

EFFECTO DEL PRETRATAMIENTO EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA DE RESIDUOS DE PLANTAS DE TOMATE

Jose L. Buitrago*, Leticia Mendez, Juan Musci, Hernán Bideberripe, M. Laura Barbelli, Mónica L.

Casella, Luis R. Pizzio y Ileana D. Lick

CINDECA (CONICET – UNLP-CIC), 47 N° 257, La Plata 1900, Argentina.

*josebuitrago@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: Pretratamiento de biomasa, Pirólisis catalítica, Ácido fosfórico, Furfural

RESUMEN

Se realizó la pirólisis catalítica y no catalítica de biomasa residual de plantas de tomate pretratada con ácido fosfórico (H_3PO_4) y los productos resultantes en el biolíquido se siguieron mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). En este estudio se exploró el pretratamiento de la biomasa como una posible ruta para la obtención de compuestos de mayor valor agregado durante la pirólisis catalítica de residuos de tomate. Los resultados experimentales demostraron que el uso de biomasa pretratada genera un aumento de la cantidad de biolíquido producido. Por otro lado, tanto el tratamiento de ácidos en el pretratamiento y la pirólisis catalítica favorecen reacciones de rupturas, reordenamientos y deshidratación de azúcares para generar compuestos furánicos, por ejemplo el furfural.

Introducción

La pirólisis de biomasa es uno de los métodos termoquímicos más prometedores para la generación de combustibles alternativos y compuestos de interés estudiados en la actualidad. El entendimiento y mejora de los mecanismos involucrados en dicho proceso permitirá aumentar la selectividad y eficiencia de los productos en búsqueda de procesos más sustentables para la reducción de calentamiento global y la dependencia del uso de combustibles fósiles [1]. Dependiendo de las condiciones en las que se lleva a cabo la pirólisis esta se puede considerar como pirólisis rápida (minutos a segundos), lenta (varios minutos incluso horas) o flash (0.5 a 3 segundos) [2]. La pirólisis rápida se considera como una tecnología prometedora que permite proveer sostenibilidad en términos energéticos, económicos y ambientales, esta puede ser llevada a cabo con diferentes tipos de biomasa como residuos agroindustriales o domésticos. Durante este proceso la biomasa es rápidamente descompuesta (vaporizada) y rápidamente condensada evadiendo reacciones de crackeo para llevar a una fracción líquida que contenga diferentes

compuestos orgánicos y su composición dependerá fuertemente de la biomasa con la que se alimenta el proceso [2]. Debido a esto surge el pretratamiento de biomasa el cual se realiza para extraer compuestos de valor agregado modificando la densidad o composición de estos en la biomasa en búsqueda de resultados óptimos, para esto es usado agentes alcalinos o ácidos que modifiquen la estructura de la biomasa [3]. El objetivo de este trabajo es determinar el efecto de un pretratamiento suave de biomasa con H_3PO_4 al 15% y/o el uso de catalizadores ácidos en la distribución de productos de pirólisis, en vías de una potencial valorización de biomasa residual. Teniendo esto en cuenta se realizaron ensayos de pirólisis con biomasa cruda y pretratada con H_3PO_4 y, además, se realizaron los ensayos pirolíticos en presencia de un catalizador ácido probado previamente, sintetizado a base de óxidos de zirconia (ZrO_2) con formadores de macro y mesoporos (nanoesferas de sílice y pluronic P123) e impregnado con ácido tungstofosfórico (TPA). Los ensayos se realizaron en un reactor de lecho fijo donde se condensaron los biolíquidos que posteriormente se analizaron mediante GC-MS para determinar la composición de los biolíquidos pirolíticos.

Experimental

La biomasa (BMC) proveniente de residuos agroindustriales de una plantación de tomate (hojas y tallos) ubicada en La Plata se secó a $60^\circ C$ durante 24 horas, posteriormente 30 g de biomasa se pusieron en contacto con 800 mL de solución de H_3PO_4 (Anedra) al 15% a temperatura ambiente manteniendo agitación, y posteriormente esta muestra (BM- H_3PO_4) se secó nuevamente durante 24 horas, se trituró y se tamizó a un tamaño entre 0.42 a 1 mm. Los ensayos de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo cargado con biomasa y catalizador en relación 2:1 para los ensayos catalíticos y solo biomasa en los ensayos no catalíticos. Los mismos se realizaron a una temperatura de $450^\circ C$ con un flujo de nitrógeno de 200 mL/min durante 5 minutos y el condensador que opero en el rango entre 0 y $-10^\circ C$, para finalmente proceder con el pesaje, separación de la fracción más pesada y análisis del biolíquido resultante mediante CG-EM empleando un equipo Shimadzu GCMS-QP2010SE. El catalizador empleado en el reactor pirolítico, que se ubica en un lecho secundario, consistió en una zirconia modificada con formadores de macro y mesoporos, conteniendo un 25% p/p de cada uno, posteriormente se removieron los formadores de poros y se impregnó el material con ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) un heteropoliácido tipo Keggin en un 25% p/p, la preparación del material fue informada más detalladamente en trabajos previos [4].

Resultados y discusión

La figura 1 muestra los rendimientos obtenidos de cada fracción en los ensayos de pirólisis. Los rendimientos más altos de biolíquido se obtuvieron en los dos ensayos llevados a cabo con

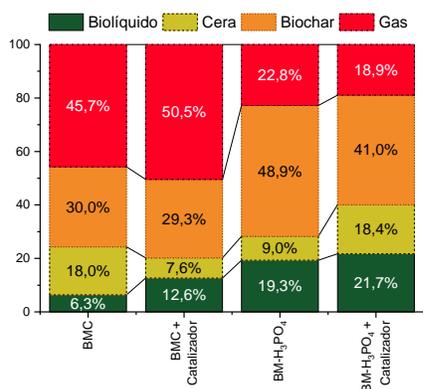


Figura 1. Comparación de rendimientos para los diferentes ensayos.

biomasa pretratada con H₃PO₄. El mayor rendimiento hacia la fracción líquida se obtuvo en la pirólisis catalítica de la biomasa pretratada. Además del incremento porcentual hacia la fracción líquida se observa una notoria disminución de la fracción gaseosa. Este hecho se puede atribuir a que durante el pretratamiento ácido, además de favorecer la de polimerización de las cadenas poliméricas de celulosa y hemicelulosa [1], se solubilizan compuestos volátiles de la biomasa, los cuales se transforman en gases livianos durante la pirólisis. Por otro lado, tanto el pretratamiento con ácido fosfórico en condiciones suaves como el uso de un catalizador durante la pirólisis, condicionan la composición de los biolíquidos resultantes de los ensayos. Los productos mayoritarios presentes en los biolíquidos así como la concentración de los mismos se exhiben en la Tabla 1. En los ensayos realizados con biomasa cruda (BMC) se obtuvieron como productos mayoritarios ácido acético, acetol, alcoholes y cetonas de cadena corta, los cuales son producidos por la pirólisis de las cadenas poliméricas de azúcares [5]. Cabe remarcar que el acetol puede provenir de la ruptura del 5-HMF, producto de deshidratación de hexosas. Además, prácticamente no se observan productos fenólicos de degradación de la lignina. Al realizar la pirólisis asistida catalíticamente se aumenta la cantidad y concentración de compuestos furánicos, principalmente furfural. Esto puede estar atribuido a la formación de anhidroazúcares (Por ej. Levoglucosenona) y su posterior transformación a furfural, por influencia del catalizador en las reacciones secundarias de la pirólisis, tal como reportaron Dai y col [5]. Evidentemente la presencia de sitios ácidos favorece las reacciones de deshidratación. En este sentido en el ensayo de pirólisis de la BM-H₃PO₄ en combinación con el uso del catalizador ácido se obtuvo un biolíquido con 36% de furfural. Esto puede deberse a que el pretratamiento facilita la solubilización de la hemicelulosa y volátiles, y se favorece la disponibilidad de celulosa. Esta cadena de hexosas se degrada más en la pirólisis y, vía formación de anhidroazúcares, genera compuestos furánicos como el furfural y derivados [2] [5]. En este último ensayo también se observan productos fenólicos que provienen de la degradación de la lignina, los cuales probablemente en otros ensayos estén presentes en la fracción cerosa.

Tabla 1. Composición química de los biolíquidos obtenidos analizados por CG-EM

| COMPUESTOS | BMC | BMC + CATALIZADOR | BM-H ₃ PO ₄ | BM-H ₃ PO ₄ + CATALIZADOR |
|---|-------|-------------------|-----------------------------------|---|
| Ácido acético | 21,42 | 14,46 | 31,13 | 27,82 |
| Ácido fórmico | 2,54 | - | 4,48 | - |
| Ácido Picolínico | 1,37 | - | - | 1,29 |
| Acetona | 0,41 | - | - | - |
| Levoglucosenona | - | - | 5,84 | 2,94 |
| 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopiranos | 0,62 | - | - | - |
| Acetol (1-hidroxiacetona) | 15,89 | 16,09 | - | - |
| 1-acetoxiacetona | 2,4 | 7,02 | - | - |
| Furfural | 4,67 | 17,03 | 33,12 | 36,32 |
| 5-metil-2-Furancarboxaldehído | - | 1,96 | 5,6 | 6,44 |
| Alcohol furfúrico | - | 5,45 | - | - |
| Alcohol tetrahidrofurfúrico | - | 0,95 | - | - |
| 3-Furaldehído | 0,46 | 1,06 | - | - |
| 5-metil-2(3H)-Furanona | - | - | 0,77 | 0,22 |
| 2(5H)-Furanona | 2,74 | 7,61 | 0,48 | 0,62 |
| 3-metil- 2(5H)-Furanona | - | 1,16 | - | - |
| 5-metil-2(5H)-Furanona | - | 0,22 | 1,72 | 1,61 |
| Etilenglicol | 3,34 | - | - | - |
| Ftalato de dietilo | - | - | 0,57 | 0,60 |
| 1,2-ciclopentanodiona | 1,30 | - | - | - |
| 3-metil-1,2-ciclopentanodiona | 1,48 | - | 0,32 | 0,47 |
| 1-Hidroxi-2-butanona | 1,75 | - | - | - |
| 2,3-Butanodiona | 4,54 | 5,16 | - | - |
| 2,3-Pentanodiona | 1,99 | - | - | - |
| 2-metil-2-Ciclopenten-1-ona | 1,03 | 1,47 | - | 0,24 |
| 4-Ciclopenteno-1,3-diona | - | 1,88 | 0,48 | 0,35 |
| 2-hidroxietoxi) acetaldehído | - | 6,36 | - | - |
| Acetonitrilo | - | - | 0,64 | 1,57 |
| 2,3-pentanodiona | 1,48 | - | - | - |
| 3-hidroxi-Butanal | - | 0,95 | - | - |
| 2-metil- Ciclopentanona | - | 2,39 | - | - |
| 2-acetilfurano | 0,83 | 2,04 | 0,82 | 1,14 |
| Metanol | 0,72 | - | 5,93 | 7,34 |
| Pentanal | 1,51 | - | - | - |
| Fenol | - | - | 0,64 | 1,81 |
| 2,6-dimetoxi-Fenol (Siringol) | 0,19 | - | - | 0,32 |
| 2-metoxi-Fenol (Guaiacol) | - | 0,81 | 0,71 | 0,98 |
| 2-metil-Fenol (<i>o</i> -cresol) | - | - | 0,11 | 0,21 |
| 3-metil-Fenol (<i>m</i> -cresol) | - | - | 0,15 | 0,35 |

Conclusiones

Se llevaron a cabo ensayos de pirólisis con sustratos obtenidos de residuos de plantas de tomate. Tanto un pretratamiento suave del sustrato en medio ácido como la presencia de catalizadores ácidos condicionan tanto el rendimiento como la composición del bio líquido obtenido. La pirólisis pudo ser dirigida hacia moléculas valiosas, como lo son el ácido acético y el acetol, que pueden ser utilizados en reacciones de reformado, compuestos furánicos y cetonas.

Referencias

- [1] Y. Wang, B. Li, A. Gao, K. Ding, X. Xing, J. Wei, Y. Huang, J. Chun-Ho Lam, K.A. Subramanian, S. Zhang, Fuel 340 (2023).
- [2] B. Hosseinzai, M.J. Hadianfard, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J Anal Appl Pyrolysis 168 (2022).
- [3] R. Verma, S.K. Verma, S. Verma, J. Wang, J. Liu, B. Jing, K.P. Rakesh, J Clean Prod 282 (2021) 124488.
- [4] J.L. Buitrago, I.D. Lick, L.R. Pizzio, M.L. Casella, H. Bideberri, en ANAIS Do 28 CICAT. Campinas : Galoá., 2022.
- [5] L. Dai, Y. Wang, Y. Liu, C. He, R. Ruan, Z. Yu, L. Jiang, Science of the Total Environment 749 (2020) 142386.