

## PIRÓLISIS DE BIOMASA RESIDUAL PROCEDENTE DE RESTOS DE PODA URBANA Y VALORIZACIÓN CATALÍTICA DEL BIOLÍQUIDO

F. Gil<sup>1</sup>, J.J. Musci<sup>1,2\*</sup>, M. Navone<sup>1</sup>, D. Latorre<sup>2</sup>, L.J. Méndez<sup>3</sup>, I.D. Lick<sup>3</sup>, M. L. Casella<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias Básicas y Experimentales, UNNOBA, R. Saenz Peña 456 (6000) Junín, B. A., Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Investigaciones y Transferencia del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (CITNOBA) – (UNNOBA-UNSA-CONICET). Monteagudo 2772 (2700) Pergamino, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> CINDECA (CCT La Plata-CONICET, UNLP, CICPBA), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, 47 N°257, 1900 La Plata, Argentina

\* jjmusci@comunidad.unnoba.edu.ar

Palabras claves: BIOMASA RESIDUAL, PIRÓLISIS, BIOLÍQUIDO, LÍQUIDOS IÓNICOS

### RESUMEN

En este trabajo se estudia la pirólisis de restos de *Platanus × hispánica* proveniente de poda urbana de la ciudad de Junín. Se utilizaron muestras de biomasa sin tratar y con diferentes pre-tratamientos básicos (KOH al 2%, 5%, 10% y 20% p/p). Se determinó la composición de las muestras en cuanto a contenido de humedad, cenizas y carbohidratos estructurales y se estudiaron por análisis termogravimétrico (TGA). En el caso de la muestra sin tratamiento previo, el rendimiento a biolíquido (BL) fue de 34.43% mientras que, de las muestras pre-tratadas con base, el rendimiento máximo a BL fue de 29,33% con KOH al 5% y presentan compuestos de bajo peso molecular, principalmente especies de uno, dos y tres carbonos como metanol, etilenglicol, además de ácido acético y compuestos de tipo fenólicos. El BL obtenido se valorizó mediante una reacción de esterificación con etilenglicol, usando un líquido iónico como catalizador, obteniéndose un extracto orgánico con 63% de monoacetato de etilenglicol y 37% de diacetato de etilenglicol.

### Introducción

En este trabajo la temática de investigación está centrada en la valorización de residuos generados de poda urbana de la ciudad de Junín, mediante la conversión térmica aplicando el proceso de pirólisis rápida [1, 2]. Se propone la obtención de nuevos productos de valor agregado como compuestos de bajo peso molecular, principalmente especies de uno, dos y tres carbonos como metanol, etilenglicol, ácido acético y fenoles (para formulación de resinas) y otros aditivos [3].

## Experimental

### *Pretratamiento y análisis de las fracciones de biomasa*

Se utilizaron muestras de la especie *Platanus × hispanica* proveniente de la poda urbana de la ciudad de Junín. Primeramente, los restos de biomasa se molieron y tamizaron a un tamaño de partícula de 0,25 - 0,5 mm. Se empleó una muestra de biomasa sin tratar y otras a las que se les aplicaron diferentes tratamientos con bases fuertes (KOH al 2%, 5%, 10% y 20% p/p).

Se determinó el contenido de humedad según método AACC 44-16, 1995, fibra detergente neutro en base seca con Alfa-amilasa termoestable [FDN (%)] [4] fibra detergente ácido en base seca [FDA (%)] [5], lignina en detergente ácido en base seca sin cenizas residuales [LDAAS (%)], cenizas totales en base seca [CT (%)] [6]; y a partir de estos, se estimó celulosa y hemicelulosa. Además, las muestras se estudiaron por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Termogravimétrico Diferencial (DTGA) en un equipo Shimadzu TGA50.

Los ensayos de pirólisis se realizaron en un reactor vertical de vidrio a 450°C. Una vez alcanzada la temperatura, en cada ensayo, se introduce rápidamente 3 g de biomasa, (exponiéndola a una velocidad de calentamiento de 450°C/s) y un flujo descendente de N<sub>2</sub> (200 mL/min), durante 5 min. Los gases obtenidos se condensaron en un colector inmerso en un baño de agua/hielo. El rendimiento de cada fracción se estimó por diferencia de peso de las fracciones líquida y sólida respecto al peso inicial de muestra. La composición de los BL fue determinada por GC-MS en un equipo Shimadzu GCMS-QP2010 SE.

### *Ensayos Catalíticos de Valoración del Biolíquido*

Con el BL obtenido de pirólisis de la muestra sin tratamiento, se llevó a cabo una reacción de esterificación, con etilenglicol. Para ello, se colocó en un balón de 10 mL, 1,16 g de BL (0,39 g de acético), 0,2 g de etilenglicol y 25 mg de sulfato ácido de 1-(4- sulfobutil)-3-metilimidazonio [líquido iónico (LI)] como catalizador. Se adaptó un refrigerante y se calentó a 60°C. Luego de 24 h de reacción, se dejó enfriar, se agregó agua y se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los extractos orgánicos se secaron hasta peso constante. El seguimiento de la reacción se realizó por GC-FID.

## Resultados y discusión

### *Caracterización*

En la tabla 1 se presentan los valores de composición de las muestras de biomasa. Puede observarse que el tratamiento alcalino provoca una disminución en el contenido de humedad, así como un aumento en el porcentaje de cenizas, mientras que la cantidad de carbohidratos estructurales no se modifica de manera considerable.

Tabla 1. Composición de las muestras de biomasa.

Biomasa	Cel. (%)	Hemic. (%)	Lign. (%)	H (%)	CT (%)
Sin T	41.80	21.84	18.25	7.78	4.65
KOH al 2 %	41.20	21.67	22.29	3.03	9.81
KOH al 5 %	45.33	21.43	17.19	3.30	11.09
KOH al 10 %	40.29	20.42	19.16	3.28	12.51
KOH al 20 %	40.18	19.74	18.62	1.90	12.20

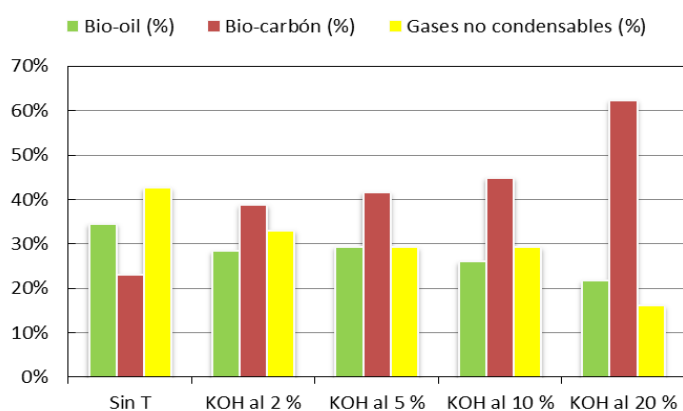
H: humedad; CT: cenizas totales

Las experiencias preliminares mediante técnicas TGA y DTGA permitieron obtener información sobre el efecto de los pretratamientos en el comportamiento termoquímico de despolimerización/degradación de hemicelulosa, celulosa y lignina; y

elegir una temperatura de 450°C para realizar los ensayos pirolíticos.

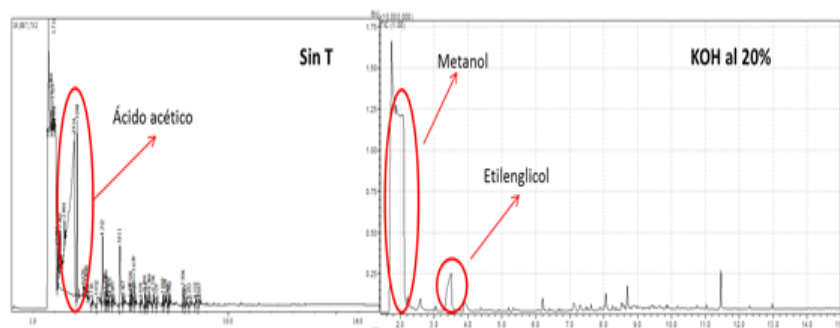
### Ensayos pirolíticos

Tras cada reacción se obtuvieron: un BL, un biocarbón y gases no condensables a temperatura



**Figura 1:** Rendimiento a cada fracción obtenida por pirólisis.

ambiente. En la Figura 1 se muestran los rendimientos para cada fracción. La muestra sin tratar presenta el mayor % de BL. Por otra parte, con el aumento de la concentración de KOH, se consigue un mayor rendimiento a biocarbón, mientras que el rendimiento máximo a BL fue de 29,33% con KOH al 5%. Los BL presentan compuestos de bajo peso molecular (Figura 2), principalmente especies de uno, dos y tres carbonos como metanol, etilenglicol, ácido acético y acetol; y compuestos de tipo fenólicos.



**Figura 2:** Cromatogramas GC-MS de muestras de BL.

Como modelo de esto último y a modo de ensayo preliminar se tomó 1,16 gr del biolíquido (0,39g; 6,5mmoles de acético) de la muestra sin tratamiento por

Muchos de estos compuestos resultan de interés, pudiendo ser valorizados en procesos de transformación posteriores y contribuyendo al desarrollo de la

poseer un mayor porcentaje de ácido acético y se evaluó su esterificación con etilenglicol, usando LI como catalizador, siendo que los productos de dicha reacción tienen aplicación como aditivos en combustibles [7, 8]. Luego de 4 h de reacción se observó la formación de monoacetato de etilenglicol, mientras que a las 7h aparece ortoformiato de trimetilo. Finalmente, transcurridas 24 h se observó la aparición de diacetato de etilenglicol, obteniéndose 70,7 mg de un crudo cuya composición fue de 63 % monoéster y 37 % diéster.

## Conclusiones

En este trabajo se estudió la obtención y valoración de biolíquidos de pirólisis provenientes de biomasa de restos de poda de la especie *Platanus × hispanica*, abundante en la región noroeste de Buenos Aires, Argentina. El tratamiento con KOH promueve la descomposición y disponibilidad de compuestos derivados de la lignina solubles en agua (probablemente fenoles). A medida que el tratamiento alcalino es más severo, se pierde rendimiento a BL, aumenta el contenido de cenizas y se favorecen las reacciones de descarboxilación y descarbonilación.

Se concluye que es posible obtener productos de alto valor agregado a partir de recursos residuales renovables, como son los restos de poda de arboleda urbana.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con el apoyo financiero recibido de la UNNOBA (Proyecto SIB EXP-1664/2022), la Agencia i+D+i (Proyecto PICT 2019-1962) y de la UNLP (Proyecto 11-X903). Los autores agradecen a M.L. Barbelli y H.P. Bideberripe por la realización de los ensayos de espectroscopia de masas.

## Referencias

- [1] A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein; *Org. Geochem.* 30 (1999) 1479.
- [2] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma; *Chem. Rev.* 106 (2006).
- [3] A. Effendi, H. Gerhauser, A. Bridgwater; *Renew. Sust. Energy Rev.* 12 (2008) 2092.
- [4] H.K. Goering, P.J. Van Soest en *Agricultural Handbook n° 379*. Agriculture Research Servicem USDA, Washington (1970).
- [5] P.J. Van Soest; *Official Agriculture Chemistry* 46 (1963) 829.
- [6] AOAC. *Official Methods of Analysis*. Association of Official Analytical Chemists, Washington (1990).
- [7] B. Mehta, D. Subhedar, G. Patel, R. Patel, A. Swarnkar; *Materials Today: Proceedings* 49 (2022) 2066–2072.
- [8] H.S.A. Padmanabha, D. K. Mohanty; *Renewable Energy* 202 (2023) 116–126.