido de ésta en la biomasa materia prima, y que el de BCA estuvo en el rango del de celulosa, dado el mayor contenido de la misma en el bagazo. Sin embargo, la fase acuosa de BCA presentó menor contenido de agua que el obtenido por Mantilla y col. [17], que realizaron la pirólisis de

bagazo de caña de azúcar en un reactor de lecho fijo a temperaturas de 460 a 520 °C y obtuvieron entre 66 y 73 %p de agua en la fase acuosa de los bio-oils. Lo contrario sucede con la fase acuosa de CA, que presentó un 77,8 %p de agua, mientras que Gao y col. [30] obtuvieron un 58,7 %p de agua en la fase acuosa del bio-oil de pirólisis de cáscara de arroz a 500 °C en un reactor tubular.

Los valores de densidad fueron cercanos a 1 g mL⁻¹, lo cual es consistente con el alto contenido de agua de las fases acuosas de los bio-oils. Oasmaa y Peacocke [31] indican que la densidad de los líquidos de pirólisis (fases acuosa y oleosa) suele estar comprendida entre 1,2 y 1,3 kg dm⁻³ y que es función del contenido de agua. En las fases acuosas obtenidas por pirólisis de biomasas residuales, los contenidos de agua mostraron densidades similares y dentro del rango típico; por ejemplo, en la fase acuosa de bio-oil de bagazo de caña de azúcar, Varma y Mondal [23] reportaron una densidad de 1,04 g mL⁻¹, y Mantilla y col. [17] una densidad de 1,03 g mL⁻¹.

El pH de CA, BCA y TC indica alta acidez, en consistencia con lo reportado en la bibliografía, donde diversos autores indican que el pH de la fase acuosa de los bio-oils se encuentra entre 2 y 3 [17;23;32]. Por ejemplo, el pH de CA estuvo acorde a lo reportado por Gao y col. [30], que separaron la fase acuosa del bio-oil de pirólisis de cáscara de arroz, la cual presentó un pH de 2,7. Otras referencias presentan valores de pH mayores; por ejemplo, Bertero y col. [3] obtuvieron un pH de 6 para la fase acuosa de bio-oil de cáscara de trigo en la pirólisis en lecho fijo a 550 °C, Pütün y col. [16] realizaron la pirólisis en lecho fijo a 550 °C de expeller de soja en tres atmósferas diferentes estática, nitrógeno y vapor, obteniendo valores de pH de los líquidos de 7,23, 6,71 y 5,34, respectivamente, y Du y col. [33] llevaron a cabo la pirólisis del alga *Chlorella* sp. en un horno de microondas y obtuvieron un bio-oil con pH de 9,7. De estas referencias se observa que las biomásas estudiadas tenían alto contenido de nitrógeno, mayoritariamente provenientes de proteínas. De un modo similar podrían interpretarse los valores relativamente elevados de pH obtenidos en las fases acuosas de los residuos de cannabis HC, IAC y RC.

La cromatografía gaseosa es la metodología comúnmente empleada para la determinación de la composición de la fase acuosa de los líquidos de pirólisis [5;23;32]. En este estudio, dicho análisis permitió identificar y cuantificar la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en las fases acuosas obtenidas a partir de las diferentes biomásas. Los compuestos se agruparon de acuerdo a sus grupos funcionales de mayor relevancia, que se presentan la Figura 5.4. El detalle de la composición completa se presenta en el Anexo 5-A.

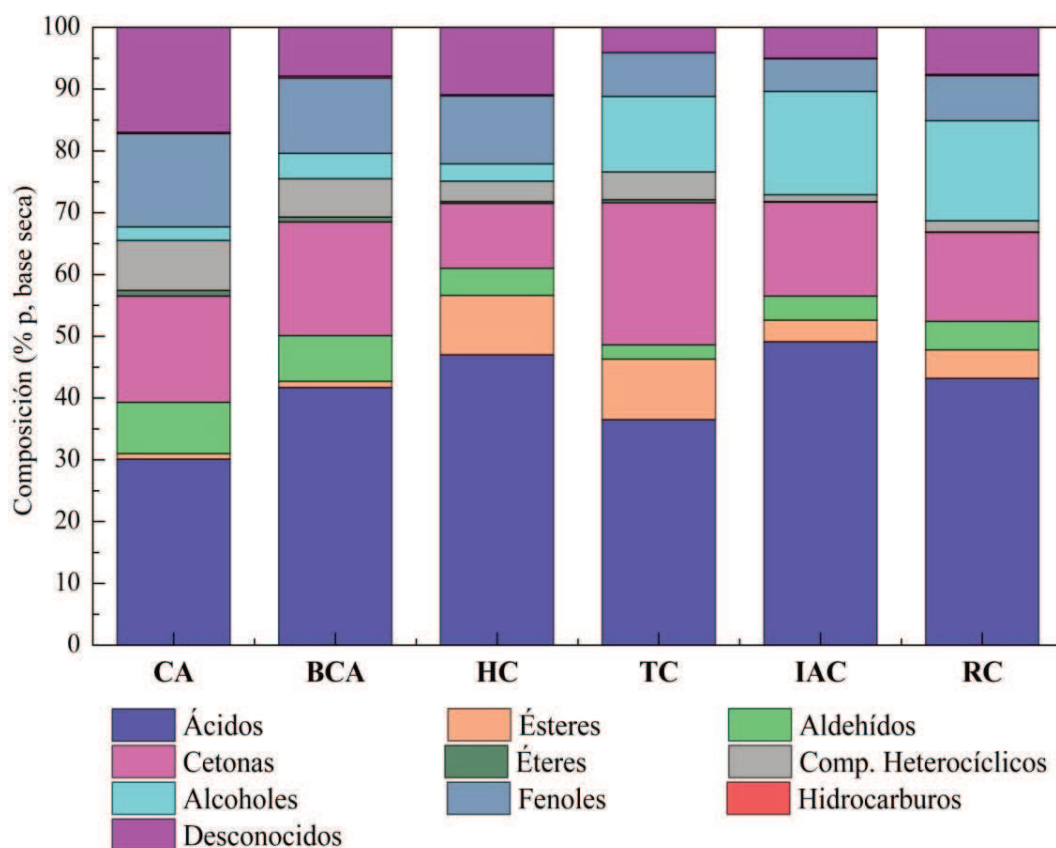


Figura 5.4. Composición de las fases acuosas de los bio-oils de pirólisis (%p).

En el análisis de la composición de las fases acuosas se encontró que los principales compuestos en todos los casos fueron los ácidos, siendo el ácido acético el más importante en las fases acuosas de CA, BCA, HC y TC (representando el 81, 85, 92 y 75 %p de los ácidos, respectivamente). Es posible que este compuesto se forme a partir de la eliminación de grupos O-acetilo en unidades de manosa incluidas en la estructura del galactoglucomanano [34]. En el caso de las fases acuosas de IAC y RC, tanto el ácido acético como el fórmico fueron los relevantes, representando el ácido acético el 41 y 46 %p y el fórmico el 58 y 51 %p de los ácidos, para IAC y RC, respectivamente. Wang y col. [35] indicaron que la pirólisis de ácidos urónicos y grupos acetilo de las hemicelulosas contribuye a la formación de CO₂, ácido fórmico y ácido acético y que la pirólisis de celulosa también puede contribuir en la formación de ácido acético.

Las fases acuosas del bio-oil de CA y BCA poseen alrededor del 8 %p de aldehídos, siendo cinamaldehído el compuesto principal dentro del grupo. En cambio, los residuos de cannabis contenían aproximadamente la mitad de aldehídos que CA y BCA, siendo también cinamaldehído el compuesto más importante dentro del grupo.

Las cetonas, en todos los casos, estuvieron representadas por compuestos lineales (siendo las más importantes, 2-pentanona, 2,3-pentadiona y acetona) y cíclicos con anillos de 5 y 6 miembros (siendo 2-ciclopenten-1-ona, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona y 3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona, las principales). La fase acuosa

de TC presentó el mayor contenido de cetonas de todas las biomásas estudiadas (23 %p), representando la 2-pentanona el 42 %p del grupo. En cambio, el contenido de cetonas en la fase acuosa de HC fue el menor de todos (10 %p).

Las fases acuosas de los bio-oils de CA, BCA y HC presentaron el mayor contenido de fenoles, siendo éstos 15, 12 y 11 %p del total de la composición, respectivamente. Dentro de este grupo, se encontraron fenol, fenoles alquilados y éteres fenólicos, siendo los segundos los de mayor predominancia en todos los casos. Siguiendo un orden de importancia decreciente, dentro de los fenoles alquilados puede mencionarse a los dimetilfenoles, el fenol y los metilfenoles, y dentro de los ésteres fenólicos, el metilguaiacol y 3-metoxifenol. Los compuestos fenólicos provienen de la degradación de la estructura de la lignina, compuesta por tres monolignoles principales, los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico, que forman las respectivas unidades básicas p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) y siringilo (S) [29;36]. Qu y col. [11] analizaron la composición de los bio-oils de pirólisis provenientes de los tres componentes principales de la biomasa lignocelulósica, encontrando que en los bio-oils de lignina los fenoles abarcaban un 75 % de la composición, pero también detectaron algunos fenoles en el bio-oil de xilano (hemicelulosa), aunque esta fracción contribuye más en la formación de ácidos. Los autores observaron que la lignina contribuye significativamente a los fenoles presentes en los líquidos de pirólisis, debido a que se produce la deshidratación de los grupos OH en la cadena lateral alquílica de las unidades básicas de la lignina y a la rotura de los enlaces éter contenidos en las cadenas principales. Mientras tanto, también contienen algunos aldehídos, cetonas y ésteres. En el bio-oil procedente de la pirólisis de xilano se detectan ácidos y fenoles y una pequeña cantidad de carbohidratos.

El metanol fue el único alcohol observado en las fases acuosas de todas las biomásas, siendo muy alta su concentración (alrededor del 16 %p) en las derivadas de IAC y RC. Este compuesto se produce a partir de la fragmentación de grupos metoxi que sustituyen al ácido glucurónico en la hemicelulosa [37], en la descomposición de la celulosa [38] y en la descomposición de grupos metoxilo de la lignina, que libera compuestos moleculares pequeños como el metano y el metanol [35].

Los ésteres en las fases acuosas de los bio-oils de CA y BCA representaron el 1 %p, siendo el predominante el 2-butanoato de vinilo. Para los casos de HC y TC fueron alrededor del 10 %p, siendo acetato de propilo el principal. Para IAC y RC se observó el 4 %p aproximadamente de ésteres, siendo también el acetato de propilo el de mayor importancia.

Los heterocíclicos en las fases acuosas de los bio-oils estuvieron representados por furanos (furfural, 2-furanmetanol, 2-acetilfurano, y 5-(hidroximetil)-furfural), un pirano (3,4-dihidro-2H-pirano) y levoglucosano. Este último compuesto representó el 54 % del total de heterocíclicos en el caso de BCA, lo cual es consistente con el mayor contenido holocelulósico de esta biomasa. El levoglucosano (1,6-Anhidro- β -glucopiranososa) se forma principalmente a partir de la pirólisis de celulosa mediante reacciones de despolimerización de

extremos de cadena, que implican la rotura de enlaces glicosídicos (transglicosilación), y en menor medida a partir de la degradación de hemicelulosa [34;39]. Posteriormente, puede producirse la deshidratación del levoglucosano generando 1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranos (DPG); una posterior deshidratación y descarbonilación de levoglucosano y DPG forma 2-furanmetanol, y es probable que el furfural se forme mediante la deshidratación del 2-furanmetanol [34]. De este análisis se desprende que son numerosas las reacciones de deshidratación que pueden ocurrir durante la pirólisis de la celulosa y hemicelulosa, lo que se corresponde apropiadamente con el alto contenido de agua de las fases acuosas de los bio-oils.

Se observó la presencia de muchos compuestos oxigenados en las fases acuosas de los bio-oils, y en particular los heterocíclicos hacen que esta fracción líquida sea inestable durante el almacenamiento; además, su alto contenido de agua es responsable de la inmiscibilidad con hidrocarburos y del bajo poder calorífico [40].

Las fases acuosas de los bio-oils no pueden utilizarse directamente como combustibles dado su alto contenido de agua y de compuestos solubles en ella, como ácido acético, hidroxilacetona y fenol; por lo tanto, es necesario someterlas a algún proceso de upgrading para mejorar sus propiedades o transformarlas en combustibles y/o compuestos químicos. Por ejemplo, Li y col. [41] produjeron hidrógeno a partir del reformado catalítico de la fase acuosa derivada de la pirólisis rápida de aserrín en un reactor de lecho fluidizado, utilizando un catalizador de Ni/dolomita modificada.

En el grupo de trabajo se desarrollaron numerosas investigaciones tendientes a convertir los bio-oils y, especialmente, su fase acuosa, en hidrocarburos de transporte y materia prima para la industria química. Pueden citarse, por ejemplo, los trabajos sobre el pre-tratamiento térmico de las fases acuosas de diferentes biomasas (aserrín de pino y de algarrobo, y cáscara de trigo) con el objetivo de mejorar sus características de procesabilidad (separar precursores de coque y aumentar su Índice Efectivo de Hidrógeno IEH) en unidades de craqueo catalítico (FCC) de las refinerías [3]. Los estudios posteriores fueron de conversión de las fases acuosas (previamente tratadas por vía térmica, y sin tratar) sobre catalizadores comerciales equilibrados en planta de FCC y bajo condiciones típicas del proceso industrial. Los resultados obtenidos permitieron dilucidar aspectos fundamentales del proceso, concluyéndose que es posible obtener hidrocarburos a partir de los bio-oils, y que el tratamiento térmico previo es positivo, logrando alto grado de desoxigenación (hasta 95 %), y disminuyendo la producción de coque. Esto último representa un aspecto central al tener en cuenta al momento de considerar el co-procesamiento, debido al delicado balance de energía que rige el funcionamiento de las unidades de FCC en las refinerías. La conversión de los bio-oils generó principalmente olefinas C4 e hidrocarburos en el rango de la gasolina. Para estos estudios se utilizaron dos tipos de reactores: uno de lecho fijo (MAT-MicroActivity Test) y un Simulador de Riser CREC, siendo este último el que reproduce más fielmente las condiciones reales del proceso industrial [42-45].

En apoyo de la afirmación de que puede co-procesarse la fase acuosa de los bio-oils en refinerías, es de mencionar que los estudios propios demuestran que el contenido de oxígeno de la misma es suficiente como

para no generar impactos negativos sobre los productos principales del FCC, y que la cantidad de coque que puede formar dicha fase del bio-oil al ser co-procesada, especialmente si es tratado térmicamente de manera previa, no representa inconvenientes para la operación comercial, al igual que el agua que se agrega como parte del bio-oil al sistema. Se realizaron estudios de co-procesamiento de la fase acuosa de diferentes bio-oils con Gas Oil de Vacío (VGO, alimentación tradicional del FCC) utilizando catalizadores comerciales equilibrados en refinería, con lo que se logró dilucidar aspectos centrales sobre el co-procesamiento, tales como qué tipos de catalizadores comerciales son más adecuados y qué grado de optimización puede lograrse con ellos, así como la máxima concentración de fase acuosa de bio-oil factible de utilizarse en función del catalizador y de la biomasa de origen [6;15;46-47]. También se realizaron estudios del efecto del co-procesamiento de un bio-oil y un VGO convencional sobre las variables en el balance térmico de una unidad de FCC comercial [48]. Paralelamente se desarrollaron estudios sobre el impacto de las reacciones de transferencia de hidrógeno (las principales generadoras de coque) entre los hidrocarburos de la alimentación fósil y los compuestos oxigenados del bio-oil [3;49].

Como parte del estudio sobre la eficiencia de los catalizadores de FCC para convertir bio-oils, se modificaron zeolitas Y mediante tratamiento de desilicación alcalina, y con ellas se formularon prototipos de catalizadores de FCC que fueron evaluados en la conversión de ambas fases del bio-oil (la acuosa y el tar) [50]. La mesoporosidad intracristalina generada incidió claramente de modo positivo en favorecer la difusión de las moléculas más voluminosas de ambas fases de los bio-oils, produciendo mayor desoxigenación y mayor producción de hidrocarburos. Continuando con esta investigación, se revalorizaron catalizadores agotados de FCC mediante tratamientos de lixiviación en medios ácido y alcalino, con lo que se mejoró su performance en el upgrading de los líquidos de pirólisis derivados de aserrín de madera y de estiércol vacuno, respecto de los catalizadores comerciales equilibrados [51].

Los bio-oils también pueden ser materias primas para la producción de productos químicos para productos farmacéuticos, fertilizantes y pesticidas; o extraerse algunas sustancias químicas con gran demanda, como el metanol, el ácido acético, o los fenoles [52].

La fase acuosa del bio-oil incluye tanto aldehídos de bajo peso molecular, que son agentes eficaces para dorar la carne, como compuestos fenólicos que proporcionan sabores ahumados. En base a esto, se han patentado y comercializado en varios países gamas de saborizantes alimentarios conocidos como “humo líquido”, producidos por pirólisis lenta [53-54].

Otra potencial aplicación de esta fracción es la producción de sales de calcio de ácidos carboxílicos, que pueden utilizarse para el deshielo de carreteras. Esta sería una opción respetuosa con el medio ambiente y técnicamente factible, pero actualmente no es económica. El cloruro de calcio es mucho menos costoso, por eso se utiliza comúnmente para el deshielo, aunque tiene el inconveniente de ser nocivo para las plantas [54-55].

5.5. Conclusiones parciales

Se llevó a cabo la pirólisis de distintas biomasas residuales, haciendo uso del mismo equipo y con las mismas condiciones de operación, para evaluar el efecto de la composición de las biomasas sobre los rendimientos y composición de los productos del proceso.

La cáscara de arroz produjo el mayor rendimiento a char, en consistencia con su alto contenido de cenizas, y el menor a gases. El bagazo de caña de azúcar generó el mayor rendimiento a bio-oil, siendo la fase acuosa casi el 90 %p del mismo. Hojas, inflorescencias y mezcla de residuos de cannabis produjeron los mayores rendimientos a tar, mientras que los tallos produjeron similar rendimiento a tar que cáscara de arroz y bagazo (alrededor del 5 %p).

HC, IAC y RC, además, produjeron el mayor rendimiento a gases, pero los mismos eran ricos en gases no combustibles como CO_2 y N_2 y, por tanto, su poder calorífico era bajo (2 a 3 MJ Nm^{-3}). Los gases de CA, BCA y TC presentaron entre 1 y 2 %vol de H_2 , de 12 a 23 %vol de CO y de 14 a 19 %vol de CH_4 , por lo que su poder calorífico estuvo entre 6 y 9 MJ Nm^{-3} . Si bien su poder calorífico no era bajo, sus posibilidades de utilización se reducen a quemarlo para proporcionar calor in situ para el propio proceso de pirólisis o para el secado de biomasa, dada la baja calidad del gas (bajo contenido de H_2).

Se caracterizaron, además, las fases acuosas de los bio-oils obtenidos para cada biomasa. En los casos de CA y BCA, el contenido de agua de la fase acuosa estuvo dentro de los valores reportados en bibliografía, la densidad cercana a 1 g mL^{-1} , y el pH fue ácido. Su composición estaba dominada por ácidos, siendo el ácido acético el principal; también se encontraron aldehídos y cetonas, fenoles, predominando ésteres fenólicos como metilguaiacol y 3-metoxifenol, y compuestos heterocíclicos. En la fase acuosa de BCA, el 54 %p del total de heterocíclicos era levoglucosano, que es un azúcar anhídrido proveniente de la pirólisis de hidratos de carbono; su presencia fue consistente con el mayor contenido holocelulósico de esta biomasa respecto de las otras.

Las fases acuosas del residuo de cannabis presentaron un alto contenido de agua, más del 80 %, y en el caso de HC, IAC y RC el pH fue alto, indicando la basicidad de la solución acuosa. A pesar de ello, la composición tenía del 36 al 49 %p de ácidos, siendo principalmente acético y fórmico. El contenido de cetonas en la fase acuosa del bio-oil de HC fue el menor de todas las biomasas (10 %p), pero junto con CA y BCA lideraron el contenido de fenoles. El metanol fue el único alcohol observado en todas las fases acuosas, siendo muy alta su concentración (alrededor del 16 %p) en las derivadas de IAC y RC. La fase acuosa de TC presentó el mayor contenido de cetonas (23 %p) y alto contenido de metanol (12 %p) (mayor que las fases acuosas de CA, BCA y HC).

Las fases acuosas de los bio-oils no pueden utilizarse directamente como combustibles, requiriendo un procesamiento para convertirlo en combustibles para el transporte y/o productos químicos de valor agregado. Algunos ya son productos comerciales (como el humo líquido) y otros presentan un interesante potencial. Sin embargo, es necesario desarrollar procedimientos de separación confiables y de bajo costo, que resulten atractivos para los posibles mercados. También se encuentra en investigación la producción de combustibles por reformado catalítico, por hidrogenación y por craqueo catalítico de la fase acuosa de los líquidos de pirólisis.

5.6. Anexo 5-A

Tabla 5-A. Composición de las fases acuosas de los bio-oils de pirólisis (%p).

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Ácidos	30,13	41,73	46,97	36,46	49,06	43,24
Ácido fórmico	2,70	1,14	0,65	7,13	28,28	22,25
Ácido acético	24,29	35,32	43,13	27,28	20,08	19,94
Ácido 2-metil-propanoico	2,14	4,43	0,62	1,75	0,20	0,22
Ácido propilglutarico	0,56	0,66	2,28	0,15	0,49	0,73
Ácido 4-hidroxi-3-metoxi-benzoico	0,44	0,16	0,29	0,14	0,00	0,10
Aldehídos	8,31	7,40	4,41	2,29	3,86	4,65
2-Butenal	0,49	2,14	0,00	0,49	0,61	1,03
Octanal	0,80	0,28	0,31	0,79	0,17	0,59
Cinamaldehído	6,78	4,80	4,10	0,88	3,07	3,03
Anisaldehído	0,25	0,18	0,00	0,13	0,00	0,00
Cetonas	17,24	18,42	10,52	23,03	15,19	14,41
Acetona	0,24	0,90	0,50	1,82	8,43	5,16
1-Hidroxi-2-propanona	0,83	0,35	0,55	0,00	0,00	0,00
2-Butanona	0,34	0,40	0,00	0,11	0,75	0,53
4-Hidroxi-3-metil-2-butanona	0,98	0,37	0,00	0,19	0,73	0,42
2-Pentanona	4,80	7,17	0,00	9,69	1,23	2,15
2,3-Pentadiona	1,07	1,57	2,48	1,46	0,24	0,74
Ciclopentanona	1,01	1,20	0,36	0,46	0,28	0,30
2-Ciclopenten-1-ona	1,68	1,51	1,04	2,35	0,75	0,48
2-Ciclohexen-1-ona	0,13	0,13	1,13	0,26	0,25	0,36
Ciclohexanona	1,17	0,80	0,00	2,12	0,25	0,38
3-Metil-ciclopentanona	1,09	0,58	0,42	1,44	0,33	0,41
2,4-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0,70	0,36	0,15	0,36	0,04	0,04
3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	0,34	0,16	0,00	0,07	0,09	0,09
2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	1,97	1,92	0,72	1,60	0,54	0,57
3,4-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0,26	0,31	0,82	0,48	0,24	0,30
3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	0,63	0,67	2,36	0,62	1,05	2,51

Tabla 5-A (cont.). Composición de las fases acuosas de los bio-oils de pirólisis (%p).

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Fenoles	15,04	12,14	11,02	7,07	5,32	7,31
Fenoles Alquilados	5,94	5,05	3,88	2,51	1,84	2,55
Fenol	1,29	1,03	0,19	0,66	0,26	0,32
Cresoles	1,09	1,13	0,14	0,04	0,07	0,08
Dimetilfenoles	1,31	1,00	1,62	0,78	0,64	1,17
Etilfenol	0,74	0,06	0,59	0,32	0,57	0,49
Trimetilfenol	0,18	0,50	0,47	0,20	0,07	0,21
4-Etil-1,3-bencenodiol	0,15	0,11	0,38	0,05	0,11	0,16
2-Metil-1,4-bencenodiol	0,17	0,06	0,44	0,04	0,05	0,12
1-(4-Hidroxi-3-metilfenil)-2-propanona	0,41	0,47	0,00	0,25	0,07	0,00
2,6-Diter-butil-p-cresol	0,60	0,69	0,05	0,18	0,00	0,00
Éteres fenólicos	9,10	7,09	7,14	4,56	3,49	4,76
Guaiacol	0,33	0,17	0,17	0,25	0,00	0,11
Metilguaiacol	3,67	2,53	1,70	1,06	0,84	1,30
3-Metoxifenol	0,91	0,98	2,69	1,54	1,60	1,85
4-Etil-3-metoxifenol	0,56	0,19	0,47	0,19	0,04	0,18
4-Etil-2-metoxi-fenol	0,42	0,23	0,20	0,25	0,10	0,36
4-Propilguaiacol	0,29	0,06	0,10	0,03	0,23	0,28
2-Metoxi-4-vinilfenol	0,65	0,37	0,32	0,24	0,03	0,01
4-Metoxi-1,2-bencenodiol	0,91	0,62	0,57	0,04	0,07	0,15
Vanilina	0,41	0,16	0,13	0,17	0,06	0,04
Acetosiringona	0,07	0,05	0,15	0,03	0,07	0,09
Siringol	0,28	1,22	0,35	0,69	0,19	0,15
Eugenol	0,61	0,50	0,29	0,07	0,26	0,24
Hidrocarburos	0,18	0,31	0,20	0,00	0,06	0,16
Isopropilciclopenteno	0,18	0,31	0,20	0,00	0,06	0,16
Alcoholes	2,23	4,11	2,81	12,21	16,66	16,17
Metanol	2,23	4,11	2,81	12,21	16,66	16,17

Tabla 5-A (cont.). Composición de las fases acuosas de los bio-oils de pirólisis (%p).

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Ésteres	0,94	0,99	9,63	9,82	3,53	4,58
Acetato de propilo	0,00	0,08	5,98	8,25	1,30	2,30
Vinyl-2-butanoato	0,39	0,53	0,69	0,34	0,49	0,11
Alil acetoacetato	0,15	0,18	1,01	0,46	1,16	1,20
Butanoato de propilo	0,38	0,19	1,90	0,69	0,45	0,85
Acetato de metilo	0,02	0,01	0,05	0,08	0,13	0,12
Éteres	0,94	0,83	0,30	0,51	0,10	0,08
Etoxibutano	0,62	0,32	0,13	0,31	0,09	0,02
1,2,5-trimetoxi-benceno	0,32	0,51	0,17	0,20	0,02	0,06
Compuestos Heterocíclicos	8,04	6,15	3,31	4,54	1,08	1,83
Furfural	0,41	0,52	0,46	0,31	0,21	0,06
2-Furanmetanol	1,62	0,48	0,89	1,90	0,53	0,76
2-Acetilfurano	0,60	0,36	0,12	0,67	0,13	0,26
3,4-Dihidro-2H-pirano	2,83	0,50	0,06	0,19	0,00	0,00
5-(Hidroximetil)-furfural	1,13	0,96	0,61	0,29	0,13	0,34
Levoglucosano	1,44	3,33	1,17	1,18	0,08	0,41
Desconocidos	16,95	7,93	10,83	4,07	5,13	7,56

5.7. Referencias

- [1] Guo, F.; Jia, X.; Liang, S.; Zhou, N.; Chen, P.; Ruan, R. (2020). *Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification*. Bioresource technology, 298, 122263.
- [2] Bertero, M.; Sedran, U. (2021). *Generación de productos sustitutos de hidrocarburos a partir de biomasa lignocelulósica residual*. Desarrollo sostenible en el centro norte de la provincia de Santa Fe; Vol. 3; Capítulo 1: Energías renovables-Biorrefinerías, págs. 31-34; Ediciones UNL, Santa Fe.
- [3] Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. (2012). *Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning*. Fuel, 95, 263-271.
- [4] Rada Arias, E.; Bertero, M.; Jozami, E.; Feldman, S. R.; Falco, M.; Sedran, U. (2020). *Pyrolytic conversion of perennial grasses and woody shrubs to energy and chemicals*. SN Applied Sciences, 2(1), 116.
- [5] Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. (2011). *Effect of pyrolysis temperature and thermal conditioning on the coke-forming potential of bio-oils*. Energy & Fuels, 25(3), 1267-1275.
- [6] Bertero, M.; Sedran, U. (2016). *Immediate catalytic upgrading of soybean shell bio-oil*. Energy, 94, 171-179.
- [7] 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.
- [8] Li, M.; Zhang, M.; Yu, Y.; Wu, H. (2018). *Ternary system of pyrolytic lignin, mixed solvent, and water: phase diagram and implications*. Energy & fuels, 32(1), 465-474.
- [9] Bridgwater, A. V. (2003). *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. Chemical engineering journal, 91(2-3), 87-102.
- [10] Guedes, R. E.; Luna, A. S.; Torres, A. R. (2018). *Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 129, 134-149.
- [11] Qu, T.; Guo, W.; Shen, L.; Xiao, J.; Zhao, K. (2011). *Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin*. Industrial & engineering chemistry research, 50(18), 10424-10433.
- [12] Stefanidis, S. D.; Kalogiannis, K. G.; Iliopoulou, E. F.; Michailof, C. M.; Pilavachi, P. A.; Lappas, A. A. (2014). *A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 105, 143-150.
- [13] Boot-Handford, M. E.; Virmond, E.; Florin, N. H.; Kandiyoti, R.; Fennell, P. S. (2018). *Simple pyrolysis experiments for the preliminary assessment of biomass feedstocks and low-cost tar cracking catalysts for downdraft gasification applications*. Biomass and bioenergy, 108, 398-414.
- [14] Bertero, M.; García, J. R.; Sedran, U. (2019). Chapter 17- *Thermochemical processes aimed at the energy valorization of cow manure from feedlots*. In Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts (pp. 317-338). Woodhead Publishing.
- [15] Bertero, M.; García, J. R.; Falco, M.; Sedran, U. (2020). *Conversion of cow manure pyrolytic tar under FCC conditions over modified equilibrium catalysts*. Waste and biomass valorization, 11(6), 2925-2933.

- [16] Pütün, A. E.; Apaydin, E.; Pütün, E. (2002). *Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition*. Energy, 27(7), 703-713.
- [17] Mantilla, S. V.; Gauthier-Maradei, P.; Gil, P. Á.; Cárdenas, S. T. (2014). *Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 108, 284-294.
- [18] Alvarez, J.; Lopez, G.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M. (2014). *Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor*. Fuel, 128, 162-169.
- [19] Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M. (2006). *Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 76(1-2), 230-237.
- [20] Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M. (2007). *Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions*. Bioresource technology, 98(1), 22-28.
- [21] Branca, C.; Di Blasi, C.; Galgano, A. (2017). *Experimental analysis about the exploitation of industrial hemp (Cannabis sativa) in pyrolysis*. Fuel Processing Technology, 162, 20-29.
- [22] Biswas, B.; Pandey, N.; Bisht, Y.; Singh, R.; Kumar, J.; Bhaskar, T. (2017). *Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk*. Bioresource technology, 237, 57-63.
- [23] Varma, A. K.; Mondal, P. (2017). *Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products*. Industrial Crops and Products, 95, 704-717.
- [24] Reed, A. R.; Williams, P. T. (2004). *Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis*. International Journal of Energy Research, 28(2), 131-145.
- [25] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. (2007). *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 86(12-13), 1781-1788.
- [26] Santamaria, L.; Beirrow, M.; Mangold, F.; Lopez, G.; Olazar, M.; Schmid, M.; Li, Z.; Scheffknecht, G. (2021). *Influence of temperature on products from fluidized bed pyrolysis of wood and solid recovered fuel*. Fuel, 283, 118922.
- [27] Park, J.; Lee, Y.; Ryu, C.; Park, Y. K. (2014). *Slow pyrolysis of rice straw: analysis of products properties, carbon and energy yields*. Bioresource technology, 155, 63-70.
- [28] Bridgwater, T. (2006). *Biomass for energy*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 86(12), 1755-1768.
- [29] Muley, P. D.; Henkel, C.; Abdollahi, K. K.; Marculescu, C.; Boldor, D. (2016). *A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor*. Energy conversion and management, 117, 273-280.
- [30] Gao, W.; Li, H.; Song, B.; Zhang, S. (2020). *Integrated leaching and thermochemical technologies for producing high-value products from rice husk: leaching of rice husk with the aqueous phases of bioliquids*. Energies, 13(22), 6033.
- [31] Oasmaa, A.; Peacocke C. (2001). *A guide to physical property characterisation of biomass derived fast pyrolysis liquids*. Technical Research Centre of Finland, VTT Publications 450, p. 65 + app. 34.

- [32] 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.
- [33] Du, Z.; Li, Y.; Wang, X.; Wan, Y.; Chen, Q.; Wang, C.; Lin, X.; Liu, Y.; Chen, P.; Ruan, R. (2011). *Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production*. Bioresource technology, 102(7), 4890-4896.
- [34] Aho, A.; Kumar, N.; Eränen, K.; Holmbom, B.; Hupa, M.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. (2008). *Pyrolysis of softwood carbohydrates in a fluidized bed reactor*. International Journal of Molecular Sciences, 9(9), 1665-1675.
- [35] Wang, S.; Dai, G.; Yang, H.; Luo, Z. (2017). *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review*. Progress in energy and combustion science, 62, 33-86.
- [36] Brebu, M.; Cazacu, G.; Chirila, O. (2011). *Pyrolysis of lignin—a potential method for obtaining chemicals and/or fuels*. Cellulose Chemistry and Technology, 45(1), 43.
- [37] Güllü, D.; Demirbaş, A. (2001). *Biomass to methanol via pyrolysis process*. Energy Conversion and Management, 42(11), 1349-1356.
- [38] Shen, D. K.; Gu, S.; Bridgwater, A. V. (2010). *Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 87(2), 199-206.
- [39] Wang, F.; Ouyang, D.; Zhou, Z.; Page, S. J.; Liu, D.; Zhao, X. (2021). *Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage*. Journal of Energy Chemistry, 57, 247-280.
- [40] Bridgwater, A. V. (2012). *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and bioenergy, 38, 68-94.
- [41] Li, H.; Xu, Q.; Xue, H.; Yan, Y. (2009). *Catalytic reforming of the aqueous phase derived from fast-pyrolysis of biomass*. Renewable Energy, 34(12), 2872-2877.
- [42] Bertero, M.; Sedran, U. (2013). *Conversion of pine sawdust bio-oil (raw and thermally processed) over equilibrium FCC catalysts*. Bioresource technology, 135, 644-651.
- [43] Bertero, M.; Sedran, U. (2013). *Upgrading of bio-oils over equilibrium FCC catalysts*. Contribution from alcohols, phenols and aromatic ethers. Catalysis today, 212, 10-15.
- [44] Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. (2013). *Products and coke from the conversion of bio-oil acids, esters, aldehydes and ketones over equilibrium FCC catalysts*. Renewable Energy, 60, 349-354.
- [45] Bertero, M.; Sedran, U. (2015). *Co-processing of bio-oil in fluid catalytic cracking*. In Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass (pp. 355-381). Elsevier.
- [46] Bertero, M.; García, J. R.; Falco, M.; Sedran, U. (2019). *Equilibrium FCC catalysts to improve liquid products from biomass pyrolysis*. Renewable Energy, 132, 11-18.
- [47] Bertero, M.; García, J. R.; Falco, M.; Sedran, U. (2017). *Hydrocarbons from bio-oils: performance of the matrix in FCC catalysts in the immediate catalytic upgrading of different raw bio-oils*. Waste and biomass valorization, 8(3), 933-948.
- [48] Panero, M.; Pujro, R.; Falco, M.; Sedran, U.; Bilbao, J.; Arandes, J. M. (2022). *Limitations in the energy balance when VGO/aqueous bio-oil mixtures are co-processed in FCC units*. Fuel, 324, 124798.

- [49] Pujro, R.; Panero, M.; Bertero, M.; Sedran, U.; Falco, M. (2019). *Hydrogen transfer between hydrocarbons and oxygenated compounds in coprocessing bio-oils in fluid catalytic cracking*. Energy & fuels, 33(7), 6473-6482.
- [50] 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.
- [51] Bertero, M.; García, J. R.; Falco, M.; Sedran, U. (2022). *Fcc matrix components and their combination with y zeolite to enhance the deoxygenation of bio-oils*. BioEnergy Research, 15(2), 1327-1341.
- [52] del Pozo, C.; Bartrolí, J.; Puy, N.; Fàbregas, E. (2018). *Separation of value-added chemical groups from bio-oil of olive mill waste*. Industrial crops and products, 125, 160-167.
- [53] Xin, X.; Dell, K.; Udugama, I. A.; Young, B. R.; Baroutian, S. (2021). *Transforming biomass pyrolysis technologies to produce liquid smoke food flavouring*. Journal of Cleaner Production, 294, 125368.
- [54] Czernik, S.; Bridgwater, A. V. (2004). *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. Energy & fuels, 18(2), 590-598.
- [55] Dhyani, V.; Bhaskar, T. (2018). *A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass*. Renewable energy, 129, 695-716.

CAPÍTULO 6
CARACTERIZACIÓN DE TARS DE
PIRÓLISIS

6.1. Introducción

En el *Capítulo 5* se presentaron los experimentos de pirólisis realizados a las biomásas residuales cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar y residuos de cannabis, como también los rendimientos de productos obtenidos. En este capítulo se presenta la caracterización de los tars, que son las fracciones insolubles en agua de los líquidos de pirólisis. La composición química de esta fracción es mucho más compleja que la de las fases acuosas y en general se utilizan métodos químicos, cromatográficos y espectroscópicos para determinar el contenido de los diferentes grupos funcionales y deducir las posibles estructuras moleculares presentes.

Los tars fueron caracterizados mediante análisis elemental, cromatográfico, por resonancia magnética nuclear y por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, de acuerdo con la metodología descrita en *Capítulo 2, Sección 2.4*. Se puso énfasis en la variación de la composición y de las propiedades de los tars en función de la biomasa materia prima, para comprender los mecanismos mediante los cuales se generan los compuestos que lo componen y poder analizar las posibles rutas de valorización apropiadas para cada uno.

6.2. Composición elemental y propiedades

Como se mencionó anteriormente, el tar es una fracción de los líquidos de pirólisis (fase oleosa o alquitranosa) y generalmente aparece como una mezcla líquida orgánica de color marrón oscuro con alta viscosidad y baja fluidez (Figura 6.1).



Figura 6.1. Tar obtenido en la pirólisis de bagazo de caña de azúcar.

La formación de tar durante la pirólisis se produce mediante numerosas y complejas reacciones y su composición depende en gran medida de las condiciones de reacción y, por supuesto, de la biomasa materia prima. En el proceso de pirólisis se produce la escisión de diferentes enlaces químicos en los constituyentes

individuales de la biomasa y ocurren reacciones complejas en paralelo y en serie, como deshidratación, descarboxilación, isomerización, despolimerización, aromatización y carbonización, de los productos intermedios, lo que lleva a la formación de agua, gases permanentes, tar y carbón. La vía principal de descomposición de la biomasa consta de tres etapas, como se ilustra en la Figura 6.2. Primero, la humedad libre se evapora después de que la biomasa se calienta a más de 100 °C. Luego, la pirólisis primaria tiene lugar a temperaturas menores de 500 °C y las partículas de biomasa seca generan compuestos volátiles, los cuales comprenden especies de gases permanentes (como CO₂, CO, CH₄, H₂) y especies condensables en condiciones ambientales (una gran variedad de compuestos orgánicos y agua); en esta etapa también se genera el char (sólido no volátil con alto contenido de carbono, que también contiene la materia mineral de la biomasa). Finalmente, la pirólisis secundaria ocurre desde los 500 °C y se intensifica con el aumento de temperatura. Durante la misma ocurren reacciones secundarias que involucran mayoritariamente al tar, como el craqueo, el reformado, la deshidrogenación y la repolimerización, generándose así nuevas partículas de tar y gases permanentes. A pesar de presentarse como dos etapas, la pirólisis primaria y secundaria son indistinguibles, ya que tienen lugar simultáneamente [1-2].

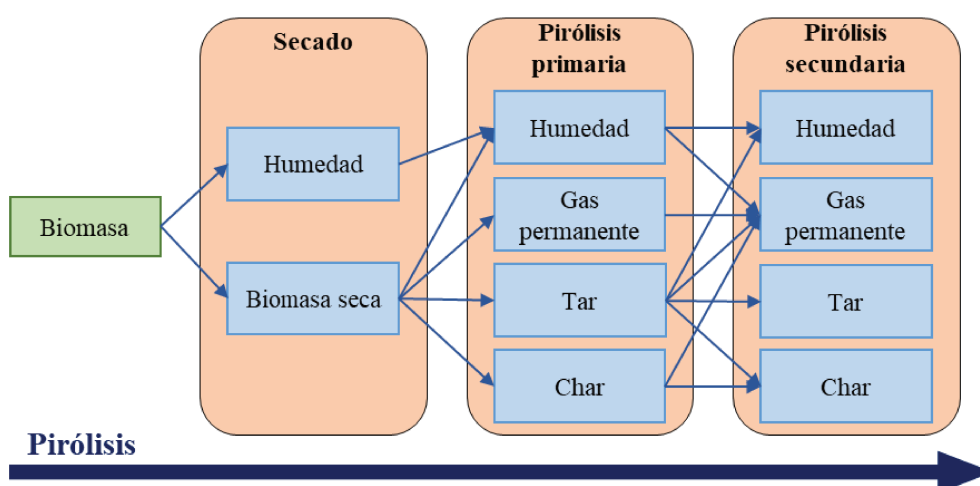


Figura 6.2. Mecanismo de formación de productos en la pirólisis de biomasa. Adaptado de [1].

De esta manera, el tar de pirólisis es una mezcla compleja que contiene numerosas sustancias químicas con una amplia gama de pesos moleculares y puntos de ebullición [2]: contiene hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados y en ocasiones en las que la temperatura supera los 500 °C, se producen las reacciones secundarias que forman hidrocarburos más pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) [3].

Los tars de los bio-oils resultan más versátiles que la fase acuosa, es decir, encuentran mayores opciones de uso o valorización, debido a su notablemente más bajo contenido de agua, mayor de hidrocarburos y menor acidez. Además, en los casos en que la biomasa materia prima contiene proteínas (como el caso de las cáscaras de cereales y el estiércol vacuno), los derivados pirolíticos de éstas se concentran preferentemente en

el tar [4-7], dando una particular composición química al mismo, lo que abre un mayor abanico de posibilidades de utilización y/o valorización.

En las reacciones de pirólisis realizadas en esta Tesis se obtuvieron rendimientos a tar de entre el 4,5 y el 10,3 %p (Tabla 5.1, *Capítulo 5*), los cuales fueron caracterizados respecto de sus principales propiedades fisicoquímicas de acuerdo con la metodología descrita en el *Capítulo 2, Sección 2.4*. En la Tabla 6.1 se presentan la composición elemental y las propiedades de los tars obtenidos. Se recuerda que la nomenclatura asignada a las biomásas residuales utilizadas en estos experimentos es la siguiente: CA, cáscara de arroz; BCA, bagazo de caña de azúcar; HC, hojas de cannabis; TC, tallos de cannabis; IAC, inflorescencias agotadas de cannabis; RC, residuos de cannabis (mezcla). Al igual que con las biomásas, los poderes caloríficos fueron calculados con la fórmula de Dulong (*Capítulo 2, Ecuación 2.5*), a partir de la composición elemental.

Tabla 6.1. Composición y propiedades de tars de pirólisis.

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Contenido de agua (%p)	17,6	14,8	11,7	15,9	9,2	11,8
Análisis elemental (%p, base seca)						
C	69,2	66,8	77,1	60,5	60,4	75,0
H	6,1	6,4	8,6	6,9	8,3	8,6
O ^a	19,0	22,0	4,7	25,2	21,5	8,9
N	5,7	4,8	9,6	7,4	9,8	7,5
PCS (MJ kg ⁻¹)	28,9	28,0	37,9	26,1	28,8	36,3

^a calculado por diferencia

Se observa que el contenido de agua de los tars, determinado por titulación con equipo Karl-Fischer (*Capítulo 2, Sección 2.4.5*), varía entre 9,2 y 17,6 %p, correspondiendo este último a tar de cáscara de arroz. El contenido de agua presente en los tars puede deberse a restos de fase acuosa o a la emulsificación de agua con los compuestos del propio tar. Zhang y col. [8] reportaron 21 %p de agua en tar de cáscara de arroz separado de su correspondiente fase acuosa por centrifugación. Mantilla y col. [9] realizaron la separación de fases de bio-oil de pirólisis de bagazo de caña de azúcar mediante extracción líquido-líquido utilizando diclorometano como solvente y un embudo de decantación y obtuvieron tars con 4,3 a 6,2 %p de agua.

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 (ver Tabla 3.2). Por lo tanto, el poder calorífico de los tars es mayor que el de la biomasa que le dio origen y también que el de su correspondiente fase acuosa. Mullen y Boateng [6] encontraron que los tars de pirólisis de pasto varilla, paja y cáscaras de cebada, paja de soja y madera de roble tenían entre 65 y 68 %p de carbono y entre 24 y 28 %p de oxígeno; observaron que los contenidos de C son mayores y los contenidos de O menores a los que poseen las ligninas aisladas de biomasa

mediante diversos procesos de extracción, que normalmente son de 57 a 65 %p carbono y de 27 a 35 %p de oxígeno. Esta comparación es importante porque una de las posibles aplicaciones del tar de pirólisis es su uso como reemplazo de ligninas, en las resinas fenol-formaldehído y en la fabricación de fibras de carbono, como se verá más adelante en este capítulo. Scholze y Meier [10] observaron entre 58 y 70 %p de C, entre 5 y 7 %p de H, entre 26 y 35 %p de O y menos de 1,5 %p de N en tars derivados de la pirólisis de diferentes maderas blandas y duras y de cáscaras de cereales.

En lo que respecta al poder calorífico de los tars, Scholze B. [11], quien estudió tars de aserrines de maderas blandas y duras y de cáscaras de cereales, reportó que el poder calorífico de los mismos se encuentra en el rango de 24 a 29 MJ kg⁻¹. Los valores obtenidos para CA, BCA, TC e IAC estuvieron comprendidos en ese rango, mientras que los tars de HC y RC presentaron PCS mucho más elevados, debido a su mayor contenido de carbono. Las biomásas HC y RC también fueron las que mostraron mayores rendimientos a tar, lo que en principio se debe a su composición. Como se expresó en el *Capítulo 3*, estas biomásas tienen compuestos extraíbles como los cannabinoides, terpenos, clorofila, ceras, flavonoides, azúcares no estructurales, entre otros, y también contienen proteínas [12]. No obstante, el poder calorífico de los tars continúa siendo más bajo que el de fuel oil, habitualmente utilizado como combustible en calderas y hornos industriales, que es de 40 MJ kg⁻¹.

6.3. Cannabinoides en tars de pirólisis

Los tars provenientes de la pirólisis de biomásas cannábicas fueron sometidos a una etapa extra de caracterización, en busca de cannabinoides residuales luego del procesamiento termoquímico; los mismos fueron analizados por GC-FID (*Capítulo 2, Sección 2.2.5*). Lo mismo se realizó con las fases acuosas y con extractos de los chars de pirólisis de dichas biomásas, pero sólo se observó la presencia de cannabinoides en los tars, cuyos contenidos se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Contenido de cannabinoides en tars de pirólisis de biomásas cannábicas (%p, base húmeda).

	HC	TC	IAC	RC
Δ-9-Tetrahidrocannabinol (Δ-9-THC)	2,31	0,41	1,80	2,82
Δ-8-Tetrahidrocannabinol (Δ-8-THC)	0,37	0,11	0,66	0,38
Cannabidiol (CBD)	4,39	0,77	4,85	3,98
Cannabinol (CBN)	0,87	0,15	1,18	1,58
Cannabicromeno (CBC)	n.d.	n.d.	0,12	0,09
Cannabigerol (CBG)	0,56	0,07	0,46	0,56

n.d.: no detectado.

Los contenidos de cannabinoides presentes en los tars fueron, en general, menores a 2 %p, con excepción de los cannabidiolos (CBD), los cuales fueron mayores al 4 %p en tar HC, IAC y RC, y los Δ -9-tetrahidrocannabinoles (Δ -9-THC), que para tar HC y tar RC fueron mayores al 2 %p.

Dado que uno de los propósitos del procesamiento de este tipo de residuos por vías termoquímicas es cumplir con la Resolución 59/2019 (INASE): “Reglamento para la producción, difusión, manejo y acondicionamiento con Cannabis sp. en invernáculos y/o predios de seguridad” [13], se requiere la eliminación de los cannabinoides con efectos psicoactivos (siendo el principal el Δ -9-THC). Se calculó la conversión de los cannabinoides mediante la siguiente ecuación:

$$\%p \text{ conversión} = \frac{CANN_{biomasa} - CANN_{tar}}{CANN_{biomasa}} \cdot 100 \quad [6.1]$$

donde $CANN_{biomasa}$ es el contenido del cannabinoide presente en la biomasa cada 100 g de biomasa alimentada, y $CANN_{tar}$ es el contenido del cannabinoide presente en el tar cada 100 g de biomasa alimentada.

Las conversiones se presentan en la Tabla 6.3, donde se observa que fueron mayores al 95 %p en la mayoría de los casos y que la conversión de los principales cannabinoides, Δ -9-THC y CBD fue mayor al 99 %p.

Tabla 6.3. Conversión de cannabinoides en la pirólisis de biomasa cannábicas (%).

	HC	TC	IAC	RC
Δ -9-Tetrahidrocannabinol (Δ -9-THC)	99,9	100,0	99,6	99,6
Δ -8-Tetrahidrocannabinol (Δ -8-THC)	99,3	99,5	98,5	98,7
Cannabidiol (CBD)	99,6	99,2	99,8	99,8
Cannabinol (CBN)	99,0	99,6	79,0	97,7
Cannabicromeno (CBC)	100,0	-	-	100,0
Cannabigerol (CBG)	95,1	99,7	95,6	92,0

Las reducidas conversiones de CBG no generan un problema, ya que originalmente la biomasa contenía sólo 0,01 %p de este cannabinoide. Por otro lado, las aparentemente bajas conversiones de CBN (principalmente el 79 %p en IAC) pueden explicarse por la evolución de los cannabinoides. El CBN es producto de la pirólisis de otros cannabinoides, principalmente del CBD, como demostraron Czégény y col. [14], quienes estudiaron la pirólisis de CBD puro, demostrando su inestabilidad térmica (Figura 6.3). Observaron 23 productos de pirólisis, de los cuales los cuatro más importantes fueron Δ -9-THC, Δ -8-THC, cannabicromeno y cannabinol, que representaron más del 95 % de los productos de descomposición a temperaturas de 250 y 300 °C en atmósfera inerte. En condiciones oxidativas surge un producto adicional, la cannabielsoína. El THC fue el principal producto de pirólisis a todas las temperaturas, tanto en condiciones oxidativas como inertes. A

temperaturas más altas, hasta 500 °C, la proporción de productos de descomposición formados a través de la reacción de ciclación disminuyó, mientras la de las moléculas más pequeñas formadas por la escisión del enlace C–C aumentó.

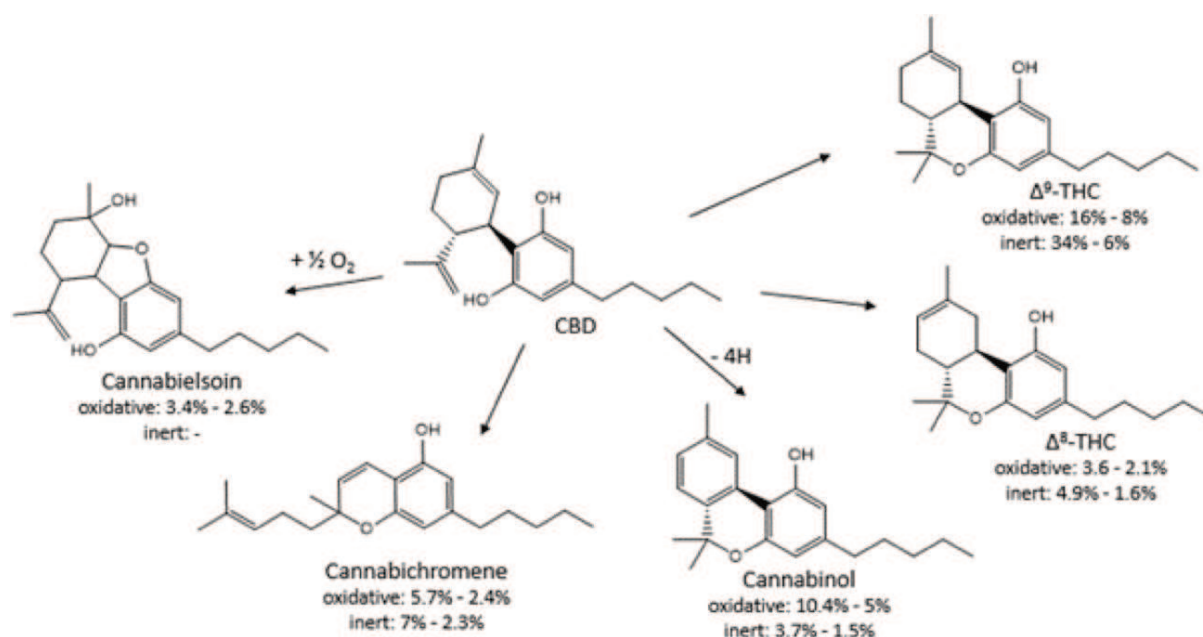


Figura 6.3. Principales rutas de descomposición térmica de CBD en atmósfera inerte y oxidativa, en un rango de temperatura de 250 a 500 °C. Reproducido de [14].

El CBN también se origina a partir de THC por efecto de la temperatura, como se explica a partir del mecanismo propuesto por Aizpurua-Olaizola y col. [15]. De acuerdo a estos autores, los cannabinoides se biosintetizan en la planta como ácidos carboxílicos aromáticos prenilados. El primer cannabinoide en la vía biosintética es el ácido cannabigerólico (CBGA), que se transforma secuencialmente en ácido tetrahidrocannabinólico (THCA), ácido cannabidiólico (CBDA) y ácido cannabicroménico (CBCA), cada uno mediante una enzima particular (Figura 6.4). En las plantas frescas casi no se puede encontrar ningún cannabinoide neutro; sin embargo, las formas ácidas de los cannabinoides se transforman en sus formas neutras (tetrahidrocannabinol (THC), cannabidiol (CBD) y cannabicromeno (CBC)) mediante descarboxilación en presencia de luz o calor. Ninguna enzima participa en la descarboxilación de los cannabinoides ácidos, que sólo ocurre bajo la influencia de la temperatura; cuanto mayor es la temperatura, más rápido es el proceso. Es por esto que el procesamiento de estas materias primas a temperaturas elevadas, como el secado, el calentamiento y la combustión, altera el contenido de cada cannabinoide. Además, los cannabinoides pueden oxidarse por efecto de la temperatura, como en el caso del tetrahidrocannabinol (THC), que puede transformarse en cannabinol (CBN) [12].

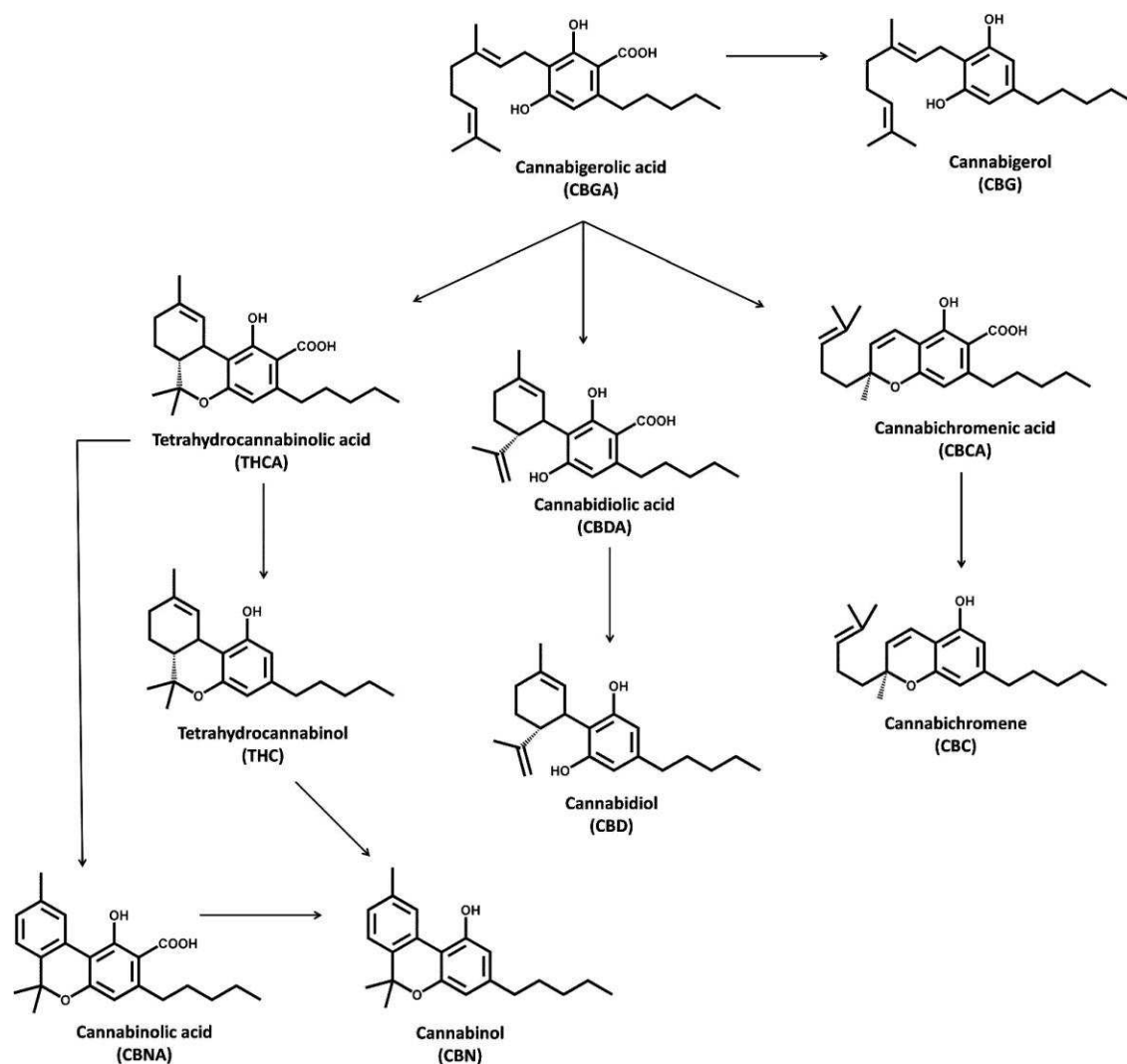


Figura 6.4. Vía biosintética de los cannabinoides estudiados. Reproducido de [15].

6.4. Análisis GC-MS

Se realizó el análisis de los componentes presentes en los tars mediante GC-MS, según la metodología descrita en el *Capítulo 2, Sección 2.4.2*. La composición se obtuvo de manera semicuantitativa, en porcentajes de área. A cada pico se le asignó un determinado compuesto cuando la probabilidad de coincidencia con la base de datos de las librerías NIST y WR fue mayor a 80 %. Bajo este criterio, fue posible identificar 206 compuestos, los cuales se clasificaron en 14 grupos como se muestra en la Tabla 6.4. El detalle de todos los compuestos identificados, así como su contribución relativa al total de área integrada, se presentan en el *Anexo 6-A*.

Tabla 6.4. Composición de tars de pirólisis (%área).

	CA	BCA	RC
Ácidos	4,16	8,62	1,68
Aldehídos	1,73	4,48	0,40
Cetonas	10,50	9,63	1,63
Ésteres	4,20	6,69	1,28
Éteres	2,27	5,42	0,00
Furanos	7,45	11,23	0,46
Piranos	0,80	0,00	0,00
Alcoholes	1,87	1,97	4,28
Azúcares	2,08	6,22	0,00
Fenoles	52,57	37,83	6,00
Fenoles alquilados	24,89	17,29	5,63
Ésteres fenólicos	27,68	20,54	0,37
Hidrocarburos	0,12	0,00	24,48
Nitrogenados	1,94	0,00	8,93
Cannabinoides	0,00	0,00	40,27
Desconocidos	10,31	7,91	10,59

En principio se puede observar que, como se ha mencionado en repetidas ocasiones, la composición de los tars provenientes de biomásas cannábicas es muy diferente a la de las otras biomásas. El tar de RC, además de destacarse por las señales correspondientes a los cannabinoides, mostró un alto contenido relativo de hidrocarburos y nitrogenados y bajo de fenoles, mientras los tars de CA y BCA presentaron los mayores porcentajes de área correspondientes a fenoles, cetonas, furanos y ácidos.

El contenido de ácidos en los tres tars fue menor al obtenido en sus correspondientes fases acuosas (Tabla 5-A), siendo el ácido acético el principal compuesto dentro de este grupo en todos los casos. La presencia de ácidos en los tars puede deberse a una separación no completamente efectiva de la fase acuosa, del mismo modo que la presencia de agua.

El tar de RC no mostró presencia de azúcares, mientras en el tar de BCA los azúcares representaron el 6,22 % del área total y ese valor fue mayor que el correspondiente al tar CA. En dicho grupo el principal compuesto fue 1,6-anhidro- β -D-glucopiranos (levoglucosano), que representó el 74 % de los azúcares en tar BCA. Esto también se había observado en la fase acuosa del bio-oil de pirólisis de bagazo de caña de azúcar y es consecuencia del alto contenido holocelulósico de la biomasa de origen, ya que, como se mencionó, este

compuesto proviene de la degradación de carbohidratos de las plantas [16]. Zhang y col. [17] mostraron que el levoglucosano que está presente en los líquidos de pirólisis es un producto de la degradación de la celulosa.

El tar de BCA presentó el mayor contenido de aldehídos, siendo el furfural el principal compuesto dentro de este grupo. Es para destacar que el tar de BCA fue el único que contenía furfural. El principal en tar CA fue 5-hidroximetilfurfural y el de RC fue cis-9-hexadecenal (un aldehído de 16 carbonos). Este último compuesto también fue característico de los tars derivados de cannabis, que presentaron muchos compuestos de cadena larga. Los tars de CA y BCA presentaron alrededor del 10 % área de cetonas, entre las que se destacan hidroxiacetona, 1-acetoxi-2-propanona, 1,2-ciclopentanodiona, 3-metil-2-ciclopenten-1-ona, y 3-metil-1,2-ciclopentanodiona.

Los cannabinoides identificados en el tar de RC fueron los mismos que se cuantificaron por GC-FID y se presentaron en la Tabla 6.2. Éstos representaron el 40, 27 % del área total integrada en el análisis GC-MS, lo que se corresponde con el 9,41 % obtenido en el análisis GC-FID.

El tar RC presentó una proporción elevada de hidrocarburos y, entre ellos, se encontraron alcanos y alquenos de hasta 40 átomos de carbono por molécula, como se observa en el Anexo 6-A. Dentro de este grupo, fue posible identificar algunos terpenos; por ejemplo, se encontró β -cariofileno, α -cariofileno (humuleno), β -mirceno, D-limoneno y α -bisabolol, compuestos que también fueron reportados por Kanabus y col. [12]. De acuerdo a estos autores, en la planta de *Cannabis sativa L.* se han identificado unos 200 terpenos diferentes, de los 20000 conocidos en la naturaleza.

El tar RC también se destacó por los componentes nitrogenados presentes (ver Tabla Anexo 6-A), lo cual es consistente con su composición, su mayor contenido proteico y de N, respecto a CA y BCA. Muchos de dichos compuestos nitrogenados son aromáticos, tales como pirrol, metilpiridina, metilpirazina, benzonitrilo, hidroxipiridina y aminofenol.

Por otro lado, los tars CA y BCA estuvieron compuestos principalmente por fenoles, que representaron el 52,57 y el 37,83 % del área total, respectivamente. Los fenoles presentes se clasificaron en cinco familias, agrupando los compuestos en función de su naturaleza química en “fenol y fenoles alquilados” (que incluye el fenol y sus derivados alquilados), “bencenodiolos” (que comprenden los compuestos con dos grupos hidroxilo unidos al anillo bencénico), “guaiacoles”, (que incluye al guaiacol y sus derivados), “siringoles” (que incluye al siringol y sus derivados), y “otros”, grupo que incluye a los otros productos químicos fenólicos que no pertenecen a los antes mencionados. Una clasificación similar fue hecha por Wang y col. [18] para estudiar bio-oils derivados de maderas. Esta clasificación no fue necesaria para tar RC, debido a su bajo contenido de fenoles. Los resultados se muestran en la Figura 6.5, donde se observa el porcentaje que corresponde a la contribución de cada grupo respecto del total de fenoles.

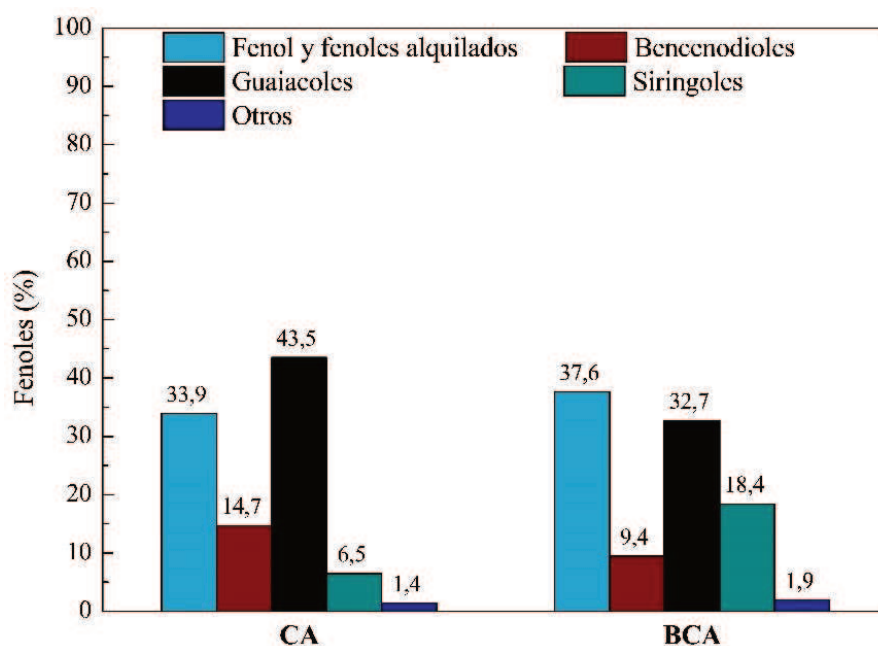


Figura 6.5. Distribución de compuestos fenólicos en tar CA y tar BCA.

En la figura se observa que el tar CA contenía más guaiacoles que el BCA, siendo los principales o-guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-etilguaiacol y 4-vinilguaiacol y trans-isoeugenol. El fenol y fenoles alquilados fueron los compuestos que siguieron a los guaiacoles en orden de importancia, siendo los principales fenol, 4-metilfenol, 2-metilfenol y 4-etilfenol. Un resultado similar lo obtuvieron Rosado y col. [19] en la pirólisis de lignina aislada de cáscara de arroz, la cual produjo principalmente compuestos fenólicos del tipo guaiacoles (tales como 4-vinilguaiacol, 4-vinilfenol, guaiacol, 4-metilguaiacol y 4-etilguaiacol), y fenol y fenoles alquilados (tales como fenol, 4-metilfenol, 4-etilfenol).

El tar de BCA presentó mayor contenido de fenol y fenoles alquilados, siendo el principal 4-etilfenol, y los guaiacoles fueron el segundo grupo en orden de importancia, siendo 4-vinilguaiacol el compuesto mayoritario. del Río y col. [16] observaron similares compuestos en los productos de pirólisis de bagazo de caña de azúcar y en lignina aislada de bagazo de caña de azúcar.

Por último, es para destacar que ambos tars se diferencian en que el tar CA mostró mayor contenido de bencenodiolos que el tar BCA, mientras éste presentó mayor contenido de siringoles.

6.5. Análisis ^1H RMN

Los tars de pirólisis se analizaron también mediante ^1H RMN para obtener las proporciones aproximadas de los diferentes entornos químicos de los protones, cuantificar las áreas de integración y compararlas. Esta caracterización permite obtener datos acerca de los grupos funcionales, grados de ramificación o saturación, contenido aromático, etc. presente en los tars. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 6.6.

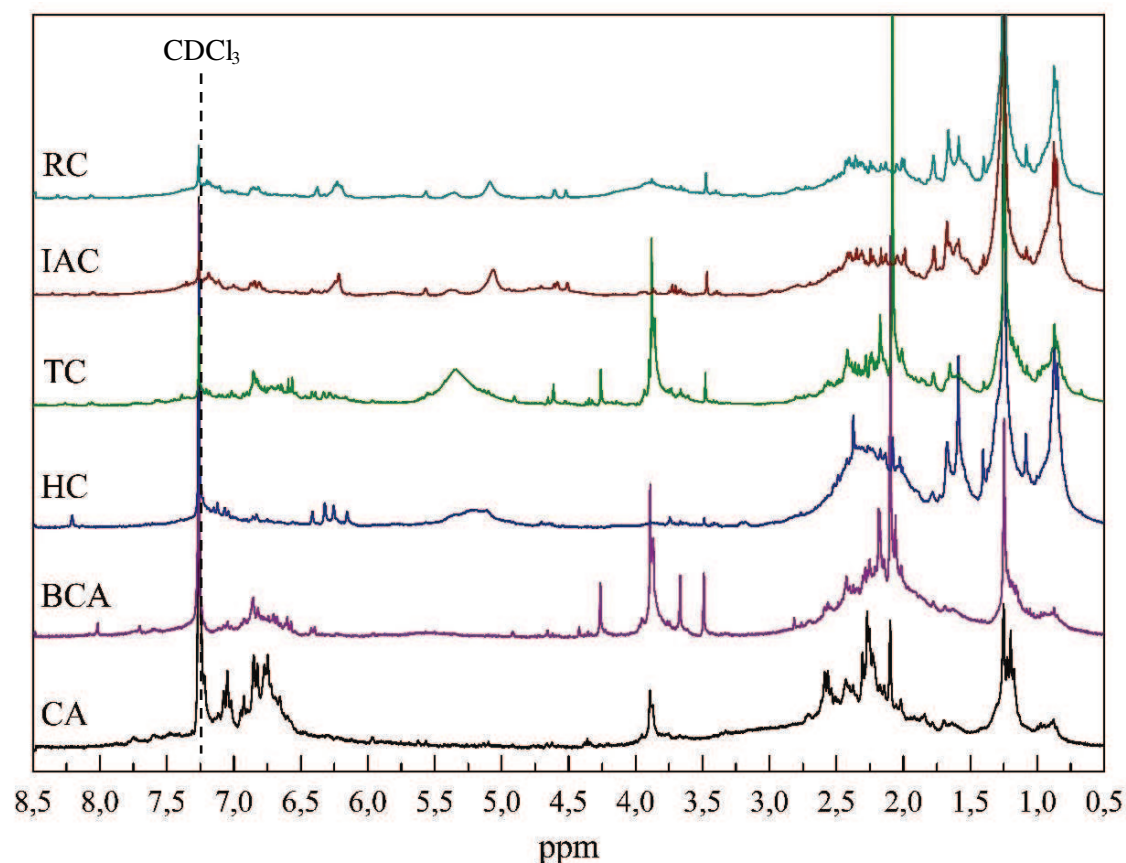


Figura 6.6. ^1H RMN de tars de pirólisis de biomásas.

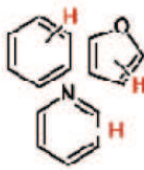
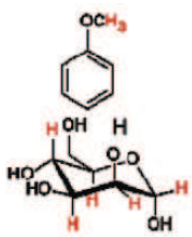
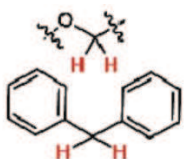
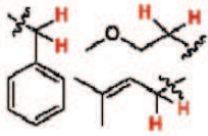
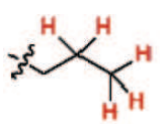
Los valores porcentuales del área bajo la curva correspondientes a la integración de las regiones seleccionadas de los espectros se presentan en la Tabla 6.5. Los límites de integración para cada tipo de entorno químico del hidrógeno en el espectro se seleccionaron utilizando la clasificación realizada por Mullen y col. [20]. El solvente utilizado (cloroformo deuterado) presenta señal en 7,26 ppm, por lo que al realizar la integración en el rango de 8,5-6,0 ppm no se cuantificó tal señal.

En el análisis de los resultados se tuvo en cuenta que se trata de una mezcla compleja de compuestos, por lo que se indican los tipos potenciales de entornos químicos que pueden estar presentes. Además, las señales se ven muy influenciadas por las interacciones que existen entre las diferentes estructuras.

La región más alta del espectro, de 0,5 a 1,5 ppm, indica la presencia de protones que forman parte de grupos funcionales alifáticos (principalmente metilo o metileno) que están unidos a átomos de carbono en posición β o γ a un anillo aromático, insaturación o heteroátomo (O o N). Los residuos de cannabis presentaron una alta proporción de átomos de hidrógeno en esta región, mayor al 30 %. En el caso de inflorescencias agotadas y en la mezcla, esta región del espectro fue dominante, con el 45 % de los protones resonando en esta región. Esto sugiere que los tars de cannabis contienen compuestos de cadenas alifáticas aisladas del tipo etilo o mayores, y/o cadenas alifáticas largas unidas a un aromático o a un doble enlace o a un heteroátomo. Estas observaciones son consistentes con el análisis GC-MS, en el que se observaron hidrocarburos de hasta 40

átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos sustituidos con cadenas alifáticas de más de dos átomos de carbono (ver Sección 6.4). Mullen y col. [20] observaron que alrededor del 30 % del total de protones de tar de cama de aves y guayule correspondían a cadenas alifáticas aisladas. Mullen y Boateng [6] encontraron que los tars de cáscaras de cebada y de paja de soja fueron los más ricos en este tipo de átomos de hidrógeno, con el 39,5 y el 31,7 %, respectivamente.

Tabla 6.5. Distribución de protones en tars de pirólisis, según análisis ^1H RMN.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Protones enlazados directamente a un anillo aromático							
8,5 - 6,0		29,4	14,2	7,9	13,0	9,3	7,7
Protones en átomos de carbono de grupos metoxilo y protones en moléculas similares a los carbohidratos							
6,0 - 4,4		1,9	2,6	5,7	11,6	6,6	2,7
Protones en átomos de carbono junto a un alcohol alifático o éter, o un grupo metileno que une dos anillos aromáticos							
4,4 - 3,0		10,3	11,8	1,9	9,0	1,8	8,2
Protones alifáticos en carbono α unido a un anillo aromático, insaturación o heteroátomo							
3,0 - 1,5		43,3	52,9	45,5	36,5	37,2	36,3
Protones alifáticos en carbono en posición β o γ unidos a un anillo aromático, insaturación o heteroátomo							
1,5 - 0,5		15,1	18,5	39,0	29,9	45,1	45,1

Todos los tars presentaron alta resonancia (siendo en varios casos la mayor) en hidrógenos unidos a átomos de carbono α , que están unidos a un doble enlace C=C (aromático u olefínico) o a un heteroátomo (región del espectro de 1.5 a 3.0 ppm). En el caso del tar CA es posible considerar que estos carbonos α están unidos a aromáticos, dada la notable cantidad de hidrógeno en la región de 6,0 a 8,5 ppm (región de resonancia de los hidrógenos en anillos aromáticos). Para este tar es posible pensar que contiene mayor proporción de anillos de benceno o menos sustituyentes en los anillos bencénicos que los demás; como este tar no presenta alta resonancia en la zona 0,5 a 1,5 ppm, los sustituyentes de los anillos deben ser metilos [6].

La siguiente región, 3,0 a 4,4 ppm, corresponde a átomos de hidrógeno unidos al carbono que está unido al O en un grupo alcohol o éter alifático, o a un grupo metileno que une dos anillos aromáticos. Mullen y col. [20] indican que este último caso puede corresponder a la presencia de oligómeros de lignina remanentes en el tar. Las señales en esta zona no fueron tan intensas, pero los tars CA, BCA y TC presentaron más del 9 % de protones resonando en esta región, lo que podría corresponderse con el mayor contenido de lignina en la biomasa de origen, respecto de las otras biomásas estudiadas.

El tar TC presentó el 11,6 % de protones en la región de 4,4 a 6,0 ppm y ese valor fue mayor que en el resto de los tars. Estas señales pueden deberse a la presencia de protones que están unidos a átomos de carbono que están unidos también a un grupo -OH o -OCH₃ (21), los cuales pueden ser metoxifenoles derivados de la lignina, tales como guaiacol, siríngol y sus derivados [6], o carbohidratos como el levoglucosano [20]. Estas observaciones son consistentes con lo observado en GC-MS (*Sección 6.4*) y FTIR (*Sección 6.6*).

La última región integrada, de 6,0 a 8,5 ppm, indica la presencia de protones directamente enlazados a anillos aromáticos, que pueden ser bencénicos o heteroaromáticos. Como se dijo, el tar CA presentó el mayor contenido de átomos de carbono en esta región. La menor señal presentada por los otros tars no sólo podría deberse al menor contenido aromático, sino que podría ser que los anillos aromáticos están altamente sustituidos, por lo que no hay protones dentro del anillo [6].

En concordancia con lo observado por Mullen y Boateng [6] se puede concluir que los tars constan de múltiples unidades aromáticas (bencénicas o heteroaromáticas); en la mayoría de los casos observados, estas unidades se encuentran altamente sustituidas. En el caso de los tars provenientes de biomásas cannábicas, estas sustituciones son cadenas alifáticas largas.

6.6. Análisis FTIR

Todos los tars de pirólisis fueron analizados por FTIR de acuerdo con la metodología descrita en el *Capítulo 2, Sección 2.4.9*. Esta técnica complementa el estudio de la composición de esta fracción de líquidos de pirólisis, ya que permite observar los principales grupos funcionales presentes asociados a los componentes

del tar. El análisis de los resultados se realizó en dos etapas; por un lado, los residuos agroindustriales cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar y, por el otro, los residuos de cannabis. En la Figura 6.7 se muestran los espectros obtenidos del análisis FTIR de los tars de los residuos agroindustriales.

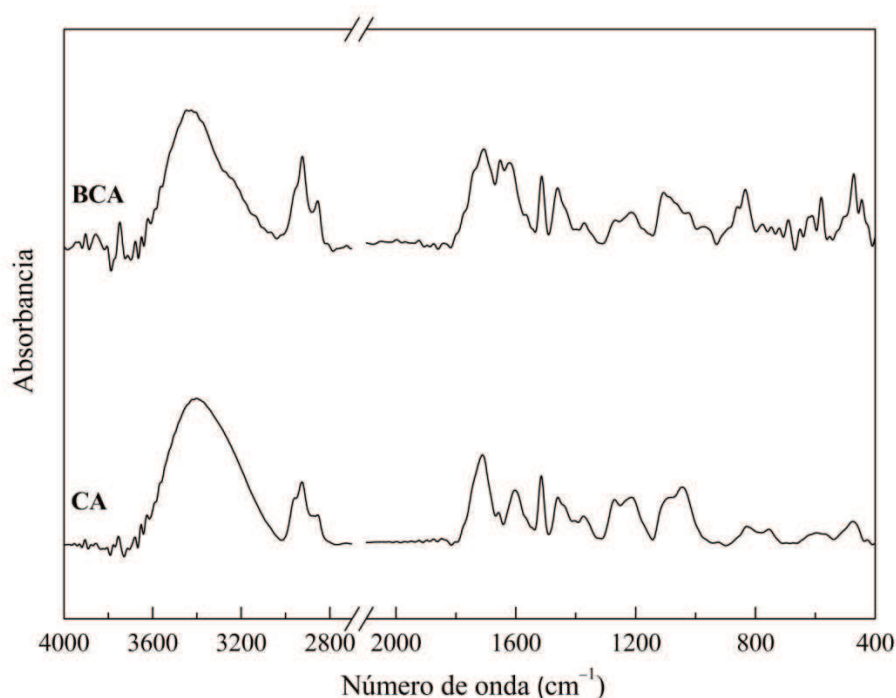


Figura 6.7. FTIR de tars de pirólisis cáscara de arroz (CA) y bagazo de caña de azúcar (BCA).

En el espectro mostrado se observa una amplia señal alrededor de 3750 y 3250 cm^{-1} relacionada al estiramiento del enlace O–H unido a un carbono en grupos alcoholes (alcoholes alifáticos y fenoles) [22], así como también al aporte de los grupos OH de los ácidos carboxílicos [23].

Se observó la presencia de alcanos, indicada por el pico de absorbancia de las vibraciones de C–H entre 3000 y 2800 cm^{-1} y por las bandas de 1470 y 1350 cm^{-1} debidas a la flexión del enlace C–H [24]. También se encontraron señales destacables en las bandas a 1750-1650 cm^{-1} que se atribuyen al estiramiento del grupo carbonilo C=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. La región del espectro alrededor de 1606-1515 cm^{-1} corresponde a la vibración del esqueleto aromático [18] y ambos tars presentaron marcadas señales en esta zona.

Los picos que se observan entre 1300 y 900 cm^{-1} corresponden a absorciones debidas a las vibraciones C–O de componentes carbonílicos (es decir, alcoholes, ésteres, ácidos carboxílicos o éteres). Además, ambos tars mostraron la vibración de estiramiento del enlace C–O alrededor de 1033 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de alcoholes alifáticos y alicíclicos de anillos de ocho miembros, puntualmente levoglucosano; este compuesto es un indicador del grado de avance global de la pirólisis, debido a que es un producto intermedio de las

reacciones primarias de pirólisis de celulosa y hemicelulosa [25-26]. La región entre 900 y 700 cm^{-1} contiene señales débiles indicativas de flexión C-H, relacionadas con compuestos aromáticos.

Las señales en los rangos 924-870 cm^{-1} y 850 a 700 cm^{-1} son características del furfural y de los furanos [27] y fueron más intensas en el espectro generado por el tar de BCA, en concordancia con el mayor contenido de holocelulosa de esta biomasa y la presencia de furfural detectada por GC-MS (ver Sección 6.4).

Para los tars de CA y BCA los análisis FTIR y ^1H RMN permiten concluir que muchas de las moléculas de los tars contienen múltiples unidades aromáticas sustituidas con cadenas alifáticas.

En la Figura 6.8 se presentan los espectros IR de los tars derivados de cada uno de los residuos de cannabis y de su mezcla.

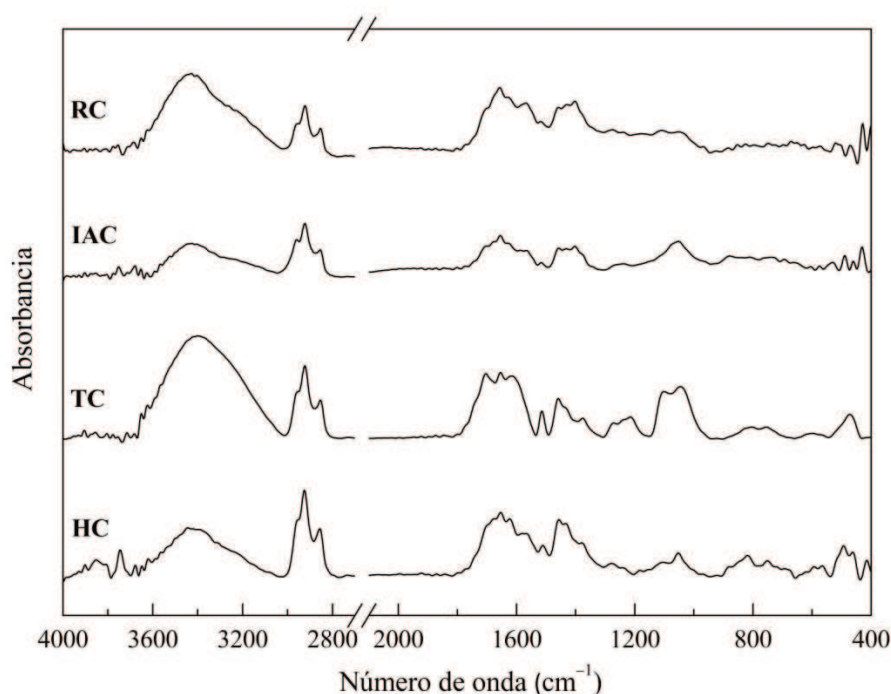


Figura 6.8. FTIR de tars de pirólisis de hojas de cannabis (HC), tallos de cannabis (TC), inflorescencias agotadas de cannabis (IAC) y mezcla de residuos de cannabis (RC).

En estos tars se observó la señal alrededor de 3750 y 3250 cm^{-1} , relacionada con el estiramiento del enlace O-H, al igual que en los tars de CA y BCA, siendo más pronunciada en TC. Dicha señal indica la presencia de alcoholes alifáticos y fenoles, así como también al aporte de los grupos OH de los ácidos carboxílicos.

También se observó la presencia de alcanos, indicada por el pico de absorbancia de las vibraciones de C-H entre 3000 y 2800 cm^{-1} y por las bandas de 1470 y 1350 cm^{-1} ; la presencia de cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos, está indicada por las señales de estiramiento del grupo carbonilo C=O alrededor de 1750-1650 cm^{-1} ; y se distinguen señales entre 1100 y 1000 cm^{-1} , que están dentro del rango de vibraciones C-O de componentes carbonílicos.

El análisis FTIR permitió verificar la presencia de varios grupos de compuestos químicos como alcanos, alquenos, compuestos aromáticos y otros compuestos que contienen oxígeno, como fenoles, cetonas, ácidos carboxílicos o aldehídos, etc., que complementan lo encontrado con otros análisis. Sin embargo, no fue posible realizar un análisis cualitativo con la metodología aplicada debido a, además, la presencia de muchos componentes en la muestra y moléculas con muchos átomos hacen muy compleja la identificación de grupos funcionales o compuestos porque las frecuencias vibratorias medidas no corresponden a vibraciones puras sino más bien a mezclas de diferentes vibraciones. También los efectos eléctricos y estéricos, la naturaleza, el tamaño y la electronegatividad de los átomos vecinos y los enlaces de hidrógeno entre moléculas pueden provocar cambios de frecuencia [28].

No obstante, en términos generales, se pudo observar que cada espectro de FTIR es característico de cada biomasa y que la heterogeneidad encontrada se corresponde con los resultados de los otros análisis realizados y con la composición de cada biomasa.

6.7. Análisis SEC

Como se ha demostrado en la caracterización realizada a los tars, los mismos están constituidos por mezclas complejas de compuestos, tales como hidrocarburos poliaromáticos y con estructura fenólica, 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 noción sobre la naturaleza polimérica de los mismos. Se desarrolló de acuerdo a la metodología descrita en el *Capítulo 2, Sección 2.4.10*. Este análisis se realizó al tar de cáscara de arroz, presentando una amplia distribución de pesos moleculares (como se observa en la Figura 6.9), con un elevado número de moléculas de bajo peso molecular. En la figura se representa el área de la señal cromatográfica en función de la masa molar expresada en Da (Dalton), que es la unidad de masa atómica unificada.

A partir del cromatograma y de la calibración de MM (masas molares) se calculó la masa molar de pico (M_p), que es el peso molecular correspondiente a la mayor cantidad de moléculas en la muestra; la media en número (M_n), calculada dividiendo el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra sobre por el número total de moléculas poliméricas de dicha muestra; la media en peso (M_w), que es el peso molecular promedio de la muestra, calculado como el peso molecular de las moléculas por su fracción másica y la polidispersidad (D), calculada como la relación entre M_w y M_n , la cual da idea de la heterogeneidad de los pesos moleculares en la muestra, es decir, la anchura de la curva de distribución de pesos moleculares. En la Tabla 6.6 se presentan los resultados.

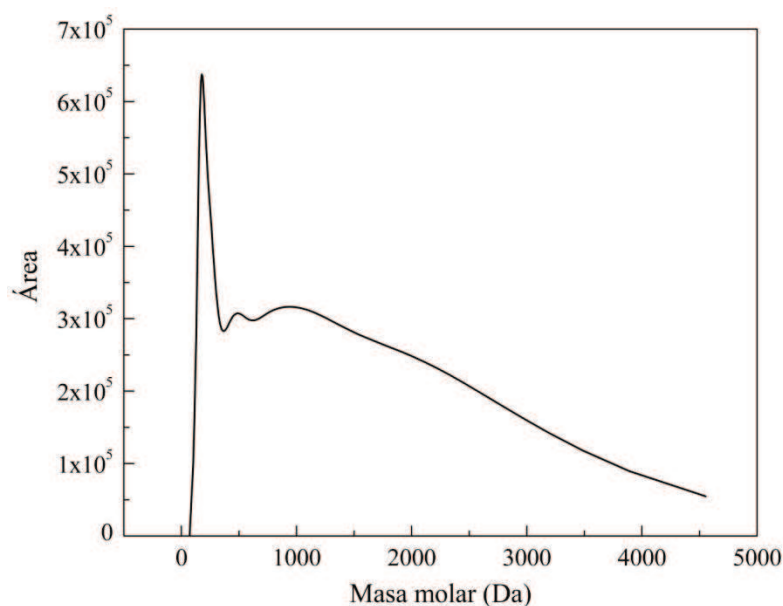


Figura 6.9. Distribución de pesos moleculares de tar de pirólisis cáscara de arroz.

Tabla 6.6. Propiedades moleculares de tar CA

	Tar CA
Masa molecular media en número (Mn) (g mol^{-1})	327
Masa molecular media en peso (Mw) (g mol^{-1})	855
Polidispersidad ($D = \text{Mw/Mn}$)	2,6
Masa molar de pico (Mp) (g mol^{-1})	178

Scholze y col. [29] determinaron que la Mw de tars derivados de aserrines de diversas maderas (haya, eucalipto, pino y álamo) estaba entre 650 y 1300 g mol^{-1} , sugiriendo que la estructura corresponde principalmente a trímeros y tetrámeros de unidades S, G and H de la lignina; estos autores observaron que el tar derivado de aserrín de haya presentó un Mw diez veces mayor que los demás (alrededor de 10000 g mol^{-1}), que atribuyeron a un menor craqueo de la lignina durante la pirólisis. Mullen y Boateng [6] reportaron valores de Mw entre 2566 y 6896 g mol^{-1} para tars derivados de madera de roble, paja y cáscara de cebada, pasto varilla y paja de soja y determinaron que la mayoría de los componentes (alrededor de 30 %) correspondían al orden de dímeros y trímeros del fenol. Espinosa-Acosta y col. [30] 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. El tar de pirólisis de cáscara de arroz tiene una masa molar media en el rango de las ligninas organosolv, por lo que puede considerarse que tiene características poliméricas y pueden ser utilizadas en aplicaciones similares a las ligninas.

6.8. Análisis de potenciales aplicaciones

Los tars estudiados demostraron ser mezclas complejas de compuestos oxigenados e hidrocarburos de alto peso molecular, como se esperaba, con menores cantidades de agua y ácidos que sus correspondientes fases acuosas de los bio-oils, lo que los hace potencialmente aprovechables para diversas aplicaciones.

En los últimos años se han realizado investigaciones sobre la producción de combustibles a partir de recursos renovables, debido al agotamiento de las fuentes petrolíferas y al aumento de la conciencia ambiental que busca reducir la huella de carbono y las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) asociadas con la producción de combustibles para el transporte. Dichos recursos renovables son principalmente aceites derivados de biomasa, que incluyen los producidos por pirólisis (tar), los vegetales comestibles y no comestibles, y las grasas animales. En este sentido, una ruta de valorización de los tars de pirólisis, es su co-procesamiento con derivados de petróleo en el proceso de craqueo catalítico (FCC) en refinerías, utilizando catalizadores, procesos y tecnologías de refinación existentes [31-32]. En este sentido, en el grupo de trabajo se desarrollaron numerosas investigaciones de upgrading de tar y co-procesamiento de diferentes bio-oils (fase acuosa y tar) con Gas Oil de Vacío (VGO), en condiciones de FCC realistas, utilizando catalizadores comerciales equilibrados y catalizadores modificados, con el objetivo de convertir los bio-oils en hidrocarburos de transporte y materia prima para la industria química. Por ejemplo, Bertero y col. [5] realizaron la conversión de tar proveniente de la pirólisis de estiércol de vaca en hidrocarburos, en un reactor CREC Riser Simulator, utilizando un catalizador de FCC comercial modificado mediante lixiviación alcalina. De esta manera, obtuvieron importantes cantidades de hidrocarburos en el rango de las gasolinas, principalmente parafinas lineales y olefinas.

En las técnicas de caracterización utilizadas en esta Tesis se evidenció alto contenido de fenoles en la composición de algunos tars y, además, por SEC se observaron características poliméricas para el caso de la cáscara de arroz. Varios autores han puesto particular interés en la biomasa lignocelulósica y en las fracciones de ligninas extraídas de esta biomasa, debido a su naturaleza fenólica, de la que se puede derivar fenoles y sustancias químicas aromáticas, con amplia variedad de potenciales usos. Uno de esos usos, es su utilización como sustituto del fenol en paneles de madera a base de resinas fenol-formaldehído. Este interés se ve reforzado por el hecho de que la biomasa con alto contenido de lignina está ampliamente disponible, a menudo a bajo costo y en grandes cantidades, mientras que el fenol es una sustancia química a granel relativamente costosa que se produce a partir de petróleo. Diversos estudios demuestran que es factible la fabricación de resina renovable a partir de tar (al que suelen llamar “lignina pirolítica”) y su facilidad de asimilación en formulaciones de fenol- formaldehído, para la producción de tableros de madera compuestos con sustitución parcial o total del fenol derivado del petróleo [33-34].

Los alquitranes también podrían incorporarse con ligantes asfálticos, reemplazando parcialmente los recursos fósiles, que podrían redirigirse a productos de mayor valor. Existe una alta demanda mundial de asfaltos como

consecuencia de la necesidad tanto de nuevas carreteras como de repavimentación, ya que los asfaltos sufren cambios químicos, como modificaciones en su estructura coloidal y oxidación, que lleva a la pérdida de las propiedades físicas requeridas. Distintas investigaciones encontraron que el reemplazo de parte del asfalto tradicional por productos alquitranosos (tar) derivados de la pirólisis de biomasa lignocelulósica es posible, pudiendo actuar como agentes antioxidantes aumentando la vida útil, o rejuveneciendo el asfalto deteriorado [35-37]. En el grupo de trabajo se produjeron tres bio-asfaltos mediante la incorporación de 5,5, 7,5 y 9,5 %p de tar de pirólisis de cáscara de arroz a un asfalto convencional CA 30, con el objetivo de evaluar el efecto rejuvenecedor del tar y el porcentaje óptimo de mezcla en los asfaltos. Se observó que el bio-asfalto con el agregado de 7,5 %p de tar presentó la menor viscosidad a 60 °C, la menor temperatura de ablandamiento, el menor índice Pfeiffer y la mayor distancia de penetración, lo que indicó que la capacidad de dispersión de los asfaltenos, la susceptibilidad térmica y la fluidez fue mayor en el bio-asfalto que en el asfalto CA 30. Esto demostró el efecto rejuvenecedor del tar, que es más notable en el bio-asfalto con 7,5 %p de tar que con las otras proporciones [38].

Actualmente, una gran parte de las fibras de carbono en el mercado se producen a partir de poliacrilonitrilo (PAN), el cual se deriva del petróleo y libera gases tóxicos durante el procesamiento de la fibra de carbono, lo que genera consecuencias ambientales negativas. La lignina separada de biomasa lignocelulósica ha sido de particular interés como precursor alternativo, ya que contiene naturalmente una estructura de anillos aromáticos de seis miembros y está disponible en abundancia a bajo costo. Sin embargo, las propiedades mecánicas de las fibras de carbono producidas a partir del hilado en fusión de lignina cruda son pobres, restringidas por las estructuras poliméricas de la lignina entrecruzadas aleatoriamente. Mientras que la lignina técnica es un material polimérico aislado de la biomasa mediante la eliminación de carbohidratos por un proceso químico o bioquímico, la lignina pirolítica (tar) es lignina despolimerizada producida por calor. La separación de la lignina pirolítica (tar) del resto del bio-oil es sencilla y consiste en un simple lavado con agua. Si bien tiene algunas similitudes estructurales con la lignina, la lignina pirolítica está formada por unidades fenólicas más pequeñas con grupos funcionales reactivos, como grupos hidroxilo fenólicos, grupos carbonilo y grupos vinilo. Por lo tanto, la lignina pirolítica tiene el potencial de volverse a polimerizar en estructuras más deseables que la lignina. Además, en general, contiene menos impurezas (principalmente cenizas) porque la mayoría de ellas, de la biomasa, permanecen en el char en lugar del bio-oil cuando la biomasa se piroliza. Es por esto que el tar es factible de ser repolimerizado con un catalizador ácido y producir fibras de carbono mediante hilado en fusión, estabilización oxidativa y carbonización [39].

Además, se ha encontrado que los tars de pirólisis podrían utilizarse para producir diversas sustancias químicas, como hexametilbenceno [40] y varios hidrocarburos aromáticos y fenoles [41-42], empleando métodos de separación físicos.

Las características poliméricas, composición, densidad y viscosidad de los tars de pirólisis los hacen factibles de ser utilizados como precursores de matrices para la encapsulación de principios activos. En este sentido,

fue posible el desarrollo de una aplicación novel para el tar de cáscara de arroz producido en esta Tesis, en conjunto con investigadores de INTEC (CONICET-UNL) [43]. Se produjeron películas basadas en micropartículas de tar cargadas de alginato y eugenol con adecuadas propiedades mecánicas y actividad antibacteriana. Para ello se incorporaron micropartículas de tar cargadas con eugenol (las micropartículas se produjeron mediante la técnica de evaporación por solvente) a películas de alginato de sodio y se determinó el efecto sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia a la humedad, así como la actividad antimicrobiana. También se prepararon películas con diferentes grados de reticulación utilizando CaCl_2 y se evaluaron los perfiles de liberación controlada de eugenol. Las películas reticuladas exhibieron buenas propiedades de resistencia mecánica y a la humedad, así como una menor tasa de liberación de eugenol en agua, y los estudios antimicrobianos demostraron que presentan actividad antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus*.

6.9. Conclusiones parciales

Se analizaron los tars de pirólisis de distintas biomásas, encontrando que además de los rendimientos, la composición es distinta. Para esto, se desarrolló específicamente para esta Tesis una metodología de caracterización de esta fracción de los bio-oils, que es más compleja que su correspondiente fase acuosa.

En la composición elemental de los tars se observó mayor contenido de carbono y menor contenido de oxígeno que en la biomasa que le dio origen, con una clara concentración de la energía, resultando potencialmente más útiles que las fases acuosas para su uso como combustible.

La minuciosa caracterización realizada a los tars por GC-MS, permitió identificar más de 200 compuestos con estructuras moleculares complejas y con hasta 40 átomos de carbono por molécula. Estudios de este tipo se reportan escasamente en la bibliografía y no se ha encontrado ninguno que analice la composición de tar derivado de residuos de cannabis. Los análisis complementarios realizados a los tars por FTIR y RMN permitieron dilucidar la presencia de gran cantidad de estructuras aromáticas de variada complejidad, con base fenólica o heteroaromáticas, en los tars de cáscara de arroz y de bagazo de caña de azúcar y gran cantidad de estructuras alifáticas de cadena larga en los tars de residuos de cannabis. Para estas últimas biomásas se encontraron estructuras conteniendo nitrógeno, características de la degradación de las proteínas presentes.

Se observó en el Capítulo 5 que los residuos de cannabis generaron mayor rendimiento a tar y, en este capítulo, que su composición fue muy distinta a la de los derivados de las otras biomásas estudiadas, con presencia de algunos cannabinoides, entre ellos el cannabino. Este compuesto, que no existe naturalmente en la planta de cannabis (a menos que sea expuesta a condiciones de secado muy severas, con lo que deja de ser útil para la producción de productos terapéuticos basados en cannabidiol y/o tetrahidrocannabinol), no tiene efectos psicoactivos y es foco de investigaciones muy recientes en el campo de la medicina, debido a sus

efectos terapéuticos para el tratamiento de diversas enfermedades. Esto permite concluir que los productos de la pirólisis de biomasas residuales de cannabis son materia prima potencial para separar este cannabinoide de altísimo valor, a pesar de que la concentración no es muy elevada.

Los tars con elevado contenido de compuestos fenólicos, como los de cáscara de arroz y de bagazo de caña de azúcar, encuentran una aplicación viable como sustitutos parciales o totales de fenol derivado de petróleo en la fabricación de resinas fenol-formaldehído para la producción de tableros de madera compuestos. 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.

Se encontró, además, en los análisis SEC, que los tars poseen características poliméricas similares a la lignina, lo cual permitió desarrollar una aplicación novel para los mismos: su utilización como reemplazo de polímeros para la obtención de microesferas para soporte de agroquímicos y biocidas con liberación controlada del compuesto activo. Para estudiar esta aplicación, se desarrollaron micropartículas de tar cargadas con eugenol y se incorporaron a películas de alginato de sodio. Los resultados fueron prometedores en cuanto a las propiedades mecánicas de las películas y a la liberación prolongada del eugenol en agua.

6.10. Anexo 6-A

Tabla 6-A. Composición de tars de pirólisis determinada por GC-MS (%área).

	CA	BCA	RC
Ácidos	4,16	8,62	1,68
Ácido 1,3,4-trihidroxi-5-oxociclohexano-1-carboxílico	0,00	0,00	0,53
Ácido acético	3,99	8,43	0,97
Ácido propanoico, anhídrido	0,00	0,19	0,00
Ácido propanoico	0,17	0,00	0,00
Ácido n-hexadecanoico	0,00	0,00	0,18
Aldehídos	1,73	4,48	0,40
2-Hidroxiacetaldehído	0,00	0,23	0,00
Succinaldehído	0,37	0,54	0,00
Furfural	0,00	2,34	0,00
Heptanal	0,00	0,16	0,00
5-Metilfurfural	0,51	0,56	0,00
5-Hidroximetilfurfural	0,85	0,65	0,00
4-(2,2-Dimetil-6-metilenciclohexil)butanal	0,00	0,00	0,12
cis-9-Octadecenal	0,00	0,00	0,12
cis-9-Hexadecenal	0,00	0,00	0,16
Cetonas	10,50	9,63	1,63
Hidroxiacetona	1,77	3,24	0,00
2-Butanona	0,00	0,00	0,10
2-Pentanona	0,23	0,00	0,09
1-Hidroxi-2-butanona	0,43	0,59	0,00
Ciclopentanona	0,09	0,00	0,00
3-Metil-2-hexanona	0,35	0,27	0,00
1-Acetoxi-2-propanona	0,96	1,02	0,00
2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	0,43	0,38	0,12
1,2-Ciclopentanodiona	0,86	0,63	0,00
2,5-hexanodiona	0,17	0,00	0,00
3,3-Dimetil-2-butanona	0,34	0,00	0,00
3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	0,82	0,36	0,39
3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0,20	0,00	0,00
3-Metil-1,2-ciclopentanodiona	1,89	1,34	0,00
2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0,38	0,28	0,37
2,2-Dimetil-3-heptanona	0,00	0,43	0,00
3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	0,50	0,40	0,00
1-Fenil-1-propanona	0,00	0,00	0,12
4-(1-Metiletil)-2-ciclohexan-1-ona	0,28	0,00	0,00
2,3-Dihidro-1H-indan-1-ona (1-Indanona)	0,40	0,00	0,00
1-(3,5-Dimetoxifenil)-etanona	0,40	0,69	0,00
1-Hidroxi-3-metoxi-2-(1-metoxietil)-9,10-antraquinona	0,00	0,00	0,44

Tabla 6-A (cont.). Composición de tars de pirólisis determinada por GC-MS (%área).

	CA	BCA	RC
Ésteres	4,20	6,69	1,28
2(5H)-Furanona	0,70	0,73	0,00
Ácido propanoico, éster etenílico (Propionato de vinilo)	0,00	0,27	0,00
Acetato de metilo	0,34	1,09	0,00
Acrilato de 4-metilpentilo	0,00	0,49	0,00
5-Metil-2(5H)-furanona	0,21	0,00	0,00
3-Metil-2(5H)-furanona	0,35	0,21	0,00
2-Hidroxi- γ -butirolactona	0,22	0,37	0,00
3,5-Dimetil-2(5H)-furanona	0,50	0,32	0,00
4-Hidroxi-5,6-dihidro-2H-piran-2-ona	0,00	0,34	0,00
4-Metil-2(5H)-furanona	0,22	0,11	0,00
Ácido butanoico, 2-propenil éster (Butanoato de 2-propenilo)	0,49	0,51	0,00
5-Acetildihidro-2(3H)-furanona	0,00	0,42	0,00
5-(Hidroximetil)dihidro-2(3H)-furanona	0,40	0,51	0,00
3-Acetildihidro-3-metil-2(3H)-furanona	0,28	0,25	0,00
Hexanoato de isopropilo	0,26	0,82	0,00
(Z,E)-3-metil-4-propil-2,4-hexadienodioato de dimetilo	0,00	0,25	0,00
3-[4-(Acetiloxi)-3-metoxifenil]-2-propanoato de metilo	0,23	0,00	0,00
Hexadecanoato de metilo	0,00	0,00	0,21
Lactona del ácido 16-hidroxi-7-hexadecenoico	0,00	0,00	0,11
Estigmast-5-en-3-ol, oleato	0,00	0,00	0,96
Éteres	2,27	5,42	0,00
2-Propil-oxetano	1,08	2,38	0,00
1,2,3-Trimetoxibenceno	0,54	1,56	0,00
1,2,3-Trimetoxi-5-metilbenceno (3,4,5-Trimetoxitolueno)	0,65	1,48	0,00
Furanos	7,45	11,23	0,46
1-(2-Furanil)-etanona (2-Acetilfuran)	0,67	0,00	0,15
2,3-Dimetil-2(5H)-furanona	0,32	0,00	0,00
2,3-Dihidrobenzofurano	6,46	11,23	0,31
Piranos	0,80	0,00	0,00
3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona (Maltol)	0,69	0,00	0,00
7-Hidroxi-2H-1-benzopiran-2-ona (7-Hidroxicumarina)	0,11	0,00	0,00
Azucres	2,08	6,22	0,00
3,4-Anhidro-D-galactosano	0,00	0,56	0,00
2,3-Anhidro-D-manosan	0,46	0,58	0,00
(3,5-Dihidroxi-2-metoxi-tetrahidropiran-4-il) acetato	0,00	0,47	0,00
1,6-Anhidro- β -D-glucopiranos (Levoglucosano)	1,62	4,61	0,00

Tabla 6-A (cont.). Composición de tars de pirólisis determinada por GC-MS (%área).

	CA	BCA	RC
Alcoholes	1,87	1,97	4,28
3-Furanmetanol	1,45	1,78	0,27
Tetrahidro-2-furanmetanol	0,29	0,19	0,00
2-Metil-1-pentanol	0,13	0,00	0,00
Alcohol dodecílico (1-Dodecanol)	0,00	0,00	0,19
Alcohol n-tridecílico (n-Tridecanol)	0,00	0,00	0,28
Guaiol	0,00	0,00	0,29
γ -Eudesmol (Uncineol)	0,00	0,00	0,37
β -Eudesmol (β -Selinenol)	0,00	0,00	0,39
Guai-1(10)-en-11-ol (Bulnesol)	0,00	0,00	0,28
α -Bisabolol	0,00	0,00	0,83
3,7,11,15-Tetrametil-1-hexadecanol	0,00	0,00	0,54
2-Hexil-1-decanol	0,00	0,00	0,64
3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol (Fitol)	0,00	0,00	0,20
Fenoles	52,57	37,83	6,00
Fenoles alquilados	24,89	17,29	5,63
Fenol	4,15	2,08	1,62
2-Metilfenol (o-Cresol)	1,71	1,08	0,44
4-Metilfenol (p-Cresol)	4,24	2,18	1,19
2-Etilfenol	0,29	0,20	0,16
2,4-Dimetilfenol (2,4-Xilenol)	0,75	0,55	0,27
2,5-Dimetilfenol (2,5-Xilenol)	0,59	0,44	0,00
4-Etilfenol	4,56	5,15	0,79
3-Etilfenol	0,00	0,55	0,00
3,5-Dimetilfenol (3,5-Xilenol)	0,48	0,00	0,00
2,3-Dimetilfenol (2,3-Xilenol)	0,12	0,00	0,00
1,2-Dihidroxibenceno (Catecol)	2,77	1,33	0,00
3-Etil-5-metilfenol	0,53	0,00	0,35
3-(1-Metiletil)-fenol	0,00	0,39	0,20
3-Metil-1,2-bencenodiol (3-Metilcatecol)	1,39	0,00	0,00
1,4-Bencenodiol (Hidroquinona)	0,85	0,68	0,00
4-Metil-1,2-bencenodiol (4-Metilcatecol)	0,83	0,55	0,00
2-Metil-1,4-bencenodiol (Metil-hidroquinona)	0,98	0,51	0,00
4-(2-propenil)-fenol (Chavicol)	0,00	0,30	0,00
4-Hidroxibenzaldehído	0,00	1,30	0,00
2,5-Dietilfenol	0,00	0,00	0,15
4-Etil-1,2-bencenodiol (4-Etilcatecol)	0,40	0,00	0,00
3-(4-Hidroxifenil)-propionato de metilo	0,14	0,00	0,00
5-Pentilresorcinol	0,00	0,00	0,46
(2E)-3-(4-hidroxifenil)-2-propionato de metilo	0,11	0,00	0,00

Tabla 6-A (cont.). Composición de tars de pirólisis determinada por GC-MS (%área).

	CA	BCA	RC
Fenoles (cont.)			
Éteres fenólicos	27,68	20,54	0,37
2-Metoxifenol (o-Guaiacol)	4,27	2,24	0,37
2-Metoxi-5-metilfenol (5-Metilguaiacol)	0,19	0,00	0,00
2-Metoxi-4-metilfenol (Creosol) (4-Metilguaiacol)	3,82	2,10	0,00
2-Metoxi-1,4-bencenodiol (2-Metoxihidoquinona)	0,53	0,47	0,00
4-Etil-2-metoxifenol (4-Etilguaiacol)	3,29	2,20	0,00
2-Metoxi-4-vinilfenol (4-Vinilguaiacol)	2,68	3,27	0,00
2,6-Dimetoxifenol (Siringol)	2,20	3,98	0,00
2-Metoxi-4-(2-propenil)-fenol (Eugenol)	1,64	0,00	0,00
2-Metoxi-4-propilfenol (4-Propilguaiacol)	0,86	0,35	0,00
3-Hidroxi-4-metoxibenzaldehído (Iso-vanillina)	1,24	0,52	0,00
cis-2-Metoxi-4-propenilfenol (cis-Isoeugenol)	0,73	0,00	0,00
trans-2-Metoxi-4-propenilfenol (trans-Isoeugenol)	2,58	1,27	0,00
1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona (Guaiacilacetona)	1,35	0,44	0,00
4-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona (Vanillilacetona)	0,34	0,00	0,00
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol (4-Alilsiringol)	0,78	2,64	0,00
1-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona (Acetosiringona)	0,44	0,34	0,00
4-Hidroxi-2-metoxicinamalaldehído	0,40	0,33	0,00
1-(2,6-Dihidroxi-4-metoxifenil)-1-butanona (Desaspidinol)	0,17	0,39	0,00
(E)-3,3'-Dimetoxi-4,4'-dihidroxiestilbeno	0,17	0,00	0,00
Hidrocarburos	0,12	0,00	24,48
Metilbenceno	0,00	0,00	0,76
2,2-Dimetilpropano	0,00	0,00	0,08
1,2-Dimetilbenzeno (o-Xileno)	0,12	0,00	0,36
Etilbenceno	0,00	0,00	0,21
Etenilbenceno (Estireno)	0,00	0,00	0,36
Nonano	0,00	0,00	0,08
Propilbenceno (Isocumeno)	0,00	0,00	0,11
1-Etil-3-metilbenceno	0,00	0,00	0,09
1-Etil-2-metilbenceno	0,00	0,00	0,09
1-Etil-4-metilbenceno	0,00	0,00	0,12
7-Metil-3-metilen-1,6-octadieno (β -Mirceno)	0,00	0,00	0,10
(1,1-Dimetiletil)-benceno	0,00	0,00	0,66
D-Limoneno	0,00	0,00	0,38
3-Etenil-1,2-dimetil-1,4-Ciclohexadieno	0,00	0,00	0,57
1-Metil-1H-indeno	0,00	0,00	0,15
Dodecano	0,00	0,00	0,19
Pentadecano	0,00	0,00	0,19
2,6,10-Trimetildodecano	0,00	0,00	0,05

Tabla 6-A (cont.). Composición de tars de pirólisis determinada por GC-MS (%área).

	CA	BCA	RC
Hidrocarburos (cont.)			
Tetradecano	0,00	0,00	0,44
trans- β -Cariofileno	0,00	0,00	0,81
α -Cariofileno (Humuleno)	0,00	0,00	0,19
4-(1,5-Dimetil-1,4-hexadienil)-1-metil-ciclohexano	0,00	0,00	0,27
Eudesma-3,7(11)-dieno	0,00	0,00	0,23
1-Heptadeceno	0,00	0,00	0,23
2,6,10,15-Tetrametilheptadecano	0,00	0,00	0,21
2,6,10-Trimetilpentadecano	0,00	0,00	0,13
Hexadecano	0,00	0,00	0,17
3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadeceno	0,00	0,00	0,42
1-Nonadeceno	0,00	0,00	0,15
Nonadecano	0,00	0,00	0,23
Neofitadieno	0,00	0,00	2,20
cis-9-Tricoseno	0,00	0,00	0,16
2,6,10,14-Tetrametil-hexadecano	0,00	0,00	0,23
3,5,24-Trimetiltetracontano	0,00	0,00	0,28
1-Pentil-2-propilciclohexano	0,00	0,00	0,11
Heneicosano	0,00	0,00	0,19
Pentacosano	0,00	0,00	0,24
Docosano	0,00	0,00	0,43
Tetracontano	0,00	0,00	11,37
3-Metiloctadecano	0,00	0,00	0,15
Dotriacontano	0,00	0,00	0,92
Escualeno	0,00	0,00	0,17
Nitrogenados	1,94	0,00	8,93
Isovaleronitrilo	0,00	0,00	0,11
1-Metil-1H-pirrol	0,00	0,00	0,08
1H-Pirrol	0,00	0,00	0,74
Acetamida	0,00	0,00	0,17
n-Butilamida	0,00	0,00	0,10
1,3-Dimetilpirazol	1,73	0,00	0,00
2-Metilpiridina	0,00	0,00	0,17
Metilpirazina	0,00	0,00	0,16
4-Metil-valeronitrilo	0,00	0,00	0,18
2-[(Metilamino)metil]-ciclohexanol	0,09	0,00	0,00
3-Metilpiridina	0,00	0,00	0,17
2,6-Dimetilpirazina	0,00	0,00	0,08
2,5-Dimetil-1H-pirrol	0,00	0,00	0,13
3,4-Dimetilpiridina	0,00	0,00	0,19

Tabla 6-A (cont.). Composición de tars de pirólisis determinada por GC-MS (%área).

	CA	BCA	RC
Nitrogenados (cont.)			
Benzonitrilo	0,00	0,00	0,13
1H-Pirrol-2-carboxaldehído	0,12	0,00	0,00
4,5,6,7-Tetrahidro-1H-indazol	0,00	0,00	0,17
1-(1H-Pirrol-2-il)-etanona	0,00	0,00	0,13
2-Pirrolidinona	0,00	0,00	0,17
3-Hidroxipiridina (3-Piridinol)	0,00	0,00	1,42
3-Aminopiridina	0,00	0,00	0,20
2-Aminofenol	0,00	0,00	0,23
Isocianuro de bencilo	0,00	0,00	0,21
Bencenopropanonitrilo	0,00	0,00	0,27
1H-Indol	0,00	0,00	1,24
2-Metil-1H-Indol	0,00	0,00	0,60
2,4,6-Trimetilbenzonitrilo	0,00	0,00	0,20
4-Pirrolidinopiridina	0,00	0,00	0,17
3-Isobutilhexahidropirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona	0,00	0,00	0,40
5,10-Dietoxi-2,3,7,8-tetrahidro-1H,6H-dipirrol[1,2-a:1,2-d]pirazina	0,00	0,00	0,40
1-Metil-9H-pirido[3,4 -b]indol	0,00	0,00	0,19
Amida del ácido tetradecanoico	0,00	0,00	0,20
3'-(1,1-Dimetiletil)-5'-metil-2,6-dinitro-1,1'-bifenilo	0,00	0,00	0,32
Cannabinoides	0,00	0,00	40,27
Cannabicromeno	0,00	0,00	3,72
Cannabidiol	0,00	0,00	15,56
Δ -9-Tetrahidrocannabinol	0,00	0,00	12,43
Δ -8-Tetrahidrocannabinol	0,00	0,00	1,09
Cannabigerol	0,00	0,00	0,68
Cannabinol	0,00	0,00	6,79
Desconocidos	10,31	7,91	10,59

6.11. Referencias

- [1] Guo, F.; Jia, X.; Liang, S.; Zhou, N.; Chen, P.; Ruan, R. (2020). *Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification*. Bioresource technology, 298, 122263.
- [2] 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, 37(5), 611-630.
- [3] Santamaria, L.; Beirrow, M.; Mangold, F.; Lopez, G.; Olazar, M.; Schmid, M.; Li, Z.; Scheffknecht, G. (2021). *Influence of temperature on products from fluidized bed pyrolysis of wood and solid recovered fuel*. Fuel, 283, 118922.
- [4] Bertero, M.; García, J. R.; Sedran, U. (2019). Chapter 17- *Thermochemical processes aimed at the energy valorization of cow manure from feedlots*. In Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts (pp. 317-338). Woodhead Publishing.
- [5] Bertero, M.; García, J. R.; Falco, M.; Sedran, U. (2020). *Conversion of cow manure pyrolytic tar under FCC conditions over modified equilibrium catalysts*. Waste and biomass valorization, 11(6), 2925-2933.
- [6] 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.
- [7] Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. (2012). *Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning*. Fuel, 95, 263-271.
- [8] Zhang, Y.; Chen, D. Y.; Zhang, D.; Zhu, X. F. (2012). *TG-FTIR analysis of bio-oil and its pyrolysis/gasification property*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 40(10), 1194-1199.
- [9] Mantilla, S. V.; Gauthier-Maradei, P.; Gil, P. Á.; Cárdenas, S. T. (2014). *Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 108, 284-294.
- [10] Scholze, B.; Meier, D. (2001). *Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 60(1), 41-54.
- [11] Scholze, B. (2002). *Long-term stability, catalytic upgrading, and application of pyrolysis oils: improving the properties of a potential substitute for fossil fuels* (Doctoral dissertation, Staats-und Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky).
- [12] Kanabus, J.; Bryła, M.; Roszko, M.; Modrzewska, M.; Pierzgalski, A. (2021). *Cannabinoids—Characteristics and potential for use in food production*. Molecules, 26(21), 6723.
- [13] Resolución 59/2019, INASE, Instituto Nacional de Semillas, 2019. Disponible en: www.argentina.gob.ar (consulta 02/2024).
- [14] Czégény, Z.; Nagy, G.; Babinszki, B.; Bajtel, Á.; Sebestyén, Z.; Kiss, T.; Csupor-Löffler, B.; Tóth, B.; Csupor, D. (2021). *CBD, a precursor of THC in e-cigarettes*. Scientific Reports, 11(1), 8951.
- [15] Aizpurua-Olaizola, O.; Soydaner, U.; Öztürk, E.; Schibano, D.; Simsir, Y.; Navarro, P.; Etxebarria, N.; Usobiaga, A. (2016). *Evolution of the cannabinoid and terpene content during the growth of Cannabis sativa plants from different chemotypes*. Journal of natural products, 79(2), 324-331.

- [16] del Río, J. C.; Lino, A. G.; Colodette, J. L.; Lima, C. F.; Gutiérrez, A.; Martínez, Á. T.; Lu, F.; Ralph, J.; Rencoret, J. (2015). *Differences in the chemical structure of the lignins from sugarcane bagasse and straw*. Biomass and Bioenergy, 81, 322-338.
- [17] Zhang, X.; Li, J.; Yang, W.; Blasiak, W. (2011). *Formation mechanism of levoglucosan and formaldehyde during cellulose pyrolysis*. Energy & Fuels, 25(8), 3739-3746.
- [18] 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.
- [19] Rosado, M. J.; Rencoret, J.; Marques, G.; Gutiérrez, A.; Del Río, J. C. (2021). *Structural characteristics of the guaiacyl-rich lignins from rice (Oryza sativa L.) husks and straw*. Frontiers in Plant Science, 12, 640475.
- [20] 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.
- [21] Varma, A. K.; Mondal, P. (2017). *Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products*. Industrial Crops and Products, 95, 704-717.
- [22] Vitolo, S.; Bresci, B.; Seggiani, M.; Gallo, M. G. (2001). *Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles*. Fuel, 80(1), 17-26.
- [23] Kanaujia, P. K.; Sharma, Y. K.; Agrawal, U. C.; Garg, M. O. (2013). *Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 42, 125-136.
- [24] Biswas, B.; Pandey, N.; Bisht, Y.; Singh, R.; Kumar, J.; Bhaskar, T. (2017). *Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk*. Bioresource technology, 237, 57-63.
- [25] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. (2006). *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*. Chemical reviews, 106(9), 4044-4098.
- [26] Mante, O. D.; Agblevor, F. A. (2010). *Influence of pine wood shavings on the pyrolysis of poultry litter*. Waste Management, 30(12), 2537-2547.
- [27] Kwiatkowski, J. S.; Leszczyński, J.; Teca, I. (1997). *Molecular structure and infrared spectra of furan, thiophene, selenophene and their 2, 5-N and 3, 4-N derivatives: density functional theory and conventional post-Hartree-Fock MP2 studies*. Journal of molecular structure, 436, 451-480.
- [28] Ismail, A. A.; van de Voort, F. R.; Sedman, J. (1997). Chapter 4- *Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications*. In Techniques and instrumentation in analytical chemistry (Vol. 18, pp. 93-139). Elsevier.
- [29] 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 13C-NMR*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 387-400.
- [30] Espinoza-Acosta, J. L.; Torres-Chávez, P. I.; Carvajal-Millán, E.; Ramírez-Wong, B.; Bello-Pérez, L. A.; Montaña-Leyva, B. (2014). *Ionic liquids and organic solvents for recovering lignin from lignocellulosic biomass*. BioResources, 9(2), 3660-3687.

- [31] Al-Sabawi, M.; Chen, J.; Ng, S. (2012). *Fluid catalytic cracking of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review*. Energy & Fuels, 26(9), 5355-5372.
- [32] Pujro, R.; García, J. R.; Bertero, M.; Falco, M.; Sedran, U. (2021). Review on reaction pathways in the catalytic upgrading of biomass pyrolysis liquids. Energy & Fuels, 35(21), 16943-16964.
- [33] 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.
- [34] Adhikari, S.; Auad, M.; Via, B.; Shah, A.; Patil, V. (2020). *Production of novolac resin after partial substitution of phenol from bio-oil*. Transactions of the ASABE, 63(4), 901-912.
- [35] 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.
- [36] Zhang, R.; Wang, H.; Jiang, X.; You, Z.; Yang, X.; Ye, M. (2018). *Thermal storage stability of bio-oil modified asphalt*. Journal of Materials in Civil Engineering, 30(4), 04018054.
- [37] Yang, S. H.; Suciptan, T. (2016). *Rheological behavior of Japanese cedar-based biobinder as partial replacement for bituminous binder*. Construction and Building Materials, 114, 127-133.
- [38] Ariza, C.; Pujro, R.; Bertero, M.; Sedran, U.; Falco, M. (2019). *Bio-asfaltos. Impacto de la incorporación de productos de pirólisis de biomasa residual (tar) a asfaltos convencionales*. Actas del XXI Congreso Argentino de Catálisis y el X Congreso de Catálisis del Mercosur. págs. 249-253.
- [39] 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.
- [40] Wang, C.; Li, M.; Fang, Y. (2019). *Upgrading of pyrolytic lignin into hexamethylbenzene with high purity: demonstration of the “all-to-one” biochemical production strategy in thermo-chemical conversion*. Green chemistry, 21(5), 1000-1005.
- [41] Zhang, X.; Chen, Q.; Zhang, Q.; Wang, C.; Ma, L.; Xu, Y. (2018). *Conversion of pyrolytic lignin to aromatic hydrocarbons by hydrocracking over pristine MoO₃ catalyst*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 135, 60-66.
- [42] Figueirêdo, M. B.; Jotic, Z.; Deuss, P. J.; Venderbosch, R. H.; Heeres, H. J. (2019). *Hydrotreatment of pyrolytic lignins to aromatics and phenolics using heterogeneous catalysts*. Fuel processing technology, 189, 28-38.
- [43] Taverna, M. E.; Busatto, C. A.; Saires, P. J.; Bertero, M. P.; Sedran, U. A.; Estenoz, D. A. (2022). *Bio-composite films based on alginate and rice husk tar microparticles loaded with eugenol for active packaging*. Waste and Biomass Valorization, 13(6), 3061-3070.

CAPÍTULO 7
GASIFICACIÓN DE BIOMASAS
RESIDUALES

7.1. Introducción

En este capítulo se exponen los resultados y discusiones resultantes de la gasificación de cáscara de arroz, del bagazo de caña de azúcar y de la mezcla de residuos de cannabis. Se investigó la funcionalidad del gasificador de lecho móvil a escala laboratorio, cuyo diseño, construcción y puesta a punto se desarrolló en *Capítulo 4*, y la optimización del procesamiento para cada biomasa. Para ello se analizó la influencia de tres parámetros operativos: relación de equivalencia, tiempo de residencia de la biomasa y temperatura, sobre la eficiencia de gasificación, el poder calorífico de los gases y los rendimientos a productos.

Se utilizó el diseño estadístico presentado en el *Capítulo 4, Sección 4.6*, como base del diseño de experimentos, y la gráfica de superficie de respuesta para el análisis de los resultados. El objetivo fue analizar el efecto individual y combinado de las variables operativas, para que produzcan, para cada biomasa, altos rendimientos a gases, con alto poder calorífico, alta eficiencia de gasificación y bajo contenido de alquitranes.

7.2. Experimentos de gasificación

Como se expresó en el *Capítulo 1, Sección 1.5.2*, la gasificación es un proceso termoquímico que descompone prácticamente cualquier material que contenga carbono en compuestos más simples a través de la oxidación parcial de la materia prima en una atmósfera reductora en presencia de aire, oxígeno y/o vapor [1], obteniéndose un producto gaseoso (gas producto, gas de síntesis o gas pobre), uno sólido (char de gasificación) y compuestos condensables (alquitranes). El gas producto se compone principalmente de H_2 , CO , CH_4 , CO_2 y N_2 (si se utiliza aire en la gasificación) en diversas proporciones [2]. El char de gasificación incluye la fracción orgánica no convertida y el material inorgánico presente en la biomasa tratada [3]. La fase condensable (los alquitranes) está formada por numerosos compuestos orgánicos que, una vez condensados, tienen características similares a las de los aceites bituminosos. Los alquitranes son una mezcla compleja de hidrocarburos condensables que comprende compuestos aromáticos desde un solo anillo hasta cinco anillos, fenoles, más otros hidrocarburos que contienen oxígeno e hidrocarburos poliaromáticos complejos (PAH) [4].

Durante la gasificación de la biomasa pueden distinguirse cuatro etapas; la primera es el **secado**, donde, a 100-200 °C, se reduce el contenido de humedad de la biomasa a menos del 5 %. La segunda etapa es la **pirólisis**, donde ocurre esencialmente la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno o aire, reduciéndose la materia volátil de la misma hasta quedar carbonizada, liberándose gases (óxidos de carbono e hidrocarburos) y, si se produce condensación a bajas temperaturas, alquitranes líquidos. La tercera etapa es la oxidación, donde se produce la reacción entre la biomasa carbonizada y el oxígeno del aire, lo que da lugar a la formación de CO_2 ; también se oxida el H_2 producido en la pirólisis para generar agua, y como el O_2 se encuentra presente en cantidades subestequiométricas, puede ocurrir una oxidación parcial del C resultando en la generación de CO. En esta etapa se libera gran cantidad de calor. La cuarta etapa es la **reducción**, donde se

producen varias reacciones de reducción, en su mayoría endotérmicas, que transforman gran parte de los componentes del char, en gas producto [5-6].

Dichas etapas se pueden identificar en ciertas regiones espaciales en gasificadores downdraft, y dado que el reactor que se utilizó en esta Tesis, cuyo diseño, construcción y puesta a punto se presentaron en el *Capítulo 4*, reproduce el comportamiento de dichos reactores, porque biomasa y agente oxidante se mueven en co-corriente, los procesos que ocurren en la gasificación, se desarrollan espacialmente en este reactor como se muestra en la Figura 7.1, que presenta las etapas de gasificación para el reactor horizontal, con aire como agente oxidante.

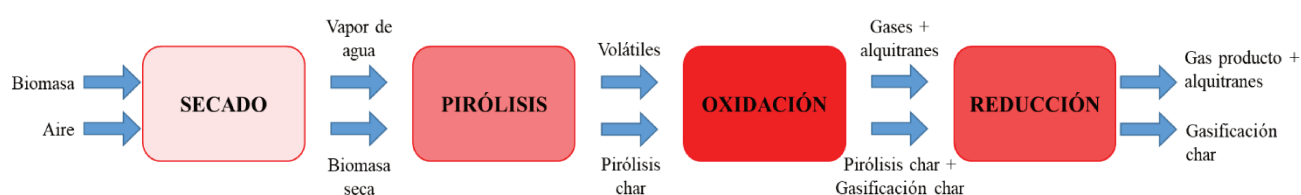


Figura 7.1. Etapas de gasificación en el reactor horizontal de lecho móvil empleado en esta Tesis.

Las reacciones que se llevan a cabo en cada etapa del proceso de gasificación ya fueron detalladas en el *Capítulo 1*. Dado el número de reacciones y posibles mecanismos involucrados, es razonable que la conversión general esté severamente influenciada por las características de la biomasa, los parámetros del proceso y el diseño de los gasificadores. Las características y propiedades de la biomasa que deben considerarse son el tamaño, la densidad y las composiciones elemental, proximal, lignocelulósica y de cenizas. Los parámetros operativos en la gasificación son la temperatura y presión de operación, el tipo y cantidad de agente oxidante, y la tasa de consumo y el tiempo de residencia de la biomasa. El diseño del gasificador debe ser acorde, o poder adaptarse a las características físicas de la biomasa, y va a influir en el modo de poner en contacto los reactivos dentro del gasificador [5;7]. Todas estas variables repercutirán en los resultados obtenidos en el proceso de gasificación. Para la evaluación del rendimiento del proceso, se utilizan dos parámetros relevantes: la composición del gas producto, que determina el poder calorífico del gas, y la eficiencia de la gasificación.

En este contexto, se llevaron a cabo experimentos de gasificación de biomasas residuales en el equipo descrito en el *Capítulo 4, Sección 4.2*. Las biomasas que se estudiaron fueron cáscara de arroz (CA), bagazo de caña de azúcar (BCA) y una mezcla de residuos de cannabis (RC). El objetivo no fue solamente evaluar la gasificación de las distintas biomasas, sino también estudiar la influencia de tres parámetros operativos en los rendimientos de operación. Para esto se realizó un diseño de experimentos (detallado en el *Capítulo 4, Sección 4.5*) y se utilizaron relaciones de equivalencia (ER) (Ecuación 4.1) con valores de 0,2, 0,3 y 0,4, tiempos de residencia de la biomasa (t_R) con valores 30, 50 y 70 min y temperaturas de gasificación (T) cuyos valores fueron 750, 800 y 850 °C. Los resultados se reflejan en los rendimientos de gasificación (Ecuaciones 4.9-4.11), el poder calorífico del gas (PCI) (Ecuación 4.12) y la eficiencia de gasificación (EG) (Ecuación 4.13).

El diseño experimental incluyó un total de 15 experimentos, que se realizaron de esta manera para cada biomasa, por lo que se realizó un total de 45 experimentos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación, cada biomasa por separado.

7.2.1. Gasificación de cáscara de arroz

Los resultados obtenidos en los experimentos de gasificación de cáscara de arroz se presentan en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Resultados de experimentos de gasificación de CA.

EXP.	T (°C)	ER	t _R (min)	PCI gas (kcal Nm ⁻³)	EG (%)	Gases (%p)	Alquitranes (%p)	Char (%p)
1	800	0,4	30	364,1	22,6	45,53	14,14	40,33
2	800	0,3	50	568,8	28,5	53,82	5,62	40,56
3	800	0,4	70	479,4	34,2	45,85	16,67	37,48
4	750	0,4	50	300,5	17,9	42,47	16,13	41,41
5	750	0,2	50	845,3	37,0	43,65	14,22	42,13
6	850	0,3	30	505,3	23,7	55,66	4,79	39,55
7	800	0,2	70	818,5	38,2	46,33	12,99	40,67
8	850	0,2	50	1069,0	51,2	52,73	4,91	42,36
9	800	0,2	30	847,8	34,4	43,33	15,32	41,35
10	750	0,3	70	493,4	23,3	44,21	14,02	41,77
11	800	0,3	50	500,8	24,1	54,60	4,82	40,58
12	800	0,3	50	571,9	32,3	44,22	14,75	41,03
13	850	0,3	70	750,1	47,6	50,28	12,79	36,93
14	850	0,4	50	458,0	30,0	46,11	16,75	37,14
15	750	0,3	30	366,1	16,0	50,28	6,86	42,86

Como se muestra en la Tabla 7.1, en el estudio de la gasificación de CA se obtuvo un rendimiento a gases que varió entre 43 y 56 %p y un alto rendimiento a char que estuvo entre 37 y 43 %p, lo que es consistente con el alto contenido de cenizas presente originalmente en la biomasa (Tabla 3.2) y con lo reportado en bibliografía para gasificación de cáscara de arroz [8-10].

El rendimiento a alquitranes reportado corresponde a la diferencia en peso de la silica gel antes y después del experimento. Cabe destacar que en los realizados con CA se observó, en relación a la silica gel, que lo retenido corresponde mayormente a agua condensada, aunque se confirmó la presencia de compuestos orgánicos de alquitrán de gasificación en el análisis GC-MS realizado a un extracto con cloruro de metileno (Capítulo 2, Sección 2.4.2).

A modo de referencia se tomó una foto a la silica gel de uno de los experimentos (Figura 7.2) en la cual se observa que posee una baja coloración marrón oscura (correspondiente a alquitranes) y en la Tabla 7.2 se

muestran los resultados de la composición del alquitrán extraído de la silica gel luego de la gasificación de CA, expresado de un modo semicuantitativo, en porcentaje de área relativa. Se identificaron 23 compuestos que fueron agrupados en 5 grupos y el porcentaje en área corresponde al total de picos encontrados. El análisis detallado de todos los compuestos identificados, así como su contribución relativa al total de área integrada, se presentan en el Anexo 7-A, donde se observa que estos alquitranes presentan alta proporción de fenol e hidrocarburos poliaromáticos.



Figura 7.2. Silica gel luego de la gasificación de CA.

Tabla 7.2. Composición de alquitranes de gasificación de CA.

	Compuestos (%área)
Fenoles	46,17
Hidrocarburos	43,31
Nitrogenados	3,71
Cetonas	2,37
Furanos	2,67
Desconocidos	1,77

En cuanto al poder calorífico de los gases obtenidos, se observa que hubo condiciones operativas que permitieron obtener valores mayores a 800 kcal Nm^{-3} , tal es el caso de los experimentos 5, 7, 8 y 9 (Tabla 7.1). En dichos experimentos el factor que se repite es la ER de 0,2, lo cual es un indicio de que para este diseño y biomasa, éste sería un valor conveniente para lograr valores elevados de PCI del gas. Sin embargo, también puede verse que los experimentos 5, 7 y 9 generaron altos rendimientos a alquitranes (14,22, 12,99 y 15,32 %p, respectivamente). Susastriawan y col. [11] gasificaron cáscara de arroz en un reactor downdraft escala banco y encontraron que el mayor PCI del gas se obtenía a una relación de equivalencia de 0,2.

Respecto de la eficiencia de gasificación, los experimentos 3, 5, 7, 8 y 9 presentaron eficiencias mayores al 34 %. La mayoría coinciden con el mayor PCI del gas. Pero sólo el experimento 8 presenta una eficiencia mayor al 50 %, que es un valor considerado aceptable en gasificación [11]. También presentó el mayor PCI del gas,

un alto rendimiento a gases y bajo a alquitranes. Yoon y col. [12], estudiaron la gasificación de cáscara de arroz y pellets de cáscara de arroz en un reactor downdraft de escala industrial, y obtuvieron eficiencias de gasificación de 50 al 70%.

Por lo tanto, fue posible concluir que las condiciones operativas del experimento 8 ($T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $ER = 0,2$ y $t_R = 50\text{ min}$) son las mejores para la obtención un alto PCI del gas y alta eficiencia de gasificación, en la gasificación de cáscara de arroz en el reactor de lecho móvil utilizado; en la Figura 7.3 se presenta la composición de gas producto para dicho experimento.

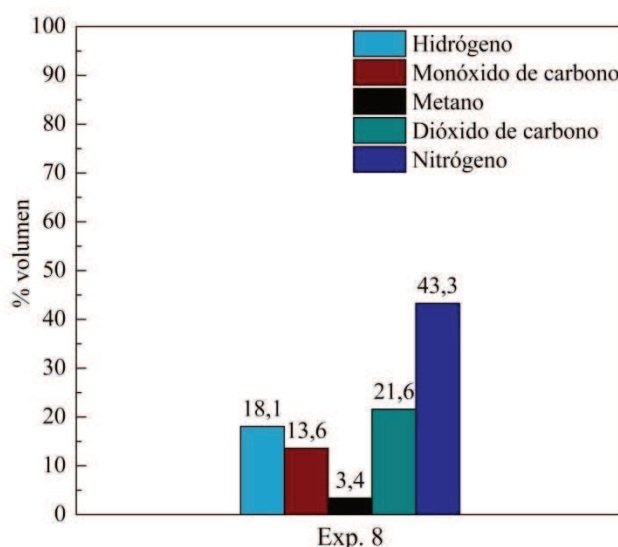


Figura 7.3. Composición de los gases de gasificación de CA del experimento 8.

Kaupp y Goss [9] estudiaron las propiedades de la cáscara de arroz y su gasificación y encontraron, como también se observa en esta Tesis, que la mayor parte de las cenizas de cáscara de arroz es SiO_2 (94 %) y que la gran cantidad de cenizas (14-20 %) en las cáscaras de arroz no es por sí sola razón por la que no puedan gasificarse satisfactoriamente, sino que hay otros factores que influyen, como la retención de un esqueleto de silicio durante el proceso de gasificación.

7.2.2. Gasificación de bagazo de caña de azúcar

En la Tabla 7.3 se presentan los resultados de los 15 experimentos de gasificación de bagazo de caña de azúcar.

La gasificación de BCA produjo mayores rendimientos a gases (entre 64 y 73 %p) y menores a char (entre 21 y 26 %p) que la de CA y RC (ver en *Sección 7.2.3*). El bajo rendimiento a char se explica por el menor contenido en cenizas de la materia prima, que es de 3,5 %p (Tabla 3.2 en *Capítulo 3*). La alta producción de gases se explica por el alto contenido en material volátil del bagazo (ver Tabla 3.2) [13], como lo indicaron Jenkins y col. [14]: la combinación de un alto contenido de oxígeno y de materia orgánica volátil en la

biomasa, indica su potencial para generar grandes cantidades de gases inorgánicos durante su combustión o gasificación.

Tabla 7.3. Resultados de los experimentos de gasificación de BCA.

EXP.	T (°C)	ER	t _R (min)	PCI gas (kcal Nm ⁻³)	EG (%)	Gases (%p)	Alquitranes (%p)	Char (%p)
1	800	0,4	30	498,9	31,9	66,92	10,33	22,75
2	800	0,3	50	666,0	36,6	67,68	10,35	21,97
3	800	0,4	70	525,8	35,1	66,54	12,49	20,97
4	750	0,4	50	578,9	48,1	67,65	8,92	23,44
5	750	0,2	50	949,1	40,7	66,25	9,43	24,32
6	850	0,3	30	731,6	42,8	67,97	11,37	20,66
7	800	0,2	70	1037,0	53,8	69,09	7,06	23,85
8	850	0,2	50	1166,8	59,7	67,10	11,69	21,21
9	800	0,2	30	1011,6	45,4	63,76	9,98	26,26
10	750	0,3	70	657,6	37,3	68,52	6,81	24,68
11	800	0,3	50	793,4	46,2	67,92	9,78	22,30
12	800	0,3	50	759,4	43,9	68,16	8,28	23,57
13	850	0,3	70	891,4	60,0	72,80	6,19	21,02
14	850	0,4	50	588,8	42,5	70,52	8,47	21,01
15	750	0,3	30	662,4	37,1	65,71	11,54	22,75

Raheem y col. [15] observaron que el aumento de temperatura de reacción y el tiempo de residencia de la biomasa promueven a una mayor producción de gases, lo cual se observó en el experimento 13, que se realizó a 850 °C y con 70 min de residencia de la biomasa, y que produjo el mayor rendimiento a gases.

El rendimiento a alquitranes retenidos en la trampa de silica gel estuvo entre 6,2 y 12,5 %p. Como se observa en la Figura 7.4, dicho porcentaje corresponde a alquitranes y agua, pero se detectó mediante GC-MS un mayor número de compuestos, en todos los grupos químicos, que los encontrados en el alquitrán de CA. En la Tabla 7.4 se muestra la composición de alquitranes agrupada en 5 familias químicas y se indica el contenido en porcentaje de área respecto del área total integrada.

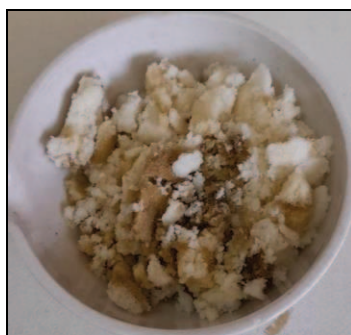


Figura 7.4. Silica gel luego de la gasificación de BCA.

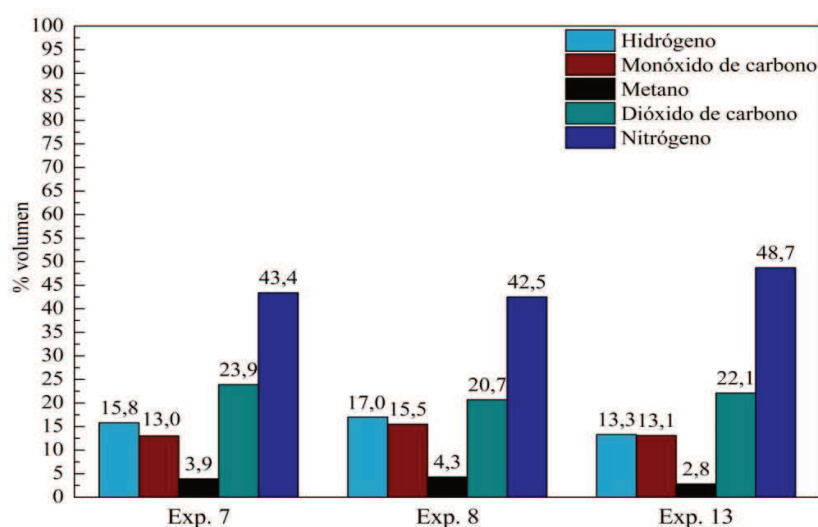
Tabla 7.4. Composición de alquitranes de gasificación de BCA.

	Compuestos (%área)
Fenoles	39,78
Hidrocarburos	50,53
Nitrogenados	2,97
Cetonas	1,04
Furanos	2,52
Desconocidos	3,16

La composición detallada de los alquitranes de gasificación de bagazo se presenta en el Anexo 7-A. Allí se observa que se identificaron un total de 33 compuestos, correspondiendo más del 50 %área a hidrocarburos, lo cual es consistente con el alto contenido en celulosa y hemicelulosa del bagazo (Tabla 3.2). Al igual que con los alquitranes de CA, gran cantidad de hidrocarburos eran poliaromáticos y el fenol fue el componente fenólico en mayor cantidad.

Como se muestra en la Tabla 7.3, los experimentos 5, 7, 8, 9 y 13 generaron gases con poder calorífico mayor a 800 kcal Nm^{-3} , pero los experimentos 5 y 9 tuvieron una eficiencia menor al 50 %. Por tanto, los experimentos 7, 8 y 13 se toman como representativas de la gasificación de BCA, ya que se obtienen mejores resultados. Del total de experimentos, el 8 presentó el mayor PCI del gas ($1166,8 \text{ kcal Nm}^{-3}$) y una eficiencia de 59,7 %. La eficiencia más alta se obtuvo en el experimento 13, que fue de 60 %. Ese valor puede explicarse por el mayor rendimiento a gases, pero los mismos tenían gran contenido en N_2 , por lo cual su PCI fue el menor de los tres experimentos seleccionados.

La composición de los gases de gasificación observada en los tres experimentos seleccionados para BCA se presentan en la Figura 7.5.

**Figura 7.5.** Composición de los gases de gasificación de BCA de los tres experimentos seleccionados.

En los experimentos de gasificación de bagazo seleccionados no se observó un patrón de variables repetitivo. No obstante, sí pudo apreciarse que la menor temperatura (750 °C), el menor tiempo de residencia de la biomasa (30 min) y la mayor relación de equivalencia (0,4), no mejoraban los resultados del proceso.

7.2.3. Gasificación de residuos de cannabis

Los resultados de la gasificación de la mezcla de residuos de cannabis, se muestra en la Tabla 7.5. En la misma se observa que se obtuvieron rendimientos a char y gases intermedios entre los obtenidos con CA y BCA.

Tabla 7.5. Resultados experiencias de gasificación de RC.

EXP.	T (°C)	ER	t _R (min)	PCI gas (kcal Nm ⁻³)	EG (%)	Gases (%p)	Alquitranes (%p)	Char (%p)
1	800	0,4	30	486,0	33,4	55,37	15,15	29,48
2	800	0,3	50	849,5	58,4	57,13	13,98	28,89
3	800	0,4	70	634,8	38,7	65,48	3,69	30,83
4	750	0,4	50	460,8	32,6	56,87	13,90	29,23
5	750	0,2	50	1044,2	52,3	51,70	15,68	32,62
6	850	0,3	30	709,7	39,8	54,20	16,30	29,50
7	800	0,2	70	1131,8	58,6	59,78	11,31	28,91
8	850	0,2	50	1401,5	70,4	50,87	7,56	41,57
9	800	0,2	30	841,3	34,7	56,22	11,95	31,83
10	750	0,3	70	700,2	40,6	58,04	10,98	30,98
11	800	0,3	50	755,1	45,5	55,32	16,14	28,54
12	800	0,3	50	759,3	47,5	59,19	12,71	28,10
13	850	0,3	70	1050,5	77,0	62,85	13,93	23,22
14	850	0,4	50	719,5	58,2	63,56	12,50	23,95
15	750	0,3	30	702,0	40,4	52,32	12,11	35,57

Los rendimientos a gases estuvieron comprendidos entre 50 y 66 %p, a alquitranes entre 3 y 17 %p y a char entre 23 y 42 %p. En la Figura 7.6 se muestra una foto de la sílice luego de la gasificación de RC, en donde claramente se observa que tiene mayor contenido de alquitranes que las CA y BCA, lo que también fue confirmado mediante el análisis GC-MS, en el cual fue posible identificar 75 compuestos, que son muchos más que en la sílica gel empleada para las otras biomasas. La mayor producción de alquitranes de RC también fue observada en pirólisis (Capítulo 5), en donde el rendimiento a tar fue mayor que el de las otras biomasas.



Figura 7.6. Silica gel luego de la gasificación de RC.

En la Tabla 7.6 se presenta la composición de los alquitranes de gasificación de RC con los compuestos reunidos en cinco grupos, y mostrando qué porcentaje en área representan respecto del total del área integrada. Se observa que son principalmente hidrocarburos y compuestos nitrogenados, siendo la mayoría de estos aromáticos. A diferencia de los alquitranes de CA y BCA, los alquitranes de RC presentaron mayor proporción y una alta variedad en compuestos nitrogenados, lo cual se debe a la composición de la biomasa de origen, que presentó mayor contenido en N y en proteínas (Tabla 3.2). En la Tabla 7-A se presenta la composición detallada, mostrando que en los alquitranes de RC, 39 de 75 compuestos son nitrogenados. Lo mismo fue observado en el análisis del tar de pirólisis (Capítulo 6, Tablas 6.4 y 6-A).

Tabla 7.6. Composición de alquitranes de gasificación de RC.

	Alquitranes (%área)
Fenoles	11,30
Hidrocarburos	43,00
Nitrogenados	36,58
Cetonas	0,49
Furanos	0,97
Desconocidos	7,66

En relación a los resultados mostrados en la Tabla 7.5, con esta biomasa hubo condiciones operativas que generaron eficiencias mayores a 50 %, tal es el caso de los experimentos 2, 5, 7, 8, 13 y 14, destacándose que los experimentos 8 y 13 produjeron eficiencias de gasificación de más del 70 %, con rendimientos a gases de 50,9 y 62,8 %p, respectivamente. Se destaca además que en 4 experimentos los gases producidos tenían PCI mayores a 1000 kcal Nm⁻³ con EG mayores a 50 %, a diferencia de la gasificación de CA en la que sólo un experimento cumplió esta condición y de BCA en la que dos la cumplieron. La composición de los gases de gasificación de los cuatro experimentos mencionados se muestra en la Figura 7.7.

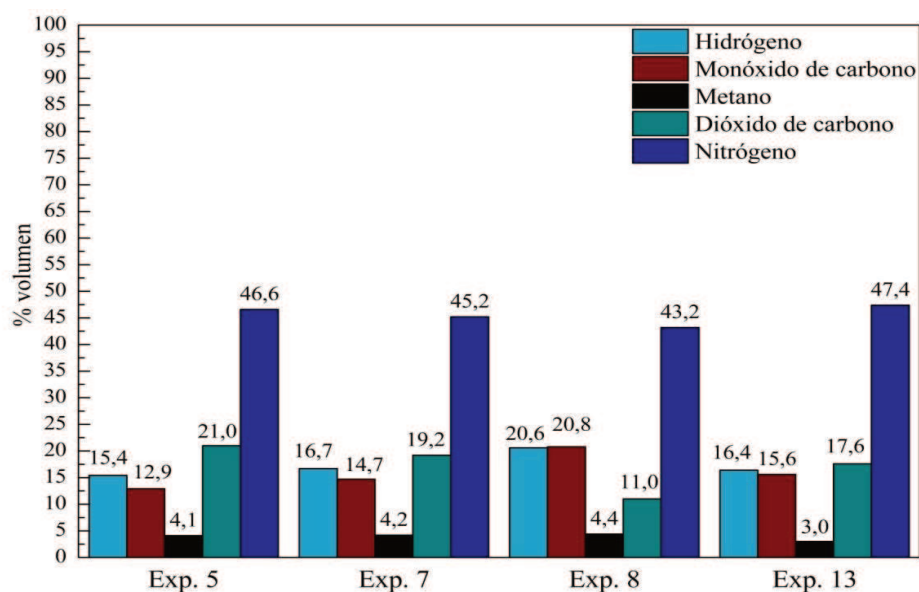


Figura 7.7. Composición de los gases de gasificación de RC de experimentos seleccionados.

En la gasificación de RC se pudo observar que la mayor temperatura (850 °C) fue el parámetro empleado en los experimentos 8 y 13, que fueron los que produjeron gases con mayor poder calorífico y mayor eficiencia de gasificación.

7.3. Análisis estadístico de resultados

La calidad del gas producto (poder calorífico) y la eficiencia de gasificación son parámetros importantes al juzgar la eficiencia de un gasificador. Es deseable un alto PCI del gas, alto rendimiento a gases y alta EG (la cual depende de las dos variables anteriores) [7]. En la sección anterior se observó que hubo experimentos de gasificación que cumplieran con dichos requerimientos. En esta sección se presenta el análisis de los parámetros de gasificación que generan los valores más altos de dichas respuestas, para lo que se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) para construir modelos de predicción empíricos. Con dichos modelos se estudiaron los efectos lineales y cuadráticos de los parámetros experimentales, incluidas sus interacciones, sobre el PCI del gas y la EG para cada biomasa. De esta manera se obtuvo un modelo polinomial para el ajuste de los datos experimentales, que tiene la forma de la ecuación 7.1, y cuya bondad para cada respuesta se comprobó a partir del valor de R^2 y R^2 ajustado. El R^2 expresado porcentualmente se interpreta como el porcentaje de variabilidad en la respuesta explicada por el modelo estadístico y el R^2 ajustado corrige el valor de R^2 considerando el tamaño de la muestra y el número de términos en el modelo [16].

$$Res. = A + B * T + C * ER + D * t_R + E * T^2 + F * T * ER + G * T * t_R + H * ER^2 + I * ER * t_R + J * t_R^2 \quad [7.1]$$

donde Res. es la respuesta que en este caso puede ser PCI gas o EG; A a J son coeficientes; T es temperatura; ER es la relación de equivalencia; t_R es el tiempo de residencia de la biomasa en el horno.

Para el análisis del modelo también se utilizó el valor-P, que es un valor probabilístico que permite determinar la importancia de cada coeficiente del modelo polinomial. Cuanto menor sea el valor-P, mayor importancia tiene el coeficiente en el modelado, por lo cual, si este término se excluye, se verá afectado el ajuste. Se toma como parámetro el valor-P menor a 0,05 para indicar que el coeficiente es significativo estadísticamente, con un nivel de confianza del 95,0 % [15].

Junto con el valor-P se utiliza el Diagrama de Pareto para la visualización y determinación de los parámetros más significativos del modelo polinomial. El diagrama es un gráfico de barras en el que se presenta el efecto estandarizado de cada término del ajuste en orden decreciente, desde el efecto más grande al efecto más pequeño, de manera que el parámetro experimental que se encuentra en la parte superior del diagrama es el de mayor importancia en el ajuste de los resultados. El diagrama también grafica una línea de referencia que permite visualizar los parámetros estadísticamente significativos, que son aquellos cuyas barras la cruzan. Los signos (+) indicados en el diagrama muestran un efecto sinérgico, es decir que un aumento en el valor del parámetro de estudio produce un aumento en el valor de respuesta; mientras los signos (-) muestran un efecto antagónico, es decir que un aumento en el valor del parámetro produce una disminución del valor de respuesta.

7.3.1. Poder calorífico de los gases

En el análisis de varianza para PCI del gas de gasificación de cáscara de arroz se encontró que había tres efectos con un valor-P menor a 0,05. Lo anterior significa que la variación de dichos parámetros tiene gran repercusión en la variable respuesta. Para la gasificación de CA, estos parámetros fueron ER, T y ER², como se muestra en el Diagrama de Pareto (Figura 7.8). En el cual se observa, además, que ER es el parámetro de mayor significancia, dado que su valor-P fue 0,0002.

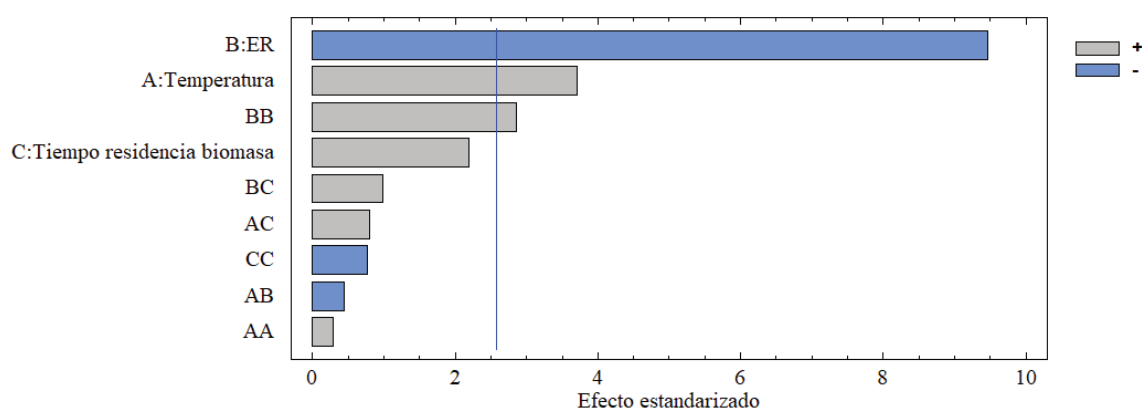


Figura 7.8. Diagrama de Pareto estandarizado para PCI del gas de gasificación de CA.

El estadístico R² indicó que el modelo, así ajustado, explica 95,9677 % de la variabilidad en PCI gas de gasificación de CA. El estadístico R² ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente

número de variables independientes, fue 88,7097 %. Ambos valores son lo suficientemente altos (cercanos a 100 %), indicando un buen ajuste del modelo a los datos experimentales.

A partir del modelo se obtienen las gráficas de superficie de respuesta estimada, que se muestran en la Figura 7.9.

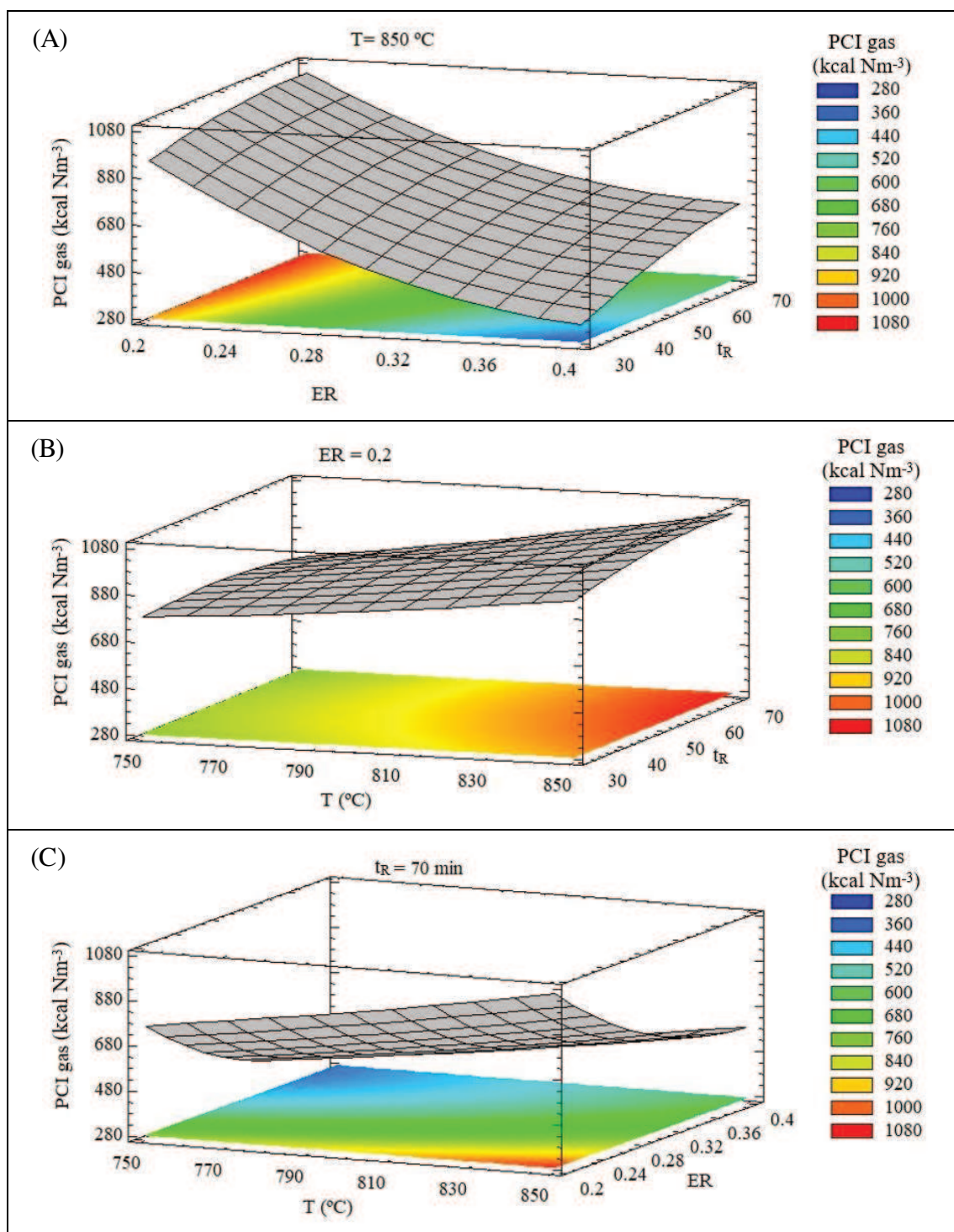


Figura 7.9. Gráficas de superficie de respuesta estimada para PCI del gas de gasificación de CA. (A) T = 850 °C; (B) ER = 0,2; (C) t_R = 70 min.

Se observa en las gráficas de superficie de respuesta de gasificación de CA que como ER es un parámetro significativo, si se mantiene un valor constante (como se muestra en la Figura 7.9 (B)), la superficie de respuesta es más bien plana y horizontal, no produciéndose grandes cambios en PCI del gas con la variación de T y t_R , lo cual es posible verificar con el contorno de superficie de respuesta que no presenta grandes cambios de coloración.

En el análisis de varianza para los experimentos de gasificación de bagazo de caña de azúcar se obtuvo un ajuste con R^2 de 98,0037 % y R^2 ajustado de 94,4104 %. Como se observa, la bondad del ajuste fue mejor que para cáscara de arroz.

En el caso de bagazo de caña de azúcar, dos parámetros tienen valor-P menor a 0,05, ER y T , indicando que el resto de las variables no afectan significativamente al poder calorífico del gas (ver Figura 7.10). Además, el valor-P de ER fue 0,0000, lo que demuestra que es el factor de mayor contribución en el modelo. En la Figura 7.11 se presentan las gráficas de superficie de respuesta obtenidas del modelo.

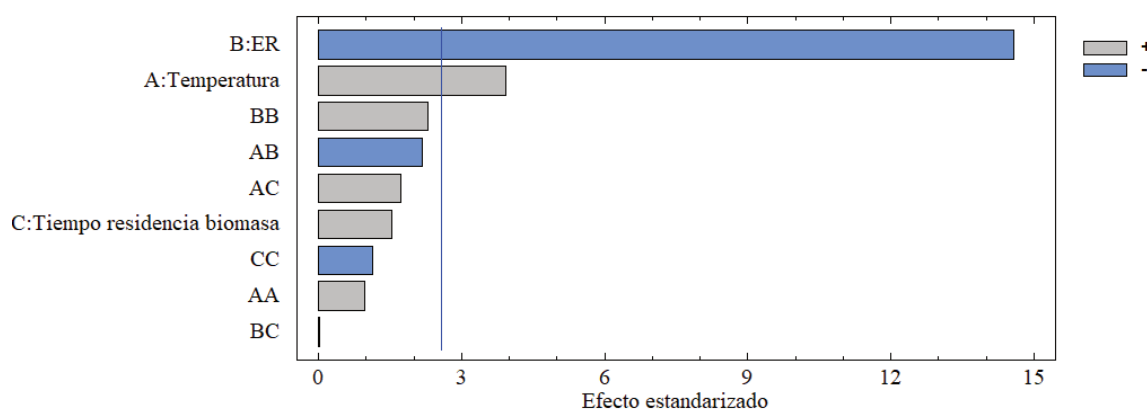


Figura 7.10. Diagrama de Pareto estandarizado para PCI del gas de gasificación de BCA.

En la gasificación de BCA sucedió como en la de CA, siendo ER un factor muy significativo y obteniéndose para $ER = 0,2$ una superficie casi constante. También puede observarse que al variar ER (Figura 7.11 (A) y (C)) son más pronunciados los cambios en PCI del gas.

En el análisis de varianza de los resultados de gasificación de residuos de cannabis, los valores del coeficiente de determinación (R^2) y de la determinación ajustada (R^2 ajustado) fueron 95,8088 % y 88,2647 %, respectivamente. Estos valores son lo suficientemente altos como para corroborar el buen ajuste entre los datos experimentales y los resultados previstos, lo cual también se confirma por la diferencia menor a 20 % entre ambos [15].

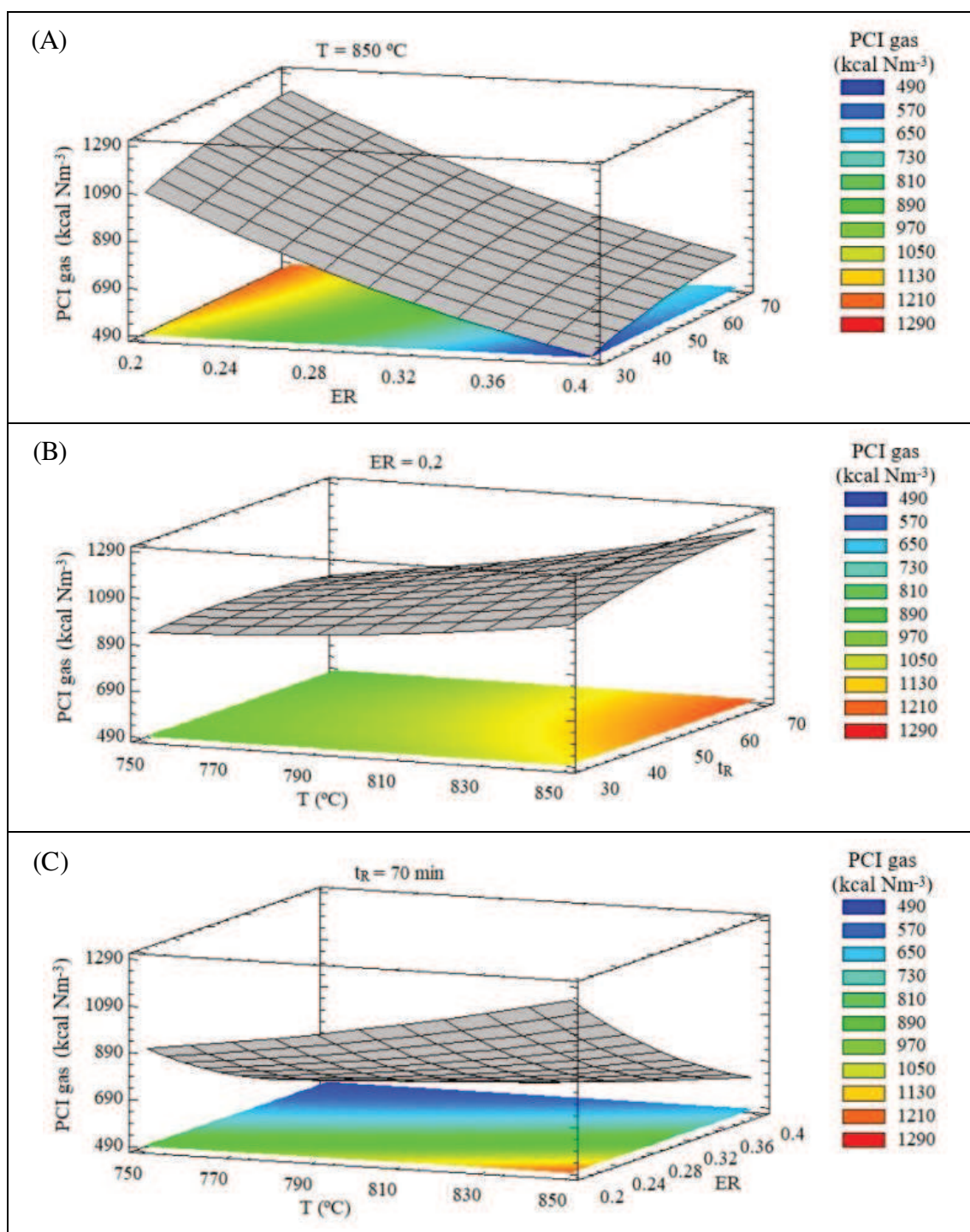


Figura 7.11. Gráficas de superficie de respuesta estimada para PCI del gas de gasificación de BCA. (A) $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) $ER = 0.2$; (C) $t_R = 70\text{ min}$.

El análisis de varianza divide la variabilidad de PCI gas en piezas separadas para cada uno de los efectos y prueba la significancia estadística de cada efecto, comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, tres efectos tuvieron un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0 %. Como se muestra en la Figura 7.12,

los tres parámetros de análisis fueron ER, T y t_R , quedando fuera de significancia sus efectos cuadráticos y las interacciones entre ellos.

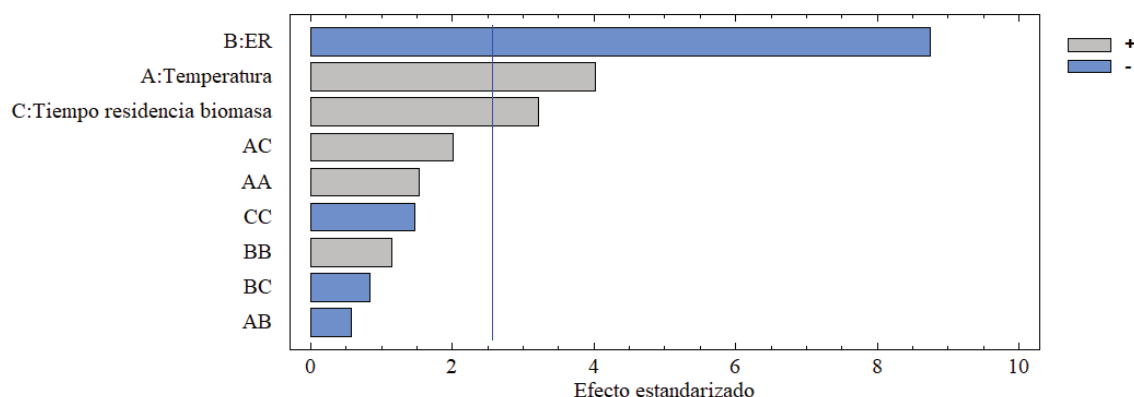


Figura 7.12. Diagrama de Pareto estandarizado para PCI del gas de gasificación de RC.

En la figura anterior se puede observar que ER es el factor de mayor significancia del modelo, el cual presentó un valor-P de 0,0003. También se puede ver que su efecto es negativo, lo que quiere decir que la respuesta aumenta con la disminución del valor de ER.

En la Figura 7.13 se presentan las gráficas de superficie de respuesta obtenidas por el modelado para PCI del gas de gasificación de RC. En la misma se observa que ER es el parámetro más significativo del ajuste estadístico de los experimentos de la gasificación de RC, mostrando gran variación del PCI del gas con la variación de dicho parámetro. En la Figura 7.13 (A) y (C) es posible observar que su efecto es antagónico, ya que al disminuir su valor se produce un aumento en la variable respuesta.

A partir del análisis realizado para los experimentos de gasificación de cada biomasa y el ajuste polinomial de los datos, es posible predecir el valor máximo esperado para PCI del gas y los valores de los parámetros que lo logran. Los mismos se resumen en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Análisis de predicción para PCI del gas. Valores de parámetros provistos por el modelo.

	CA	BCA	RC
PCI esperado (kcal Nm^{-3})	1056,6	1220,1	1441,7
R^2 (%)	96,0	98,0	95,8
R^2 ajustado (%)	88,7	94,4	88,3
T ($^{\circ}\text{C}$)	850,0	849,0	846,0
ER	0,2	0,2	0,2
t_R (min)	67,1	70,0	70,0

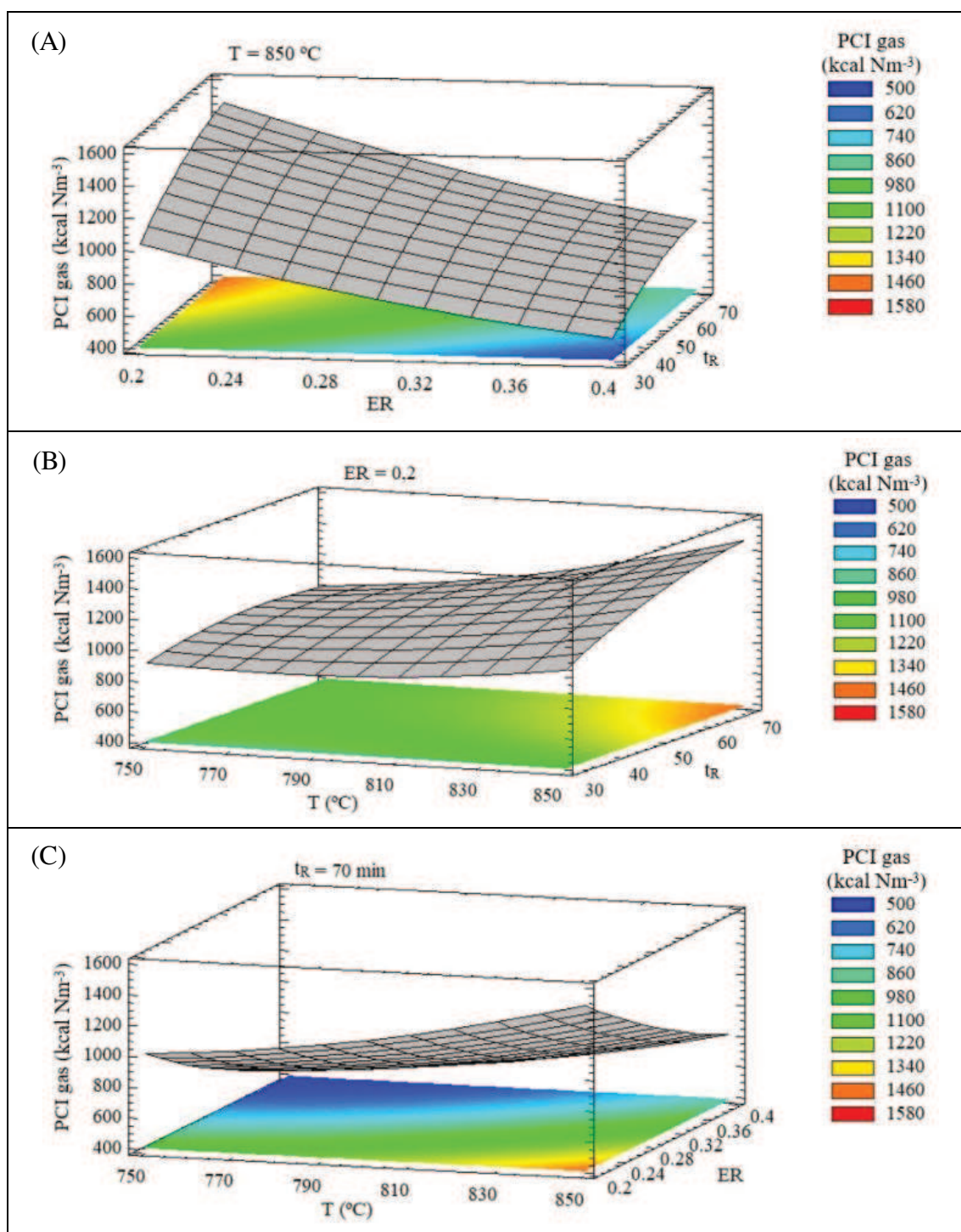


Figura 7.13. Gráficas de superficie de respuesta estimada para PCI del gas de gasificación de RC. (a) T = 850 °C; (b) ER = 0,2; (c) t_R = 70 min.

De acuerdo con Molino y col. [3], el poder calorífico inferior del gas de síntesis varía entre 4 y 13 MJ Nm⁻³ (955 y 3105 kcal Nm⁻³), dependiendo de la materia prima, la tecnología de gasificación y las condiciones operativas. Se pudo corroborar que con el gasificador empleado y con las condiciones operativas adecuadas es posible obtener gases de gasificación con poder calorífico en el rango reportado en la bibliografía. Esta posibilidad lo convierte en una valiosa herramienta de estudio.

7.3.2. Eficiencia de gasificación

La eficiencia del proceso de gasificación es un factor importante que influye en la viabilidad técnica y económica del uso de la tecnología de gasificación para la producción de energía a partir de una biomasa determinada. Se define como el contenido energético del gas producto dividido por el contenido energético de la materia prima de gasificación [1].

El modelado estadístico de la gasificación de CA, BCA y RC para la eficiencia de gasificación (EG) tuvo una menor bondad de ajuste que en el caso del PCI del gas, como se verá a continuación, pero fue suficiente para establecer las correspondientes conclusiones.

Para los experimentos de gasificación de CA, el modelo explicó el 89,9209 % (R^2) de la variabilidad en eficiencia de gasificación, mientras que el R^2 ajustado fue de 71,7785 %, siendo la diferencia de éstos no mayor al 20 %. En este caso, tres efectos tuvieron un valor-P menor que 0,05 ($T = 0,0121$, $ER = 0,0141$ y $t_R = 0,0278$), indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0 %.

En la Figura 7.14 se muestra el diagrama de Pareto para EG de CA, donde se observa que la temperatura y el tiempo de residencia influyen positivamente en la eficiencia de gasificación, mientras que ER lo hace negativamente. También se observa que los efectos de estos parámetros no son tan significativos, ya que no sobrepasan extensivamente la línea de referencia, como si sucedió en los análisis para PCI del gas (caso ER en Figuras 7.8, 7.10 y 7.12).

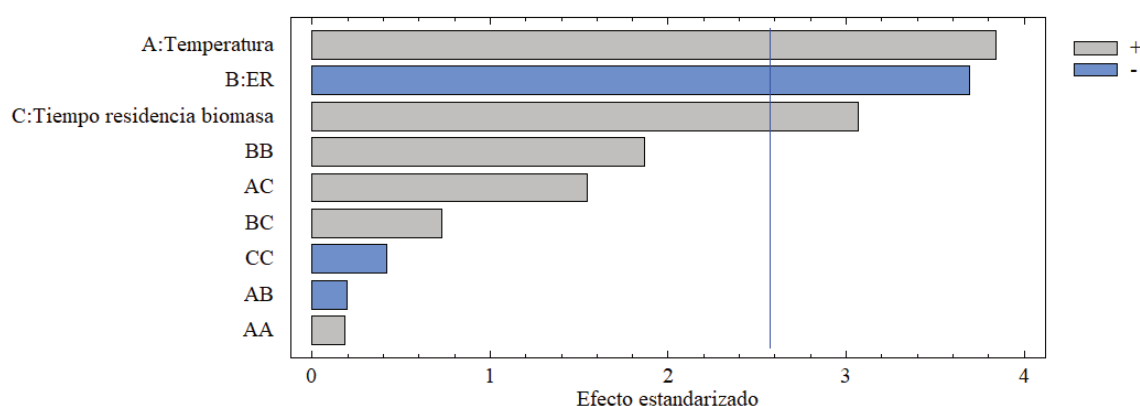


Figura 7.14. Diagrama de Pareto estandarizado para EG de CA.

En la Figura 7.15 se presentan las gráficas de superficie de respuesta estimadas por el ajuste del modelo de gasificación de CA para eficiencia de gasificación.

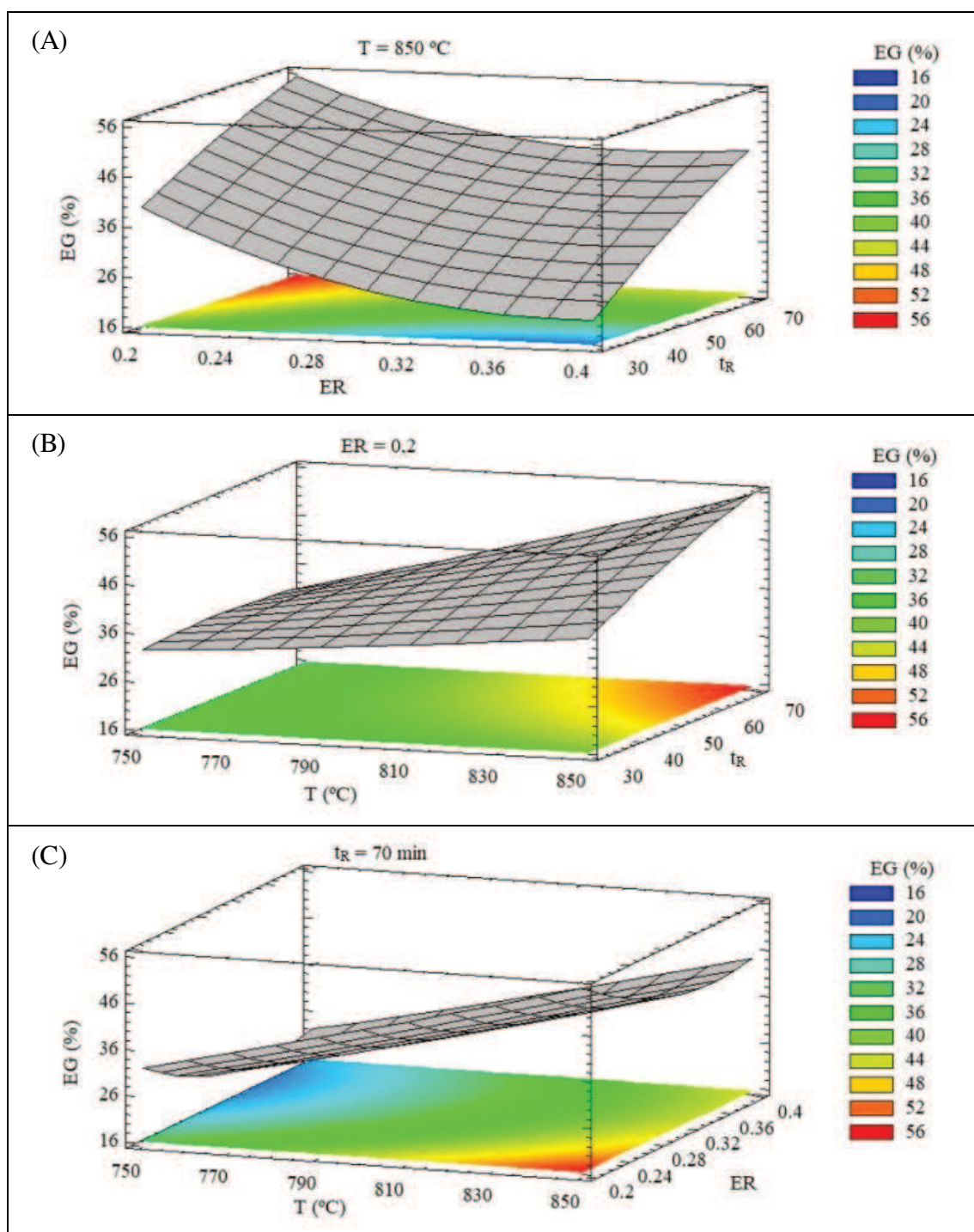


Figura 7.15. Gráficas de superficie de respuesta estimada para EG de CA. (A) $T = 850$ °C; (B) $ER = 0,2$; (C) $t_R = 70$ min.

En las gráficas de superficie de respuesta de la Figura 7.15 se muestra que hay cierta pendiente en todas las superficies.

El ajuste del modelo polinomial de los experimentos de gasificación de BCA en cuanto a EG, presentó un R^2 ajustado de alrededor del 60 %, dejando sin explicación el 40 % de la variabilidad de respuesta. Esto pudo corregirse excluyendo algunos parámetros muy poco significativos en el modelo [15;17]. Los factores que se

eliminaron fueron ER^2 y $ER \cdot t_R$, con valor-P de 0,6500 y 0,6428, respectivamente. La eliminación de términos insignificantes mejoró los valores estadísticos, de modo que el R^2 se adecuó razonablemente con el R^2 ajustado, con una diferencia inferior a 20 %. Obteniéndose finalmente un modelo con $R^2 = 84,2380 \%$ y R^2 ajustado = 68,4759 %.

En el modelado con exclusiones, tres parámetros presentaron un valor-P menor que 0,05, ER, T y $T \cdot ER$, lo cual se muestra en el diagrama de Pareto de la Figura 7.16. En la Figura 7.17 se presentan las gráficas de superficie de respuesta del ajuste del modelo.

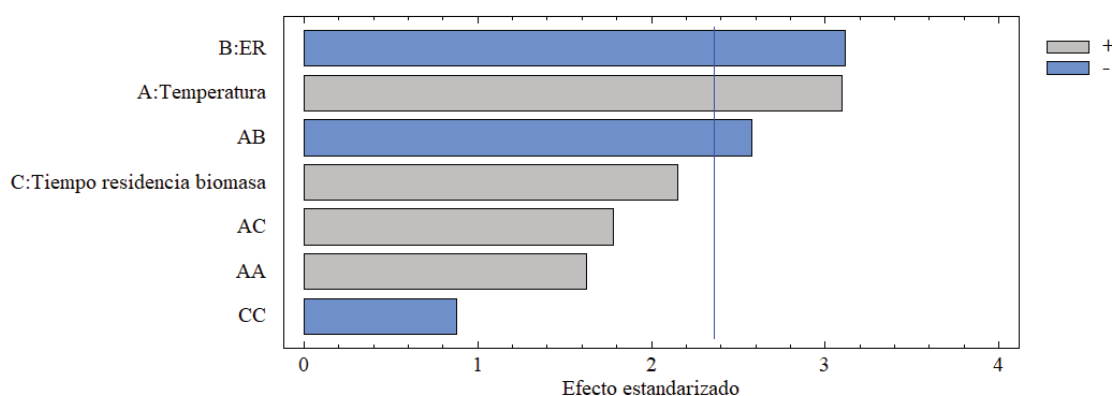


Figura 7.16. Diagrama de Pareto estandarizado para EG de BCA.

En la Figura 7.17 (C) se muestra una gráfica de superficie de respuesta que presenta cierta curvatura, dado que en dicho caso estarían variando los tres términos significativos (T, ER y $T \cdot ER$).

El análisis de varianza para eficiencia de gasificación en los experimentos realizados con RC, se encontró un mejor ajuste, con valores de R^2 y R^2 ajustado de 95,0831 % y 86,2327 %, respectivamente. Los altos valores de dichos coeficientes y la diferencia menor al 20 % entre ellos, demuestran la bondad del ajuste del modelo polinomial y los valores experimentales. Para estos experimentos se encontraron cuatro efectos con alta contribución al modelo: T, t_R , ER y $T \cdot t_R$, con valor-P de 0,0026, 0,0055, 0,0136 y 0,0144 respectivamente (ver Figura 7.18).

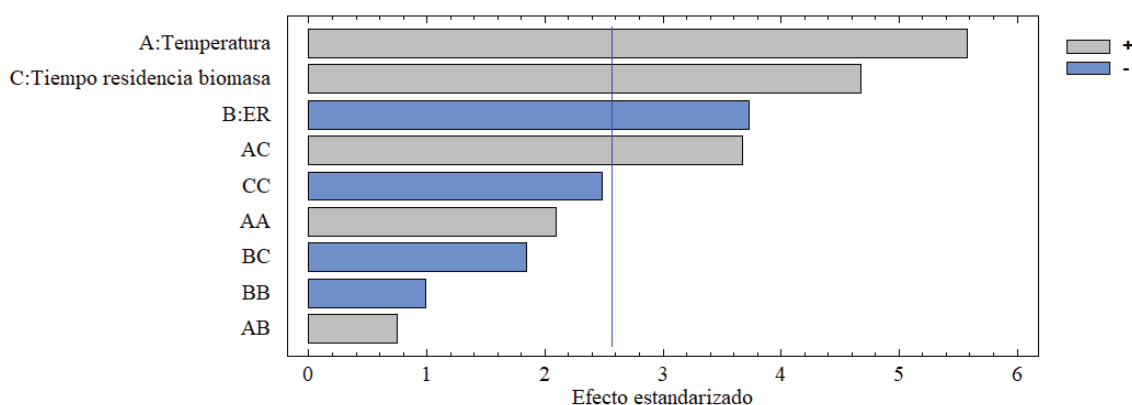


Figura 7.17. Diagrama de Pareto estandarizado para EG de RC.

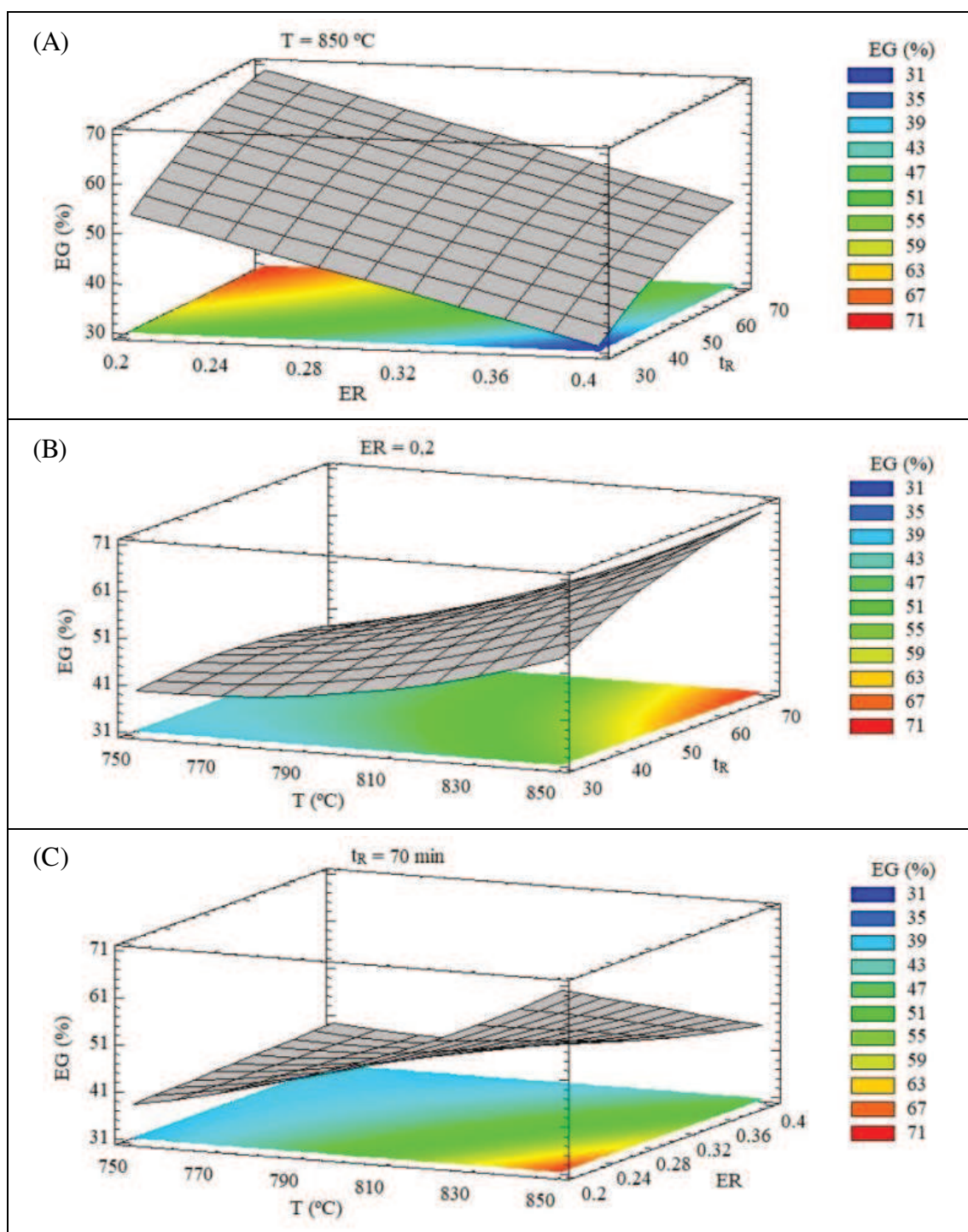


Figura 7.18. Gráficas de superficie de respuesta estimada para EG de BCA. (A) $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) $ER = 0.2$; (C) $t_R = 70\text{ min}$.

En la Figura 7.19 se muestran las gráficas de superficie de respuesta estimadas por el ajuste, para eficiencia de gasificación en los experimentos realizados con RC.

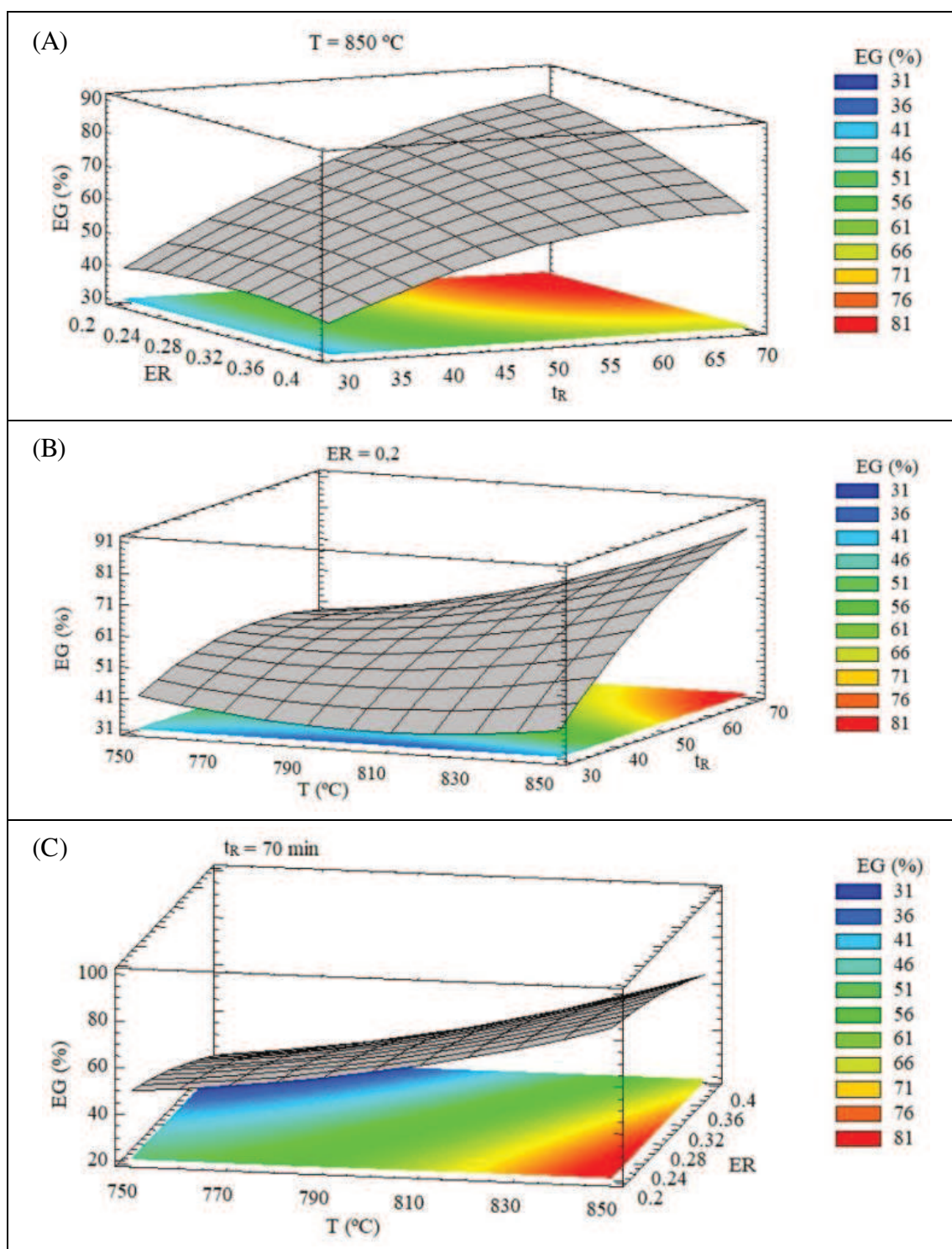


Figura 7.19. Gráficas de superficie de respuesta estimada para EG de RC. (A) $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) $ER = 0.2$; (C) $t_R = 70\text{ min}$.

En las gráficas de superficie de respuesta para EG en la gasificación de RC se observan superficies con mayor curvatura que las anteriores, ya que el modelo toma más términos significativos; en el caso de la Figura 7.19 (B) se debe a la variación de tres de los parámetros significativos (T , t_R y $T \cdot t_R$).

De acuerdo con Susastriawan y col. [11], para poder afirmar que es efectiva la valorización de una biomasa en un equipo de gasificación determinado, las eficiencias deben ser mayores a 50 %. Por lo cual, se utilizó el análisis estadístico de los parámetros de gasificación para comprobar si es posible obtener dicho resultado en el gasificador utilizado, para las biomasas estudiadas. Dichos resultados se presentan en la Tabla 7.8.

Tabla 7.8. Análisis de predicción para EG. Valores de parámetros provistos por el modelo.

	CA	BCA	RC
EG esperado (%)	55,2	68,9	83,7
R ² (%)	89,9	84,2	95,1
R ² ajustado (%)	71,8	68,5	86,2
T (°C)	850,0	848,9	850,0
ER	0,2	0,2	0,2
t _R (min)	70,0	70,0	69,9

Como se puede observar, es posible obtener eficiencias de gasificación mayores al 50 % para las tres biomasas estudiadas. Los residuos de cannabis son los que generan mayor eficiencia, lo que se puede asegurar con un grado de confianza mayor que para las otras dos biomasas estudiadas (CA y BCA), debido al mayor R² del ajuste.

7.4. Análisis de potenciales aplicaciones de los gases

La gasificación de biomasa se considera una de las formas más eficientes de convertir la energía contenida en el material de origen y se está convirtiendo en una de las mejores alternativas para la reutilización de residuos sólidos biomásicos. Su utilización para la producción de combustibles sostenibles posee varias ventajas medioambientales sobre los combustibles fósiles; concretamente, una menor emisión de CO₂ y otros gases de combustión como H₂S, SO₂, NO_x. También posee ventajas sobre la combustión directa, como un gas más limpio y eficiente, y se reduce el consumo de aire y la pérdida de calor con los gases de escape. Por lo tanto, la tecnología de gasificación convierte materias primas de bajo valor en gases combustibles de alta calidad, que no sólo pueden quemarse directamente o usarse para generar electricidad, sino también convertirse en combustibles líquidos para el transporte. Además, el gas producido puede estandarizarse en su calidad y es más fácil y versátil de usar que la biomasa original [5]. También, la energía térmica del gas se puede utilizar, dentro del mismo proceso de gasificación, para el calentamiento del aire de alimentación o para el secado de la materia prima [7].

Para la producción de electricidad el gas de gasificación de biomasa se puede utilizar de diferentes formas. Una de ellas es en una turbina de vapor y una caldera, donde se puede quemar el gas combustible en la caldera

para generar vapor a alta temperatura y presión que luego pasa a través de la turbina de vapor para generar electricidad. Los inconvenientes de este sistema son que tiene una eficiencia eléctrica neta muy baja (10-20 %) y un elevado costo de capital. Otra vía, es la utilización de una turbina de gas de combustión interna, que ofrece una mejor eficiencia eléctrica neta, incluso en rangos de pequeña escala; sin embargo, la combustión directa del gas producto mezclado con impurezas y la expansión del gas de combustión dentro de la turbina generan dificultades técnicas.

Por último, el motor de combustión interna es una opción ampliamente estudiada para la generación de energía a partir de gas de gasificación de biomasa. Este sistema ha sido optimizado para producir una alta eficiencia eléctrica y se ha encontrado que es una herramienta ideal para la generación de energía distribuida y a pequeña escala. Sin embargo, los requisitos son algo estrictos en cuanto a la pureza del gas producto y los aspectos técnicos [18]. Por ejemplo, el gas producido en gasificación debe tener un alto poder calorífico inferior (PCI), mayor a 4 MJ Nm^{-3} [3], una cantidad mínima de alquitrán ($< 100 \text{ mg Nm}^{-3}$) y estar completamente libre de polvo y otros gases contaminantes (NH_3 , SO_2 , etc.) [18]. Además, en motores de combustión interna, el gas de gasificación puede utilizarse para la co-combustión, mezclado con biogás derivado de la digestión anaeróbica de residuos orgánicos [3].

Si los gases de gasificación de biomasa se someten a un posterior procesamiento, pueden obtenerse algunos productos de valor añadido, como combustibles líquidos (diésel, gasolina y combustible para aviones) y gaseosos (gas natural sintético o hidrógeno), fertilizantes y otros productos químicos (metanol, etanol, dimetiléter, azufre, fenol, amoníaco anhidro y sulfato de amonio, entre otros) [1;3].

Por otro lado, las pilas de combustible de alta temperatura, de carbonato fundido o de óxido sólido, son sistemas electroquímicos para la producción de electricidad a través de la conversión de energía química, que podrían alimentarse con el gas de gasificación de biomasa, luego de que éste pase por una fase de limpieza [3].

7.5. Conclusiones parciales

Se estudió la gasificación de biomasas residuales regionales, como lo son cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar y residuos de plantas de cannabis, para la obtención de gas combustible y como posibilidad de tratamiento y valorización. Con esto también se investigó la funcionalidad de un gasificador de lecho móvil diseñado y construido para el desarrollo de esta Tesis.

Para las biomasas estudiadas pudo obtenerse gases combustibles con poder calorífico y eficiencias de gasificación que permiten corroborar la factibilidad de valorización de las mismas mediante esta tecnología.

Además, para el caso de residuos de cannabis la gasificación representa una opción para cumplimentar la regulación acerca de la disposición final de los mismos.

El tipo y propiedades de las biomasas influyen en los rendimientos y características de los productos. CA produjo mayores rendimientos a char, dado su alto contenido en cenizas. El bajo nivel de cenizas y el alto contenido de material volátil, hacen que BCA sea un material adecuado para la gasificación, obteniéndose en su procesamiento los mayores rendimientos a gases y los menores a char. Los experimentos con RC produjeron mayor condensación de alquitranes, lo cual fue consistente con lo obtenido en pirólisis; sin embargo, se destaca que en algunos experimentos se obtuvieron mayores eficiencias de gasificación y gases con mayor poder calorífico que con las otras dos biomasas.

El diseño del gasificador y la variación de los parámetros del proceso influyen sobre la calidad del gas producido, por lo que se estudió el efecto de tres variables de proceso: temperatura del horno, relación de equivalencia y tiempo de residencia de la biomasa en el reactor, sobre el poder calorífico inferior del gas producto y la eficiencia de gasificación. Para ello se realizó un diseño de experimentos que permitió evaluar la incidencia de cada parámetro y su combinación sobre las variables respuesta, pudiéndose realizar un ajuste estadístico de los datos y obtener los valores que maximizan las mismas en el rango utilizados para las tres variables de proceso.

El análisis estadístico mostró que para las tres biomasas estudiadas es factible obtener un poder calorífico del gas mayor a $1000 \text{ kcal Nm}^{-3}$, obteniendo en estas experiencias eficiencias de gasificación de 55, 71 y 84 % para CA, BCA y RC, respectivamente. Dichos resultados se obtienen utilizando como parámetros del proceso: temperatura de $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ER de 0,2 y tiempo de residencia de la biomasa en el horno de 70 min.

Estas evidencias demostraron que el gasificador diseñado, operado con los parámetros adecuados, es efectivo en la producción de un gas combustible que se puede utilizar como materia prima en quemadores de gas o motores de combustión interna para la producción de energía, como fuente de calor para el propio proceso (calentando el aire o en el secado de materia prima), o bien ser utilizado para la producción de biocombustibles líquidos o gaseosos.

7.6. Anexo 7-A

Tabla 7-A. Resultados GC-MS de alquitranes de gasificación (%área)

	CA	BCA	RC
Fenoles	46,17	39,78	11,30
Fenol	38,41	29,43	9,61
2-Metilfenol	0,83	1,73	0,36
4-Metilfenol	5,26	7,48	1,33
2,4-Di-terc-butilfenol	1,67	-	-
2,2'-Metilen-bis(6-terc-butil)-p-cresol	-	1,14	-
Hidrocarburos	43,31	50,53	43,00
Ciclohexano	-	1,37	-
Naftalina	-	-	0,34
1-Metilnaftaleno	-	-	0,25
Tetradecano	0,58	-	-
Acenaftileno	-	1,37	1,33
Heneicosano	0,76	-	-
Fluoreno	-	0,98	0,98
2,6,10,14-Tetrametilhexadecano	1,06	-	-
9,10-Dihidroantraceno	-	-	0,56
Fenantreno	1,31	11,07	8,58
9-Etenilantraceno	-	0,63	0,76
1-Metilantraceno	-	-	2,34
2-Metilantraceno	-	1,25	1,38
3-Metilfenantreno	-	0,55	0,52
4,5-metilenfenantreno	-	1,81	1,13
9-Metilantraceno	-	2,77	0,46
2-Fenilnaftaleno	1,19	2,22	1,97
2,5-Dimetilfenantreno	-	-	0,34
2,7-Dimetilfenantreno	-	-	0,81
4,5,9,10-Tetrahidropireno	-	0,37	-
Fluoranteno	2,65	6,13	3,98
2-Fenilmetil-naftaleno	-	0,39	0,37
4,5-Dihidropireno	-	-	0,86
Pireno	4,71	5,15	3,43
1,2-Benzofluoreno	2,69	2,39	1,68
2,3-Benzofluoreno	1,64	2,11	1,25
1-Metilpireno	-	1,45	0,37
3,4-Benzofenantreno	1,83	0,62	0,50
Trifenileno	15,39	4,60	4,99
1-Metilcriseno	-	-	0,25
2-Metilcriseno	-	-	0,30
5-Metilcriseno	-	-	0,62
2,3-Benzofluoranteno	5,97	2,08	1,59
Perileno	1,50	0,46	0,36
11,12-Benzofluoranteno	2,03	0,76	0,70

Tabla 7-A (cont.). Resultados GC-MS de alquitranes de gasificación (%área)

	CA	BCA	RC
Nitrogenados	3,71	2,97	36,58
Piridina	2,51	1,20	1,07
Metilpirazina	-	-	1,25
4-Metilpirimidina	-	-	0,30
3-Metilpiridina	-	-	0,96
2,3-Dimetilpirazina	-	-	0,51
2,6-Dimetilpirazina	-	-	0,21
2,4-Dimetilpiridina	-	-	0,29
2,3-Dimetilpiridina	-	-	0,20
Benzonitrilo	-	-	0,34
2-Propilpirazina	-	-	0,48
3-Piridinacarbonitrilo	-	-	0,41
2-Metilbenzonitrilo	-	-	0,55
1-Isociano-2-metilbenceno	-	-	0,26
3-Aminopiridina	-	-	0,35
1H-Pirrol-2-carbonitrilo	-	-	0,45
Quinoxalina	-	-	0,19
1,5-Naftiridina	-	-	0,37
Isoquinolina	1,20	1,03	3,74
1H-Indazol	-	-	0,47
Quinolina	-	-	1,49
1H-Pirrol-3-carbonitrilo	-	-	0,38
7-Azaindol	-	-	0,36
Indol	-	-	8,62
1-Metilisoquinolina	-	-	0,20
3-Metilisoquinolina	-	-	0,22
2-Metilquinolina	-	-	0,59
4-Metilquinolina	-	-	0,42
8-Metilquinolina	-	-	0,60
3-(2-Aminopropil)indol	-	-	0,24
5-Metilindol	-	-	1,49
1-Naftalenocarbonitrilo	-	0,74	2,76
2,3-Benzoquinolina	-	-	1,07
5,6-Benzoquinolina	-	-	1,35
Carbazol	-	-	1,78
4-Azafluoreno	-	-	0,67
7,8-Benzoquinolina	-	-	0,71
4-Azapireno	-	-	0,44
3,4-Benzocarbazol	-	-	0,44
(Z)-9-Octadecenamida	-	-	0,35

Tabla 7-A (cont.). Resultados GC-MS de alquitranes de gasificación (%área)

	CA	BCA	RC
Cetonas	2,37	1,04	0,49
1-Hidroxiciclohexilfenilcetona	1,11	-	-
9H-Fluoren-9-ona	-	1,04	0,49
1,9-Benz-10-antrona	1,26	-	-
Furanos	2,67	2,52	0,97
2,3-Dihidrobenzofurano	-	0,53	-
Dibenzofurano	-	0,74	-
4-Metildibenzofurano	-	-	0,57
Benzonaftofurano	2,67	1,25	0,40
Desconocidos	1,77	3,16	7,66

7.7. Referencias

- [1] Anukam, A.; Mamphweli, S.; Reddy, P.; Meyer, E.; Okoh, O. (2016). *Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 66, 775-801.
- [2] Shen, Y.; Zhao, P.; Shao, Q.; Ma, D.; Takahashi, F.; Yoshikawa, K. (2014). *In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification*. Applied Catalysis B: Environmental, 152-153, 140-151.
- [3] Molino, A.; Chianese, S.; Musmarra, D. (2016). *Biomass gasification technology: The state of the art overview*. Journal of Energy Chemistry, 25(1), 10-25.
- [4] Palma, C. F. (2013). *Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review*. Applied energy, 111, 129-141.
- [5] Puig-Arnau, M.; Bruno, J. C.; Coronas, A. (2010). *Review and analysis of biomass gasification models*. Renewable and sustainable energy reviews, 14(9), 2841-2851.
- [6] Ramos, A.; Monteiro, E.; Silva, V.; Rouboa, A. (2018). *Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 380-398.
- [7] Susastriawan, A. A. P.; Saptodi, H. (2017). *Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 76, 989-1003.
- [8] Ma, Z.; Ye, J.; Zhao, C.; Zhang, Q. (2015). *Gasification of Rice Husk in a Downdraft Gasifier: The Effect of Equivalence Ratio on the Gasification Performance, Properties, and Utilization Analysis of Byproducts of Char and Tar*. BioResources, 10(2), 2888-2902.
- [9] Kaupp, A.; Goss, J. R. (1981). *Technical and Economical Problems in the Gasification of Rice hulls. Physical and Chemical properties*. Energy in Agriculture, 1, 201-234.
- [10] Homchat, K.; Ramphueiphad, S. (2022). *The continuous carbonisation of rice husk on the gasifier for high yield charcoal production*. Results in Engineering, 15, 100495.
- [11] Susastriawan, A. A. P.; Saptodi, H. (2019). *Comparison of the gasification performance in the downdraft fixed-bed gasifier fed by different feedstocks: Rice husk, sawdust, and their mixture*. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 34, 27-34.
- [12] Yoon, S. J.; Son, Y. I.; Kim, Y. K.; Lee, J. G. (2012). *Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier*. Renewable Energy, 42, 163-167.
- [13] Akay, G.; Jordan, C. A. (2011). *Gasification of fuel cane bagasse in a downdraft gasifier: influence of lignocellulosic composition and fuel particle size on syngas composition and yield*. Energy & fuels, 25(5), 2274-2283.
- [14] Jenkins, B.; Baxter, L. L.; Miles Jr, T. R.; Miles, T. R. (1998). *Combustion properties of biomass*. Fuel processing technology, 54(1-3), 17-46.
- [15] Raheem, A.; Zhao, M.; Dastyar, W.; Channa, A. Q.; Ji, G.; Zhang, Y. (2019). *Parametric gasification process of sugarcane bagasse for syngas production*. International journal of hydrogen energy, 44(31), 16234-16247.

- [16] Liu, H. L.; Lan, Y. W.; Cheng, Y. C. (2004). *Optimal production of sulphuric acid by Thiobacillus thiooxidans using response surface methodology*. Process Biochemistry, 39(12), 1953-1961.
- [17] Qiu, P.; Cui, M.; Kang, K.; Park, B.; Son, Y.; Khim, E.; Jang, M.; Khim, J. (2014). *Application of Box-Behnken design with response surface methodology for modeling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H₂O₂*. Open Chemistry, 12(2), 164-172.
- [18] Asadullah, M. (2014). *Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review*. Renewable and sustainable energy reviews, 29, 201-215.

CAPÍTULO 8
CARACTERIZACIÓN DE CHARS

8.1. Introducción

Los chars de pirólisis y gasificación, productos sólidos del procesamiento, están compuestos principalmente por carbón y cenizas, pero su composición varía en función de la biomasa que le da origen y del tipo de procesamiento al que fue sometido. En general tienen alto contenido energético y se han estudiado para ellos una variedad de aplicaciones.

En este capítulo se presenta la caracterización de los chars obtenidos por pirólisis (*Capítulo 5*) y gasificación (*Capítulo 7*), con el objetivo de explorar la variabilidad de su composición y propiedades en función de la materia prima, y proponer aplicaciones posibles para los mismos. Los chars se caracterizaron según su composición proximal, elemental, y sus propiedades texturales.

8.2. Composición y propiedades de chars derivados de procesos termoquímicos

El char (también denominado biochar o biocarbón) se puede producir mediante la descomposición termoquímica de la biomasa a temperaturas de 200 a 900 °C en presencia de poco o nulo oxígeno (pirólisis), o en un ambiente controlado de oxígeno y/o vapor (gasificación). La Iniciativa Internacional de Biocarbón (IBI) estandarizó su definición como “un material sólido obtenido de la conversión termoquímica de biomasa en un ambiente limitado en oxígeno” [1].

Estos diferentes procesos termoquímicos, generan char con distintas propiedades fisicoquímicas y, en consecuencia, pueden exhibir diferentes rendimientos en aplicaciones específicas. Por ejemplo, aunque el proceso de gasificación ofrece un menor rendimiento a sólidos que la pirólisis debido a las reducciones de masa sólida durante la etapa de reacción de oxidación parcial, el char resultante exhibe una mejor porosidad superficial que el producido por pirólisis [2]. Actualmente, la mayor cantidad de investigaciones se concentran en el char de pirólisis debido al alto rendimiento del método. Sin embargo, la creciente demanda de biocarbón para el secuestro de carbono, enmienda de suelos u otras aplicaciones, están impulsando a los investigadores a utilizar todas las fuentes de biocarbón para maximizar el beneficio económico y ambiental [3].

El término hidrocarbón está estrechamente relacionado con el char, pero se produce como una suspensión en agua mediante carbonización hidrotermal de biomasa bajo presión, por lo cual difiere ampliamente en propiedades químicas y físicas respecto del char [4].

La estructura y las propiedades de los chars están estrechamente relacionadas con el proceso de su formación y con las características de las biomásas que les dieron origen. A continuación se analizan los chars obtenidos por pirólisis (en adelante, char-P) y gasificación (char-G) de diversas biomásas.

8.2.1. Chars de pirólisis (char-P)

En el *Capítulo 5* se desarrolló el estudio de la pirólisis de biomásas y se analizaron los rendimientos obtenidos. Se observó que los rendimientos a char-P estuvieron entre 25 y 43 %p, siendo mayores en cáscara de arroz y hojas de cannabis, en consistencia con el mayor contenido de cenizas de la biomasa que les dio origen. Asimismo, en todos los casos, el rendimiento a char fue alto, en comparación con los valores obtenidos cuando se utilizan residuos madereros, lo cual es atribuido principalmente a los mayores contenidos de iones inorgánicos en estos materiales, que favorecen las reacciones de carbonización, actuando como catalizadores de las mismas [5]. Estas observaciones son consistentes con estudios previos propios [6-7], y del grupo de trabajo [8].

En la Figura 8.1 se muestran los chars de pirólisis de biomásas residuales obtenidos en el trabajo experimental de la presente Tesis Doctoral.

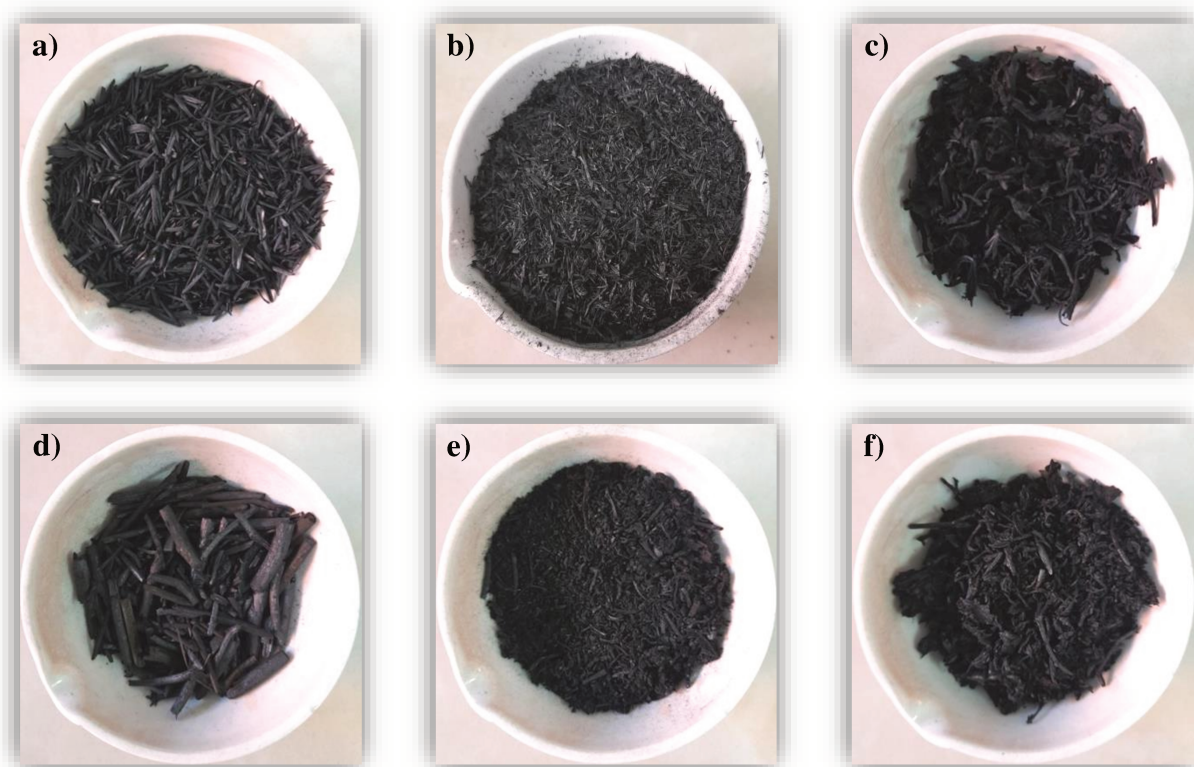


Figura 8.1. Chars-P de: a) cáscara de arroz, b) bagazo de caña de azúcar, c) hojas de cannabis, d) tallos de cannabis, e) inflorescencias agotadas de cannabis, f) residuos de cannabis (mezcla).

Se realizó la caracterización proximal y elemental y se calculó el poder calorífico de los chars-P, de acuerdo con la metodología descrita en el *Capítulo 2, Secciones 2.2.1, 2.2.2 y 2.2.3*. La misma se presenta en la Tabla 8.1, donde se observan bajos contenidos de humedad en todos los casos. Estos valores fueron determinados luego de conservar las muestras durante más de una semana bajo condiciones ambientales normales, de modo de equilibrarlos con el ambiente para simular condiciones habituales de almacenamiento de estos materiales a

nivel industrial. Gracias a la disminución del contenido de humedad provocada por el proceso de pirólisis, la calidad del char como biocombustible sólido aumenta en comparación con la materia prima inicial.

Tabla 8.1. Composición y propiedades de los chars-P.

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Humedad (%p)	4,1	4,5	5,7	5,5	5,1	3,4
Análisis proximal (%p, base seca)						
Cenizas	49,4	9,2	49,3	21,2	34,2	43,3
Material volátil	15,7	22,1	29,7	31,6	25,6	26,3
Carbón fijo ^a	34,9	68,7	21,0	47,2	40,2	30,4
Análisis elemental (%p, base seca)						
C	41,2	80,5	27,7	64,3	43,3	42,9
H	1,4	2,3	1,6	2,1	2,3	2,6
O ^a	7,6	7,1	19,3	10,3	16,2	6,7
N	0,4	0,9	2,1	2,1	4,0	4,5
PCS (MJ kg ⁻¹)	14,6	29,3	8,2	23,0	15,2	17,1

^acalculado por diferencia

Particularmente, el char-P de BCA es de alto contenido de carbón fijo y mayor contenido de C y menor de O que su biomasa de origen, y por ende posee mayor PCS que ésta. Esta clara concentración de energía hace factible la utilización de este producto como combustible.

Se observó mayor contenido de C en los chars-P respecto de su biomasa, con excepción de las hojas de cannabis. Debido a su mayor contenido de C orgánico, estos chars tienen el potencial de servir como acondicionador de suelos para mejorar las propiedades fisicoquímicas y biológicas de los mismos. La capacidad de retención de agua del suelo aumenta con el aumento del C orgánico que éste posea [4].

En todos los casos, el contenido de cenizas en los chars-P fue mayor que la de su biomasa de origen, lo cual puede explicarse por la concentración de compuestos inorgánicos y la formación de óxidos y carbonatos durante su procesamiento termoquímico [9]. El alto contenido de cenizas de los chars-P de CA y de HC fue consistente con el contenido en su biomasa de origen. Liu y col. [10], obtuvieron 42,2 %p de cenizas en char de pirólisis a 450-500 °C de cáscara de arroz y una composición elemental similar a la encontrada en este trabajo.

Marrot y col. [9] estudiaron la pirólisis de tallos de cáñamo (*Cannabis sativa*), encontrando que el char tenía mayor contenido de carbono y menor de oxígeno que la materia prima. Los chars que obtuvieron por pirólisis lenta a 400 °C mostraron una composición elemental de 73,8 %p de carbono, 14,9 %p de oxígeno, 3,8 %p de

hidrógeno y 0,6 %p de nitrógeno, sobre base seca, mientras que su materia prima tenía una composición de 45,6 %p de C, 45,2 %p de O, 6,2 %p de H y 0,3 %p de N. En la presente Tesis se pudieron observar resultados similares en la composición de char-P de tallos de cannabis, notando un mayor contenido de C y N, y menor contenido de H y O que su biomasa.

El contenido de N en los chars-P derivados de CA, BCA y TC fue ligeramente mayor que el de su respectiva biomasa de origen. Lo mismo sucedió con los tallos de cannabis en un estudio realizado por Marrot y col. [9], en el que el contenido de N del char fue mayor que el de la biomasa, aumentando con el aumento de temperatura hasta alcanzar un máximo de 1,3 % en la pirólisis a 1000 °C y en atmósfera inerte de N₂. Askeland y col. [11] mostraron una tendencia similar con respecto al aumento del contenido de nitrógeno para la pirólisis de la madera de pino (N = 0,15 %), de 350 °C (N = 0,25 %) a 750 °C (N = 0,56 %). Sin embargo, no siempre se sigue dicha tendencia; en los chars-P de HC, IAC y RC el contenido de nitrógeno, aunque fue alto en comparación con los chars derivados de biomásas agrícolas o madereras, fue menor que el de su biomasa de origen. En general, las biomásas ricas en lípidos y proteínas producen chars con menor retención de N, mientras que los carbohidratos como la lignina, la celulosa y la hemicelulosa favorecen la presencia de N en el char [12].

El mecanismo de formación de char durante la pirólisis fue objeto de estudio para diversos autores, quienes analizaron su formación a partir del estudio individual de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica. Así, fue posible determinar que, en el proceso de pirólisis de celulosa, el enlace glicosídico β -1,4 en el anillo glucosilo se rompe para producir unidades monoméricas de D-glucopiranosas, y luego la estructura del monómero se reorganiza dentro de la molécula para formar levoglucosano (L-glucosa). La L-glucosa es el intermediario crucial para la formación de monosacáridos mediante reacciones de isomerización y deshidratación. El char sólido se forma por polimerización, deshidratación, descarboxilación, aromatización, condensación intramolecular y reordenamiento de L-glucosa [13]. Por otro lado, el levoglucosano sufre una cadena de reacciones de reordenamiento y un proceso de deshidratación para producir hidroximetilfurfural, que puede producir productos volátiles, como gases incondensables y bio-oil [14]. En la Figura 8.2 se muestra dicho mecanismo, propuesto por Ghodake y col. [14].

La pirólisis de la hemicelulosa comienza con la despolimerización de las estructuras químicas, lo que da como resultado la formación de oligosacáridos, como se muestra en la Figura 8.3. A partir de entonces, los enlaces glicosídicos entre las unidades monoméricas se vuelven muy activos y comienzan a escindirse, conduciendo a la formación de anhidroazúcares, como 1,4-anhidro-D-xilopiranosas y 1,2:3,4-dianhidroazúcares. Estos productos intermedios se someten además a deshidratación, descarboxilación, aromatización y condensación intramolecular para formar residuos sólidos (char), bio-oil y gases [15].

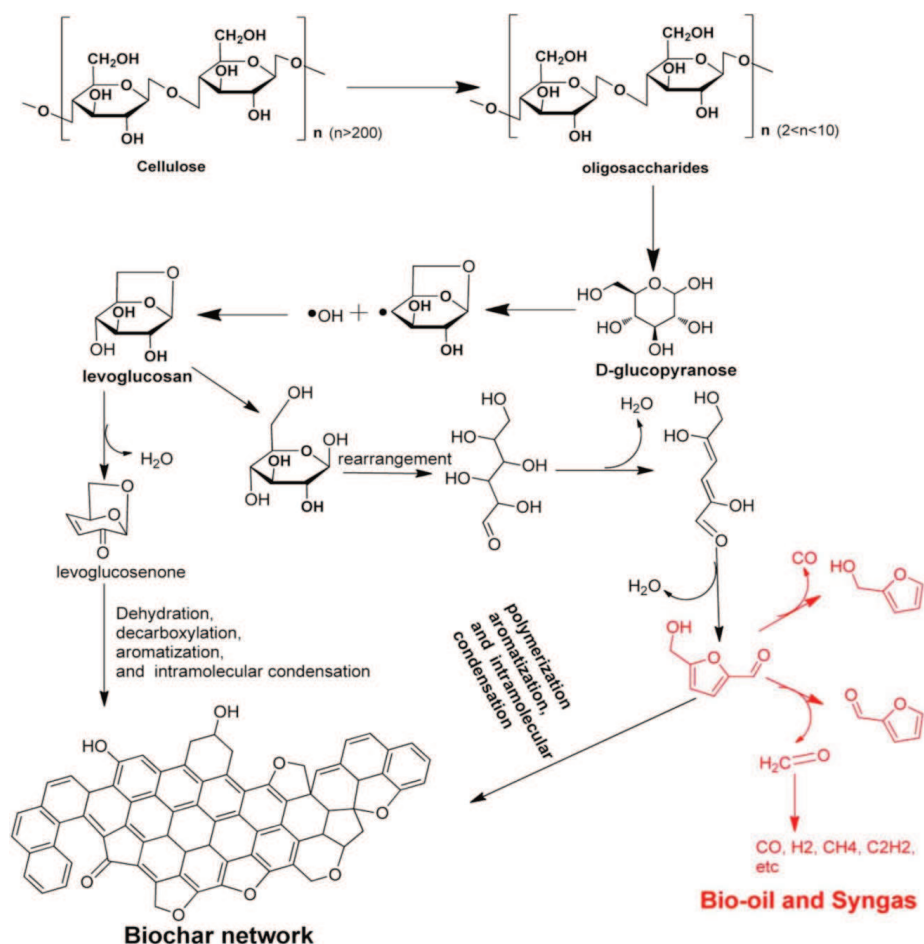


Figura 8.2. Mecanismo de formación de char en la pirólisis de celulosa. Reproducido de [14].

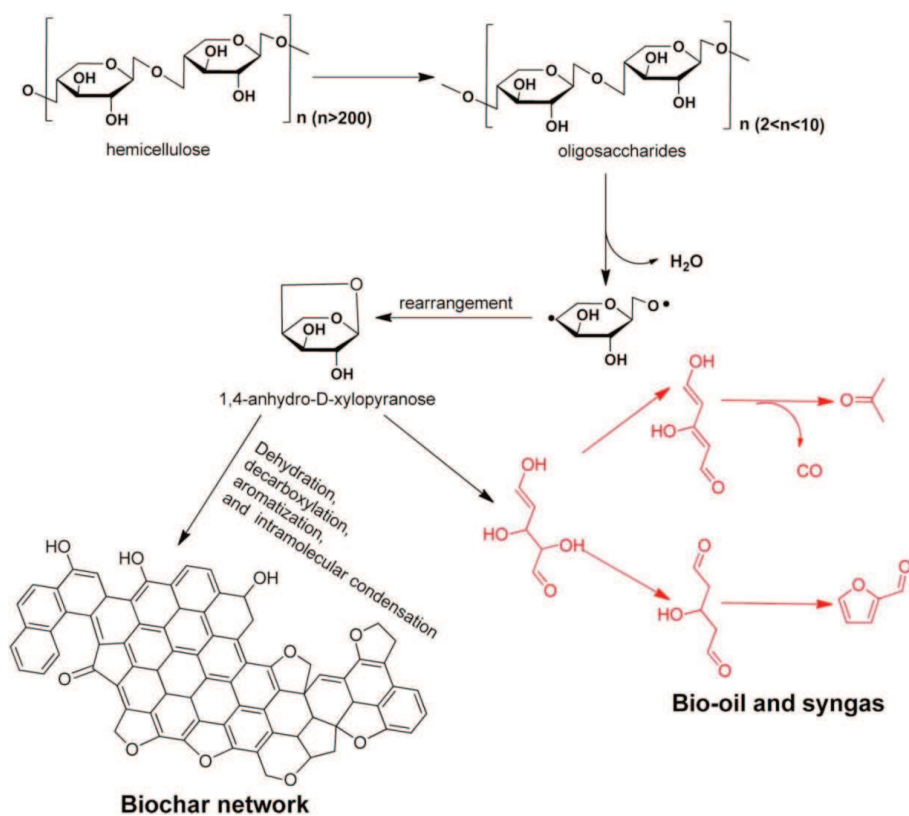


Figura 8.3. Mecanismo de formación de char en la pirólisis de hemicelulosa. Reproducido de [14].

A diferencia de otros componentes de la biomasa (hemicelulosa y celulosa), el mecanismo de pirólisis de la lignina se produce mediante reacciones de radicales libres. Como se muestra en la Figura 8.4, los radicales libres se forman por la escisión de los enlaces β -O-4 presentes en el componente de lignina y esta es la primera etapa del mecanismo de descomposición [14]. Por ejemplo, en la etapa inicial de pirólisis, la guaiacil lignina se desmetila y luego la ruptura del enlace semiquinona-hidrógeno o la deshidrogenación de átomos de hidrógeno forma un radical de semiquinona y el hidrógeno hidroxilo en el radical de semiquinona se agrieta aún más para formar quinona y compuestos fenólicos. Las quinonas y los compuestos fenólicos se consideran intermediarios del guaiacol para formar productos sólidos, que inician la producción de char mediante deshidrogenación, polimerización y condensación [13].

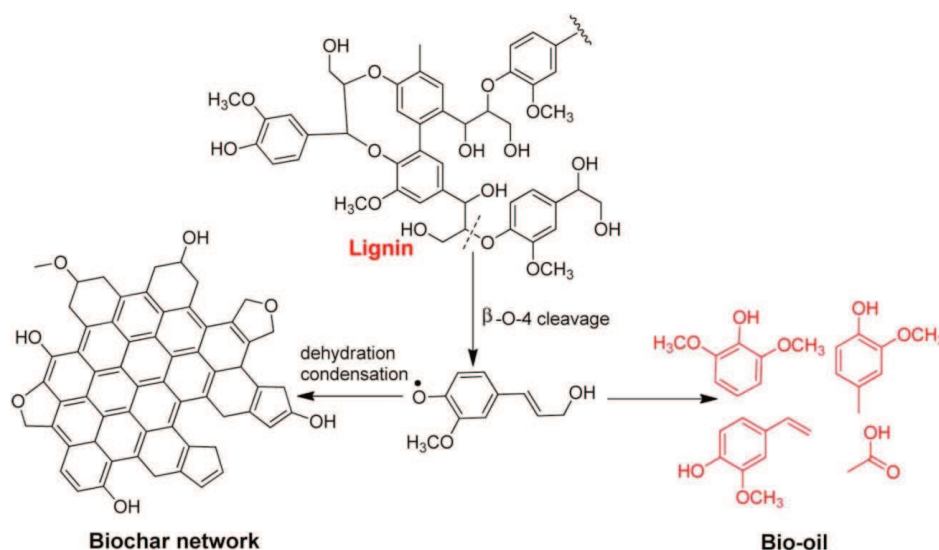


Figura 8.4. Mecanismo de formación de char en la pirólisis de lignina. Reproducido de [14].

Por otro lado, en la pirólisis hay dos procesos que ocurren en la descomposición de las proteínas, la deshidrogenación y la desaminación. El proceso de deshidrogenación va acompañado de la desaparición del enlace -CHON- y la producción de compuestos nitrogenados gaseosos como NH_3 y HCN . Durante el proceso de desaminación, el anillo heterocíclico N se produce mediante proteínas craqueadas y polimerizadas térmicamente, y luego el anillo heterocíclico de nitrógeno se polimeriza para formar char (Figura 8.5) [13].

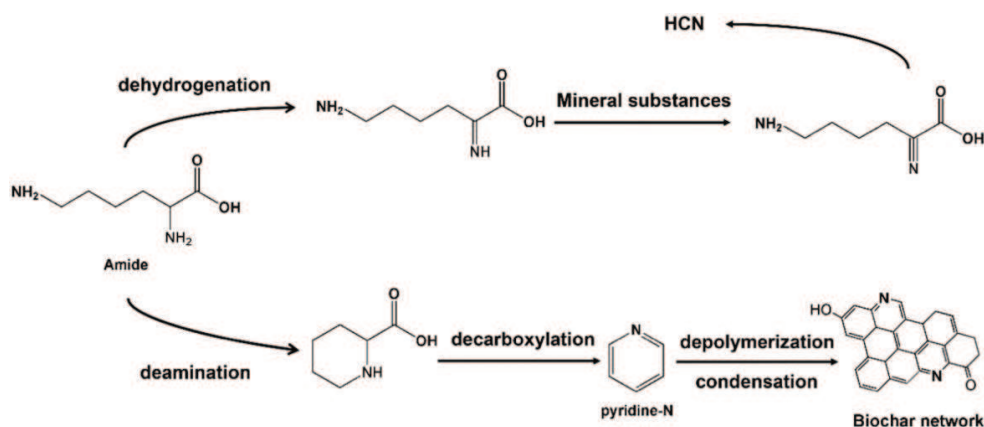


Figura 8.5. Posible formación de char a partir de proteínas en la pirólisis de biomasa. Reproducido de [15].

Es posible inferir de los mecanismos expuestos que los chars de CA, BCA, y TC se originan por la descomposición de celulosa, hemicelulosa y lignina, dado su mayor contenido en su biomasa de origen (ver Tabla 3.2) y que poseen los mayores contenidos de C y dentro de los menores de O entre los chars estudiados. Por otro lado, el alto contenido de N observado en los chars de residuos de cannabis como HC, IAC y RC puede deberse a que se originen por el mecanismo de descomposición de proteínas; además, si se observa la Tabla 3.2, se puede ver que HC, IAC y RC poseen bajo contenido de material lignocelulósico, pero un alto contenido en proteínas.

8.2.2. Chars de gasificación (char-G)

En el Capítulo 7 se observó que los rendimientos a char-G en las experiencias de gasificación fueron 36,9 a 42,9 %p para cáscara de arroz, 20,7 a 26,3 %p para bagazo de caña de azúcar y 23,2 a 41,6 %p para mezcla de residuos de cannabis. También se observó que con las condiciones operativas del experimento 8 se produjeron gases con alto poder calorífico y altas eficiencias de gasificación para las tres biomásas estudiadas, por lo que se seleccionó el char-G obtenido en dicho experimento para el análisis de sus características.

En la Figura 8.6 se muestran fotografías de los chars-G obtenidos en el experimento 8 de cada biomasa.

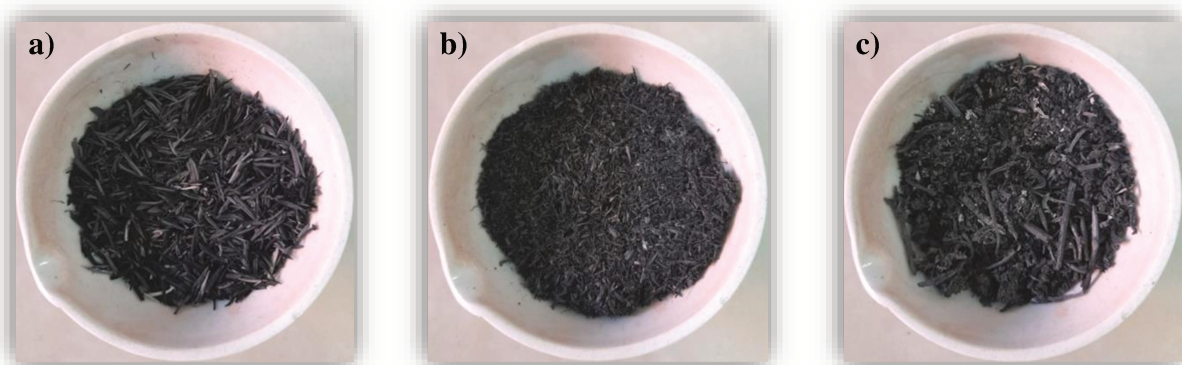


Figura 8.6. Chars de gasificación de: a) cáscara de arroz, b) bagazo de caña de azúcar, c) residuos de cannabis (mezcla).

Los chars de gasificación se caracterizaron del mismo modo que los chars de pirólisis, de acuerdo con la metodología descrita en el Capítulo 2. En la Tabla 8.2 se muestra la composición proximal, elemental y poder calorífico de los chars-G obtenidos, donde se observa que el contenido de cenizas aumenta luego de la gasificación, respecto del de la biomasa de origen (ver Tabla 3.2) y que también es mayor comparados con los respectivos chars de pirólisis obtenidos con las mismas biomásas (ver Tabla 8.1). Además, los chars-G tienen menor contenido de carbono que sus correspondientes chars-P.

El char-G de BCA posee mayor contenido de carbón fijo y carbono que los otros dos chars de gasificación. A su vez, el contenido de carbón fijo es mayor que su correspondiente biomasa y char de pirólisis; mientras que el contenido de C es menor que el char-P, pero mayor que su biomasa de origen (ver Tabla 3.2). El char-G de

CA tiene sólo 1,3 % menos de C que la cáscara de arroz sin tratar y el char-G de RC tiene 53,5 % menos C que la biomasa sin tratamiento. Los chars-G de CA y de BCA tienen menor contenido de O que su biomasa de origen y que su char-P; en cambio, el char-G de RC tiene menos O que su biomasa, pero más que su correspondiente char-P. Esta composición y sus diferencias respecto de las biomásas y los chars-P pueden explicarse por las reacciones que tienen lugar en las etapas de oxidación y reducción en el proceso de gasificación, que se verán más adelante.

Tabla 8.2. Composición y propiedades de los chars-G.

	CA	BCA	RC
Humedad (%p)	6,8	8,5	10,3
Análisis proximal (%p, base seca)			
Cenizas	57,6	15,5	63,1
Material volátil	10,0	10,1	20,8
Carbón fijo ^a	32,4	74,4	16,1
Análisis elemental (%p, base seca)			
C	38,7	79,1	19,5
H	0,5	0,6	1,2
O ^a	2,5	4,2	15,1
N	0,7	0,6	1,1
PCS (MJ kg ⁻¹)	13,4	26,9	5,6

^acalculado por diferencia

Kaupp y Goss [16] encontraron que el char de cáscara de arroz obtenido en la gasificación era siempre negro y contenía una fracción en peso considerable de la cantidad inicial de carbono (del 20 % al 25 %). Observaron que la eficiencia de conversión del 75 al 80 % del carbono almacenado en las cáscaras de arroz fue baja en comparación con otros combustibles de biomasa como la madera o las mazorcas de maíz.

Fu y col. [17] estudiaron la gasificación con vapor de chars de pirólisis cáscara de arroz y observaron que los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno disminuyen con el avance del proceso de gasificación de char, mientras que el contenido de oxígeno disminuye al principio, luego aumenta y finalmente disminuye.

Brewer y col. [18] estudiaron los chars de pirólisis y gasificación de pasto varilla y rastrojo de maíz y observaron que estas biomásas producían chars con altos contenidos de cenizas (32-55 %p), de manera similar a lo que se obtuvo en este trabajo con cáscara de arroz y mezcla de residuos de cannabis. Para el uso de chars en combustión directa este alto contenido de cenizas los coloca en desventaja en comparación con los provenientes de materias primas bajas en cenizas. Brewer y col. [18], también encontraron que los chars de pirólisis rápida funcionan de manera similar que el carbón de pirólisis lenta en aplicaciones de enmienda del

suelo, debido al tamaño similar de los racimos aromáticos, y a que los chars de gasificación, aunque son similares a los chars de pirólisis lenta en aromaticidad, tienen grupos aromáticos mucho más grandes, lo que determina propiedades significativamente diferentes.

En la gasificación de biomasa pueden distinguirse los procesos de secado y pirólisis (desvolatilización), combustión de volátiles y carbón, y gasificación y reformado de alquitrán con vapor y CO_2 (Figura 8.7 A), en los cuales se forma y evoluciona el char de gasificación.

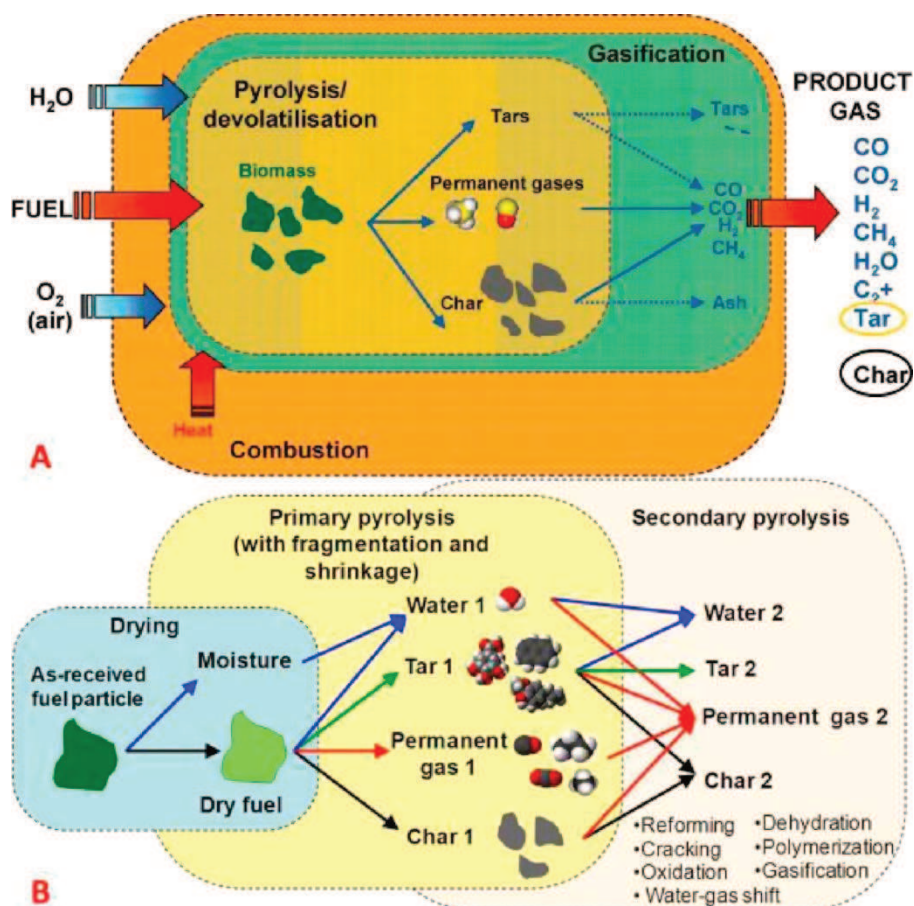


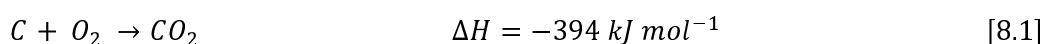
Figura 8.7. Mecanismo de formación de char durante la gasificación. Reproducido de [19].

Como se muestra en la Figura 8.7 B, durante el calentamiento de la biomasa primero se produce la evaporación de la humedad (etapa de secado) y luego la liberación progresiva de volátiles pirolíticos (etapa de pirólisis primaria). Los volátiles primarios se producen a partir de la escisión térmica de enlaces químicos en los constituyentes individuales de la biomasa, que son celulosa, hemicelulosa, lignina y extractos, y comprenden especies de gases permanentes (por ejemplo, CO_2 , CO , CH_4 e H_2) y especies condensables a temperatura ambiente (alquitranes, que contienen compuestos orgánicos y agua) [19]. En esta etapa se produce un sólido no volátil rico en carbono (char), que contiene los materiales inertes de la biomasa en forma de cenizas y una fracción con alto contenido de carbono [20]. El mecanismo de formación de char en esta etapa es como el indicado en la Sección 8.2.1 para la pirólisis de biomasa.

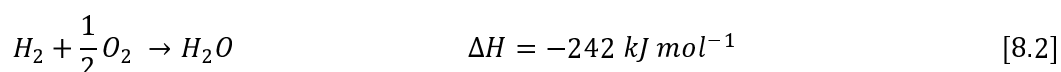
Al proseguir el proceso de gasificación, la temperatura continúa aumentando, dando lugar a reacciones en serie y en paralelo, que se producen de forma heterogénea u homogénea, como craqueo, reformado, deshidratación, oxidación, reducción, etc. [19]. El char producido en la etapa de pirólisis primaria posee poros y minerales inorgánicos originalmente presentes en la biomasa, que tienen un efecto catalítico en dichas reacciones secundarias, lo que lleva a la conversión de vapores de alquitrán en hidrocarburos o gases ligeros. Además, las reacciones de gasificación entre el char y las especies gaseosas primarias (como agua, CO₂ y H₂) ocurren simultáneamente [21]. Las reacciones que se llevan a cabo en las etapas de oxidación y reducción se presentan a continuación (Ecuaciones 8.1 a 8.7) [20]; en las mismas interviene el carbono presente en el char, haciendo que el char final obtenido en gasificación sea distinto al que se obtiene en pirólisis, como se observó en las Tablas 8.1 y 8.2, y se observará más adelante en el análisis textural.

La reactividad del char puede modelarse mediante mecanismos de adsorción/desorción y reacción, desarrollados para los sistemas de reacción char-CO₂, char-H₂O y char-O₂, en los que los átomos de carbono se desorben de la matriz carbonosa, creando especies en fase gaseosa, y exponen los átomos de carbono subyacentes, que se convierten en sitios de carbono libre disponibles para la adsorción de especies en fase gaseosa [22].

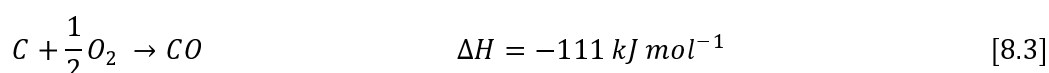
Combustión de char:



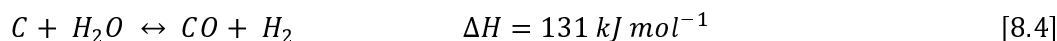
Combustión de hidrógeno:



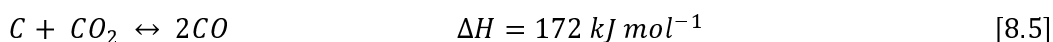
Oxidación parcial de char:



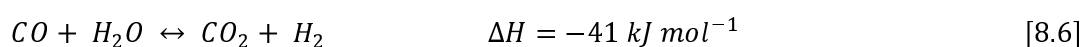
Reformado de char:



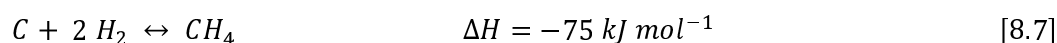
Reacción de Boudouard:



Reacción water-gas shift:



Reacción de metanación:



8.3. Propiedades texturales de los chars de pirólisis y gasificación

El volumen de poros y la superficie específica son parámetros clave para definir las propiedades físicas del char. La formación de poros está estrechamente relacionada con la liberación de volátiles del esqueleto polimérico de la materia prima durante la producción de char por procesos termoquímicos.

Según la terminología utilizada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los poros se pueden dividir en tres tamaños: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm) [23]. Los microporos y mesoporos son más importantes en la adsorción de cationes monoatómicos y están ubicados principalmente dentro de la estructura de poros del char, de ahí el término poros internos. Fahmi y col. [24] sugirieron que los macroporos (> 50 nm) se comportan como un canal que transporta los cationes monoatómicos a los microporos y mesoporos porque la adsorción ocurre solo en las paredes y no en el volumen vacío de los poros, y si se bloquean los macroporos que canalizan los cationes monoatómicos hacia los meso y microporos, se reducirá la capacidad de adsorción del char porque se reducirá la capacidad de los poros internos para adsorber tales cationes.

Los chars obtenidos por pirólisis y gasificación se caracterizaron de acuerdo a sus propiedades texturales (área superficial y volumen de poros), para lo cual se sometieron a análisis de adsorción y desorción de N_2 , con el equipamiento y metodología descritos en el *Capítulo 2, Sección 2.4.11*.

8.3.1. Chars de pirólisis (char-P)

En las Figuras 8.8 a 8.13 se muestran las isothermas de adsorción y desorción de N_2 de los diversos chars obtenidos por pirólisis y en la Tabla 8.3 se presentan las propiedades texturales derivadas de dichas isothermas de adsorción. Según el sistema de clasificación Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT), las formas de estas isothermas pueden considerarse como de Tipo II, lo que indica que los chars constan de un sistema de poros continuo y completo [25].

Tabla 8.3. Propiedades texturales de los chars de pirólisis.

	CA	BCA	HC	TC	IAC	RC
Área superficial específica ($m^2 g^{-1}$)	98,351	136,258	6,596	2,738	3,629	2,864
Superficie microporosa ($m^2 g^{-1}$)	78,461	119,035	1,922	0,488	0,969	0,537
Superficie mesoporosa ($m^2 g^{-1}$)	19,891	17,223	4,675	2,250	2,660	2,327
Volumen total de poros ($cm^3 g^{-1}$)	0,071	0,091	0,027	0,0028	0,016	0,014
Volumen de microporos ($cm^3 g^{-1}$)	0,032	0,066	0,001	0,0003	0,001	0,0003
Volumen de mesoporos ($cm^3 g^{-1}$)	0,039	0,025	0,026	0,0025	0,015	0,0137

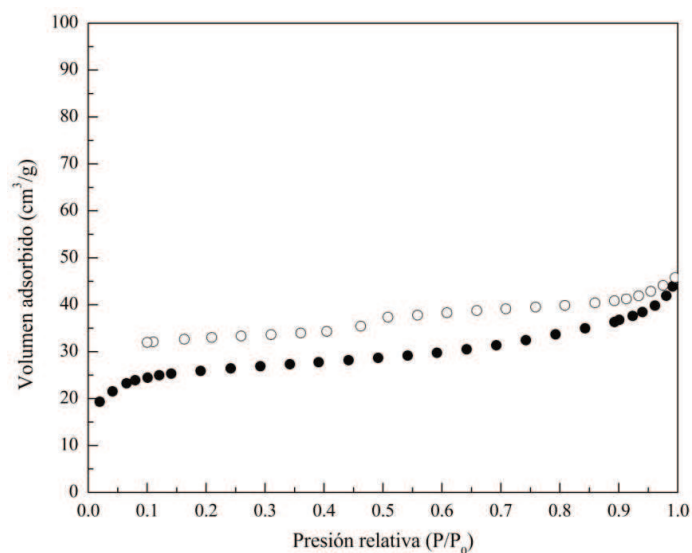


Figura 8.8. Isotermas de adsorción (●) y desorción (○) de N_2 en char-P de cáscara de arroz.

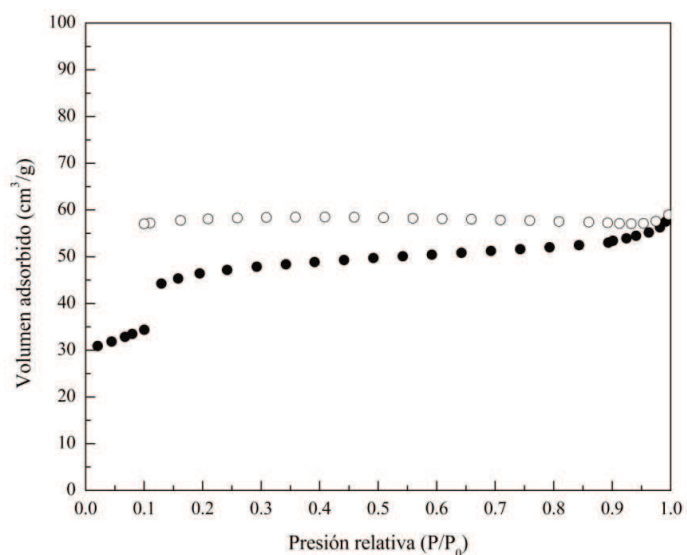


Figura 8.9. Isotermas de adsorción (●) y desorción (○) de N_2 en char-P de bagazo de caña de azúcar.

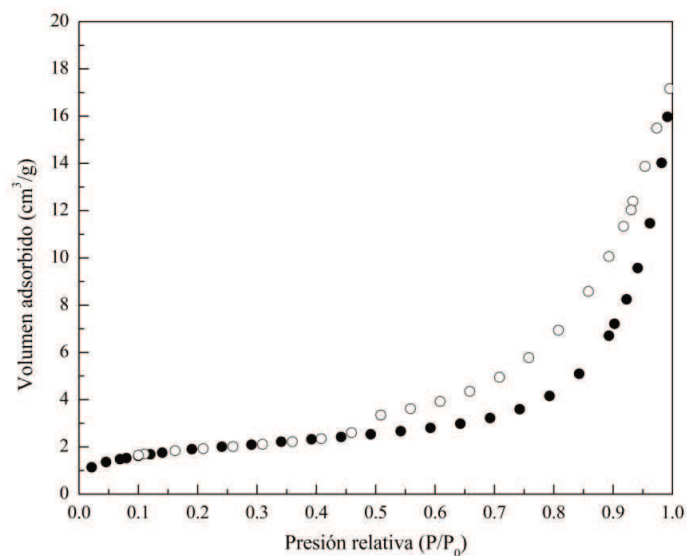


Figura 8.10. Isotermas de adsorción (●) y desorción (○) de N_2 en char-P de hojas de cannabis.

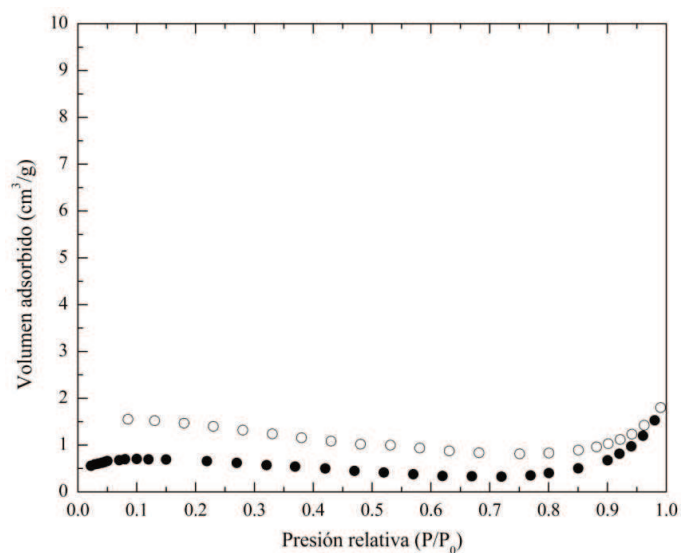


Figura 8.11. Isotermas de adsorción (●) y desorción (○) de N₂ en char-P de tallos de cannabis.

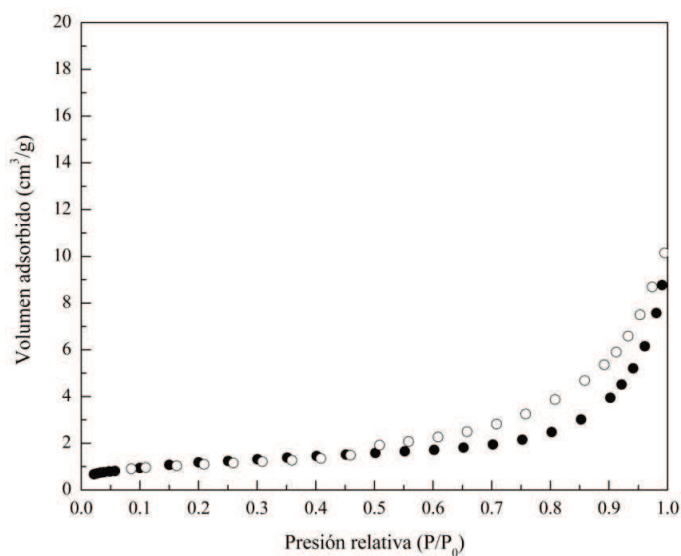


Figura 8.12. Isotermas de adsorción (●) y desorción (○) de N₂ en char-P de inflorescencias agotadas.

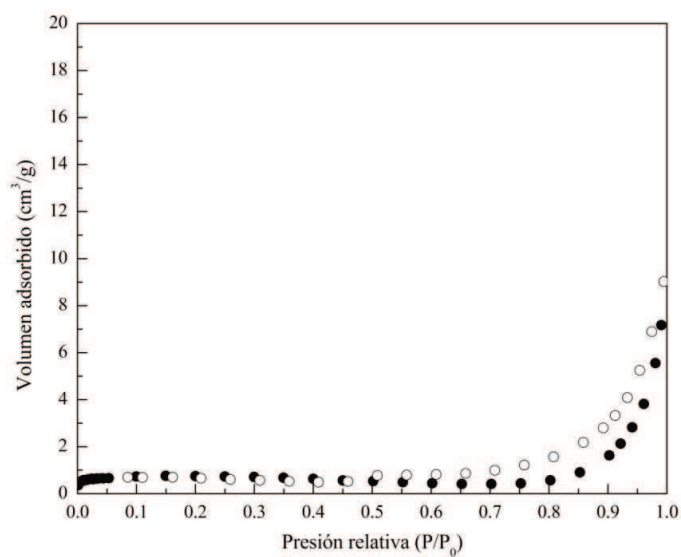


Figura 8.13. Isotermas de adsorción (●) y desorción (○) de N₂ en char-P de mezcla de residuos de cannabis.

De acuerdo con lo investigado por Fahmi y col. [24], los tipos de materia prima y la temperatura de pirólisis son los parámetros responsables de la estructura y propiedades del char. La producción de char a baja temperatura produce un mayor rendimiento y consume menos energía, pero poseen una superficie baja y contienen grupos funcionales no expuestos, lo que da como resultado un producto sólido con baja capacidad de adsorción de metales pesados y contaminantes orgánicos. Este comportamiento lo atribuyen al cierre o bloqueo de los poros por materiales volátiles y cenizas, o al fenómeno del cuello de botella derivado de la forma de los poros.

La influencia de la temperatura también fue estudiada por Fu y col. [26] en la pirólisis de tallos de algodón, observando que cuando la temperatura aumentó de 250 a 500 °C, el área BET aumentó hasta alcanzar un valor máximo de 4,68 m² g⁻¹. A temperaturas más altas que 500 °C, la superficie disminuyó lentamente. El volumen de microporos mostró un comportamiento similar al área superficial. Los cambios en el volumen de mesoporos y el volumen total de poros fueron similares a los del volumen de los microporos por debajo de 500 °C; sin embargo, a temperaturas más altas, el volumen de microporos disminuyó lentamente mientras que el de mesoporos y el volumen total de poros aumentaron gradualmente. Por lo cual los autores concluyen que, entre 250 y 500 °C, la liberación de una cantidad significativa de volátiles da como resultado la formación de algunos poros nuevos y el desarrollo de poros rudimentarios y, por tanto, un aumento significativo de la superficie. Por encima de 500 °C, el orden estructural, la coalescencia y el colapso de los poros son responsables de la disminución del área superficial. Además, como resultado del ablandamiento, fusión y carbonización, los poros de los chars pueden quedar parcialmente bloqueados, lo cual evitaría el acceso del gas de adsorción a los poros y conduciría a la determinación de una menor superficie.

En los resultados obtenidos en esta Tesis (Tabla 8.3), se observa que el char-P de BCA es el de mayor superficie específica (136 m² g⁻¹), seguido por el char-P de CA (98 m² g⁻¹), siendo en ambos principalmente superficie microporosa. Por el contrario, los chars provenientes de pirólisis de residuos de cannabis presentan muy baja área superficial y volumen de poros, lo que puede deberse al bajo contenido de material lignocelulósico de estas biomásas o a la obstrucción de los poros. Además, se diferencian de los primeros en que gobierna la superficie y volumen de macroporos.

Liu y col. [10] caracterizaron char de pirólisis de cáscara de arroz a 450-500 °C, para luego utilizarlo en la adsorción de tetraciclina de una solución acuosa. A diferencia de las propiedades observadas en esta Tesis, dicho char tenía área superficial y volumen de poros más bajos, de 34,4 m² g⁻¹ y 0,028 cm³ g⁻¹, respectivamente.

De acuerdo con Tomczyk y col. [27], el contenido de componentes no combustibles (humedad y cenizas) del char depende del material de materia prima y tiene influencia en la superficie específica. El contenido de componentes no combustibles del char de origen herbáceo suele ser mayor que el del char de origen leñoso, lo

que puede atribuirse al hecho de que el char de pasto tiene una superficie específica menor. Esta puede ser la razón por la cual el char-P de CA posea menor área superficial que el char-P de BCA.

Con pirólisis a 500 °C de tallos de cannabis se obtuvo una superficie específica menor ($2,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que la obtenida a dicha temperatura en la pirólisis de tallos de algodón ($4,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), materias primas que podrían considerarse semejantes, lo cual podría deberse al mayor contenido en cenizas de TC (7,3 %p) respecto de los tallos de algodón (2,7 %p) [26].

Giudicianni y col. [28] estudiaron la superficie BET del char producido a partir de pirólisis con vapor de los componentes de la biomasa, indicando que la celulosa es la principal responsable de la porosidad de los mismos. Por el contrario, el xilano y la lignina produjeron char con una estructura muy compacta. Las partículas de xilano tenían formas irregulares caracterizadas por una amplia distribución de tamaños, con una superficie rugosa con grietas; su tratamiento térmico indujo a una agregación de las partículas en bruto y a un alisado de la superficie debido a la formación de una fase fundida durante la pirólisis. Las fibras de celulosa conservaron sus estructuras originales durante el proceso como resultado de la lenta liberación de volátiles a una baja velocidad de calentamiento, pero de acuerdo con micrografías SEM, la rugosidad de la superficie de la fibra no desaparece durante la pirólisis y se estima que el desarrollo del área superficial específica se debe principalmente a la reducción de las paredes de la fibra, lo que determina la formación de una fibra con núcleo hueco. Finalmente, observaron que la lignina sufre cambios drásticos en su estructura durante la pirólisis porque las altas temperaturas inducen a la fusión y coalescencia del material original que aparece como una sola partícula con una superficie brillante, compacta y lisa.

La biomasa de origen vegetal sufre deshidratación y despolimerización en productos de disociación más pequeños de lignina y celulosa con un aumento en la temperatura de pirólisis; sin embargo, el char derivado del estiércol de aves y los lodos de depuradora no se despolimeriza debido a la ausencia de compuestos lignocelulósicos, exhibiendo éstos áreas superficiales más bajas en comparación con los chars producidos a partir de residuos de cultivos y biomasa de madera, incluso a temperaturas de pirólisis más altas. Además, los distintos tipos de biomasa se comportan de manera diferente como resultado de un tipo diferente de grafitización del carbono en capas organizadas. El material volátil de los chars disminuye y el carbón fijo aumenta de manera diferente según el contenido de cenizas y el tipo de biomasa [27]. Esto podría explicar el área superficial más baja en los chars-P de HC, IAC y RC, cuyas biomásas de origen poseen bajo contenido lignocelulósico (Tabla 3.2).

8.3.2. *Chars de gasificación (char-G)*

En las Figuras 8.14 a 8.16 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de los chars producidos por gasificación de biomásas residuales.

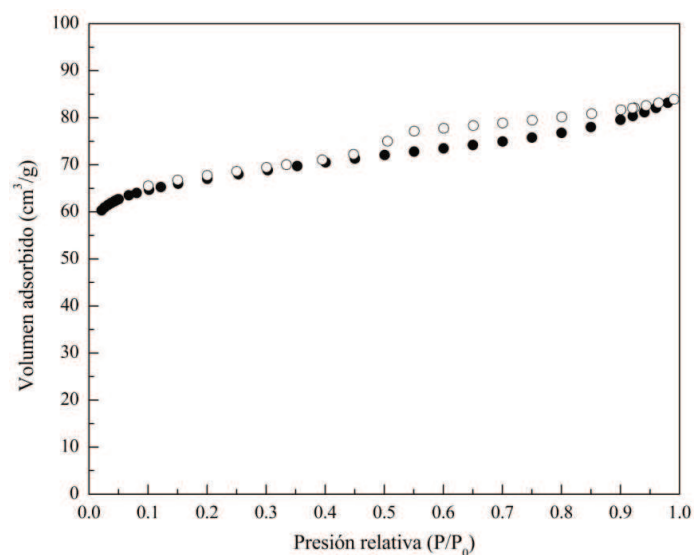


Figura 8.14. Isothermas de adsorción (●) y desorción (○) de N₂ en char-G de cáscara de arroz.

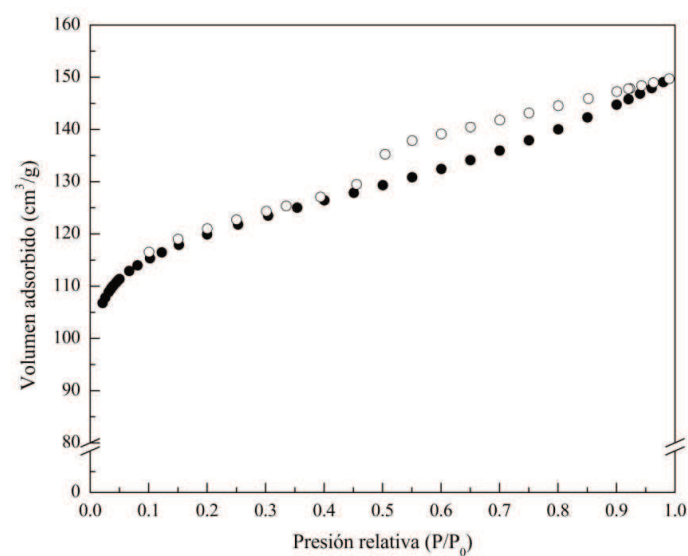


Figura 8.15. Isothermas de adsorción (●) y desorción (○) de N₂ en char-G de bagazo de caña de azúcar.

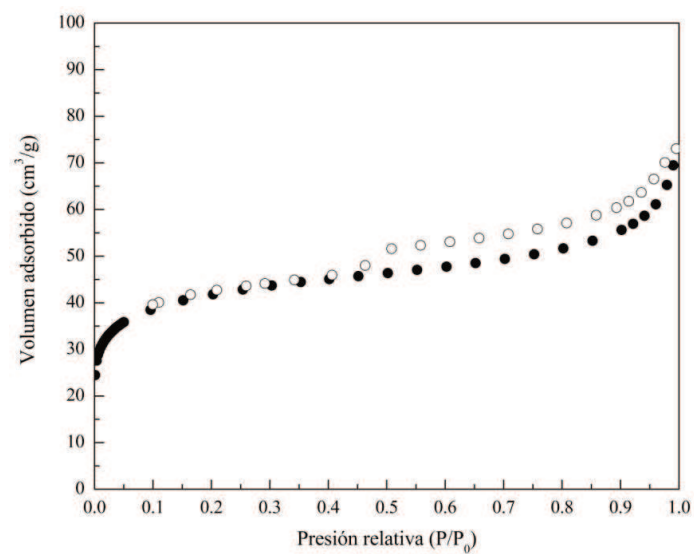


Figura 8.16. Isothermas de adsorción (●) y desorción (○) de N₂ en char-G de mezcla de residuos de cannabis.

En la Tabla 8.4 se muestran las propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de adsorción.

Tabla 8.4. Propiedades texturales de los chars de gasificación.

	CA	BCA	RC
Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	261,289	466,348	151,309
Superficie microporosa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	217,437	386,291	124,127
Superficie mesoporosa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	43,852	80,057	27,182
Volumen total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,131	0,232	0,113
Volumen de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,085	0,151	0,054
Volumen de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,046	0,081	0,059

Como se observa en las Figuras 8.14 a 8.16, en este trabajo se obtuvieron isothermas de adsorción de nitrógeno Tipo II con bucles de histéresis, que tal como lo indicaron Fu y col. [17], indican sistemas de poros continuos y completos, y la cantidad de nitrógeno adsorbido es indicativa de la capacidad de adsorción de los chars.

A pesar de que se observa un loop de histéresis (indicativo de mesoporosidad), no se trata de una isoterma Tipo IV, ya que no tiene una meseta en valores altos de P/P_0 , y aunque sólo la sección monocapa-multicapa inicial de la isoterma es reversible, toda la rama de adsorción del bucle de histéresis parece exhibir la misma forma que una isoterma de Tipo II [29]. Entonces, se observa que se trata de elementos que producen una isoterma de adsorción de nitrógeno de Tipo II con un bucle de histéresis Tipo H4, indicativo de la presencia de superficie no microporosa relativamente pequeña del adsorbente. Esto es consistente con los resultados mostrados en la Tabla 8.4 y, de hecho, los bucles tipo H4 son característicos de carbones activados y algunos otros adsorbentes nanoporosos.

Analizando el mecanismo de formación de los poros en los chars-G, se encontró que la generación de los chars, que es en la etapa de pirólisis. Luego, a medida que avanza la gasificación, la estructura de los poros de las partículas de carbón se vuelve más desarrollada y la porosidad aumenta significativamente. Este fenómeno lo estudiaron Fu y col. [17], realizando la gasificación con vapor de chars obtenidos por pirólisis de cáscara de arroz. Los autores informaron que la evolución de la porosidad se realiza en tres etapas. En la primera, se forma una gran cantidad de nuevos poros y parte de los poros cerrados se abren como resultado de las reacciones de gasificación, lo que lleva al rápido aumento del número de microporos y mesoporos y, por tanto, al aumento significativo del área específica total y área y volumen de microporos. En la segunda etapa, todavía se crean algunos poros, los existentes se agrandan y se produce la coalescencia de los más pequeños para formar otros más grandes, lo que resulta en un mayor volumen de poros y área de superficie. Si la gasificación continúa, tiene lugar una tercera etapa, que produce una disminución de la superficie específica

total y el área de microporos, posiblemente debido al colapso de las estructuras y a efectos de sinterización, por lo que algunos poros se sellan y otros se eliminan. Por consiguiente, un char de gasificación en este punto tendría una capacidad de adsorción menor.

Lo antes mencionado explica el comportamiento obtenido en las gasificaciones llevadas a cabo, ya que los chars-G de CA, BCA y RC presentaron mayor área superficial, mayormente superficie microporosa, que sus correspondientes chars-P. Además, al igual que como sucedió en la pirólisis, el char-G de BCA presentó la mayor superficie en comparación con los otros chars.

En general, la superficie específica se relaciona positivamente con el contenido de carbono total, lo que sugiere que el material de carbono desempeña un papel fundamental en la formación de estructuras porosas en el char de gasificación. La superficie específica del char de gasificación es generalmente menor que la del carbón activado, excepto aquellos con un contenido total de carbono de alrededor del 80 %p [2]. Dado el alto contenido de carbón fijo (16,6 %p) y carbono (46,8 %p) en la biomasa BCA, respecto de CA y RC, se estima que pueda ser éste el motivo de su mayor área superficial en el char-G.

Los carbones activados son de forma altamente microporosa, con alta superficie interna y porosidad, y comercialmente son los adsorbentes más comunes utilizados para la eliminación de compuestos orgánicos de corrientes de aire y agua. También suelen servir como catalizadores y soportes de catalizadores. De hecho, el mercado es enorme. Bajo ciertas condiciones de proceso se han producido varios carbones activados a partir de residuos agroindustriales, con áreas superficiales BET que oscilan entre 250 y 2410 m² g⁻¹ y volúmenes de poros de 0,022 y 91,4 cm³ g⁻¹ [30]. Los carbones activados se producen realizando un tratamiento térmico o químico (por eso el término “activado”) a los chars producidos por pirólisis, que aumenta la microporosidad y el área superficial [4]. En general el tratamiento se realiza con oxígeno, de manera similar a la producción de chars en gasificación, en el que se desarrolla la porosidad del material en las etapas de oxidación y reducción.

8.4. Análisis de potenciales aplicaciones

Gracias a sus interesantes propiedades, a sus numerosas materias primas disponibles, bajo costo, reutilización y otras ventajas, los chars han sido investigados para una amplia gama de aplicaciones de bajo a alto valor. Las materias primas más utilizadas en su producción incluyen materiales lignocelulósicos como residuos agrícolas y de maderas, pero poco a poco también se están estudiando lodos de depuradora, residuos plásticos, microalgas, etc. [13]. Dentro de las aplicaciones se encuentran fertilizantes para suelos, adsorción para la eliminación de contaminantes orgánicos, combustibles sólidos y componentes eléctricos, sensores y componentes en baterías y supercondensadores [31]. Como se ilustra en la Figura 8.17, es importante integrar la producción, la funcionalización y el desarrollo de las aplicaciones potenciales para los chars en los diversos sectores.

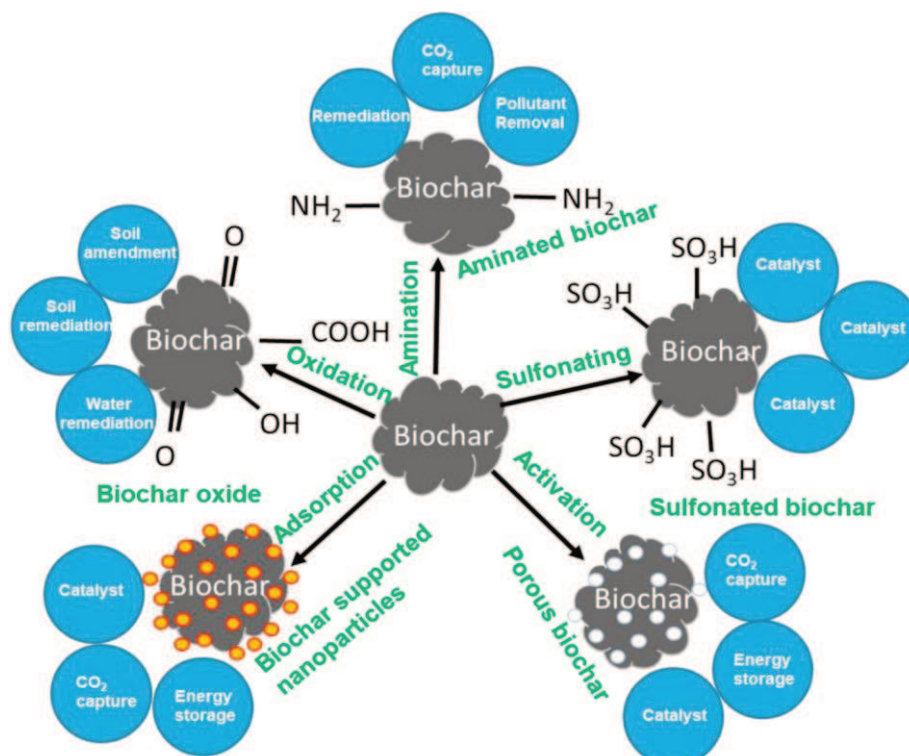


Figura 8.17. El char como material potencial para la producción de diferentes productos funcionalizados y sus potenciales aplicaciones en diversos sectores. Reproducido de [14].

El char puede utilizarse directamente como combustible sólido, o puede peletizarse para mejorar el rendimiento de combustión, aumentar la densidad del combustible y mejorar sus características de almacenamiento y manipulación, reduciendo así el espacio de almacenamiento y ahorrando costos de transporte. El proceso de peletización normalmente comprime la materia prima a alta presión de aproximadamente 10 a 35 MPa y requiere el calentamiento a una temperatura entre 90 y 140 °C [13].

Actualmente, en un gran número de estudios se utiliza char para la remediación de suelos, ya que pueden mejorar el rendimiento de aireación del suelo, proporcionar refugio a los microorganismos y proporcionar minerales y agua, debido a su estructura física, alta superficie y porosidad, y a los abundantes grupos funcionales superficiales que hacen que tenga propiedades hidrofílicas-hidrofóbicas y ácido-base. Los grupos funcionales químicos superficiales de los chars están relacionados con su capacidad de adsorción de gases ácidos, metales pesados y orgánicos, rendimiento catalítico y rendimiento de capacitancia. Cuando la biomasa descompone los enlaces químicos, se forman varios grupos funcionales superficiales tales como hidroxilo, amino, carboxilo, nitro, éster, cetona y aldehído [13;32].

La tecnología de remediación mediante el uso de chars es tanto física como química. Por un lado, los contaminantes inorgánicos podrían eliminarse mediante adsorción física y los contaminantes orgánicos podrían eliminarse mediante intercambio iónico o formación de complejos. Por otro lado, la aplicación de char afecta la solubilidad, valencia y existencia de metales pesados en el suelo, inmovilizándolos y reduciendo su

toxicidad. Debido a su notable efecto, bajo costo y operación conveniente, el char tiene ventajas en el tratamiento de metales pesados y contaminación orgánica en suelos [33].

Algunos estudios demuestran la factibilidad de utilización de chars para filtración y adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelo y agua. La polaridad de la superficie y la aromaticidad son características importantes de los mismos, ya que afectan la sorción de contaminantes orgánicos acuosos. Se estudió la efectividad de sorción de deisopropilatrizona en char derivado de cama de pollo a 700 °C, la de tricloroetileno en char producido a partir de rastrojos de soja y cáscaras de maní a 300 y 700 °C, y la de norflurazón y fluridona en chars producidos a 400 °C con polaridades altas. La atracción/repulsión electrostática entre contaminantes orgánicos y char es otro posible mecanismo de adsorción. Así se reportaron estudios de adsorción de colorantes catiónicos, incluidos el violeta de metilo y la rodanina, y de sulfametazina aniónica. La química de la solución, como el pH y la fuerza iónica, también puede afectar la sorción de compuestos orgánicos; por ejemplo, la adsorción de violeta de metilo aumentó al pasar de pH 7,7 a 8,7 y aumentó la adsorción de colorante aniónico azul brillante con un aumento en la fuerza iónica. Hay estudios limitados disponibles sobre aplicaciones de char para remediar suelos contaminados con contaminantes orgánicos, por ejemplo, algunos agroquímicos como simazina, clorpirifos, carbofurano, fipronil y atrazina [4].

Los chars obtenidos a partir del procesamiento termoquímico de biomasa residual lignocelulósica (ya sea pirólisis o gasificación) son considerablemente menos costosos que los adsorbentes tradicionales y potencialmente útiles para adsorber metales, debido a su área superficial, su estructura porosa y la presencia de grupos funcionales superficiales [34-35]. Como ejemplo, puede citarse el caso de grupos superficiales hidrofóbicos y aromáticos que dominan la adsorción de F^- y ClO_4^- [36], y de grupos funcionales oxigenados, que juegan un rol fundamental en la adsorción de Hg^{2+} , a través de la formación de $(-COO)_2Hg(II)$ y $(-O_2)Hg(II)$ [37]. Además, los chars pueden hacer cambiar el número de oxidación en oxoaniones que contengan As (de III a V) y Cr (de III a VI), porque los poros de los chars, en general, presentan superficies cargadas tanto positiva como negativamente [37].

Otros estudios demuestran que los chars de pirólisis tienen superficies hidrófilas, y que resultan adecuados para eliminar iones metálicos y otros contaminantes del agua [38]. Similares observaciones encontraron Aziz y col. [39] en estudios realizados con char obtenido en la pirólisis de fibra de mesocarpio de palma aceitera a temperaturas entre 550 y 650 °C, y García y col. [40] con char de cáscara de palmiste a temperaturas entre 500 y 550 °C. En dichas investigaciones se demostró la alta capacidad de adsorción de los chars, que presentaron un área superficial de $282\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (sin activación química) y $1058\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (con activación química) y fueron capaces de adsorber la totalidad de azul de metileno presente en una solución acuosa de concentración de 400 mg L^{-1} en 120 min.

También se observó que los chars son factibles de ser utilizados en la preparación de carbón activado, aumentando su capacidad de adsorción. En este sentido, el char producido por la pirólisis de semilla de

albaricoque se transformó en carbón activado mediante un método de activación con NaOH, el método de activación por vapor se aplicó para convertir el char de pirólisis de desechos de pescado desengrasados en carbón activado, y el producido por pirólisis de huesos de dátiles y huesos de aceituna y su mezcla se aprovechó para crear carbón activado mediante un método de activación optimizado de ZnCl_2 [41].

Otra aplicación del char que se está desarrollando en la actualidad es la preparación de materiales electroquímicos, con énfasis en la preparación de materiales de almacenamiento de energía, supercondensadores y baterías de litio-azufre. Actualmente, estos materiales electroquímicos están dopados principalmente con nitrógeno. En el proceso se añaden diferentes fuentes de nitrógeno, como la adición de sal de amonio, o se cumple la pirólisis en atmósferas como la de amoníaco, para obtener materiales dopados con nitrógeno con nitrógeno piridina o nitrógeno cuaternario, mientras se combinan otros elementos como P y S y metales preciosos para la preparación de materiales co-dopados [13].

8.5. Conclusiones parciales

Se obtuvieron chars por pirólisis y gasificación de biomásas lignocelulósicas residuales: cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar y residuos de extracción de aceite terapéutico de cannabis (hojas, ramas e inflorescencias agotadas), y se evaluaron su estructura y propiedades, ya que están estrechamente relacionadas con el proceso de su formación y con las características de las biomásas que les dieron origen.

En todos los casos, el contenido de cenizas en los chars fue mayor que el de su biomasa de origen, lo cual puede explicarse por la concentración de compuestos inorgánicos y la formación de óxidos y carbonatos durante su procesamiento termoquímico. Inclusive los chars de gasificación presentaron mayor concentración de cenizas que sus respectivos chars de pirólisis, con la consecuente disminución de materia orgánica. Esto fue más notorio en aquellas biomásas como CA, HC y RC, que tenían alto contenido inicial de cenizas.

Se observó que las biomásas residuales con bajo contenido de cenizas, como es el BCA, generan chars con mayor contenido de carbono, tanto en pirólisis como en gasificación, lo que los hace factibles de ser utilizados como combustible (por su mayor PCS que su biomasa), en la preparación de carbón activado, o para mejorar la fertilidad del suelo.

En general, los chars de pirólisis presentaron mayor contenido de C que su biomasa de origen, con excepción de las hojas de cannabis. Debido a esto los chars tienen el potencial de servir como acondicionador de suelos para mejorar las propiedades fisicoquímicas y biológicas.

Biomásas con mayor contenido de cenizas, como la CA, generan chars con mayor concentración de compuestos inorgánicos, por lo que pueden valorizarse por la obtención de algún compuesto de interés como por ejemplo sílice pura.

Los residuos derivados de la producción de aceite de cannabis con fines terapéuticos resultaron prometedores para la producción de chars. Se estima que su mecanismo de formación es a partir de la degradación de proteínas, por lo que su char tiene alto contenido de N. Por esta característica, se podría estudiar su factibilidad de utilización para la producción de materiales electroquímicos, que son dopados con N.

Las propiedades texturales de los chars de pirólisis mostraron que dos biomásas producen sólidos microporosos con superficie específica de $136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, en el caso de char-P BCA, y de $98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, en char-P de CA. Por el contrario, los chars provenientes de pirólisis de residuos de cannabis presentan muy baja área superficial (entre 2 y $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), estimándose que puede deberse a la baja cantidad de lignocelulosa de estas biomásas o a la obstrucción de los poros.

Dado que en la gasificación se produce la oxidación del material y el proceso ocurre a una temperatura mayor que en la pirólisis, los chars de gasificación presentan menor contenido de material orgánico (más precisamente menor contenido de C), pero mayor área superficial que sus respectivos chars de pirólisis, desarrollándose superficies microporosas. En el presente trabajo se obtuvieron áreas BET de entre 150 y $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esto los hace factibles de ser utilizados para la adsorción de compuestos, tales como cationes metálicos, los cuales son habituales contaminantes presentes en efluentes acuosos provenientes de diversas industrias.

Igualmente, todos estos chars son factibles de ser utilizados en la preparación de carbón activado, aumentando su capacidad de adsorción, o para ser utilizados en la preparación de catalizadores.

Son necesarios estudios complementarios sobre los grupos funcionales presentes y la estructura superficial para completar la información presentada aquí, y proponer más firmemente usos posibles para los distintos chars obtenidos por pirólisis y por gasificación.

8.6. Referencias

- [1] Initiative, I. B. (2012). *Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil*. IBI biochar Stand, pág. 47.
- [2] You, S.; Ok, Y. S.; Chen, S. S.; Tsang, D. C.; Kwon, E. E.; Lee, J.; Wang, C. H. (2017). *A critical review on sustainable biochar system through gasification: Energy and environmental applications*. Bioresource technology, 246, 242-253.
- [3] Yang, X.; Tsibart, A.; Nam, H.; Hur, J.; El-Naggar, A.; Tack, F. M.; Wang, C. H.; Lee, Y. H.; Tsang, D. C.; Ok, Y. S. (2019). *Effect of gasification biochar application on soil quality: Trace metal behavior, microbial community, and soil dissolved organic matter*. Journal of hazardous materials, 365, 684-694.
- [4] Ahmad, M.; Rajapaksha, A. U.; Lim, J. E.; Zhang, M.; Bolan, N.; Mohan, D.; Vithanage, M.; Lee, S. S.; Ok, Y. S. (2014). *Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review.*, Chemosphere, 99, 19-33.
- [5] Di Blasi, C.; Signorelli, G.; Di Russo, C.; Rea, G. (1999). *Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 38(6), 2216-2224.
- [6] Saires, P.; Ariza Barraza, C.; Bertero, M.; Pujro, R.; Falco, M.; Sedran, U. (2024). *Characterization of Pyrolytic Tars Derived from Different Biomasses*. Processes, 12(4), 817.
- [7] Tourn, S.; Saires, P.; Bertero, M.; Falco, M.; Chamorro, E. (2023). *Developing alternatives to hydrocarbon via pyrolysis and gasification of industry residual biomass*. Progress in Energy & Fuels, 12(1), 3333.
- [8] Bertero, M.; García, J. R.; Falco, M.; Sedran, U. (2019). *Equilibrium FCC catalysts to improve liquid products from biomass pyrolysis*. Renewable Energy, 132, 11-18.
- [9] Marrot, L.; Candelier, K.; Valette, J.; Lanvin, C.; Horvat, B.; Legan, L.; DeVallance, D. B. (2022). *Valorization of hemp stalk waste through thermochemical conversion for energy and electrical applications*. Waste and Biomass Valorization, 1-19.
- [10] Liu, P.; Liu, W. J.; Jiang, H.; Chen, J. J.; Li, W. W.; Yu, H. Q. (2012). *Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution*. Bioresource technology, 121, 235-240.
- [11] Askeland, M.; Clarke, B.; Paz-Ferreiro, J. (2019). *Comparative characterization of biochars produced at three selected pyrolysis temperatures from common woody and herbaceous waste streams*. PeerJ, 7, e6784.
- [12] Toor, S. S.; Rosendahl, L.; Rudolf, A. (2011). *Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies*. Energy, 36(5), 2328-2342.
- [13] Yang, J.; Zhang, Z.; Wang, J.; Zhao, X.; Zhao, Y.; Qian, J.; Wang, T. (2023). *Pyrolysis and hydrothermal carbonization of biowaste: A comparative review on the conversion pathways and potential applications of char product*. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 33, 101106.
- [14] Ghodake, G. S.; Shinde, S. K.; Kadam, A. A.; Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Kumar, M.; R., Palem R.; A., AL-Shwaiman H.; M., Elgorban A.; A., Syed; Kim, D. Y. (2021). *Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy*. Journal of Cleaner Production, 297, 126645.

- [15] Xing, J.; Xu, G.; Li, G. (2021). *Comparison of pyrolysis process, various fractions and potential soil applications between sewage sludge-based biochars and lignocellulose-based biochars*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111756.
- [16] Kaupp, A.; Goss, J. R. (1981). *Technical and Economical Problems in the Gasification of Rice hulls*. Physical and Chemical properties. *Energy in Agriculture*, 1, 201-234.
- [17] Fu, P.; Hu, S.; Xiang, J.; Yi, W.; Bai, X.; Sun, L.; Su, S. (2012). *Evolution of char structure during steam gasification of the chars produced from rapid pyrolysis of rice husk*. *Bioresource technology*, 114, 691-697.
- [18] Brewer, C. E.; Schmidt-Rohr, K.; Satrio, J. A.; Brown, R. C. (2009). *Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems*. *Environmental progress & sustainable energy: an Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*, 28(3), 386-396.
- [19] Shen, Y.; Zhao, P.; Shao, Q.; Ma, D.; Takahashi, F.; Yoshikawa, K. (2014). *In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153, 140-151.
- [20] Molino, A.; Chianese, S.; Musmarra, D. (2016). *Biomass gasification technology: The state of the art overview*. *Journal of Energy Chemistry*, 25(1), 10-25.
- [21] Guo, F.; Jia, X.; Liang, S.; Zhou, N.; Chen, P.; Ruan, R. (2020). *Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification*. *Bioresource technology*, 298, 122263.
- [22] Tilghman, M. B.; Mitchell, R. E. (2015). *Coal and biomass char reactivities in gasification and combustion environments*. *Combustion and Flame*, 162(9), 3220-3235.
- [23] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [24] Fahmi, A. H.; Jol, H.; Singh, D. (2018). *Physical modification of biochar to expose the inner pores and their functional groups to enhance lead adsorption*. *RSC advances*, 8(67), 38270-38280.
- [25] Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. (1940). *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. *Journal of the American Chemical society*, 62(7), 1723-1732.
- [26] Fu, P.; Hu, S.; Xiang, J.; Sun, L.; Su, S.; An, S. (2012). *Study on the gas evolution and char structural change during pyrolysis of cotton stalk*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 130-136.
- [27] Tomczyk, A.; Sokołowska, Z.; Boguta, P. (2020). *Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects*. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191-215.
- [28] Giudicianni, P.; Cardone, G.; Ragucci, R. (2013). *Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 213-222.
- [29] Sing, K. S.; Williams, R. T. (2004). *Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials*. *Adsorption Science & Technology*, 22(10), 773-782.

- [30] Ioannidou, O.; Zabaniotou, A. (2007). *Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review*. Renewable and sustainable energy reviews, 11(9), 1966-2005.
- [31] Marrot, L.; Meile, K.; Zouari, M.; DeVallance, D.; Sandak, A.; Herrera, R. (2022). *Characterization of the compounds released in the gaseous waste stream during the slow pyrolysis of hemp (Cannabis sativa L.)*. Molecules, 27(9), 2794.
- [32] Atkinson, C. J.; Fitzgerald, J. D.; Hipps, N. A. (2010). *Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review*. Plant and soil, 337, 1-18.
- [33] Yang, X.; Zhang, S.; Ju, M.; Liu, L. (2019). *Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation*. Applied Sciences, 9(7), 1365.
- [34] Qiu, B.; Tao, X.; Wang, H.; Li, W.; Ding, X.; Chu, H. (2021). *Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 155, 105081.
- [35] Singh, E.; Kumar, A.; Mishra, R.; You, S.; Singh, L.; Kumar, S.; Kumar, R. (2021). *Pyrolysis of waste biomass and plastics for production of biochar and its use for removal of heavy metals from aqueous solution*. Bioresource Technology, 320, 124278.
- [36] Yu, H.; Zou, W.; Chen, J.; Chen, H.; Yu, Z.; Huang, J.; Tang, H.; Wei, X.; Gao, B. (2019). *Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review*. Journal of environmental management, 232, 8-21.
- [37] Wang, M.; Zhu, Y.; Cheng, L.; Anderson, B.; Zhao, X.; Wang, D.; Ding, A. (2018). *Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation*. Journal of Environmental Sciences, 63, 156-173.
- [38] 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, 668, 1298-1309.
- [39] Aziz, M. F. S. A.; Musa, N. F.; Sedran, U.; Pujro, R.; Zakaria, Z. A. (2022). *Microwave-assisted production of biochar from oil palm mesocarp fiber and its dye removal properties*. Environmental Quality Management, 32(1), 315-322.
- [40] García, J. R.; Sedran, U.; Zaini, M. A. A.; Zakaria, Z. A. (2018). *Preparation, characterization, and dye removal study of activated carbon prepared from palm kernel shell*. Environmental Science and Pollution Research, 25, 5076-5085.
- [41] Fadhil, A. B.; Kareem, B. A. (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, 158, 105249.

CAPÍTULO 9
CONCLUSIONES Y ACCIONES
FUTURAS

9.1. Conclusiones finales

El objetivo planteado en esta Tesis fue el estudio del comportamiento de diferentes biomásas lignocelulósicas residuales de la región en procesos termoquímicos, específicamente, en pirólisis y gasificación, con el fin de contribuir positivamente a la transición energética hacia una menor dependencia de los recursos fósiles y a la construcción esquemas de vida más sustentables. Las biomásas utilizadas fueron cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar y el material residual de la producción de aceite de *Cannabis sativa L.* con fines terapéuticos (compuesto por hojas, tallos e inflorescencias agotadas). Se realizó un estudio integral, tanto de la factibilidad del procesamiento de dichas biomásas, como de las características de cada uno de los productos obtenidos, así como el planteamiento de posibles rutas de valorización de los mismos, y de esta forma contribuir a la economía circular mediante la generación mínima de desechos y la reutilización de materiales.

Los resultados obtenidos en esta Tesis permiten concluir sobre aspectos relevantes referentes al procesamiento termoquímico de biomásas residuales regionales y a la caracterización de los productos derivados de estos procesos.

En primer lugar, debido a la notable influencia de la composición de las biomásas sobre los rendimientos y composición de los productos de su pirólisis y gasificación, fue necesario realizar una exhaustiva caracterización de las mismas, previo a su procesamiento. Fue posible observar grandes diferencias tanto en la composición orgánica como inorgánica de las biomásas: cáscara de arroz con mayor contenido en cenizas (compuestas principalmente por SiO_2) y lignina; bagazo de caña de azúcar mayoritariamente compuesto por holocelulosa, y con alto contenido en sólidos volátiles; y residuos de cannabis con bajo contenido lignocelulósico, hojas y flores con alto contenido proteico, y su composición inorgánica sugiriendo que su uso directo en calderas produciría importantes problemas operativos debido a incrustación, aglomeración y escoriación.

Los residuos de cannabis fueron analizados de acuerdo a su contenido en cannabinoides (extraíbles en metanol), los cuales son los compuestos bioactivos más importantes de la planta de cannabis. De este análisis resultó en que el cannabinoide más importantes en hojas y tallos fue Δ -9-THC (2,5 y 0,5 %p, respectivamente), mientras en inflorescencias agotadas y en la mezcla fue CBD (2,3 y 1,9 %p, respectivamente).

Se analizó el comportamiento termogravimétrico de las biomásas, ya que este análisis permite conocer la cinética de la descomposición térmica de un material, información necesaria para el planteamiento estudios de pirólisis y gasificación. Se encontró que a 400-450 °C celulosa, hemicelulosa y lignina de cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar, ya se habían degradado; mientras que los residuos de cannabis presentaron una desvolatilización más lenta y la degradación se extiende a mayores temperaturas, lo cual puede atribuirse al bajo contenido lignocelulósico y a la presencia de otros componentes, como proteínas y lípidos.

La caracterización de las biomásas no sólo permitió ver las diferencias entre materias primas, sino que demuestran que cuando se trabaja con biomásas lignocelulósicas para la producción de energía y de productos sustitutos de hidrocarburos, no es posible considerar resultados genéricos, sino que cada una debe ser analizada individualmente.

Los experimentos de pirólisis, que se llevaron a cabo para todas las biomásas en las mismas condiciones operativas, utilizando un reactor batch de lecho fijo, temperatura 500 °C y flujo de nitrógeno 90 mL min⁻¹, permitieron observar diferencias en los rendimientos a productos. El mayor rendimiento a char se obtuvo con la cáscara de arroz, lo cual se corresponde con su alto contenido en cenizas debido a la presencia de sílice principalmente; este material resulta de interés y de alto valor y puede recuperarse a partir de procesos conocidos. Por tanto, es posible concluir que la pirólisis es una herramienta útil para lograr para el aprovechamiento y valorización de esta biomasa. El mayor rendimiento a bio-oil se encontró en la pirólisis de bagazo de caña de azúcar, siendo mayoritaria la fase acuosa. Los distintos residuos de cannabis mostraron rendimientos equitativos de sólidos, líquidos y gases, pero se destacaron (a excepción de los tallos) por el mayor rendimiento a tar, respecto de la fase acuosa en el bio-oil, en comparación con otras biomásas estudiadas en esta Tesis y en otras investigaciones del grupo de trabajo. Los gases producidos en pirólisis tuvieron un poder calorífico y una composición que los hace factibles de ser utilizados para quemarlos y proporcionar calor in situ para el propio proceso de pirólisis o para el secado de biomasa.

Fueron separadas las fases acuosas y alquitranosas (tars) de los bio-oils de pirólisis y se caracterizaron de manera individual. Las fases acuosas fueron líquidos marrón-rojizo, con un olor ahumado distintivo y que poseían de 53 a 89 %p de agua, este contenido en agua reduce su poder calorífico, aunque aumenta la fluidez y la atomización si se los utiliza como combustibles. Su composición estaba dominada por ácidos, siendo el ácido acético el principal; también se encontraron aldehídos y cetonas, fenoles, predominando ésteres fenólicos como metilguaiacol y 3-metoxifenol, y compuestos heterocíclicos. En todos los casos se observó la presencia de levoglucosano, que es un azúcar anhídrido proveniente de la pirólisis de hidratos de carbono, pero se encontró en mayor concentración en la fase acuosa de bagazo de caña de azúcar, en consistencia con el mayor contenido holocelulósico de esta biomasa respecto de las otras. El metanol fue el único alcohol observado en todas las fases acuosas, siendo muy alta su concentración (alrededor del 16 %p) en las derivadas de IAC y RC.

Las fases acuosas de los bio-oils no pueden utilizarse directamente como combustibles, requiriendo un procesamiento para convertirlo en combustibles para el transporte y/o productos químicos de valor agregado. Algunos ya son productos comerciales (como el humo líquido) y otros presentan un interesante potencial. Sin embargo, es necesario desarrollar procedimientos de separación confiables y de bajo costo, que resulten atractivos para las posibles aplicaciones. También se encuentra en investigación la producción de combustibles por reformado catalítico, por hidrogenación y por craqueo catalítico de la fase acuosa de los líquidos de pirólisis. Sin embargo, los resultados de esta Tesis pueden contribuir a los estudios realizados en

este grupo de investigación y en otros, tendientes a convertir los bio-oils y, especialmente, su fase acuosa, en hidrocarburos de transporte y materia prima para la industria química. En el grupo se han realizado estudios de co-procesamiento de la fase acuosa de diferentes bio-oils con Gas Oil de Vacío (VGO) utilizando catalizadores comerciales equilibrados y/o modificados, en condiciones de FCC realistas.

Para la caracterización de los tars de pirólisis, la fracción de los bio-oils que es más compleja que su correspondiente fase acuosa, fue necesario el desarrollo una metodología más exhaustiva, que se realizó específicamente para esta Tesis. Una minuciosa caracterización realizada a los tars por GC-MS, permitió identificar más de 200 compuestos con estructuras moleculares complejas y con hasta 40 átomos de carbono por molécula. Estudios de este tipo se reportan escasamente en la bibliografía y no se ha encontrado ninguno que analice la composición de tar derivado de residuos de cannabis. Los análisis complementarios realizados a los tars por FTIR y RMN permitieron dilucidar la presencia de gran cantidad de estructuras aromáticas de variada complejidad, con base fenólica o heteroaromáticas, en los tars de cáscara de arroz y de bagazo de caña de azúcar y gran cantidad de estructuras alifáticas de cadena larga en los tars de residuos de cannabis. Para estas últimas biomásas se encontraron estructuras conteniendo nitrógeno, características de la degradación de las proteínas presentes.

Los residuos de cannabis, generaron mayor rendimiento a tar y mostraron que en éste se encontraban algunos cannabinoides, entre ellos el cannabinoide (CBN). Este compuesto, que no existe naturalmente en la planta de cannabis (a menos que sea expuesta a condiciones de secado muy severas, con lo que deja de ser útil para la producción de productos terapéuticos basados en cannabidiol y/o tetrahidrocannabinol), no tiene efectos psicoactivos y es foco de investigaciones muy recientes en el campo de la medicina, debido a sus efectos terapéuticos para el tratamiento de diversas enfermedades. Esto permite concluir que los productos de la pirólisis de biomásas residuales de cannabis son materia prima potencial para separar este cannabinoide de altísimo valor, a pesar de que la concentración no sea muy elevada.

En general, se observó que la composición elemental de los tars poseía mayor contenido de carbono y menor contenido de oxígeno que en la biomasa que le dio origen, lo que demuestra con una clara concentración de la energía, resultando potencialmente más útiles que las fases acuosas para su uso como combustible. Los tars de cáscara de arroz y de bagazo de caña de azúcar, con elevado contenido de compuestos fenólicos, encuentran una aplicación viable como sustitutos parciales o totales de fenol derivado de petróleo en la fabricación de resinas fenol-formaldehído para la producción de tableros de madera compuestos. 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. Se encontró, además, en los análisis SEC, que los tars poseen características poliméricas similares a la lignina, lo cual permitió desarrollar una aplicación novel para los mismos: su utilización como reemplazo de polímeros para la obtención de microesferas para soporte de agroquímicos y biocidas con liberación controlada del compuesto activo. Para estudiar esta aplicación, se

desarrollaron micropartículas de tar cargadas con eugenol y se incorporaron a películas de alginato de sodio. Los resultados fueron prometedores en cuanto a las propiedades mecánicas de las películas y a la liberación prolongada del eugenol en agua.

En cuanto a la composición de los chars de pirólisis, en general presentaron mayor contenido de C que su biomasa de origen, con excepción de las hojas de cannabis, por lo cual tienen el potencial de servir como acondicionador de suelos para mejorar las propiedades fisicoquímicas y biológicas. Se observó que las biomásas residuales con bajo contenido de cenizas, como es el bagazo de caña de azúcar, generan chars con mayor contenido de carbono, lo que los hace factibles de ser utilizados como combustible (por su mayor PCS que su biomasa), en la preparación de carbón activado, como adsorbentes de metales para el saneamiento de aguas residuales, o para mejorar la fertilidad del suelo. Las biomásas con mayor contenido de cenizas, como la cáscara de arroz, generan chars de menor poder calorífico pero con mayor concentración de compuestos inorgánicos, por lo que pueden valorizarse por la obtención de algún compuesto de interés como por ejemplo sílice pura. Los chars de pirólisis de tallos de cannabis presentaron alto contenido en carbono y en consecuencia alto poder calorífico, siendo la utilización como combustible una posible vía de utilización. Las propiedades texturales de los chars de pirólisis mostraron que dos biomásas producen sólidos microporosos con superficie específica de $136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, en el caso de char-P BCA, y de $98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, en char-P de CA, mientras que los chars de residuos de cannabis presentaron muy baja área superficial y volumen de poros, lo que pudo deberse al bajo contenido de material lignocelulósico de estas biomásas o a la obstrucción de los poros.

El estudio de la gasificación de las biomásas se realizó en un reactor a escala laboratorio, de lecho móvil, diseñado, construido y optimizado en cuanto a su operación durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. El equipo, que simula a un reactor continuo downdraft, tiene un diseño particular, que no se encuentra en publicaciones anteriores, con una notoriamente mayor simplicidad operativa. Además, posee una característica, única de este diseño, que es el control preciso del tiempo de residencia de la biomasa dentro de la zona de reacción. Los experimentos se realizaron con alimentación de cáscara de arroz, de bagazo de caña de azúcar y con la mezcla de residuos de cannabis, para los cuales pudo obtenerse gases combustibles con poder calorífico y eficiencias de gasificación que permiten corroborar la factibilidad de valorización de las mismas mediante esta tecnología. Al igual que en pirólisis, el tipo de biomasa alimentada tiene influencia en los rendimientos a productos. La gasificación de bagazo de caña de azúcar generó mayores rendimientos a gases, la de cáscara de arroz mayores rendimientos a char, y algunos experimentos con la mezcla de residuos de cannabis produjeron gases de mayor poder calorífico que con las otras dos biomásas.

Se estudió el efecto de tres variables operativas del proceso de gasificación: temperatura del horno, relación de equivalencia y tiempo de residencia de la biomasa en el reactor, sobre el poder calorífico inferior del gas producto y la eficiencia de gasificación. Para ello se realizó un diseño de experimentos que consistió en 15 corridas por cada biomasa analizada, que permitió evaluar la incidencia de cada parámetro y su combinación sobre las variables respuesta, pudiéndose realizar un ajuste estadístico de los datos y obtener los valores que

maximizan las mismas en el rango utilizado para las tres variables de proceso. Los resultados mostraron que la combinación adecuada de parámetros operativos (temperatura de 850 °C, ER de 0,2 y tiempo de residencia de la biomasa en el horno de 70 min) permite obtener gases con poder calorífico inferior mayor a 1000 kcal Nm⁻³ obteniendo en estas experiencias eficiencias de gasificación mayores a 55 %. Estas evidencias demostraron que el gasificador diseñado, es efectivo en la producción de un gas combustible que se puede utilizar como materia prima en quemadores de gas o motores de combustión interna para la producción de energía, como fuente de calor para el propio proceso (calentando el aire o en el secado de materia prima), o bien ser utilizado para la producción de biocombustibles líquidos o gaseosos.

También se analizaron las características de los chars obtenidos por gasificación, encontrando en todos los casos, que el contenido de cenizas en los chars fue mayor que el de su biomasa de origen, lo cual puede explicarse por la concentración de compuestos inorgánicos y la formación de óxidos y carbonatos durante su procesamiento termoquímico; y mayor que sus respectivos chars de pirólisis, con la consecuente disminución de materia orgánica. Esto fue más notorio en aquellas biomásas como CA, HC y RC, que tenían alto contenido inicial de cenizas.

Dado que en la gasificación se produce la oxidación del material y el proceso ocurre a una temperatura mayor que en la pirólisis, los chars de gasificación presentan menor contenido de material orgánico (más precisamente menor contenido de C), pero mayor área superficial que sus respectivos chars de pirólisis, desarrollándose superficies microporosas. Por lo cual los chars de gasificación obtenidos poseían áreas superficiales de entre 150 y 470 m² g⁻¹. Encontrándose rutas de valorización para los mismos en la adsorción de compuestos, tales como cationes metálicos, los cuales son habituales contaminantes presentes en efluentes acuosos provenientes de diversas industrias; para filtración y adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelo y agua, en la preparación de carbón activado o la producción de materiales electroquímicos.

Como conclusión final, en esta Tesis se cumplió con el objetivo planteado de presentar dos tecnologías factibles de ser utilizadas para la valorización de biomásas residuales de la región y de sus productos y de esta forma evitar la acumulación de estos residuos en los campos, reducir el impacto ambiental por generación de gases de efecto invernadero cuando son quemados para eliminarlos y contribuir al desarrollo de procesos sustentables. Además, el planteamiento de la utilización de residuos de cannabis para procesamiento termoquímico representa una opción para cumplimentar la regulación acerca de la disposición final de los mismos.

9.2. Acciones futuras

En esta Tesis se desarrolló satisfactoriamente el estudio del procesamiento termoquímico de biomasas residuales de la región y la caracterización de los productos obtenidos, demostrando diversas alternativas de valorización, pero es posible avanzar más en esta investigación en algunos aspectos que darían continuidad al tema de estudio.

- Así como se observó que la composición de los productos residuales de *Cannabis Sativa L.* tenían una composición distinta a otras biomasas residuales como aserrines, cáscaras de granos y gramíneas, surge la necesidad de diseñar un esquema de caracterización de biomasas más profundo, que permita determinar algunos aspectos que no pudieron dilucidarse con las técnicas utilizadas.
- El estudio de pirólisis de diversas biomasas demostró que es posible la obtención de altos rendimientos a bio-oils, con composiciones muy diversas en ambas fases, lo cual abre puertas a diversas aplicaciones en cada caso. De este modo se puede continuar esta línea de trabajo estudiando aplicaciones novedales para los distintos tars o fracciones acuosas y también estudiar la aplicación de este procesamiento a otras biomasas residuales.
- El estudio del proceso de gasificación permitió definir las condiciones operativas que produjeron un gas pobre con alto poder calorífico para el equipo diseñado, pero resulta necesario continuar la investigación en la búsqueda de parámetros óptimos con biomasas distintas a las analizadas y cambiando otros parámetros operativos.
- De la caracterización de los chars de pirólisis y gasificación se desprende una aplicación que es poco explorada en el país, que es su utilización para la adsorción de metales de aguas residuales, debido a su área superficial, su estructura porosa, la presencia de grupos funcionales superficiales y que son considerablemente menos costosos que los adsorbentes tradicionales. Así se puede atender a la demanda para encontrar un tratamiento de efluentes de industrias como las de fabricación de acero, pigmentos, baterías, pinturas, latón, agroquímicos, de la construcción, automotriz, de refinado de petróleo, y las basadas en procesos electrolíticos, los cuales poseen iones metálicos (tales como Cu, Zn, Hg, Cd, Pb, Sn, Mn, As, Cr, Co, Ni, Ag y Al) en suspensión.

De esta manera, se pretende completar el esquema de valorización de biomasas residuales de la región, dando una aplicación factible a cada una de éstas y a sus productos.