



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Industrias

**Estudio del proceso de pirólisis para generación
de bio-energía. Obtención, caracterización y
análisis de potenciales aplicaciones de los
productos de pirólisis**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de
Buenos Aires en el área Química Industrial

Luciano Ignacio Gurevich Messina

Director: *Dra. Ana Lea Cukierman*

Director Asistente: *Dr. Pablo R. Bonelli*

Consejero de Estudios: *Dr. Pablo R. Bonelli*

Lugar de Trabajo: *Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes
Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE)*

Buenos Aires, 2015

Fecha de Defensa: 28 de Marzo de 2016

Estudio del proceso de pirólisis para generación de bio-energía. Obtención, caracterización y análisis de potenciales aplicaciones de los productos de pirólisis

RESUMEN

Se estudió el proceso de pirólisis de cáscaras de maní (*Arachys Hypogaea*), cáscaras de girasol (*Helianthus annuus*) y aserrín de cina-cina (*Parkinsonia aculeata*). Con el fin de mejorar el rendimiento y la calidad de los productos líquidos (bio-oils), se examinaron distintas alternativas a la pirólisis de las biomásas prístinas. Se investigó la demineralización de las biomásas mediante tratamiento ácido, el empleo de mezclas con almidón (copirólisis) y el uso de catalizadores en base a zeolitas naturales (pirólisis catalítica). Se determinó la cinética de pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas, de la copirólisis y de la pirólisis catalítica a partir de mediciones termogravimétricas y el modelado de los datos experimentales. Asimismo, se obtuvieron y caracterizaron los productos de pirólisis sólidos, líquidos y gaseosos para los distintos procesos investigados. Tanto la pirólisis de las biomásas demineralizadas como la copirólisis condujeron a incrementar el rendimiento de los bio-oils, respecto al que resulta de la pirólisis de las biomásas prístinas. Ambas estrategias también provocaron una disminución del contenido de agua de los bio-oils, favoreciendo su potencial empleo como biocombustible de alta densidad energética. Por otra parte, la pirólisis catalítica permitió reducir el contenido de oxígeno elemental de los bio-oils, aumentando su poder calorífico. Además, los productos sólidos y gaseosos obtenidos en todos los procesos podrían contribuir a su sostenimiento energético.

PALABRAS CLAVES

Energías renovables; Biomasa lignocelulósica; Procesos termoquímicos; Pirólisis; Demineralización; Copirólisis; Pirólisis catalítica; Cinética química.

**Study of the pyrolysis process for bioenergy generation.
Production, characterization, and analysis of potential uses of
the pyrolysis products**

ABSTRACT

The pyrolysis process of peanut (*Arachys Hypogaea*) hulls, sunflower (*Helianthus annuus*) shells, and cina-cina (*Parkinsonia aculeata*) sawdust was studied. In order to improve yield and quality of the liquid products (bio-oils), several alternatives to the pyrolysis of the pristine biomass were examined. Demineralization by acid treatment, employment of mixtures with starch (copyrolysis), and utilization of catalysts based on natural zeolites (catalytic pyrolysis) were investigated. The kinetics of pyrolysis of the untreated and demineralized biomass, of copyrolysis, and of catalytic pyrolysis were determined from thermogravimetric measurements and modelling of the experimental results. Likewise, the solid, liquid, and gaseous pyrolysis products from the different processes investigated were obtained and characterized. Pyrolysis of the demineralized biomass as well as copyrolysis led to increase bio-oils yield, compared to that resulting from the pyrolysis of the untreated biomass. Also, both alternatives provoked a decrease in the water contents of the bio-oils, favoring its potential use as high energy density biofuels. On the other hand, catalytic pyrolysis allowed to reduce the elemental oxygen content of the bio-oils, improving their heating value. Furthermore, the solid and gaseous products generated from all the processes might contribute to their energetic sustainability.

KEYWORDS

Renewable energy; Lignocellulosic biomass; Thermochemical processes; Pyrolysis; Demineralization; Copyrolysis; Catalytic pyrolysis; Chemical kinetics.

AGRADECIMIENTOS

Es mi deseo agradecer a las siguientes personas e instituciones:

A mi directora, la Dra. Ana Lea Cukierman, por su dedicación durante estos años que, junto a sus conocimientos y su habilidad para orientarme siempre que me surgieron dificultades, fueron fundamentales para la realización de esta tesis.

A mi director asistente, el Dr. Pablo Bonelli, por sus enseñanzas y la supervisión en tareas en el laboratorio, y por sacarme de apuros, más de una vez, cuando tuve algún problema con la parte experimental de mi trabajo.

A mis compañeros del PINMATE, por los gratos momentos compartidos y el buen ambiente. Quería agradecer especialmente a los Dres. María Emilia Fernandez, Gisel Nunell y Héctor Prado, por sus valiosos consejos, y al Ing. Alex Schwengber, por su apreciada ayuda en la operación de los equipos.

A los integrantes del Departamento de Industrias y, especialmente, a los miembros del LARSI, por aportar su granito de arena en la elaboración de este trabajo.

A mis padres, por inculcarme el valor del estudio y del trabajo, y por haberme ayudado siempre que lo necesité. Por amarme y formarme como persona.

A mi novia Celeste, por su amor y contención. Por comprender las dificultades de mi trabajo y ser mi sostén en incontables oportunidades.

A mi hermano Juan, por estar siempre a mi lado y apoyarme a lo largo del doctorado, sabiendo en carne propia lo trabajoso que puede ser.

A mis amigos, Javier, Emiliano, Jorge, Pablo, Laura y María José, por escucharme, acompañarme y darme aliento.

A la Universidad de Buenos Aires (UBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), por el apoyo económico brindado.

ÍNDICE

I	Introducción.....	1
II	Consideraciones generales y antecedentes bibliográficos.....	8
II.1	Recursos biomásicos	8
II.2	Composición y estructura de la biomasa vegetal	8
II.2.1	Celulosa	9
II.2.2	Hemicelulosa.....	10
II.2.3	Lignina.....	10
II.2.4	Extractivos.....	12
II.2.5	Minerales.....	13
II.2.6	Almidón	13
II.3	Procesos de conversión de biomasa en energía y productos químicos.....	14
II.3.1	Procesos termoquímicos de conversión de biomasa	16
II.3.1.1	<i>Combustión</i>	<i>16</i>
II.3.1.2	<i>Gasificación.....</i>	<i>17</i>
II.3.1.3	<i>Pirólisis.....</i>	<i>18</i>
II.3.1.4	<i>Otros procesos termoquímicos.....</i>	<i>19</i>
II.4	Producción de bio-oils a partir de pirólisis de biomasa	20
II.4.1	Características de los bio-oils.....	22
II.4.2	Productos secundarios de la pirólisis	25
II.5	Estrategias para el mejoramiento de los bio-oils	26
II.5.1	Demineralización de biomosas.....	30
II.5.2	Copirólisis de biomosas con biopolímeros	33
II.5.3	Pirólisis catalítica.....	35
III	Parte experimental	40
III.1	Descripción de los materiales.....	40
III.1.1	Maní	41
III.1.2	Girasol.....	41
III.1.3	Cina-cina	42
III.1.4	Mandioca.....	43
III.1.5	Clinoptilolita.....	44
III.2	Acondicionamiento y pretratamiento de materiales	46
III.2.1	Preparación de muestras de biomasa lignocelulósica.....	46
III.2.2	Preparación de muestras de almidón y de mezclas	46
III.2.3	Demineralización de biomosas.....	47
III.2.4	Desarrollo de los catalizadores	47
III.3	Caracterización de los materiales.....	48
III.3.1	Caracterización de las biomosas lignocelulósicas.....	48
III.3.1.1	<i>Análisis próximo</i>	<i>48</i>
III.3.1.2	<i>Análisis elemental</i>	<i>49</i>
III.3.1.3	<i>Contenido de biopolímeros.....</i>	<i>49</i>
III.3.1.4	<i>Poder calorífico superior</i>	<i>50</i>

III.3.1.5	Composición de las cenizas	51
III.3.1.6	Grupos funcionales	52
III.3.1.7	Caracterización textural.....	52
III.3.1.8	Microscopía electrónica de barrido.....	53
III.3.2	Caracterización del almidón	54
III.3.2.1	Contenido de amilosa.....	54
III.3.3	Caracterización de la zeolita y los catalizadores	54
III.3.3.1	Determinación del pH.....	54
III.3.3.2	Difracción de rayos X	55
III.3.3.3	Análisis de energía dispersiva de rayos X.....	55
III.3.3.4	Distribución de tamaños de poro.....	56
III.3.3.5	Determinación de sitios ácidos por espectroscopía FTIR de piridina adsorbida	56
III.4	Mediciones cinéticas	56
III.4.1	Descripción del equipo utilizado	57
III.4.2	Condiciones de operación	58
III.5	Ensayos en reactor de lecho fijo	58
III.5.1	Descripción del equipo utilizado	58
III.5.2	Obtención de los productos de pirólisis y determinación de sus rendimientos	60
III.5.3	Condiciones de operación	61
III.6	Caracterización de los productos de pirólisis	62
III.6.1	Bio-oils	62
III.6.1.1	Grupos funcionales	62
III.6.1.2	Contenido de agua.....	62
III.6.1.3	Fenoles totales	63
III.6.1.4	Azúcares totales.....	63
III.6.1.5	Cromatografía de gases / espectrometría de masas.....	64
III.6.2	Bio-chars	64
III.6.3	Gases	65
IV	Resultados y análisis	66
IV.1	Características de los materiales empleados	66
IV.1.1	Características de las biomásas lignocelulósicas.....	66
IV.1.1.1	Análisis próximo, composición elemental y poder calorífico superior	66
IV.1.1.2	Contenido de biopolímeros.....	68
IV.1.1.3	Composición de las cenizas.....	69
IV.1.1.4	Características texturales	70
IV.1.1.5	Identificación de grupos funcionales	72
IV.1.1.6	Características morfológicas	74
IV.1.2	Características del almidón	76
IV.1.3	Características de la clinoptilolita y los catalizadores derivados	78
IV.1.3.1	Difractogramas de rayos X.....	78
IV.1.3.2	Caracterización morfológica.....	78
IV.1.3.3	Concentración superficial	80
IV.1.3.4	Sitios ácidos	81
IV.1.3.5	Características texturales	83

IV.2	Caracterización cinética	85
IV.2.1	Termogramas para pirólisis de biomasas lignocelulósicas	86
IV.2.2	Termogramas para la pirólisis de mezclas con almidón	91
IV.2.3	Interacciones entre las biomasas lignocelulósicas y el almidón de mandioca	95
IV.2.4	Interacciones entre los principales biopolímeros constituyentes de la biomasa lignocelulósica y el almidón de mandioca	99
IV.2.5	Termogramas para la pirólisis catalítica	103
IV.2.6	Modelado cinético	104
IV.2.6.1	<i>Pirólisis de las biomasas prístinas y demineralizadas.....</i>	<i>104</i>
IV.2.6.2	<i>Copirólisis de mezclas de biomasas lignocelulósicas y almidón de mandioca</i>	<i>110</i>
IV.3	Pirólisis de biomasas prístinas y demineralizadas en reactor de lecho fijo	115
IV.3.1	Rendimientos de los productos	115
IV.3.2	Características de los bio-oils.....	117
IV.3.2.1	<i>Composición elemental, poder calorífico superior y pH</i>	<i>117</i>
IV.3.2.2	<i>Contenido de agua, fenoles y azúcares</i>	<i>119</i>
IV.3.2.3	<i>Identificación de grupos funcionales</i>	<i>123</i>
IV.3.2.4	<i>Identificación de los componentes presentes en los bio-oils.....</i>	<i>124</i>
IV.3.3	Características de los bio-chars	127
IV.3.3.1	<i>Contenido de cenizas, composición elemental y poder calorífico superior.....</i>	<i>127</i>
IV.3.3.2	<i>Características texturales.....</i>	<i>128</i>
IV.3.3.3	<i>Identificación de grupos funcionales</i>	<i>132</i>
IV.3.3.4	<i>Características morfológicas</i>	<i>133</i>
IV.3.4	Características de los gases de pirólisis	134
IV.4	Copirólisis de biomasas lignocelulósicas y almidón de mandioca en reactor de lecho fijo	140
IV.4.1	Rendimientos de los productos	140
IV.4.2	Características de los bio-oils.....	143
IV.4.2.1	<i>Composición elemental, poder calorífico superior y pH</i>	<i>143</i>
IV.4.2.2	<i>Contenido de agua, fenoles y azúcares</i>	<i>146</i>
IV.4.2.3	<i>Identificación de grupos funcionales</i>	<i>151</i>
IV.4.2.4	<i>Identificación de los componentes presentes en los bio-oils.....</i>	<i>152</i>
IV.4.3	Características de los bio-chars	154
IV.4.3.1	<i>Contenido de cenizas, composición elemental, y poder calorífico superior.....</i>	<i>154</i>
IV.4.3.2	<i>Características texturales.....</i>	<i>156</i>
IV.4.3.3	<i>Identificación de grupos funcionales</i>	<i>160</i>
IV.4.3.4	<i>Características morfológicas</i>	<i>161</i>
IV.4.4	Características de los gases de pirólisis	162
IV.5	Pirólisis catalítica de cáscaras de maní en reactor de lecho fijo.....	165
IV.5.1	Rendimientos de los productos	165

IV.5.2	Características de los bio-oils.....	166
IV.5.2.1	<i>Composición elemental, poder calorífico superior y pH</i>	<i>166</i>
IV.5.2.2	<i>Contenido de agua, fenoles y azúcares</i>	<i>167</i>
IV.5.2.3	<i>Identificación de grupos funcionales</i>	<i>168</i>
IV.5.2.4	<i>Identificación de los componentes presentes en los bio-oils.....</i>	<i>169</i>
IV.5.3	Características de los gases de pirólisis	169
V	Conclusiones.....	171
VI	Apéndice	182
VII	Nomenclatura	185
VIII	Referencias bibliográficas.....	187

I Introducción

La biomasa comprende a todos aquellos materiales biodegradables y no fosilizados originados por plantas, animales y microorganismos. Entre las fuentes de biomasa se encuentran, principalmente, los residuos agro-industriales, los residuos forestales, los residuos sólidos urbanos, los cultivos energéticos y algunas microalgas (Basu, 2010). En particular, la utilización de residuos agro-industriales, ya sea con fines energéticos o para generar productos químicos, es especialmente atractiva en países cuyas economías están fuertemente sustentadas en actividades vinculadas a la agro-industria (Long et al., 2013). Esta práctica, además, minimiza su acumulación, disposición en rellenos sanitarios y/o quemado. Por otra parte, algunas especies arbóreas son invasivas y tienen impactos negativos en los ecosistemas y en la población, dado que compiten con otras plantaciones o cultivos, incrementan los riesgos de incendio y dificultan el acceso a los cursos de agua. Una alternativa para controlar su expansión y reducir los costos de adecuación de tierras sería su empleo como fuente de energía renovable (De Lange et al., 2012; Nunell et al., 2012).

La biomasa presenta ventajas comparativas respecto a los combustibles fósiles convencionales, asociadas a las reservas limitadas y al contenido de contaminantes de la atmósfera de estos últimos, en especial en la composición del carbón y del petróleo. Los menores contenidos de azufre, metales pesados, entre otros contaminantes, de la biomasa conjuntamente con su disponibilidad, carácter renovable y neutralidad en relación a la generación de CO₂ han conducido a estudiar su conversión, a fin de propender a la sustitución paulatina de los combustibles fósiles (Naik et al., 2010; Adrados et al., 2013).

La obtención de bio-energía a partir de recursos biomásicos se ha abordado, principalmente, mediante procesos bioquímicos y termoquímicos. Estos últimos presentan ventajas sobre los procesos bioquímicos en lo que respecta a mayores velocidades de reacción y a una capacidad superior de destrucción de la materia orgánica. Los materiales lignocelulósicos no son adecuados para procesos fermentativos o de digestión, ya que la lignina posee una alta resistencia a la degradación por acción microbiana. En cambio,

resultan buenos candidatos para su transformación mediante procesos termoquímicos (Zhang et al., 2010).

Entre los procesos termoquímicos, se encuentra la pirólisis que consiste en la descomposición de la biomasa en ausencia de oxígeno. Los productos resultantes de la pirólisis comprenden líquidos de alto potencial energético (bio-oils), gases combustibles, incluyendo hidrocarburos e H_2 , y/o sólidos enriquecidos en carbono (bio-chars). De éstos, aquellos que tienen mayor interés como combustible son los bio-oils, ya que presentan las ventajas características de los combustibles líquidos, tales como un bajo costo de transporte, una alta densidad energética y la posibilidad de ser utilizados en sistemas de ciclo combinado de generación de electricidad (Fan et al., 2011). La composición de los bio-oils y su rendimiento son función de varios parámetros: temperatura, tiempo de residencia, tamaño de partícula y velocidad de calentamiento, como así también de las características de la biomasa, tales como los biopolímeros que la constituyen, la humedad de ésta y el contenido y la composición de las cenizas (Akhtar y Amin, 2012).

A pesar de las ventajas mencionadas, los bio-oils presentan diferencias con los combustibles líquidos fósiles que dificultan su uso. Entre las desventajas de estos biocombustibles respecto a los combustibles líquidos convencionales, se destacan su alto contenido de agua y de oxígeno elemental (Lehto et al., 2014). La presencia de agua en los bio-oils disminuye su densidad energética y reduce los valores de temperatura adiabática de llama y de velocidad de combustión. Dado que los bio-oils contienen compuestos de bajo punto de ebullición (menor a $100^{\circ}C$), los métodos convencionales de destilación no pueden utilizarse ya que ocurriría una pérdida significativa de compuestos orgánicos (Lu et al., 2008). Por otra parte, el elevado contenido de oxígeno elemental de los bio-oils hace que éstos sean inmiscibles con los combustibles derivados del petróleo y también contribuye a la disminución de su poder calorífico. Como consecuencia, se requiere una mayor demanda del biocombustible para mantener una dada potencia térmica en aplicaciones de combustión directa. Además, la presencia de oxígeno tiene una importante incidencia en la inestabilidad de los bio-oils (Kanaujia et al., 2014).

Los bio-oils pueden mejorarse mediante cambios químicos o físicos, que pueden involucrar pretratamientos de las biomásas, modificaciones de los vapores generados en la pirólisis antes de su condensación o postratamientos de los líquidos obtenidos. Los métodos físicos incluyen operaciones, tales como filtración, para remover sólidos de los bio-oils, la adición de solventes, para disminuir su viscosidad, y la emulsificación de los bio-oils, para obtener mezclas estables con combustibles convencionales (Bridgwater, 2012).

Entre las estrategias que involucran cambios químicos, se encuentra la demineralización de las biomásas. Los minerales presentes influyen en las reacciones que tienen lugar en el proceso, disminuyendo el rendimiento y la calidad de los bio-oils, especialmente, respecto a su contenido de agua. La demineralización de las biomásas se puede realizar mediante el empleo de agua o de soluciones ácidas diluidas, siendo más completa la remoción cuando se utilizan tratamientos más severos. No obstante, si se aplican condiciones muy extremas, se pierde una parte importante del contenido de holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) de las biomásas por hidrólisis (Das et al., 2004; Mourant et al., 2011; Shi et al., 2012).

Asimismo, las metodologías que conllevan cambios químicos en los bio-oils también pueden involucrar el empleo de catalizadores. Los dos principales procesos catalíticos para mejorar los líquidos de pirólisis son la hidrodesoxigenación y el craqueo con zeolitas. El primero de estos métodos requiere altas presiones de hidrógeno, por lo que resulta poco económico e ineficiente respecto al consumo de energía. Por otro lado, el craqueo con zeolitas no necesita condiciones tan extremas, y, por lo tanto, es más asequible. En este proceso, los bio-oils se mejoran debido a que se reduce el contenido de oxígeno elemental ya que éste se elimina en forma de CO₂ (Mihalcik et al., 2011; Mortensen et al., 2011; Kim et al., 2014).

Otra alternativa para la obtención de bio-oils de mejor calidad es la copirólisis, que involucra el empleo de dos o más materias primas en el proceso de degradación térmica. Las ventajas de la copirólisis se atribuyen a la posible existencia de efectos sinérgicos entre la biomasa lignocelulósica y el otro material empleado. Algunos antecedentes indican que la copirólisis de biomasa lignocelulósica con distintos biopolímeros conduciría a una reducción

del contenido de agua de los bio-oils y, además, permitiría incrementar el rendimiento de éstos, aunque estos resultados son aún escasos (Cornelissen et al., 2009; Abnisa y Wan Daud, 2014). Por otra parte, es también relevante el estudio de los otros productos generados en el proceso de pirólisis (gases y sólidos), dada su importancia como posible fuente de energía para sostener la producción de bio-oils (Wright et al., 2010). Asimismo, otras potenciales aplicaciones de los productos sólidos son su uso en la captura de CO₂ y en la remediación de suelos (Cukierman y Bonelli, 2015).

Un aspecto importante para implementar el proceso a escala completa es el diseño confiable de unidades de pirólisis. Éste depende significativamente de la reactividad de las biomásas involucradas y, en consecuencia, el conocimiento de la cinética del proceso resulta fundamental. En el proceso de copirólisis, las interacciones entre los distintos constituyentes de las materias primas involucradas y de éstos con los minerales introducen factores de dificultad adicionales para su estudio. Como consecuencia, y a pesar de los avances, no se ha alcanzado aún el nivel de generalidad requerido para predecir con certeza la cinética de pirólisis/copirólisis de las biomásas, a partir de la información disponible para otros recursos y/o basándose en sus propiedades fisicoquímicas (Cukierman et al., 1996; Bonelli et al., 2007; Saddawi et al., 2010; White et al., 2011).

En este contexto, la presente tesis aborda el estudio del proceso de pirólisis de distintas biomásas, sin tratar y demineralizadas, la pirólisis de mezclas de biomásas prístinas con un biopolímero (copirólisis) y la pirólisis catalítica de una de las biomásas seleccionadas. La misma está orientada a:

- Caracterizar la cinética del proceso de pirólisis de las biomásas lignocelulósicas prístinas y demineralizadas, de las mezclas de biomásas lignocelulósicas con un biopolímero en distintas proporciones, y de una de las biomásas en presencia de catalizadores en base a zeolitas, para amplios rangos de temperatura, a fin de obtener información relevante para el diseño de unidades de pirólisis a gran escala.
- Determinar el rendimiento y las principales características de los productos generados en el proceso de pirólisis de las biomásas, prístinas y demineralizadas, a distintas temperaturas, a fin de evaluar las

potenciales aplicaciones de los productos de pirólisis, enfatizando en los productos líquidos.

- Examinar posibles efectos sinérgicos en la pirólisis de las mezclas de biomásas lignocelulósicas y de un biopolímero, en distintas proporciones, en relación al rendimiento y a la calidad de los líquidos de pirólisis.
- Investigar la influencia del craqueo con catalizadores desarrollados a partir de zeolitas naturales sobre la distribución de los productos.

Para llevar a cabo este estudio, se seleccionaron como biomásas lignocelulósicas: cáscaras de maní, cáscaras de girasol y aserrín de una especie invasiva.

Las cáscaras de maní (*Arachys Hypogaea*) son el principal residuo de su procesamiento. La producción anual de maní es de aproximadamente 35 millones de toneladas, siendo nuestro país el sexto productor mundial. Las cáscaras, cuyo poder calorífico es cercano a 16 MJ kg^{-1} , representan hasta un 25% del peso del fruto (Muñoz et al., 2011; Arromdee y Kuprianov, 2012).

El girasol (*Helianthus annus*) es un cultivo anual con una alta resistencia a bajas y altas temperaturas, y que no requiere un suelo tan fértil como el maíz, el trigo o la papa. El procesamiento de las semillas de esta planta para la elaboración de aceites y bio-diesel, genera una importante cantidad de cáscaras (hasta un 20% del peso de la semilla) que podrían aprovecharse para la generación de energía mediante procesos termoquímicos (Zabaniotou et al., 2008; Postemsky y Curvetto, 2015).

La especie cina-cina (*Parkinsonia aculeata*) es un árbol considerado invasivo, ampliamente distribuido a nivel mundial y desde el sur al norte de la Argentina. Es muy persistente y tiene la habilidad de crecer en todo tipo de suelos, incluso en áreas de extensas sequías, formando matorrales densos y espinosos, que impiden el acceso de humanos y animales a los cursos de agua (Nunell et al., 2012).

Para los estudios de copirólisis se empleó almidón de mandioca (*Manihot esculenta*), un tubérculo ampliamente cultivado en Sudamérica (Teixeira et al., 2012). Asimismo, los catalizadores utilizados en las experiencias de pirólisis

catalítica se desarrollaron a partir de clinoptilolita, la zeolita natural más abundante en la corteza terrestre (Perego et al., 2013).

En el Capítulo II se describen, en primer término, las características de la biomasa lignocelulósica y sus constituyentes. También se reseñan los principales procesos de conversión de biomasa en bioenergía, haciendo énfasis en los procesos termoquímicos. Luego, se lleva a cabo una recopilación de antecedentes acerca del proceso de pirólisis que abarca estudios sobre la cinética del proceso, la influencia de las condiciones de operación sobre el rendimiento y las principales características de los productos de pirólisis. Asimismo, se revisan los antecedentes sobre distintos procedimientos para el mejoramiento del rendimiento y la calidad de los bio-oils. En particular, se describen trabajos en los que se estudia la pirólisis de biomásas demineralizadas, el proceso de copirólisis y la pirólisis catalítica con zeolitas.

Se detallan, en el Capítulo III, las características de las biomásas seleccionadas, así como las del almidón de mandioca y las de la zeolita. Luego, se especifican los procedimientos adoptados para acondicionar las muestras de cáscaras de maní y de girasol y de aserrín de cina-cina. Se describen también el tratamiento de demineralización, el acondicionamiento del almidón y los métodos empleados para el desarrollo de los catalizadores a partir de la clinoptilolita. Posteriormente, se especifican las metodologías empleadas para la caracterización fisicoquímica de las biomásas, tanto prístinas como demineralizadas, del almidón y de los catalizadores. Éstas comprenden un conjunto de técnicas complementarias, principalmente: análisis próximo, elemental y del contenido de biopolímeros, calorimetría, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido (SEM) y determinación de isothermas de adsorción de N₂. Asimismo, en este capítulo, se detalla, el equipo y las condiciones experimentales empleadas para las mediciones cinéticas de los procesos de pirólisis, copirólisis y pirólisis catalítica. También se describen las características de la instalación centrada en un reactor de lecho fijo y las condiciones operativas empleadas para la obtención de los productos generados en los distintos procesos investigados. Asimismo, se especifican las metodologías aplicadas para la caracterización fisicoquímica

de los productos sólidos, líquidos y gaseosos obtenidos. Éstas comprenden los procedimientos descritos anteriormente para la caracterización de las biomásas y los catalizadores y, además, técnicas analíticas como: espectrometría UV-vis, titulación Karl-Fischer, medición de pH, cromatografía gaseosa acoplada a detector de conductividad térmica (GC-TCD) y acoplada a espectrómetro de masas (GC-MS).

En el Capítulo IV, se presenta la información experimental, su procesamiento, y la discusión de los resultados obtenidos. Se analizan los datos cinéticos de la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas, y de la copirólisis y se representan los mismos mediante modelos, que permiten determinar los parámetros cinéticos que caracterizan a estos procesos y relacionar éstos con las características de los materiales empleados. Se presentan y discuten, luego, los resultados sobre la distribución y las características de los distintos tipos de productos (líquidos, sólidos y gaseosos) obtenidos en la pirólisis de las biomásas lignocelulósicas en el reactor de lecho fijo en función de la temperatura empleada. Se comparan estos resultados con aquellos obtenidos para la pirólisis de las biomásas demineralizadas y para la copirólisis. En último término, se presentan los resultados de la caracterización de los catalizadores desarrollados, se analiza su desempeño en la pirólisis catalítica de la biomasa seleccionada y se comparan estos resultados con los determinados para la pirólisis convencional. Finalmente, en el Capítulo V, se sintetizan las principales conclusiones alcanzadas.

II Consideraciones generales y antecedentes bibliográficos

II.1 Recursos biomásicos

La biomasa, como fuente de energía renovable, es la materia orgánica derivada de organismos vivos o que estuvieron vivos en períodos recientes. Normalmente, se refiere así a la materia biológica que se encuentra en las plantas o que deriva de éstas. La biomasa puede ser usada directa o indirectamente -luego de su conversión en algún tipo de biocombustible- para la obtención de bioenergía. Se denomina así a la energía renovable producida a partir de compuestos obtenidos a través de la transformación química o biológica de la biomasa. (Menon y Rao, 2012).

En la actualidad, la biomasa se considera la principal fuente de energía renovable con potencial para reducir la dependencia de combustibles fósiles y disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. Su empleo como fuente de energía es distinto para los países en vías de desarrollo y para los países industrializados. En los primeros se utiliza principalmente para calefacción y cocción, mientras que en los segundos prevalece su empleo en tecnologías de cogeneración y para la producción de biocombustibles. La biomasa, como fuente de energía, contribuye con un 9-13% al suministro global de energía (Long et al., 2013; Gonzalez-Salazar et al., 2014). Los recursos biomásicos pueden dividirse en tres grandes categorías: residuos forestales, residuos agrícolas y/o agroindustriales y plantaciones energéticas, usando terrenos que no compitan con los destinados a cultivos con fines alimenticios (Hayes, 2013). La utilidad de una biomasa en particular depende de las propiedades físicas y químicas de las grandes moléculas que constituyen su estructura (McKendry, 2002a).

II.2 Composición y estructura de la biomasa vegetal

La biomasa vegetal está compuesta por diferentes tipos de células, vivas y muertas, cuya estructura y composición varían entre las diferentes partes de la planta y las distintas especies. Las células vivas de las hojas verdes contienen proteínas, considerable cantidad de agua y menor proporción de

celulosa, propia de la pared celular. Los tejidos presentes en el tronco contienen algunas células vivas (parénquima) si bien están mayormente compuestos por varias capas de células muertas (prosénquima) y material intracelular (laminilla media).

La pared celular y la biomasa en general están formadas por microfibrillas de celulosa insertadas en una matriz de hemicelulosa y lignina. Además de estas sustancias, hay lípidos y terpenos solubles en éter, varios tipos de compuestos fenólicos, carbohidratos y proteínas solubles en benceno, alcohol o agua, denominados genéricamente extractivos (Walker, 1993). Los principales componentes se describen con más detalle a continuación.

II.2.1 Celulosa

La celulosa está compuesta por moléculas de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) unidas a través de uniones glicosídicas (C-O-C) entre los carbonos C_1 y C_4 . Cada unidad de glucosa se encuentra rotada 180° respecto a sus vecinos inmediatos y, así, la estructura se repite a sí misma cada dos unidades. Este dímero, celobiosa, es la unidad de repetición que forma la celulosa, cuya fórmula empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$, donde n es el grado de polimerización. La celulosa es un polímero lineal y tiene fuerte tendencia a formar puentes de hidrógeno intra e intermoleculares (Lin et al., 2013). Un mayor número de puentes de hidrógeno ocasiona un aumento de las regiones cristalinas en la pared celular. Las regiones cristalinas están interrumpidas por áreas amorfas.

El grado de polimerización de la celulosa, en promedio, es de 700 a 1200. Este biopolímero es extremadamente insoluble en agua, pero puede disolverse en soluciones ácidas (Hayes, 2013). En la Figura II-1 se esquematiza el polímero de la celulosa.

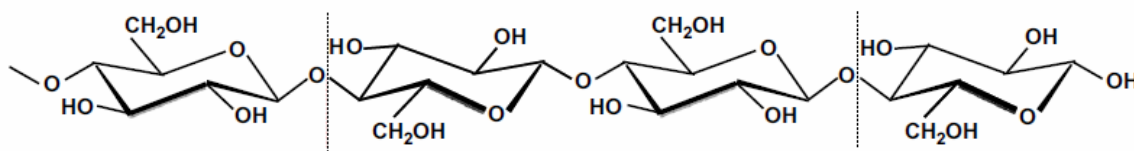


Figura II-1 Estructura de la celulosa (Liu, 2012). La unidad de repetición se muestra entre las líneas punteadas.

II.2.2 Hemicelulosa

Las moléculas de hemicelulosa también forman una cadena, como en el caso de la celulosa, sólo que su grado de polimerización es mucho menor (entre unas docenas y unos pocos cientos de unidades monoméricas) y su estructura es amorfa. A diferencia de la celulosa, que está compuesta exclusivamente por glucosa, las hemicelulosas incluyen una variedad de monosacáridos; algunos azúcares típicos son glucosa, manosa, xilosa y arabinosa. El número y la proporción de monómeros diferentes presentes en las hemicelulosas (grado de heteropolimerización) varían entre las diferentes especies y determinan propiedades distintas (Collard y Blin, 2014). En las maderas duras, que provienen de las angiospermas, la xilosa es el monómero más abundante, mientras que, en las maderas blandas, derivadas de las gimnospermas, la manosa es el azúcar más común (Telmo y Lousada, 2011).

La mayor parte de las hemicelulosas son ramificadas o tienen al menos algunos grupos laterales; ésto las hace solubles en álcalis y aún en agua. Su estructura dentro de la pared celular es similar a la de un gel, que se expande con la incorporación de agua. Las hemicelulosas de cadena lineal pueden formar agregados cristalinos, especialmente luego de la remoción de algunos sustituyentes; la heteropolimerización disminuye la formación de zonas cristalinas y contribuye a incrementar la solubilidad. La estructura molecular de la hemicelulosa se esquematiza en la Figura II-2.

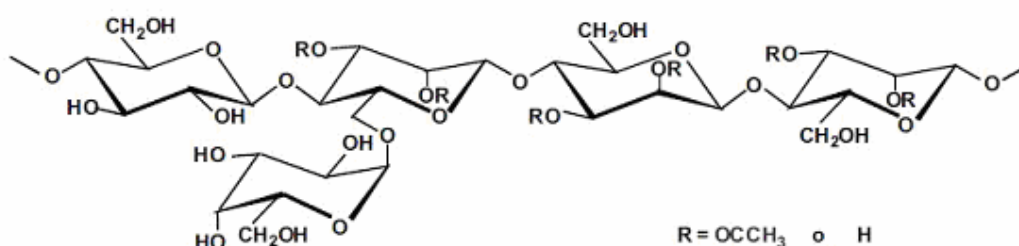


Figura II-2 Estructura del galactoglucomanano, un tipo de hemicelulosa (Liu, 2012).

II.2.3 Lignina

A diferencia de la celulosa y la hemicelulosa, la lignina no es un carbohidrato, sino un polímero tridimensional entrelazado, muy complejo, formado por unidades fenólicas sustituidas y altamente ramificadas. La

naturaleza aromática de las unidades fenólicas la hace hidrofóbica y la estructura tridimensional proporciona rigidez a la pared celular.

Sin la presencia de lignina, la madera no tendría resistencia estructural; es el agente de adhesión de las fibras de celulosa, uniéndose a ésta por medio de uniones éter (Walker, 1993). La determinación de su peso molecular es compleja, dado que los procesos de aislamiento cambian significativamente la constitución de la lignina. Una de las principales características de las ligninas de diferentes orígenes es el contenido relativo de las unidades constituyentes. Estructuralmente, la lignina puede describirse como una compleja red polimérica tridimensional de tres tipos de unidades de fenilpropano (Figura II-3): alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (Hayes, 2013). Estas se encuentran unidas entre sí por diferentes tipos de enlaces: uniones éter y uniones C-C (Thakur y Thakur, 2015). En la Figura II-4, se ilustran la estructura de la lignina y los principales enlaces de ésta.

La lignina es sumamente insoluble, inclusive en ácido sulfúrico. Las maderas duras contienen de un 18 a 25% de lignina, mientras que las maderas blandas presentan un contenido de lignina entre 25 y 35%, en peso seco (Basu, 2010). Asimismo, existen diferencias en la composición de la lignina para las maderas blandas y las duras: la lignina de las primeras está compuesta casi totalmente por alcohol coniferílico; en cambio, la lignina de las maderas duras contiene alcohol coniferílico y alcohol sinapílico en proporciones 4:1 a 1:2 (Zhang et al., 2012).

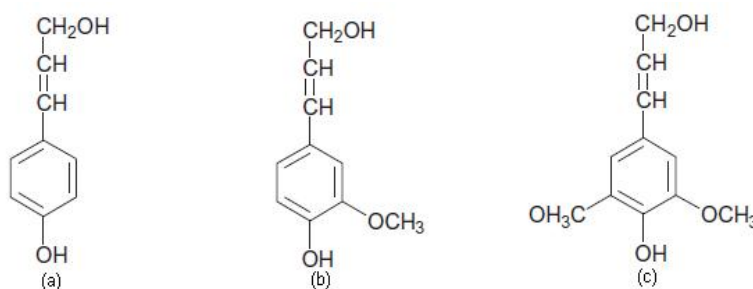


Figura II-3 Unidades estructurales de la lignina. (a): Alcohol p-cumarílico; (b): Alcohol coniferílico; (c): Alcohol sinapílico.

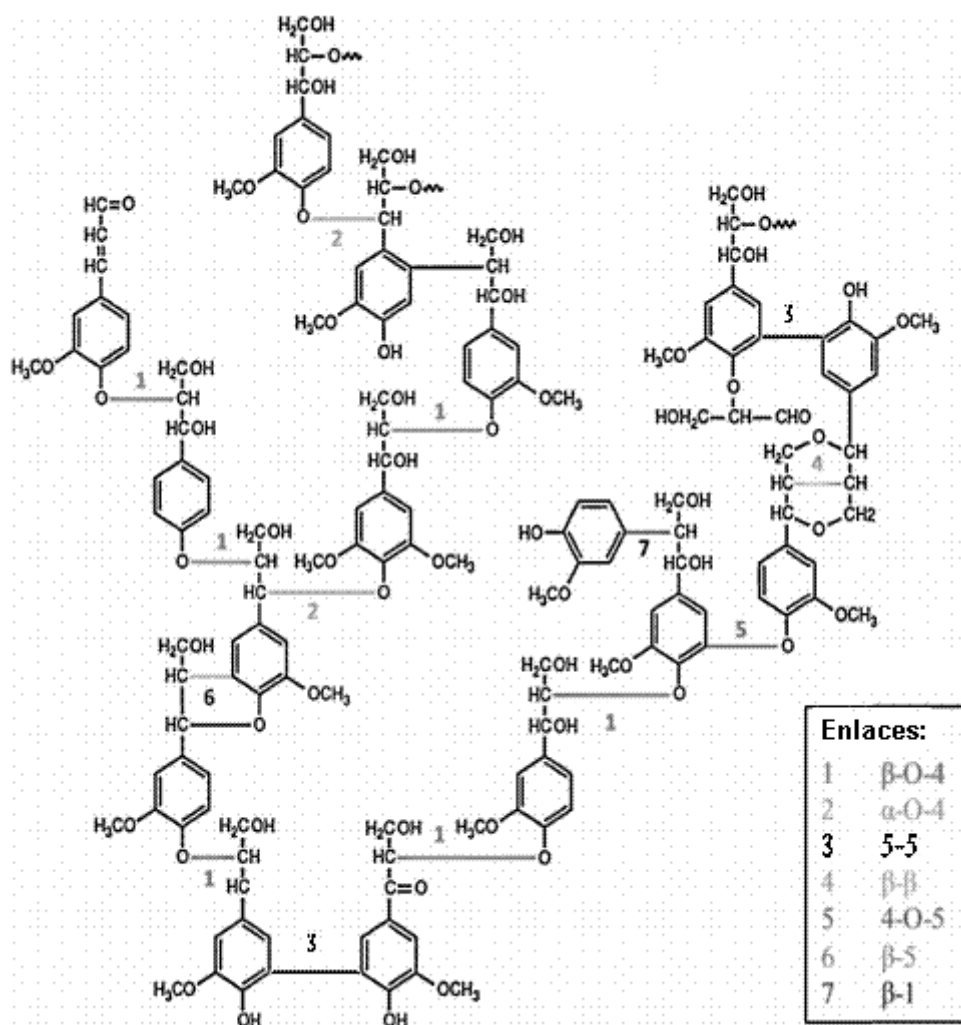


Figura II-4 Principales enlaces entre las unidades de fenilpropano en la lignina de maderas blandas (Thakur y Thakur, 2014).

II.2.4 Extractivos

Los extractivos deben su nombre a que pueden removerse, casi en su totalidad, mediante extracción con solventes tales como benceno, acetona o etanol. No forman parte de la estructura de la pared celular, y están constituidos por diferentes compuestos, tales como, gomas, grasas, ceras, resinas, aceites, almidones, alcaloides, taninos y pigmentos (Guo et al., 2010; Telmo y Lousada, 2011). Tienen importantes efectos sobre las propiedades y el comportamiento de la biomasa. Su composición varía según la especie, así como en las distintas partes de la planta; los extractivos son los que confieren el color y olor característico a las distintas especies de biomasa.

II.2.5 Minerales

La materia inorgánica en la biomasa incluye varias especies de minerales y mineraloides pobremente cristalizados de varios grupos y clases, así como también distintas fases amorfas inorgánicas. Las fases más solubles en agua presentes en la biomasa son: cloruros, sulfatos, oxalatos y nitratos así como algunos carbonatos y material amorfo con carácter tanto orgánico como inorgánico (Vassilev et al., 2013).

Una de las características más significativas de la biomasa es la presencia considerable de metales alcalinos y alcalinotérreos (MAAEs), tales como Na, K, Ca, Mg (Jiang et al., 2013). Estas especies metálicas son los principales componentes de la materia inorgánica en la biomasa y su contenido normalmente es menor al 1% en la biomasa lignocelulósica. Sin embargo, en algunos residuos forestales y en biomásas herbáceas, los contenidos de MAAEs llegan hasta el 15%. En comparación con el carbón mineral, la biomasa se encuentra enriquecida en $Mn > K > P > Cl > Ca > (Mg, Na)$ y empobrecida en Al, C, Fe, N, S, Si y Ti. Los altos contenidos de MAAEs en los materiales biomásicos acarrearían problemáticas tales como formación de escorias, ensuciamiento, aglomeración, deposición y corrosión en los sistemas de conversión termoquímica de alta temperatura (Xiang y Li, 2012), resultando en un problema adicional para la operación segura del sistema.

II.2.6 Almidón

El almidón está constituido por dos biopolímeros: amilosa y amilopectina (Zhu, 2015). La amilosa está formada por una cadena líneal de unidades de glucosa unidas entre sí por enlaces α -1,4 glicosídicos, de la misma forma que el disacárido maltosa. La maltosa es un dímero usualmente derivado de la hidrólisis de la amilosa. El peso molecular de este polisacárido varía entre varios miles y medio millón de Dalton. La amilosa es insoluble en agua y constituye aproximadamente el 20% del almidón (Liu, 2012). Por otra parte, la amilopectina es una cadena ramificada de moléculas de D-glucosa. Las ramificaciones suceden entre los grupos OH glicosídicos de una cadena y el sexto carbono de otra glucosa, denominada unión α -1,6 glicosídica. Las moléculas de amilopectina son mucho más largas que las de amilosa con

pesos de 1 a 2 millones de Dalton. La amilopectina es soluble en agua. La hidrólisis del almidón (ácida o enzimática) genera glucosa, maltosa y dextrinas, que son parte de las ramificaciones de la amilopectina. En la Figura II-5 se encuentran representadas la amilosa y la amilopectina.

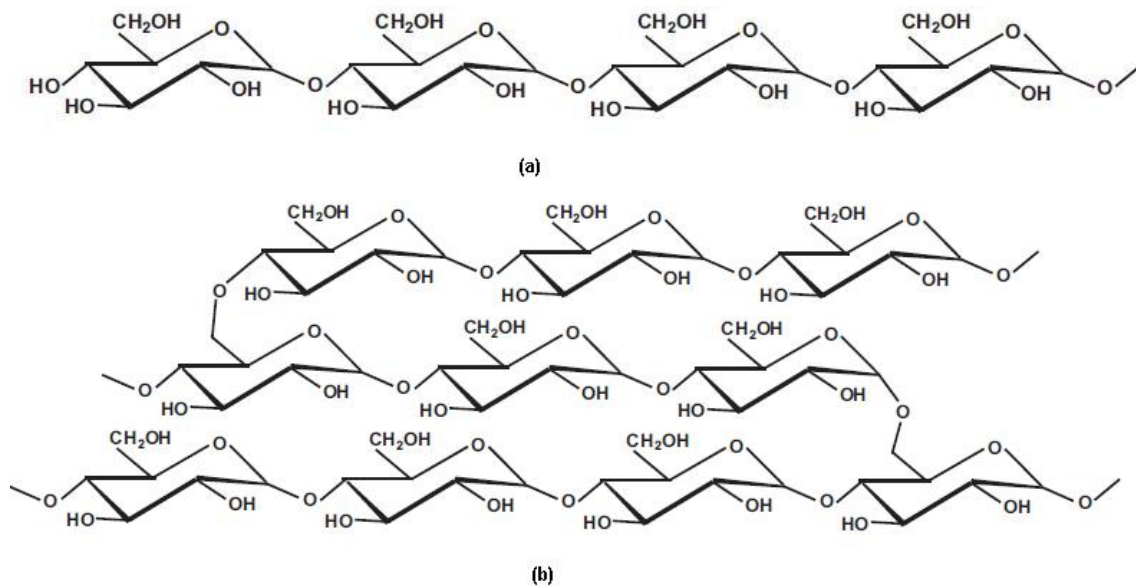


Figura II-5 Estructura de la amilosa (a) y de la amilopectina (b) (Basu, 2010).

II.3 Procesos de conversión de biomasa en energía y productos químicos

Existen distintas tecnologías para convertir la biomasa en energía y en productos con mayor valor agregado. Estas se basan en procesos bioquímicos, procesos termoquímicos y métodos físicos (Figura II-6).

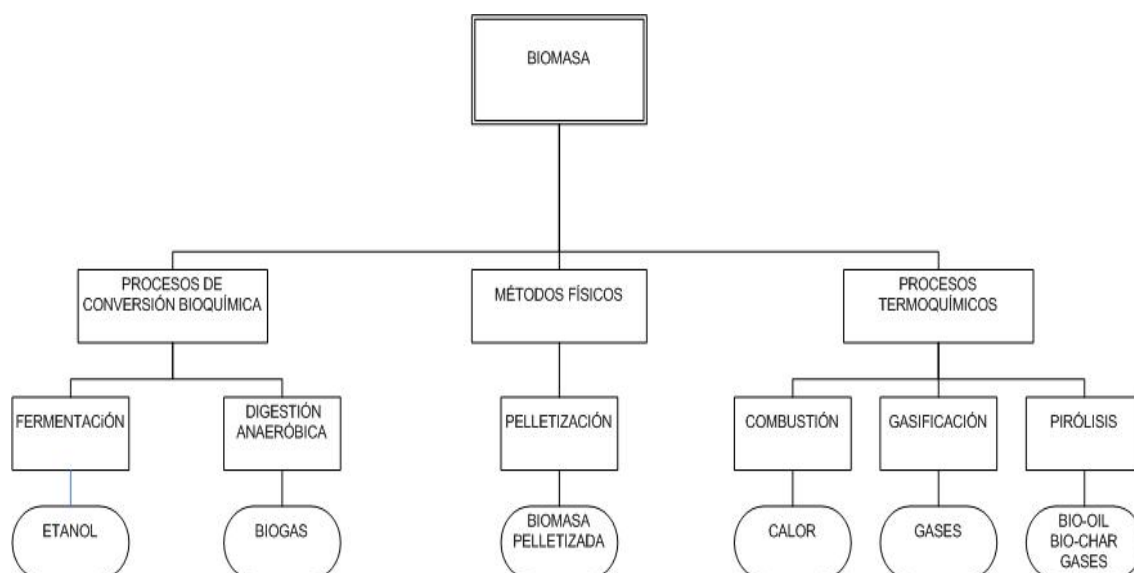


Figura II-6 Principales procesos de conversión de biomasa en energía y productos de utilidad.

En la producción de bioetanol por fermentación alcohólica, los hidratos de carbono simples son transformados en etanol y CO_2 a partir de la acción de ciertos microorganismos, en ausencia de O_2 . La producción comercial de etanol se basa en la fermentación de la sacarosa, proveniente de la caña de azúcar y melazas, y en la de la glucosa, presente en cultivos ricos en almidón. La glucosa se obtiene del almidón a partir de un proceso de hidrólisis enzimática. Recientemente, se empezó a trabajar en la hidrólisis enzimática de la celulosa para obtener glucosa (Hashem y Darwish, 2010; Menon y Rao, 2012).

La digestión anaeróbica es un proceso en el que los microorganismos descomponen material biodegradable en ausencia de oxígeno. En primer lugar, sucede la hidrólisis enzimática del material, en la que los biopolímeros se transforman en azúcares solubles. Luego, las bacterias acidogénicas y acetogénicas convierten estos azúcares y los aminoácidos presentes en CO_2 , H_2 , NH_3 y ácidos orgánicos. Finalmente, las bacterias metanogénicas transforman los productos de la acidogénesis y la acetogénesis en CH_4 (Nartker et al., 2014).

La biomasa puede densificarse mecánicamente en pellets, incrementando su densidad aparente hasta valores de 600 a 1200 kg/m^3 . La densificación mecánica no sólo mejora la densidad, sino que aumenta la durabilidad y su uniformidad, y favorece las características para su almacenamiento. A diferencia de la biomasa sin densificar, el tamaño y forma uniformes de la

biomasa peletizada resultan más compatibles con los equipos para manipulación y almacenamiento convencionales para granos (Crawford et al, 2015).

A diferencia de la ruta bioquímica, los procesos termoquímicos presentan mayores velocidades de reacción y son capaces de degradar la lignina (Zhang et al., 2010). Se presenta, a continuación, una breve revisión de las principales opciones de conversión de biomasa mediante procesos termoquímicos.

II.3.1 Procesos termoquímicos de conversión de biomasa

II.3.1.1 Combustión

La combustión es la oxidación completa de biomasa en aire. Se emplea para convertir la energía almacenada en las uniones químicas de la biomasa en calor. Este luego puede convertirse en electricidad, a través de turbinas, o aprovecharse en equipos de cogeneración. La combustión de biomasa produce gases calientes a temperaturas de alrededor de 800-1000°C; éstos deben usarse en forma inmediata para calefacción o para generar energía, puesto que su almacenamiento no es viable. Si bien es posible quemar cualquier tipo de biomasa, en la práctica, la combustión sólo es factible para biomásas con contenidos de humedad menores al 50%, a menos que sean previamente secadas. Las biomásas con alto contenido de humedad son más adecuadas para su conversión mediante procesos biológicos (Ani, 2004).

Se pueden distinguir 3 etapas principales que ocurren durante la combustión de las biomásas: secado, pirólisis y reducción, y combustión de los componentes volátiles y del char sólido. La combustión de los volátiles contribuye en más del 70% a la generación de calor. Tiene lugar encima del lecho y se evidencia por la presencia de llamas amarillas. La combustión del char sucede en el lecho, siendo su característica la presencia de pequeñas llamas azules (Zhang et al, 2010).

Los sistemas empleados para la combustión son del tipo lecho fijo, lecho fluidizado y los reactores de flujo por arrastre, en orden creciente de velocidad del gas que ingresa al equipo. Una mayor velocidad de gas se traduce en un mejor mezclado de los materiales, lo que aumenta la eficiencia de combustión y la velocidad de transferencia de calor. De esta forma, los reactores de flujo por

arrastre tendrían la mejor performance entre los tres tipos de combustores (Nussbaumer, 2003).

II.3.1.2 Gasificación

La gasificación de biomasa es un proceso en el que la materia orgánica presente en ésta se convierte en gases combustibles (ej: H_2 , CO , CH_4) con un suministro parcial de O_2 (típicamente el 35% del necesario para la combustión completa) o utilizando agentes oxidantes como el vapor de agua. Cuando se utiliza aire u oxígeno, la gasificación es similar a una combustión incompleta. Este proceso se considera más amigable con el medio ambiente que la combustión ya que la posterior combustión de los gases generados por la gasificación disminuye la emisión de gases tóxicos. Por ejemplo, el azufre contenido en la biomasa al quemarse forma SO_2 , mientras que en la gasificación se puede recuperar como ácido sulfúrico. Además, es un proceso más versátil ya que los gases obtenidos se pueden usar en otras aplicaciones, además de la generación de calor (McKendry, 2002b).

Kirubakaran et al. (2009) detallan los posibles fenómenos que ocurren durante la gasificación de la biomasa, suponiendo que las cenizas presentes en la biomasa catalizarían el proceso.

1. El calentamiento activa los sitios catalíticos presentes en las cenizas.
2. En función de la temperatura de gasificación, la cantidad de sitios activos y su actividad podrían variar.
3. Los distintos fragmentos de pirólisis que contienen carbono, oxígeno e hidrógeno elemental son quimisorbidos en los sitios de las cenizas.
4. Dependiendo de la actividad de los sitios, se generan distintas cantidades de CO , CO_2 e hidrocarburos.
5. El bio-char producido puede reaccionar catalíticamente con vapor de agua para producir más CO y H_2 en presencia de las cenizas.
6. Los productos formados difunden a través hacia la superficie del sólido.
7. Los productos difunden al seno del gas a través de la película gaseosa que rodea a las partículas de biomasa.

De acuerdo a las reacciones que tiene lugar en la gasificación, se pueden considerar cuatro zonas de proceso: la zona de secado, donde se elimina la humedad de la biomasa, la zona de pirólisis, en la que la biomasa se

descompone en volátiles y en char, la zona de combustión, donde ocurren las reacciones de oxidación que proveen calor al sistema, y la zona en la que se generan CO e H₂ (Zhang et al., 2010). Existen varios tipos de gasificadores: de lecho fijo, lecho fluidizado, y por flujo de arrastre. La eliminación de los alquitranes generados en la gasificación es crucial ya que éstos podrían causar obstrucciones en las cañerías que descargan el gas. Estos compuestos indeseados se eliminan utilizando catalizadores desarrollados para tal fin y que permiten su conversión en gases que enriquecen la producción del gasificador.

Una aplicación posible de este proceso es para la obtención de gas de síntesis (CO + H₂). Dado que los gases productos de la gasificación contienen humedad, CO₂, CH₄, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y pequeñas cantidades de HCl, NH₃ y H₂S, éstos deben separarse para obtener el gas de síntesis. Las fracciones de hidrocarburos deben eliminarse, por ejemplo, mediante reformado catalítico con vapor. La síntesis de cada combustible requiere un determinado valor de la relación H₂/CO para el gas de síntesis. En el caso de la producción de metanol, esta proporción debe ser igual a 2; en el caso de gasolinas el valor debe estar entre 1 y 0.5. En general, esta relación es algo menor a 1 para los gases resultantes de la gasificación y, por lo tanto, la tecnología basada en este proceso es muy conveniente para ser utilizada en conjunto con la síntesis de Fischer-Tropsch para obtener combustibles. Por medio de la reacción de desplazamiento de gas de agua, se puede convertir catalíticamente el CO excedente junto a H₂O, en CO₂ e H₂ y, posteriormente, obtener metanol. El H₂ resultante del proceso de gasificación puede separarse mediante membranas para ser utilizado en la síntesis de NH₃ (Basu, 2010).

II.3.1.3 Pirólisis

La pirólisis es un proceso de descomposición térmica, en ausencia completa de oxígeno, que produce productos sólidos, líquidos y gaseosos. Asimismo, es también la primera etapa en los procesos de combustión y gasificación, seguida por la oxidación total o parcial de los productos primarios. Los distintos tipos de pirólisis difieren en el tipo de productos que se desea obtener. Así, los resultados dependen de las condiciones de operación empleadas: temperaturas, tiempos de residencia, velocidades de calentamiento. Dado que el proceso necesita suministro de calor, el diseño de

los reactores incluye el ingreso de pequeñas cantidades de aire para obtener el calor de proceso a partir de la combustión parcial de parte de los productos, en general, del char o de los gases. Puede utilizarse también algún combustible externo. La pirólisis se lleva a cabo a presión atmosférica o bajo vacío. Las temperaturas relativamente bajas y los tiempos de residencia prolongados de los vapores favorecen la formación de los productos sólidos. La conversión de la biomasa en gases se incrementa a altas temperaturas y tiempos de residencia largos, mientras que se recomiendan temperaturas moderadas y cortos tiempos de residencia de los vapores para favorecer la producción de líquidos (Akhtar y Amin, 2012; Bridgwater, 2012).

Considerando que el presente estudio se centra en el proceso de pirólisis para la producción de bio-oils, en las secciones II.4 y II.5 se describe más detalladamente este proceso con el fin de obtener bio-oils así como también distintas alternativas para optimizar su calidad.

II.3.1.4 Otros procesos termoquímicos

La torrefacción es un pretratamiento térmico para mejorar las propiedades de las biomásas lignocelulósicas y obtener un mejor biocombustible. Se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, a presión atmosférica y temperaturas de 200–300°C. El objetivo principal de este pretratamiento es la remoción parcial del oxígeno elemental de la biomasa. Es decir, el producto final de la torrefacción tiene una menor proporción O/C comparado con la biomasa original, lo que incrementa su poder calorífico. El pretratamiento térmico destruye la estructura fibrosa de la biomasa y disminuye su tenacidad. Además, luego de la torrefacción, la biomasa tiene un carácter más hidrofóbico favoreciendo el almacenamiento de ésta ya que disminuyen los problemas de putrefacción. Durante el proceso de torrefacción, la biomasa pierde parte de su masa en forma de volátiles. Sin embargo, el contenido energético de la biomasa torreficada se preserva principalmente en el producto sólido, aumentando su densidad energética respecto a la biomasa original y haciendo más económico su transporte (Van der Stelt et al., 2011).

Por otra parte, la licuefacción es un proceso termoquímico de conversión de biomasa en combustibles líquidos en un ambiente acuoso presurizado y a temperaturas intermedias. Los tiempos de residencia empleados (3–5 min)

alcanzan para romper la estructura biopolimérica en distintos compuestos líquidos. Las condiciones operativas típicas de este proceso son temperaturas entre 250–375 °C y presiones entre 4 y 22 MPa. Este proceso permite emplear biomásas húmedas, sin secado previo. El medio acuoso favorece que ocurran distintas reacciones iónicas. Las temperaturas son las suficientes para iniciar los mecanismos de degradación mientras que la presión permite operar en fase líquida. El producto de este proceso se conoce como biocrudo. Éste es similar al crudo de petróleo y, también, puede procesarse para obtener diferentes productos en el rango de destilación del petróleo (Elliott et al., 2015).

II.4 Producción de bio-oils a partir de pirólisis de biomasa

Los mayores rendimientos de bio-oil se obtienen, en general, a temperaturas de alrededor de 500°C. A temperaturas menores, la conversión de biomasa en volátiles no se completa, y a temperaturas mayores ocurre el craqueo térmico de los vapores para dar gases. Asimismo, se requiere un rápido calentamiento de la biomasa para evitar que ocurran reacciones que conduzcan a la formación de bio-char. Dado que la biomasa tiene una baja conductividad térmica, se requiere que esté finamente molida para lograr que el centro de las partículas se caliente rápidamente (Neves et al., 2011). Por otra parte, se encontró que las altas velocidades de reacción permiten obtener bio-oils con menor contenido de oxígeno elemental ya que se incrementaría la producción de gases oxigenados, como CO y CO₂ (Akhtar y Amin, 2012).

Otras condiciones operativas que mejoran el rendimiento del bio-oil son los bajos tiempos de residencia de los volátiles, la remoción del bio-char y la rápida condensación de los vapores. Los tiempos de residencia cortos de los vapores y gases en el reactor, reducen la ocurrencia de reacciones secundarias. El bio-char, por otra parte, ayuda a catalizar las reacciones indeseadas de craqueo. Su remoción se lleva a cabo con ciclones. El enfriamiento rápido es necesario para minimizar los efectos de reacciones indeseadas, tales como las de esterificación. Estas reacciones, que generan agua como subproducto, no están tan favorecidas termodinámicamente en fase líquida (Diebold et al., 2000). Además de condensadores, se emplean filtros electrostáticos y eliminadores de niebla para la obtención de los líquidos.

Dado que el proceso de pirólisis es endotérmico, se requiere un considerable aporte de calor para que la biomasa alcance la temperatura de reacción. Este calor puede conseguirse quemando algún combustible o haciendo uso del bio-char y de los gases generados como subproductos de pirólisis para mejorar la sustentabilidad del proceso (Bridgwater, 2012).

La humedad de la biomasa se reduce mediante secado (normalmente por exposición al sol, pero se puede usar el calor residual del proceso o medios mecánicos) para disminuir el contenido de agua en los líquidos de pirólisis. Además, un alto contenido de agua en las biomásas implica menores velocidades de calentamiento y un mayor consumo de energía para promover la pirólisis. No obstante, la humedad inicial de las biomásas sería beneficiosa para la generación de bio-oils ya que estabilizaría los fragmentos de pirólisis.

La producción de bio-oils mediante la pirólisis de biomasa se lleva en general a cabo en reactores de lecho fluidizado burbujeante o lecho fluidizado circulante (Butler et al., 2011). En ambos sistemas se logra una buena transferencia de calor, dada la buena convección. La diferencia principal entre ambas alternativas es que, en el lecho burbujeante, el sólido que transporta el calor (normalmente arena) permanece en el reactor y se requiere un buen control de la velocidad del gas. En el lecho circulante, la arena es separada junto con el bio-char mediante un ciclón. Luego, se quema el bio-char en un combustor y se reintegra la arena caliente al reactor. El reactor de lecho burbujeante permite un menor tiempo de contacto de los vapores con el bio-char, pero la instalación es más grande.

Otra tecnología aplicada es la de cono rotante que permite llevar a cabo el proceso sin utilizar un gas que transporte el calor mediante convección forzada (Wagenaar et al., 1994). El transporte de calor y materia se lleva a cabo utilizando las fuerzas centrífugas a las que se somete el cono. El bio-char y la arena se separan por estas fuerzas, mientras que los volátiles se retiran por la parte superior del cono.

La pirólisis ablativa, en la que la biomasa se calienta por contacto con una superficie móvil que se encuentra a alta temperatura, ha motivado gran interés, pues pueden alcanzarse coeficientes de transferencia de calor de hasta 40000 W/m²°C conjuntamente con buenos coeficientes de transferencia de masa y permite una rápida eliminación de los productos líquidos primarios (Lédé,

2003). También se ha investigado la pirólisis para generación de bio-oil utilizando reactores de lecho fijo y de flujo por arrastre. Si bien las tecnología de reactor de lecho fijo es más sencilla que las anteriores, la transferencia de calor no es tan buena.

Los equipos reseñados anteriormente permiten obtener fracciones de líquidos de hasta un 75%, que pueden emplearse para generar calor y energía eléctrica. Otros mercados potenciales para los productos líquidos incluyen su utilización como commodities o, a largo plazo, como sustitutos de combustibles derivados del petróleo (Bridgwater, 2012).

II.4.1 Características de los bio-oils

Los bio-oils son una mezcla compleja de diferentes sustancias que contienen un gran número de funcionalidades orgánicas. Su composición varía fuertemente con la temperatura a la que se lleva a cabo la pirólisis (Akhtar y Amin, 2012). A temperaturas bajas (350 °C), la mayoría de las sustancias que componen los bio-oils derivan de estructuras funcionales presentes en la biomasa. En esas condiciones, se detectan alcoholes alifáticos, fenoles, levoglucosano y ácidos carboxílicos (Fu et al., 2009). La concentración de estos compuestos va disminuyendo gradualmente a medida que la temperatura aumenta de 350 °C a 950 °C, mientras que el contenido de benceno, tolueno, estireno y piridina se incrementa. A temperaturas mayores a 700 °C, la formación de hidrocarburos policíclicos aromáticos, tales como pireno, fenantreno, antraceno y naftaleno, empieza a ser considerable (Horne y Williams, 1996). La generación de agua también se incrementa con la temperatura. En general, las mayores temperaturas favorecen la producción de bio-oils con alto contenido de carbono, a causa de las reacciones de decarboxilación y deshidratación.

Los distintos constituyentes de la biomasa generan diversos productos en el transcurso de la pirólisis. Uno de los principales productos de la pirólisis de la celulosa es el levoglucosano, que puede encontrarse en concentraciones de hasta 30% p/p en el bio-oil (Isahak et al., 2012). Este compuesto se produciría por la ruptura del enlace 1,4-glicosídico en el biopolímero seguido de un reordenamiento del monómero. El rendimiento de levoglucosano disminuye a altas temperaturas, ya que en estas condiciones ocurrirían reacciones de

ruptura de anillos dando lugar a productos de menor peso molecular. Asimismo, una vez terminada la descomposición de la celulosa, empezarían a suceder reacciones secundarias que generan agua a expensas de una disminución en el rendimiento de levoglucosano (Lin et al., 2013). Otro de los principales componentes del bio-oil, el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), se produciría a partir de la pirólisis primaria de la celulosa o de reacciones secundarias que involucran al levoglucosano. El furfural presente en el bio-oil se generaría a partir de la dehidroximetilación de la cadena lateral del anillo de furano.

Por otra parte, la depolimerización de la hemicelulosa generaría básicamente furfural, si el biopolímero es rico en xilanos (maderas duras), y levoglucosano, levomanano y furfural, en el caso de emplear biomasa derivada de maderas blandas, ricas en glucomanano (Collard y Blin, 2014). Además, dado que la hemicelulosa tiene grupos carboxílicos, su contribución a la producción de CH_3COOH y HCOOH presentes en el bio-oil sería mayor que aquella debida a la celulosa.

Los productos derivados de la pirólisis de la lignina presentes en el bio-oil incluyen al fenol y sus derivados, como el metoxifenol, el guayacol y el cresol. Estos se generarían por la ruptura de las cadenas alquílicas o de las uniones éteres que forman parte de la lignina. A temperaturas mayores a 400°C , los grupos metoxilos que se encuentran en la posición orto respecto del grupo hidroxilo se volvería inestable formando CH_3OH (Liu et al., 2008).

Los bio-oils difieren significativamente de los combustibles líquidos fósiles convencionales tanto en sus propiedades físicas como químicas (Tabla II-1). Los fuel-oils ligeros consisten básicamente en hidrocarburos olefinicos saturados y aromáticos ($\text{C}_9\text{--C}_{25}$) que son muy inmiscibles con los bio-oils. Éstos tienen un pH ácido, son inestables y viscosos. Contienen sólidos y una gran cantidad de agua. El poder calorífico, la densidad y la viscosidad son función del contenido de agua (Chiaramonti et al, 2007).

Tabla II-1 Propiedades de los bio-oils y los fuel-oils ligeros (Chiaramonti et al., 2007).

Característica	Bio-oils	Fuel-oils ligeros
Agua [%p/p]	> 15	0.03
Sólidos [%p/p]	< 0.5	0
Cenizas [%p/p]	< 0.2	0.01
C [%p/p]	32-48	86.0
H [%p/p]	7-8.5	13.6
N [%p/p]	< 0.4	0.2
O [%p/p]	44-60	0
S [%p/p]	< 0.05	< 0.18
Estabilidad	Inestable	Estable
Viscosidad [cst]	15-35 a 40°C	3.0-7.5 a 40°C
Densidad a 15°C [kg dm⁻³]	1.1-1.3	0.89
Punto de inflamabilidad [°C]	40-110	60
Punto de fluidez [°C]	-10 a -35	-15
PCI [MJ kg⁻¹]	13-18	40.3
pH	2-3	Neutral

El alto contenido de oxígeno elemental de los bio-oils, le confiere a éstos un carácter polar y su inmiscibilidad con combustibles derivados de hidrocarburos, tales como el fuel-oil. Asimismo, el elevado contenido de oxígeno está relacionado a los problemas de estabilidad del bio-oil (envejecimiento). Diebold (2000) lista las reacciones más probables que ocurren a medida que el bio-oil se deteriora, siendo muchos los compuestos oxigenados que participan en las mismas:

- Ácidos orgánicos reaccionan con aldehídos para formar ésteres y agua.
- Ácidos orgánicos reaccionan con olefinas para formar ésteres.
- Aldehídos reaccionan con agua para formar hidratos.

- Aldehídos reaccionan con alcoholes para formar hemiacetales, o acetales y agua.
- Aldehídos reaccionan entre ellos para formar oligómeros y resinas.
- Aldehídos y fenoles reaccionan para formar agua y resinas.
- Aldehídos reaccionan con proteínas para formar oligómeros.
- Compuestos insaturados reaccionan dando poliolefinas.
- La oxidación con aire forma más ácidos y peróxidos que catalizan las reacciones de polimerización.

Algunas de estas reacciones, como las esterificaciones o la formación de hemiacetales, se encuentran en equilibrio termodinámico. Es decir, un cambio en la temperatura o la adición de reactivos/productos puede modificar la concentración de las especies en equilibrio. En cambio, las reacciones de polimerización serían irreversibles en las condiciones en las que se almacenan los bio-oils (Kanaujia et al., 2014).

Respecto al contenido de agua, éste influye negativamente en el PCI del biocombustible y la velocidad de la combustión. Además, un alto contenido de agua puede conducir a la separación de fases. Por otra parte, la presencia de agua en el bio-oil disminuye su viscosidad y reduce la generación de NO_x en su combustión.

Para mejorar la calidad de los bio-oils se llevan a cabo distintas alternativas de mejoramiento (*"upgrading"*). Las mismas se reseñan en la sección II.5.

II.4.2 Productos secundarios de la pirólisis

El bio-char es un residuo sólido rico en carbono. Las velocidades de calentamiento lentas favorecen su formación. Por el contrario, el aumento de la temperatura de pirólisis, disminuye el rendimiento del bio-char pero aumenta su contenido de carbono (Bonelli et al., 2001; Aysu y Küçük, 2014). Los distintos constituyentes de la biomasa contribuyen en diferente medida a la generación de bio-char: la celulosa produce menos bio-char que la hemicelulosa, y ambas generan menos sólido residual que la lignina.

Se ha postulado que el bio-char se produce por la degradación térmica de la biomasa, que involucra reacciones de deshidratación, descarboxilación y ruptura homolítica de los sustituyentes en el esqueleto de carbono o, de manera indirecta, por medio de la deshidratación y condensación de los productos volátiles de pirólisis. El bio-char tiene una naturaleza aromática y una variedad de grupos funcionales tales como carbonilos y carboxilos (Ben Hassen-Trabelsi et al., 2014; Collard y Blin, 2014). La concentración de éstos disminuye con el aumento de la temperatura del proceso de pirólisis. Asimismo, el incremento de ésta conduce a un bio-char con un área superficial específica mayor, pudiendo ser utilizado como adsorbente. La posterior activación física o química del bio-char puede aumentar aún más el área superficial específica y generar funcionalidades en su superficie, mejorando sus propiedades como adsorbente. El principal uso del bio-char es como biocombustible. Otras posibles aplicaciones del sólido son la captura y almacenamiento de carbono y el mejoramiento de suelos. (Kambo y Dutta, 2015).

Los productos gaseosos de pirólisis son gases de mediano ($15 - 22 \text{ MJ} / \text{m}^3$) o bajo ($4 - 8 \text{ MJ} / \text{m}^3$) poder calorífico; estos dependen de la naturaleza de la alimentación y las condiciones de operación. Los principales gases generados en la pirólisis son: CO , CO_2 , H_2 y CH_4 (Couhert et al., 2009). También, se detectan trazas de otros hidrocarburos, tales como etileno y acetileno. El CO se generaría principalmente a partir de la pirólisis de la celulosa, dado su alto contenido en grupos carbonilos. En cambio, la principal fuente de CO_2 sería la degradación de la hemicelulosa, ya que el mismo se produciría a partir de los grupos carboxilos con una presencia más importante en este biopolímero. La lignina sería la principal responsable de la generación de CH_4 y H_2 . El primero de estos gases resultaría de la ruptura de los grupos carboxilos presentes en la lignina, mientras que el segundo se obtendría a partir del craqueo y la ruptura de enlaces $\text{C}=\text{C}$ aromáticos y $\text{C}-\text{H}$ aromáticos (Yang et al., 2007).

II.5 Estrategias para el mejoramiento de los bio-oils

Las diferencias entre las características de los bio-oils y los combustibles líquidos convencionales (sección II.4.1), como el fuel-oil, sugieren la necesidad de aplicar procesos u operaciones unitarias con el fin de mejorar las

propiedades de los bio-oils como biocombustible, para su uso y almacenamiento. Existen distintas alternativas para el mejoramiento de los bio-oils, ya sea a través de cambios químicos o físicos en las biomásas, en los vapores generados en la pirólisis previo a su condensación, o en los líquidos obtenidos. En la Tabla II-2 se reseñan algunas técnicas para mejorar los líquidos de pirólisis y, a continuación de ésta, se presentan antecedentes que reseñan los últimos avances para la obtención de bio-oils de mejor calidad.

Tabla II-2 Alternativas para el mejoramiento de los líquidos de pirólisis.

Proceso / operación	Descripción	Efecto en el bio-oil
Destilación a presión reducida	Destilación del bio-oil a temperatura menor a 100°C para evitar polimerización de compuestos oxigenados.	Reducción en el contenido de agua y de otras sustancias de bajo punto de ebullición.
Ósmosis inversa	Eliminación del agua del bio-oil por difusión a través de una membrana selectiva	Reducción en el contenido de agua.
Emulsificación	Formación de emulsiones estables de bio-oil con hidrocarburos usando surfactantes.	Disminución de la acidez y la viscosidad.
Extracción supercrítica	Uso de CO ₂ para extraer compuestos orgánicos del bio-oil.	Menor contenido de agua y oxígeno elemental en el bio-oil.
Demineralización	Pretratamiento de la biomasa mediante lavado con soluciones ácidas o agua.	Menor contenido de agua. Mayor contenido de azúcares. Aumento del rendimiento.
Torrefacción	Pretratamiento térmico suave de la biomasa en ausencia de O ₂ .	Menor contenido de oxígeno.
Copirólisis	Pirólisis de mezclas de biomasa con carbón o polímeros.	Aumento del rendimiento. Disminución del contenido de oxígeno.
Esterificación	Reacción catalítica de los ácidos orgánicos del bio-oil con alcoholes.	Mejora en la estabilidad y disminución de la acidez.
Craqueo catalítico	Craqueo catalítico de los vapores de pirólisis o del bio-oil utilizando materiales mesoporosos (ej: zeolitas).	Disminución en el contenido de oxígeno.
Hidrodesoxigenación	Reacción catalítica del bio-oil con H ₂ a altas presiones.	Disminución en el contenido de oxígeno.

Zheng y Wei (2011) sometieron al bio-oil obtenido a partir de la pirólisis rápida de cáscaras de arroz a ensayos de destilación a presión reducida. La temperatura de destilación fue de 80°C y la presión, 15 mmHg. Así lograron un rendimiento del 61%. El bio-oil destilado presentó un mayor PCS, dado su menor contenido de oxígeno elemental. Además, resultó más estable y menos corrosivo.

Kaombe y Hägg (2014) utilizaron una membrana de acetato de celulosa para remover agua de la fase acuosa de un bio-oil generado a partir de madera de álamo. La fuerza impulsora fue la diferencia de presión osmótica entre la muestra y dos agentes osmóticos: soluciones de NaCl y MgCl₂ cuya concentración era de 4 a 5 M. Las soluciones de MgCl₂ tenían una presión osmótica mayor que las de NaCl y, así, los flujos de agua entre estas soluciones y el bio-oil también se incrementaban. Operando por 12 horas a 25°C, se logró una reducción del 24% en el contenido de agua y un incremento del 20% de la densidad energética.

Wang et al. (2014) formaron emulsiones de bio-oil y diesel utilizando Span80 como surfactante y distintos n-alcoholes como cosurfactantes. Se obtuvo una relación volumétrica óptima de bio-oil/diesel de 1:1 utilizando una concentración 0.36 M de Span80 y n-octanol como cosurfactante. La emulsión presentó un poder calorífico cercano al del diesel (44.5 MJ/kg para el diesel vs. 36.6 MJ/kg para la emulsión).

Rout et al. (2009) utilizaron CO₂ supercrítico (45°C y 25 MPa) para realizar una extracción del bio-oil generado a partir de la pirólisis de mezclas de paja de trigo y aserrín de madera. Obtuvieron 4 fracciones de extracto con un menor contenido de agua (<3% vs. 47% para el bio-oil sin tratar) y menor contenido de oxígeno elemental. Comparando los valores obtenidos con los resultados de extracciones con solventes orgánicos convencionales (benceno, éter etílico, cloroformo) concluyeron que la extracción con CO₂ supercrítico permite obtener bio-oils con mayor poder calorífico.

Por otra parte, si bien la torrefacción se emplea generalmente para mejorar las propiedades de la biomasa y favorecer su posterior combustión, Meng et al. (2012) llevaron a cabo este pretratamiento térmico y luego la pirólisis de una especie de pino. Los bio-oils así producidos presentaron

menores contenidos de agua y de oxígeno elemental. Sin embargo, debido a que la torrefacción incrementa la resistencia a la degradación térmica de la biomasa, el rendimiento de los líquidos fue menor al que resultaba de la pirólisis de la biomasa sin tratar.

La esterificación catalítica convierte los ácidos carboxílicos presentes en el bio-oil mediante la adición de alcoholes. Éstos reaccionan con los ácidos dando ésteres estables. Tanneru et al. (2014) oxidaron el bio-oil obtenido a partir de una especie de pino con O_3/H_2O_2 para aumentar su concentración de ácidos carboxílicos y luego llevaron a cabo la esterificación en presencia de un catalizador de $Ru/\gamma-Al_2O_3$ (0.5% Ru). El proceso de oxidación/esterificación permitió alcanzar un mayor rendimiento (48%) que el obtenido en el proceso de esterificación sin oxidación (39%). El bio-oil producto de la oxidación/esterificación presentó un poder calorífico levemente mayor y un contenido de agua algo menor (35.3 MJ/kg y 3.6% p/p de agua) al bio-oil resultante de la esterificación sin la oxidación (33.4 MJ/kg y 4.6% p/p de agua). No obstante, ambas muestras presentaron valores de poderes caloríficos y contenidos de agua mejores que aquellos del bio-oil sin tratar (16 MJ/kg y 30% p/p de agua).

Wildschut et al. (2009) realizaron experiencias de hidrodesoxigenación de bio-oil utilizando distintos catalizadores y dos condiciones de operación: 250°C y 100 bar (suave), y 350°C y 200 bar (fuerte). Se utilizó el bio-oil generado a partir de la pirólisis de madera de haya (%O: 41.6). La hidrodesoxigenación suave generó bio-oils con un contenido de oxígeno elemental de 18-28% y rendimientos de 20-60% para los distintos catalizadores. En cambio, la hidrodesoxigenación fuerte permitió reducir los contenidos de oxígeno a 6-11%. Los rendimientos fueron similares a los que se obtuvieron para la hidrodesoxigenación suave.

Debido a que la demineralización, la copirólisis y el craqueo catalítico con zeolitas se estudian en este trabajo a fin de examinar su influencia sobre la calidad de los bio-oils, estas alternativas se presentan con mayor detalle en las siguientes secciones (II.5.1 a II.5.3). Se incluyen trabajos que presentan resultados de análisis termogravimétrico dada su importancia para el estudio de

la degradación térmica de los sólidos y para la determinación de la cinética de la pirólisis.

II.5.1 Demineralización de biomosas

Los minerales nativos en la biomasa pueden modificar la selectividad de las reacciones primarias de degradación térmica, que ocurren en la fase sólida, y de las reacciones secundarias, que suceden en la fase vapor. Es sabido que un mayor contenido de MAAEs en la biomasa lignocelulósica está relacionado con un incremento del rendimiento del bio-char y de los gases en detrimento de los productos líquidos. Asimismo, el contenido de agua en éstos es mayor (Raveendran et al., 1995; Di Blasi et al., 2009). En general, el peso molecular de los líquidos se reduce como consecuencia de la acción catalítica de los cationes metálicos en las reacciones secundarias. Además, los elevados contenidos de MAAEs en los bio-oils catalizarían las reacciones de polimerización, incrementando la viscosidad de los mismos. También podrían envenenar los catalizadores usados en postratamientos (Jiang et al., 2013). Una forma de mitigar estos problemas es llevando a cabo tratamientos de la biomasa utilizando agua o soluciones ácidas. Una mayor intensidad en el tratamiento, es decir una mayor concentración de los ácidos y una temperatura más elevada producirían una mejor remoción de los minerales. Sin embargo, podría conducir a una alteración de la estructura de la biomasa.

Stefanidis et al. (2015) estudiaron la pirólisis de distintas biomosas prístinas y demineralizadas. El tratamiento de las muestras se llevó a cabo utilizando una solución 1% p/p de HNO_3 durante 2 h. La pirólisis de las biomosas demineralizadas resultó en una mayor generación de bio-oil respecto a las muestras sin tratar para los distintos casos investigados. Asimismo, la pirólisis de las especies demineralizadas dio lugar a una menor generación de agua y de gases, especialmente CO_2 . Respecto a los productos atribuidos a la degradación térmica de la holocelulosa de las muestras, la pirólisis de las biomosas demineralizadas dieron lugar a una mayor generación de azúcares y una menor producción de furanos. En lo concerniente a los productos asignados a la degradación de la lignina de las muestras, la demineralización de las biomosas condujo a un incremento en el rendimiento de los catecoles.

Fahmi et al. (2008) llevaron a cabo experiencias comparativas sobre el efecto de la demineralización del pasto varilla y la gramínea *Festuca arundinace* en los productos de pirólisis. La demineralización se llevó a cabo utilizando agua destilada a 25°C durante 2 h. Ésta condujo a una reducción de los contenidos de cenizas de 4.3% a 3.4% para el pasto varilla y de 7.3% a 4.4% para *Festuca arundinace*. El rendimiento de bio-char disminuyó, mientras que se incrementó la producción de bio-oils para la pirólisis de ambas biomásas demineralizadas respecto a las biomásas sin tratar. La generación de agua también disminuyó para la pirólisis de las muestras tratadas. Se determinó mediante análisis termogravimétrico que no se producían modificaciones en la temperatura para la que ocurre la máxima velocidad de degradación para el pasto varilla (359°C tanto para la biomasa prístina como para la tratada). En cambio, se evidenciaron valores diferentes para esta temperatura característica del proceso en el caso de la pirólisis de *Festuca arundinace* (318°C, para la biomasa sin tratar, y 347°C, para la biomasa demineralizada).

El tipo de tratamiento de demineralización influye en el grado de remoción de los minerales presentes en la biomasa y, por ende, en los productos de la pirólisis de la biomasa demineralizada. Mourant et al. (2011) demineralizaron madera de eucaliptos *Mallee* empleando agua destilada y una solución ácida 0.1 M de HNO₃. Ambos tratamientos fueron efectivos para disminuir el contenido elemental de Na, K y Mg, pero solo el tratamiento ácido permitió remover efectivamente el Ca presente en la muestra. Los ensayos de pirólisis para la madera prístina y tratada se realizaron a 500°C. Es interesante mencionar que, a diferencia de la mayoría de las publicaciones, los resultados de los rendimientos de los distintos productos de la pirólisis no indicaron una relación con los MAAEs presentes en la biomasa. Por otra parte, la composición de los bio-oils dependió fuertemente del contenido de cenizas en la biomasa. El rendimiento de levoglucosano, así como el de otros azúcares, aumentó sensiblemente en el caso de la pirólisis de la biomasa tratada con ácido nítrico. Además, ambos tratamientos de demineralización influyeron positivamente en la concentración de fenoles en el bio-oil.

Shi et al. (2012) estudiaron los efectos de la demineralización sobre el proceso de pirólisis de cáscaras de arroz, en el rango de temperaturas de 250-700°C. Utilizaron agua destilada y una solución 5% de HCl como agentes de demineralización. El tratamiento con agua destilada permitió una remoción satisfactoria de K y Na. El tratamiento con HCl permitió además extraer elementos tales como Mg y Ca. La pirólisis de ambas biomásas tratadas condujo a un mayor rendimiento de líquidos a expensas de una disminución en la generación de gases. Asimismo, la pirólisis de las muestras demineralizadas produjo una gran cantidad de azúcares, que no fueron encontrados en los líquidos generados a partir de la pirólisis de las cáscaras prístinas.

Una comparación de los distintos efectos de la demineralización sobre la pirólisis de carbones minerales (lignito) y biomásas, en un rango de temperaturas de 250-700°C, fue realizada por Reichel et al. (2013). La demineralización de las biomásas (chips de madera de abeto rojo, pellets de paja de trigo y pellets de ensilado de maíz) se llevó a cabo usando una solución de HCl (1:1), mientras que para la de los carbones se utilizó HF (8%). La demineralización de los carbones fue mayor al 91.6%, y, en el caso de las biomásas, se logró una remoción del 34.1%-84.3%. La demineralización condujo a un incremento del rendimiento de los líquidos de pirólisis en el caso de la paja de trigo para temperaturas mayores a 400°C. En cambio, no hubo un efecto importante del tratamiento sobre los rendimientos de líquidos para la pirólisis de los carbones. Respecto a la composición de los líquidos, el contenido de oxígeno elemental para los bio-oils derivados de los carbones demineralizados y de la paja de trigo demineralizada, fue mayor al de los bio-oils generados a partir de las muestras sin tratar. Para los bio-oils producidos a partir de las otras dos biomásas, se encontró la tendencia inversa. La demineralización condujo a una mayor generación de CO para la pirólisis de todas las muestras excepto para los pellets de ensilado de maíz.

Se ha sugerido que dado que los bio-oils contienen ácidos orgánicos, éstos podrían utilizarse, en un proceso continuo, para llevar a cabo la demineralización previa de las biomásas. Oudenhoven et al. (2013) utilizaron una fracción del bio-oil, obtenida en un condensador que operaba a -5°C, para llevar a cabo la demineralización de madera de pino. Esta fracción era una fase

acuosa rica en ácidos acético y propiónico. Este tratamiento se comparó con otro llevado a cabo empleando una mezcla sintética. Para el tratamiento de las biomásas (madera de pino), se operó a 90°C durante 120 min. Ambos tratamientos redujeron el contenido de cenizas de 0.53% a 0.02%-0.04%. Las muestras tratadas con ambos agentes y luego sometidas a pirólisis rápida a 530°C condujeron a una disminución en el rendimiento del bio-char y del agua, y a un aumento de la generación de levoglucosano.

Gonzalez et al. (2008) estudiaron el efecto de la demineralización sobre la cinética del proceso de pirólisis de biomásas derivadas de especies de rápido crecimiento mediante análisis termogravimétrico. Se trataron muestras de cañas *Arundo donax* y de madera de álamo utilizando una solución 10%p/p de HCl a 80°C. Encontraron que el valor máximo de la velocidad de degradación era mayor para las biomásas demineralizadas que para las prístinas. Además, esta máxima velocidad de descomposición ocurría a temperaturas más elevadas para las muestras tratadas. Mediante el modelado de los datos, se determinó que la energía de activación para la pirólisis de las biomásas prístinas era de 53-56 kJ/mol, mientras que los valores al emplear las muestras demineralizadas resultaron de 72-76 kJ/mol, indicando que los minerales ejercían efectos catalíticos. Asimismo, se estudió el efecto de la demineralización de las muestras sobre los bio-chars generados a partir de la pirólisis de éstas a 600°C, encontrando un aumento en el área superficial específica de éstos respecto a los producidos a partir de las biomásas sin tratar.

II.5.2 Copirólisis de biomásas con biopolímeros

La copirólisis es un proceso que involucra el empleo de dos o más materias primas. Además de los parámetros operativos propios de la pirólisis, es importante considerar la relación másica de alimentación de las distintas materias primas en la copirólisis. La clave de la copirólisis es la posibilidad de que se produzcan efectos sinérgicos que incrementen el rendimiento o mejorar la calidad de los bio-oils (Abnisa y Wan Daud, 2014).

La copirólisis de biomásas con polímeros sintéticos o con carbón mineral ha sido bastante estudiada. El rendimiento de los bio-oils obtenidos al

incorporar un polímero es mayor al que resulta de emplear la biomasa lignocelulósica individualmente. Además, el bio-oil tiene un PCS superior, como consecuencia de los hidrocarburos presentes en los líquidos que provienen de la descomposición del polímero sintético: parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (Panda et al., 2010; Kim, 2014). Por otra parte, la pirólisis de mezclas de biomasa con carbones minerales permite también la obtención de productos de mayor poder calorífico ya que el contenido elemental de carbono de los carbones es mayor al de la biomasa. Respecto a la influencia de los efectos sinérgicos en el rendimiento de los distintos tipos de productos de pirólisis, no existe una tendencia única. La sinergia pueda favorecer la generación de líquidos (Soncini et al., 2013) o de los gases y de los sólidos (Krerkkaiwan et al., 2013). Si bien ambos trabajos estudiaron la copirólisis con carbones de bajo rango, la diferencia sería que, en el caso del estudio llevado a cabo por los últimos autores, la biomasa contenía una gran cantidad de K que catalizaría las reacciones secundarias de craqueo de líquidos, reduciendo el rendimiento este tipo de productos para aumentar la generación de sólidos y gases.

En comparación con los estudios de copirólisis reseñados, que involucran polímeros sintéticos o carbones minerales, existen pocos antecedentes de copirólisis de biomasa con biopolímeros para la producción de biocombustibles. Cornelissen et al. (2008a; 2008b) estudiaron la copirólisis flash de madera de sauce con polihidroxibutirato (PHB) y con ácido poliláctico (PLA). El proceso se llevó a cabo a 450°C utilizando mezclas en distintas proporciones. Para todas las mezclas examinadas, la copirólisis resultó en una mayor cantidad de líquidos que la que resulta de la media ponderada de los rendimientos de la pirólisis de las biomasa individuales. También encontraron efectos sinérgicos en lo referido a la disminución del contenido de agua y al aumento del PCS. Asimismo, se examinaron, mediante TG / TG-FTIR y TG/MS, los procesos de degradación de la madera, del PHB (o PLA) y de la mezcla 1:1.

En un trabajo posterior, Cornelissen et al. (2009) compararon los resultados previos con los obtenidos para la copirólisis de madera de sauce y dos tipos de almidones (papa y maíz) y tres biopolímeros comerciales. Se

utilizaron las mismas condiciones de copirólisis rápida que en los estudios anteriores. Los resultados evidenciaron efectos antagónicos respecto a la disminución del contenido de agua en las mezclas con almidón de maíz y uno de los biopolímeros comerciales. Es interesante destacar que la copirólisis de la madera de sauce con uno u otro tipo de almidón dio lugar a marcadas diferencias en el contenido de agua en el bio-oil.

Respecto a la pirólisis del almidón, si bien hay estudios de la pirólisis de este biopolímero, los trabajos están orientados principalmente a la obtención de compuestos de alto valor agregado, como el levoglucosano (Yang et al., 2013). Por otra parte, en la bibliografía hay antecedentes de estudios de la descomposición térmica del almidón de mandioca mediante termogravimetría. Sin et al. (2011) estudiaron la pirólisis de mezclas de este almidón y alcohol polivinílico en diferentes proporciones. Encontraron que la mezcla 1:1, en peso, de estos dos materiales tiene una mayor resistencia a la degradación térmica ($E_A = 175$ kJ/mol) que el almidón ($E_A = 142$ kJ/mol) o el alcohol ($E_A = 129$ kJ/mol).

II.5.3 Pirólisis catalítica

La catálisis heterógena utilizando zeolitas y materiales mesoporosos se emplea frecuentemente para reducir el contenido de oxígeno en los bio-oils. Este proceso puede llevarse a cabo de varias maneras (Figura II-7). Se pueden emplear zeolitas para convertir los vapores en el mismo equipo en el que se lleva a cabo la pirólisis (pirólisis catalítica integrada) o en un equipo ubicado aguas abajo del reactor. Asimismo, se puede mejorar catalíticamente el bio-oil una vez obtenido, ya sea como líquido o volatilizado (Bridgwater, 2012). La pirólisis catalítica permite llevar a cabo el proceso utilizando un único reactor. No obstante, esto conduce a que la catálisis tenga lugar a la misma temperatura que la pirólisis y, por consiguiente, se requieren catalizadores lo suficientemente robustos para soportar las altas temperaturas.

En la pirólisis de biomasa lignocelulósica catalizada por zeolitas ocurren diferentes reacciones tales como deshidratación, decarbonilación, craqueo, decarboxilación, polimerización y aromatización. La desoxigenación del bio-oil se produce a través de las primeras tres reacciones. La naturaleza ácida de las zeolitas y los materiales mesoporosos es la razón principal para su actividad

catalítica, ya que parece facilitar la ruptura de los enlaces C-O y C-C a través de los sitios ácidos. Además, el craqueo de la lignina sería responsable de mejorar el rendimiento y la calidad del bio-oil (Aho et al., 2013).

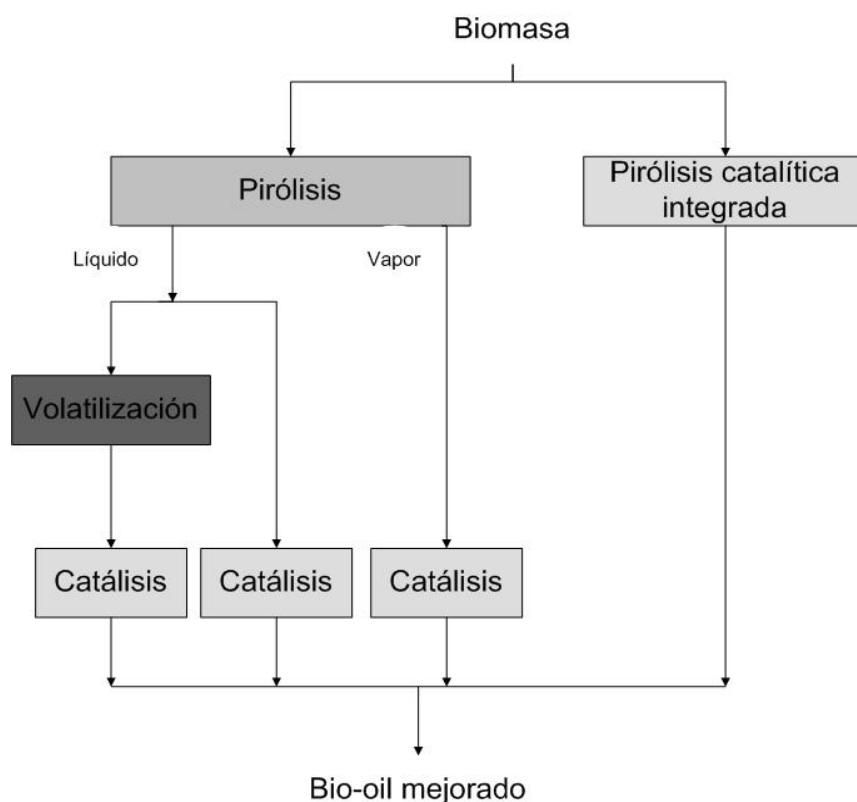


Figura II-7 Esquemas de mejoramiento del bio-oil mediante catálisis con zeolitas.

Como se mencionó previamente, la acidez de la zeolita tiene una influencia marcada en la actividad del catalizador. Una mayor cantidad de sitios ácidos mejora el grado de desoxigenación del bio-oil pero a su vez conduce a una mayor generación de coque, que está compuesto por sustancias aromáticas de alto peso molecular. El coque se deposita en los poros de la zeolita desactivándola. Otra variable que influye en el grado de desoxigenación del bio-oil es el tipo de poros de la zeolita: los poros medianos incrementan la producción de compuestos C_6 - C_9 , mientras que los poros más grandes aumentan la generación de compuestos C_9 - C_{12} . La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso influye en éste ya que el craqueo catalítico para la remoción de oxígeno requiere altas temperaturas, pero si éstas son muy elevadas, el bio-oil se degrada dando lugar a gases y coque (Mortensen et al, 2011).

Agblevor et al. (2010) compararon la pirólisis rápida de madera de sauce con la pirólisis rápida catalítica integrada del mismo material utilizando la zeolita protonada ZSM-5. En ambos procesos, la temperatura de operación fue 450°C. El bio-oil generado a partir de la pirólisis catalítica presentó un mayor PCS (30.5 MJ/kg) que el obtenido mediante la pirólisis sin catalizadores (24.5 MJ/kg). Asimismo, el proceso catalítico mejoró la estabilidad del bio-oil, ya que la viscosidad de éste no se vio afectada por el almacenamiento, y redujo su acidez.

Respecto a la influencia del tipo de poros presentes en los catalizadores mesoporosos, Aho et al. (2008) llevaron a cabo un trabajo donde estudiaron comparativamente la pirólisis catalítica integrada (a 450°C) utilizando la forma protonada de distintas zeolitas: ZSM-5, mordenita, β y Y. Todas las experiencias de pirólisis catalítica condujeron a una mayor generación de agua (13-17%) que la pirólisis sin catalizador (5.4%). La catálisis con ZSM-5 incrementó la concentración de cetonas en el bio-oil y redujo el contenido de alcoholes y ácidos. Por otra parte, la formación de coque en los catalizadores fue mayor en el caso de las zeolitas β y Y. La regeneración de las zeolitas quemando el coque depositado fue satisfactoria ya que no se modificó sustancialmente el área BET o los sitios ácidos respecto al catalizador original.

Mihalcik et al. (2011) llevaron a cabo ensayos usando un pirolizador a escala micro acoplado a un cromatógrafo GC/MS para determinar la influencia de los distintos tipos de zeolitas en la catálisis de distintas biomásas. Los catalizadores examinados fueron: H-ferrienita, H-mordenita, H-ZSM-5 y H-beta. No se encontraron efectos significativos sobre los vapores al usar ferrienita y mordenita, respecto a las experiencias sin catalizador. Los ensayos empleando H-ZSM-5 y H-beta condujeron a incrementar la generación de gases y de compuestos aromáticos C₉-C₁₅. Respecto al grado de acidez de la zeolita, tanto para la serie H-ZSM-5 como para la H-beta, los materiales con más sitios ácidos, es decir con un menor cociente Si/Al, favorecieron la producción de gases y de aromáticos.

Recientemente, Veses et al. (2015) modificaron la zeolita H-ZSM-5 mediante impregnación húmeda con Mg, Ni, Cu, Ga y Sn. Las experiencias de pirólisis se realizaron en un reactor Auger y el bio-oil resultante fue sometido a craqueo catalítico utilizando la zeolita protonada o impregnada. El rendimiento

del craqueo fue cercano al 60%. Todas las zeolitas condujeron a una reducción en el contenido de oxígeno del bio-oil (32% sin tratar vs. 20-22% con las distintas zeolitas). También se logró una disminución de la viscosidad al someter el bio-oil a catálisis heterogénea. La catálisis con la zeolita protonada, a diferencia del proceso empleando las zeolitas impregnadas, generó una menor cantidad de aromáticos. Las diferencias en los resultados al usar las distintas zeolitas impregnadas resultaron menores. Por ejemplo, la zeolita Mg-ZSM-5, a diferencia del resto, no indujo a una generación de ésteres, mientras que el empleo de Sn-ZSM-5 resultó en una menor generación de CO que al utilizar otros catalizadores.

El efecto de los distintos tipos de sitios ácidos presentes en el catalizador sobre la pirólisis de biomásas fue estudiado por Zhang et al. (2014). Impregnando la zeolita ZSM-5 con distintos sulfatos metálicos, encontraron que la zeolita impregnada con CuSO_4 tenía una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted que las otras muestras. La pirólisis de bagazo empleando este catalizador resultó en un rendimiento de furfural (28%) mucho mayor que utilizando la zeolita sin impregnar o impregnada con los otros sulfatos (<11%).

Una comparación entre la pirólisis catalítica integrada (esquema de “un paso”) y la pirólisis de la biomasa y el craqueo catalítico subsiguiente (esquema de “dos pasos”) fue llevada a cabo por Güngör et al. (2012). Se estudió la pirólisis de corteza de pino y la pirólisis catalítica utilizando una zeolita sintética, ReUS-Y, a temperaturas entre 300°C y 600°C. Encontraron que en el esquema de “un paso”, el catalizador condujo a disminuir la generación de bio-char, mientras que en el esquema de “dos pasos”, se reducía la generación de bio-oil. Por otra parte, la desoxigenación del bio-oil sólo ocurrió de forma significativa en el esquema de “dos pasos”. Ambas alternativas condujeron a una reducción del contenido de agua en el bio-oil, aumentando el PCS de los líquidos respecto a la pirólisis sin catalizador. Otro resultado interesante de este trabajo es que la pirólisis de la biomasa individual y de ésta en presencia del catalizador se estudió mediante análisis termogravimétrico y no se encontraron diferencias en las curvas de descomposición.

Existen también antecedentes sobre el uso de zeolitas naturales, tales como la clinoptilolita, como catalizadores de craqueo en la pirólisis de biomásas. Pütün et al. (2006) investigaron la pirólisis de semillas de algodón

utilizando un reactor de lecho fijo. Investigaron el efecto de la temperatura (400-700°C) y del contenido de catalizador en la mezcla de éste con la biomasa. Encontraron que, para todas las temperaturas investigadas, el aumento de la masa de catalizador favorecía la generación de volátiles. La máxima generación de bio-oil tenía lugar a la temperatura de 550°C y para un contenido de clinoptilolita del 20%. Mediante resonancia magnética nuclear de protón estudiaron la composición de los bio-oils generados y concluyeron que la adición de catalizador resultaba en un bio-oil con un mayor contenido de olefinas y aromáticos.

En un trabajo posterior, los mismos autores (Pütün et al., 2009) estudiaron la pirólisis de residuos de la industrialización de la aceituna y la posterior conversión catalítica de los vapores generados utilizando ZSM-5 y clinoptilolita. Si bien la desoxigenación del bio-oil fue más efectiva utilizando la zeolita sintética, la clinoptilolita generó menos coque. Asimismo, el uso de ésta como catalizador resultó en un aumento del contenido de olefinas mientras que ZSM-5 favoreció la generación de compuestos aromáticos.

Rajić et al. (2013) examinaron la sinergia de nanopartículas de óxidos metálicos y la clinoptilolita en la pirólisis catalítica de lignina. Para generar las nanopartículas realizaron un intercambio iónico entre la zeolita y CuCl_2 , NiCl_2 o ZnCl_2 . Luego calcinaron para obtener partículas de Cu_2O , NiO o Zn_2O . Mediante ensayos de piridina adsorbida por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier cuantificaron los sitios ácidos de los catalizadores y encontraron que las muestras de clinoptilolita con nanopartículas de Cu_2O o Zn_2O contenían un número mayor de sitios ácidos de Lewis que la clinoptilolita sin nanopartículas. En cambio, las nanopartículas de NiO no modificaban sustancialmente el número de estos sitios. Si bien todas las experiencias de pirólisis catalítica aumentaron el contenido de fenoles respecto a la pirólisis sin catalizador, la pirólisis catalítica empleando clinoptilolita- NiO fue la que resultó en una mayor producción de estos compuestos.

III Parte experimental

En primer lugar, se describen los materiales empleados y los procedimientos involucrados en el acondicionamiento de las muestras. Luego, se detallan los tratamientos de demineralización de las biomásas y los procesos aplicados para obtener los catalizadores. A continuación, se presentan los procedimientos para la caracterización fisicoquímica de las biomásas, del biopolímero seleccionado y de los catalizadores desarrollados a partir de zeolitas.

Posteriormente, se detalla la metodología empleada para realizar las mediciones cinéticas de los procesos de pirólisis, copirólisis y pirólisis catalítica aplicando análisis termogravimétrico en condiciones no-isotérmicas, para un amplio rango de temperaturas de degradación. Asimismo, se describen el equipo en base a un reactor de lecho fijo y el procedimiento experimental utilizados para el estudio y la obtención de los productos de pirólisis en los diferentes procesos. Por último, se reseñan las metodologías aplicadas para la caracterización fisicoquímica de los bio-oils, bio-chars y gases de pirólisis.

III.1 Descripción de los materiales

Los materiales lignocelulósicos seleccionados para llevar a cabo las experiencias fueron los siguientes:

- Cáscaras de maní comerciales (CM).
- Cáscaras de girasol (CG), provistas por Nidera S.A.
- Trozos de madera de cina-cina (AC), obtenidos de un establecimiento agrícola ubicado en la provincia de Buenos Aires.

Además, para las experiencias de copirólisis y pirólisis catalítica se emplearon las siguientes materias primas:

- Almidón de mandioca (AM), provisto por Bernesa S.A.
- Clinoptilolita molida (CL), provista por Minera CMA (Compañía Minera Argentina).

III.1.1 Maní

El cultivo de maní (*Arachys hypogaea*) es una práctica que se originó en Sudamérica pero que actualmente está extendida en gran parte de las regiones tropicales y templadas del mundo. Todas las partes de la planta del maní pueden utilizarse. La semilla, que se cultiva principalmente para consumo humano, se emplea entera o se procesa para obtener aceite y manteca de maní. Contiene de 25 a 32%, en peso seco, de proteínas y de 42 a 52% de grasas (Torres et al., 2014).

El desarrollo de la planta de maní tiene lugar en varias etapas. Luego de la fertilización aérea de la flor y la prolongación del ginóforo, el maní crece bajo tierra. La planta comienza su ciclo reproductivo después de 30-45 días de plantarse. A los 60 días de haberse plantado, se forman las cápsulas (frutos) y se llenan con semillas. El incremento del peso de las cápsulas puede ser de hasta 100 kg por hectárea por día. La madurez del fruto se alcanza a los 110-170 días desde la plantación y depende de la variedad, las condiciones climáticas y las condiciones del suelo.

III.1.2 Girasol

El girasol (*Helianthus annuus*) es una planta de la familia Compositae (Asteraceae), perteneciente al género *Helianthus*. Es un cultivo anual, cuya inflorescencia es un capítulo amarillo de 2 a 40 cm de diámetro, según la variedad y las condiciones de cultivo. La inflorescencia contiene una gran cantidad de pequeñas flores que dan lugar a aquenios ricos en aceites. Esta planta fue inicialmente cultivada por los nativos de Norte y Centroamérica, y fue introducida a Europa por los exploradores españoles en el siglo XVI. Su cultivo se ha extendido por todo el mundo, siendo la cuarta oleaginosa en términos de volumen de producción (Salas et al, 2014).

El girasol se cultiva en climas templados; las mejores condiciones para su crecimiento son los ambientes secos, con alta irradiación solar y con suelos profundos en los que pueda desarrollar sus raíces en toda su extensión. Las semillas del girasol consisten en una cáscara y un grano rico en aceites (hasta 55% en peso seco). El aceite es rico en ácido linoleico que representa de un

58% a un 74% de las grasas totales de éste. Contiene una pequeña cantidad de grasas saturadas, pero a diferencia de otros aceites, tales como el de soja o el de colza, la cantidad de ácido α -linolénico es insignificante.

III.1.3 Cina-cina

La cina-cina o espinillo (*Parkinsonia aculeata*) es un árbol perteneciente a la subfamilia Caesalpiniaceae dentro de la familia de las leguminosas (Fabaceae). Es una planta originaria del sudoeste de EE.UU, México, el Caribe, Sudamérica y las islas Galápagos. Como se observa en la Figura III-1, la especie *Parkinsonia aculeata* se encuentra extendida en el noreste de Argentina.

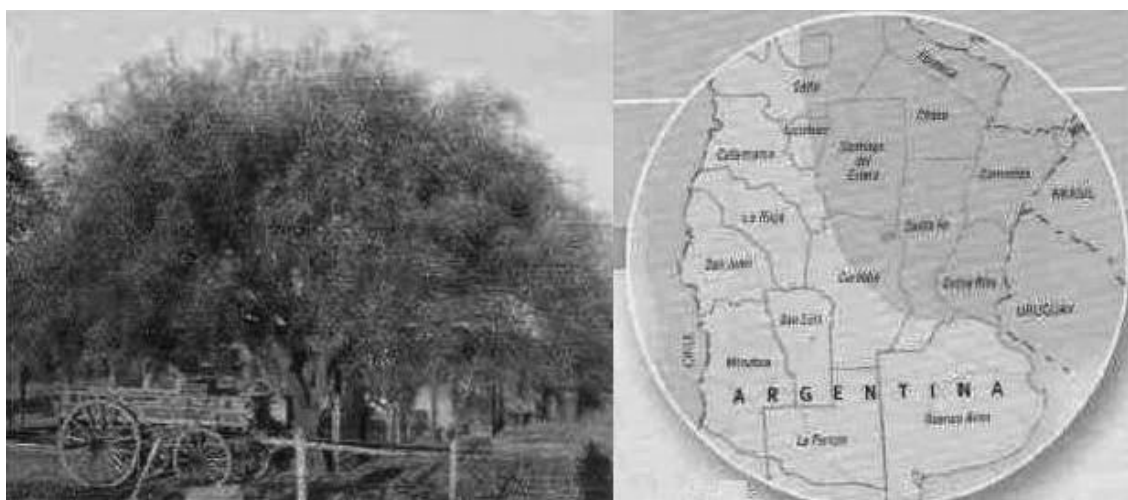


Figura III-1 Ilustración de la especie *Parkinsonia aculeata* y distribución geográfica de esta especie en nuestro país (Demaio et al., 2002).

Esta planta posee un tronco oscuro y rugoso, llegando a medir hasta ocho metros de altura. Su copa es redondeada y poco densa. Sus hojas son fasciculadas de color verde claro y sus ramas son largas, arqueadas y con espinas, dispuestas de a pares en cada nudo. Posee flores amarillo-anaranjadas, cáliz pequeño con 5 sépalos verdes y corola con 5 pétalos desiguales. Su fruto es una vaina o chaucha seca que contiene 1-5 semillas castaño verdosas ovaladas (Demaio et al., 2002).

La cina-cina, a pesar de cultivarse ampliamente como planta ornamental, es una especie considerada invasora. Es muy persistente y tiene la habilidad de crecer en diferentes tipos de suelos. Resiste períodos de mucho calor y sobrevive en áreas de extensas sequías, debido a que sus semillas

permanecen viables por muchos años (Nunell et al., 2012). Esta planta tiene un gran potencial para invadir zonas tropicales semiáridas a subhúmedas. Forma densísimos matorrales, inaccesibles para el ganado y para la fauna salvaje. Los frutos flotan, y llegan a grandes distancias cuando se producen inundaciones. En este contexto, se ha intentado erradicar esta especie mediante métodos físicos (remoción mecánica, fuego), químicos (herbicidas) o biológicos (uso de insectos). Respecto a sus posibles usos, en Sudamérica, se aprovechan los diferentes componentes de distintas maneras: la madera se usa como fuente de combustible, las semillas se consumen crudas o cocidas, y las hojas, flores y frutos se emplean en infusiones.

III.1.4 Mandioca

En el hemisferio sur, uno de los almidones más ampliamente utilizados es el de mandioca (*Manihot esculenta*). La mandioca es un tubérculo que contiene más de un 80% de almidón (en peso, base seca) y es rico en vitamina C, carotenoides y minerales (Zhu, 2015). La mandioca puede soportar condiciones climáticas más adversas que otros cultivos. Sin embargo, una vez cosechado, se deteriora rápidamente. Por esta razón, gran parte de la producción de mandioca se industrializa para obtener almidón (Teixeira et al., 2012). En nuestro país, el almidón se utiliza para elaborar chipás y en la industria de chacinados y panificados. El almidón de mandioca modificado, mediante tratamientos químicos, es empleado como excipiente en medicamentos y en la industria papelera.

El procesamiento industrial de la mandioca genera como subproducto un bagazo que contiene 50-70% de almidón, en peso y base seca. Este residuo normalmente se desecha al medio ambiente sin ningún tratamiento, lo que genera problemas ambientales en las zonas donde están las agro-industrias que producen almidón de mandioca. Prácticamente no tiene aplicaciones, exceptuando su uso como combustible (previo secado) o como alimento para ganado, si se lo enriquece con proteínas (Jyothi et al., 2005).

III.1.5 Clinoptilolita

La clinoptilolita es la más abundante de las zeolitas naturales. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, siendo unos de los minerales más abundantes en las rocas sedimentarias. Éstos son tectosilicatos que exhiben una estructura tridimensional abierta que contiene cationes para balancear las diferencias de carga electrostática en las celdas de repetición de alúmina y sílica. Si se reemplaza un átomo de Si^{4+} de la celda por uno de Al^{3+} se genera una carga de 1 e^- en el tetraedro. Esta carga negativa es contrarrestada por un protón o un catión metálico, generando sitios ácidos. El contenido total de sitios ácidos en una zeolita es proporcional a la concentración de átomos de Al de ésta.

Existen dos tipos de sitios ácidos en las zeolitas: de Brønsted y de Lewis (Stöcker, 2005). Éstos están representados en la Figura III-2. La actividad catalítica está más asociada a los sitios ácidos de Brønsted. Dado que éstos se pueden convertir en sitios ácidos de Lewis a temperaturas mayores a 550°C por deshidratación, la catálisis con zeolitas se realiza a temperaturas moderadas.

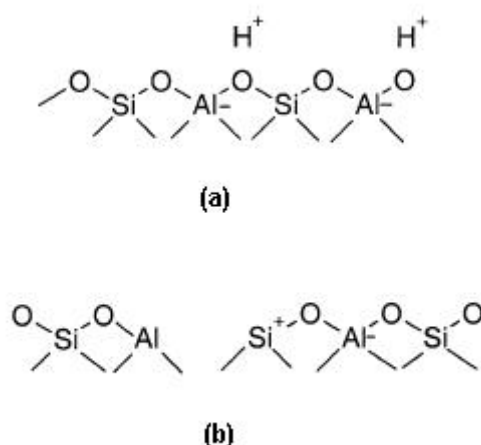


Figura III-2 Sitios ácidos de Brønsted (a) y de Lewis (b) en las zeolitas (Stöcker, 2005).

Otra característica de las zeolitas es que las diferentes conexiones entre los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 conducen a la formación de una compleja red de poros y canales de dimensiones moleculares. A diferencia de la sílice que puede ser molida con facilidad, las zeolitas tienen una importante resistencia estructural gracias a dicha red (Ramesh y Reddy, 2011). El tamaño de estos

poros y canales es una característica importante del material en aplicaciones catalíticas, ya que restringen el paso de sustancias cuyas dimensiones sean mayores que la de éstos.

La clinoptilolita pertenece a la familia de las heulanditas ya que el cociente molar Si/Al es mayor a 4. La fórmula estructural de la clinoptilolita es $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ y consiste en dos anillos de 8 ($3.3 \times 4.6 \text{ \AA}$) y 10 miembros ($3.0 \times 7.6 \text{ \AA}$) en el plano $[0\ 0\ 1]$ y en los canales y de un anillo de 8 miembros ($2.6 \times 4.7 \text{ \AA}$) en el plano $[1\ 0\ 0]$ (Tao et al., 2010; Ünaldi et al., 2013). La representación de uno de los anillos del plano $[0\ 0\ 1]$ se presenta en la Figura III-3.

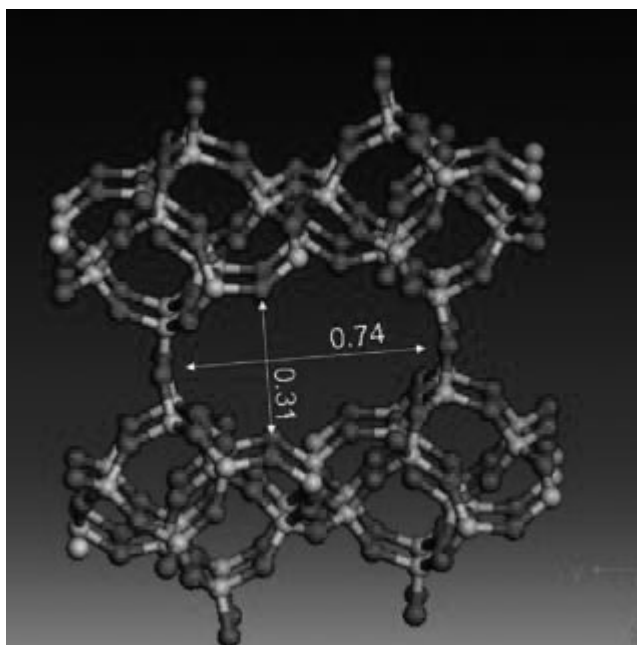


Figura III-3 Esquema de la clinoptilolita vista a través del plano $[0\ 0\ 1]$ (Tao et al., 2010).

Los usos de la clinoptilolita son muy diversos. Es un muy buen adsorbente de aceites industriales y de olores de animales domésticos. También se emplea en filtros de agua. Si el material está cargado con cationes NH_4^+ , se puede utilizar como fertilizante.

III.2 Acondicionamiento y pretratamiento de materiales

III.2.1 Preparación de muestras de biomasa lignocelulósica

Las muestras de cáscaras de maní y de girasol se cepillaron para quitar el polvo y luego se molieron empleando molinos de martillo. En el caso de la madera de cina-cina, ésta se descortezó y posteriormente se molió. Luego, las muestras molidas se tamizaron, a fin de obtener partículas de diferentes diámetros. Se seleccionan dos fracciones, una de tamaño de partícula entre 44–74 μm para emplearse en las mediciones cinéticas y otra, entre 250 – 500 μm , para utilizarse en los ensayos de pirólisis en el reactor de lecho fijo.

III.2.2 Preparación de muestras de almidón y de mezclas

Para emplear partículas del mismo diámetro que el de las muestras de las biomazas lignocelulósicas, el almidón de mandioca en polvo se procesó mediante granulación húmeda para aumentar el tamaño de la partícula (Rhodes, 2008). Esta técnica se basa en la mezcla del almidón con agua para formar una masa húmeda que se hace pasar a través de un tamiz de malla adecuada. Luego, el material se seca y los gránulos se mantienen unidos por la formación de puentes sólidos.

Para las distintas experiencias de copirólisis, las tres biomazas lignocelulósicas se mezclaron físicamente con el almidón granulado en distintas proporciones. Se eligieron las siguientes composiciones de mezcla en peso: 75% biomasa – 25% biopolímero; 50% biomasa – 50% biopolímero; 25% biomasa – 75% biopolímero. En la Tabla III-1 se indica la nomenclatura usada para las distintas mezclas.

Tabla III-1 Denominación de las mezclas biomasa lignocelulósica-almidón.

Biomasa lignocelulósica	Contenido almidón [%p/p]		
	25	50	75
Cáscaras de maní	M1	M2	M3
Cáscaras de girasol	M4	M5	M6
Aserrín de cina-cina	M7	M8	M9

III.2.3 Demineralización de biomosas

La demineralización de las biomosas lignocelulósicas se llevó a cabo mediante tratamiento de las mismas con una solución de HCl 10% p/p, en una proporción de 20 ml de solución por cada gramo de biomasa a tratar, a 80 °C durante una hora. Luego, se procedió al lavado del material tratado con agua destilada, hasta alcanzar un pH de alrededor 5.5 en las aguas de lavado, cambio verificado usando una solución de rojo de metilo como indicador. Posteriormente, los materiales se filtraron y secaron en estufa a 60°C durante un día. El esquema de este pretratamiento se muestra en la Figura III-4.

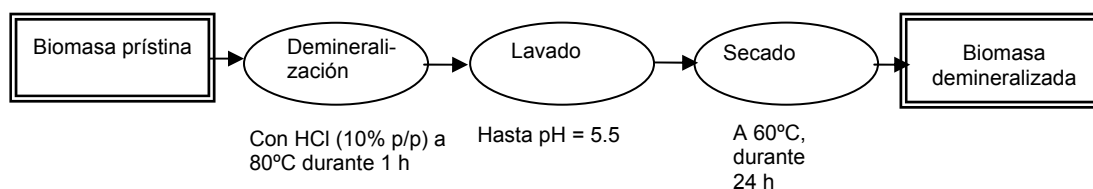


Figura III-4 Esquema del método de demineralización de biomosas.

III.2.4 Desarrollo de los catalizadores

La clinoptilolita prístina se molió y tamizó para obtener los tamaños de partícula deseados para las experiencias. A partir de las distintas fracciones de material se desarrollaron dos tipos de catalizadores.

Se obtuvo un catalizador sódico (Z1) calcinando la clinoptilolita a 500°C durante 24 horas. Por otra parte, para obtener la forma protonada del catalizador (Z2), se sometió a la zeolita a un intercambio iónico con NH₄Cl. Éste se realizó utilizando 20 ml de una solución 0.5 M de NH₄Cl por gramo de clinoptilolita. El intercambio iónico se llevó a cabo en un recipiente sin agitación y a temperatura ambiente durante 8 horas. Posteriormente, se filtró el material y se lavó con agua destilada hasta ausencia de ión cloruro en las aguas de lavado, que se verificó empleando una solución de AgNO₃. Finalmente, se calcinó la zeolita a 500°C durante 24 horas a fin de descomponer el ión amonio y obtener la muestra protonada (Botto et al., 2004). El diagrama de ambos procesos se representa esquemáticamente en la Figura III-5. Como paso previo

a las experiencias de pirólisis catalítica, los catalizadores se activaron calcinándolos a 400°C por una hora.

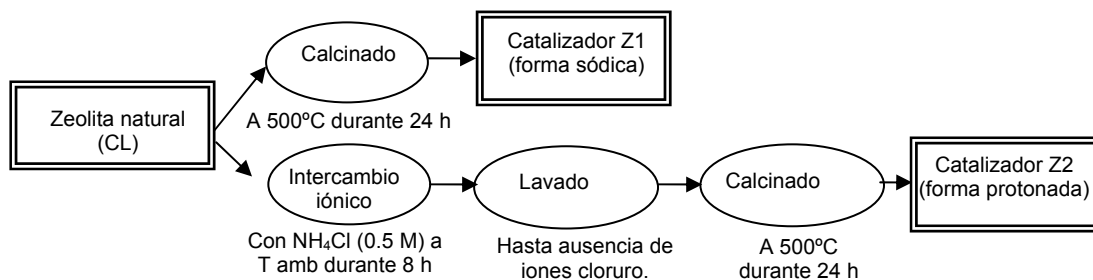


Figura III-5 Diagrama de los procesos de obtención de los catalizadores en base a clinoptilolita.

III.3 Caracterización de los materiales

A continuación se reseñan los métodos de caracterización fisicoquímica y/o morfológica de las biomásas lignocelulósicas, el almidón de mandioca y los catalizadores.

III.3.1 Caracterización de las biomásas lignocelulósicas

III.3.1.1 Análisis próximo

El análisis próximo se realizó siguiendo el procedimiento estándar ASTM D5142-04. Este método se basa en la determinación de humedad, volátiles y cenizas mediante análisis termogravimétrico. Se empleó una termobalanza TA Instruments SDT Q600. Se colocó el material (10 mg) en el portamuestra y se calentó a una velocidad de 40°C/min hasta 1000 °C. Durante este calentamiento, se hacía circular un flujo de nitrógeno (100 cm³/min). Una vez alcanzada la temperatura final, se cambió el flujo de nitrógeno por aire, manteniendo el caudal, y se continuó el análisis a temperatura constante durante 1 hora. El residuo sólido resultante de este tratamiento, de oxidación completa, representa las cenizas de las muestras.

La humedad de cada muestra se evaluó a través de la pérdida de masa a 100 °C. El contenido de volátiles se obtuvo a partir de la determinación de la pérdida de masa a 600 °C, antes de habilitar el ingreso de aire al sistema. Los resultados de los contenidos de cenizas y volátiles de todas las muestras son

valores promedios obtenidos de mediciones realizadas, como mínimo, por duplicado. El carbono fijo, se obtiene por diferencia según:

$$\% \text{Carbono fijo} = 100 - \% \text{Humedad} - \% \text{Volátiles} - \% \text{Cenizas} \quad (\text{Ec. III-1})$$

Los resultados de análisis próximo se informan en base seca.

III.3.1.2 Análisis elemental

El análisis elemental consiste en la determinación de la composición porcentual de C, H, N, y S que se informa en base a las muestras secas y libres de cenizas. Para la realización de estos análisis, se empleó un analizador elemental Carlo Erba EA 1108. El procedimiento consiste en colocar aproximadamente 1.5 mg de la muestra en un portamuestra de estaño dentro de un muestreador automático, que se purga con un flujo continuo de He (99.999 %v/v). La muestra cae en un tubo de cuarzo vertical que se mantiene a 1000 °C (reactor de combustión), mientras que la corriente de He se enriquece temporalmente con O₂ puro. Los gases de combustión al abandonar el reactor, luego de pasar por un lecho catalítico compuesto de WO₃ y Cu electrolítico, ingresan a un sistema cromatográfico donde se separan y cuantifican como N₂, CO₂, H₂O y SO₂. Esta información permitió determinar la composición elemental (%C, %H, %N, %S, %O) en base a una calibración previa, efectuada empleando una droga patrón de alta pureza, 2,5-bis-2-(5-ter-butil-benzoxazol2-il)-tiofeno (BBOT). Las determinaciones se realizaron, para cada muestra, por triplicado y el porcentaje de oxígeno se determinó por diferencia. El desvío estándar no superó el 2%.

III.3.1.3 Contenido de biopolímeros

Se determinó el contenido de los principales biopolímeros constituyentes de las distintas biomásas lignocelulósicas, holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) y lignina, y del contenido de extractivos, según los procedimientos establecidos por las normas TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry). Éstos se ejecutaron bajo campana, siguiendo estrictamente las normas de seguridad establecidas en Internacional Chemical Safety Cards (ICSC 0015).

Las sustancias no volátiles, extraíbles en solventes orgánicos neutros, se determinaron de acuerdo con la norma TAPPI T 204 om 88. Se empleó una mezcla de solventes compuesta por tolueno y etanol en igual proporción, empleando reactivos de calidad analítica. El procedimiento se llevó a cabo en un extractor Soxhlet a 110 °C durante 4 a 5 horas, de modo de alcanzar una velocidad de 6 ciclos de extracción por hora, y se determinó la masa del residuo remanente luego de evaporar la mezcla de solventes a sequedad.

Para determinar el contenido de lignina insoluble en ácido (TAPPI T 222 om 88), también denominada “lignina Klason”, se mezcló la muestra de biomasa con ácido sulfúrico 72% p/p para solubilizar los carbohidratos, y se procedió luego al lavado durante 4 horas a ebullición, manteniendo constante el volumen de agua. El material insoluble, lignina, se filtró y se pesó; el contenido de lignina se informa como porcentaje de la masa de muestra. El porcentaje de holocelulosa se calculó por diferencia entre la masa total libre de extractivos y el contenido de lignina. Todos estos resultados se informan en base seca y libre de extractivos. La descripción completa de los procedimientos involucrados se encuentra detallada en Basso (2004).

Asimismo, con el fin de poder determinar los contenidos de celulosa y hemicelulosa, se llevó a cabo un análisis según el método Van Soest (Liu et al., 2008). En este método, la biomasa se trata hirviéndola en una solución de lauril sulfato de sodio y EDTA. El sólido resultante se denomina fibra en detergente neutro (FDN). Luego, la FDN se trata con una solución de bromuro de acetiltrimetilamonio para obtener la fibra en detergente ácido (FDA). Ésta luego se ataca con una solución concentrada de H_2SO_4 para determinar la lignina del material. FDN consiste básicamente en celulosa, hemicelulosa, lignina y cenizas, mientras que FDA está compuesta por celulosa, lignina y cenizas. Así, el contenido de hemicelulosa se obtiene por diferencia.

III.3.1.4 Poder calorífico superior

Se determinó el poder calorífico superior (PCS) de las biomásas lignocelulósicas utilizando una bomba calorimétrica Parr modelo 1341, siguiendo el procedimiento ASTM D5865-04. Este procedimiento y las normas de seguridad pertinentes se describen a continuación.

Se colocó en una cápsula portamuestra de acero inoxidable, de 5 cm³ de capacidad, 1 g de muestra seca con diámetro de partícula menor a 250 µm; la misma se ubicó en el interior de la bomba de oxígeno que se presurizó con dicho gas hasta 30 atm. Luego, se procedió a la ignición de la muestra, mediante una corriente eléctrica, a través de un alambre de Ni calibrado, que provocó la combustión completa de la misma. El calor generado se transmitió a una masa de agua contenida en un recipiente que rodeaba la muestra. A partir del registro del incremento de la temperatura del agua, se evaluó el poder calorífico del sólido, en base a los procedimientos de cálculo convencionales, descritos en las normas señaladas precedentemente. El rango del error fue menor a 0.1 MJ kg⁻¹.

III.3.1.5 Composición de las cenizas

Se determinó la composición de las cenizas mediante espectroscopía de absorción atómica. La espectroscopía de absorción atómica se basa en la absorción de energía en forma de cuantos por parte de una población de átomos. Los átomos que se encuentran en el estado fundamental al absorber una determinada energía, experimentan una transición hacia un estado particular de mayor energía. Como este estado es inestable, los átomos regresan a su configuración inicial, emitiendo una radiación de una determinada frecuencia. Según la teoría atómica, un átomo puede alcanzar diferentes estados y de cada uno de ellos emitir una radiación característica, obteniéndose así un espectro atómico, caracterizado por presentar un gran número de líneas discretas. Para este estudio, es relevante solamente aquella longitud de onda correspondiente a una transición entre el estado fundamental de un átomo y el primer estado excitado y que se conoce como longitud de onda de resonancia. La espectroscopía de absorción atómica es una técnica cuantitativa basada en el hecho de que la radiación de resonancia absorbida, al hacerla pasar a través de una población de átomos libres en estado fundamental, es proporcional a la concentración atómica de éstos (Schrenk, 1986).

Las determinaciones de espectroscopía de absorción atómica se llevaron a cabo con un instrumento Perkin Elmer Analyst 200 y lámparas de cátodo hueco (para cada elemento) de la misma marca. Las cenizas fueron atacadas

con HNO_3 (1:1) para que todos los cationes metálicos se encuentren en su mayor estado de oxidación. En el caso del Si, el contenido de éste se determinó por fusión de las muestras con Na_2CO_3 y evaporación hasta sequedad de la solución del fundido en HCl .

III.3.1.6 Grupos funcionales

Los grupos funcionales de las distintas muestras de biomásas se estudiaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros se registraron utilizando un espectrofotómetro PerkinElmer IR Spectrum BXII, equipado con emisor láser de He-Ne y detector de tantalato de diglicina deuterada. Los espectros se obtuvieron en el rango de $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Cada muestra se mezcló con KBr en una proporción de 1:200 y, posteriormente, ésta se compactó formando un disco. El fondo obtenido del registro de una muestra de KBr puro se sustrajo automáticamente del espectro de la muestra.

III.3.1.7 Caracterización textural

La caracterización textural de las biomásas se realizó mediante la determinación de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, empleando un sortómetro Micromeritics® ASAP-2020 HV, que permite determinar el volumen de gas adsorbido, a la temperatura del nitrógeno líquido, en función de la presión de equilibrio.

Antes de las mediciones de adsorción, las muestras se secaron en estufa hasta peso constante y se desgasaron a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Cada muestra, previamente desgasada, se pesó antes de ser transferida al sortómetro. Al inicio de cada determinación, se estableció el rango de presiones de trabajo y el número de puntos de la isoterma. El instrumento dosifica en forma automática el adsorbato hasta que se alcance el equilibrio a una determinada presión y pasa al siguiente punto hasta llegar a la presión de saturación. Una vez alcanzada esta presión, se inicia el ciclo de desorción.

Se determinó el área superficial específica (S_{BET}) aplicando el modelo de adsorción en multicapas de BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Gregg y Sing, 1982) a los datos experimentales, siguiendo el procedimiento convencional. Por

otra parte, el volumen total de poros se estimó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido a la máxima presión relativa, cercana a la unidad. El diámetro medio de poros se calculó, asumiendo poros de forma cilíndrica, mediante:

$$R_m = \frac{2V_t}{S_{BET}} \quad (\text{Ec. III-2})$$

donde R_m , es el radio medio de poros, V_t , el volumen total de poros y S_{BET} , el área superficial BET.

III.3.1.8 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido, conocido por su acrónimo inglés SEM (Scanning Electron Microscope), produce una imagen empleando un haz de electrones que barre la muestra, en lugar de un haz estacionario de luz como usa el microscopio óptico convencional. El empleo de electrones posibilita alcanzar aumentos mayores, que los obtenidos empleando luz visible, dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz (Klang et al., 2009).

Las muestras de biomasa se examinaron utilizando un microscopio Zeiss Supra 40® con cañón de electrones por emisión de campo y columna Gemini®, con detector in-lens y operando a un voltaje de aceleración de 3kV. En el microscopio electrónico de barrido, los electrones producidos por un cátodo formado por un filamento de tungsteno, son acelerados en un campo eléctrico, a fin de aprovechar su comportamiento ondulatorio. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras, se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Dado que la muestra debe ser conductora para evitar que se acumulen cargas electrostáticas en la superficie, requiere recubrirse con una película delgada de un metal conductor. Por ello, las muestras se sometieron a un proceso de metalizado con oro que, complementariamente, permite maximizar

la señal y mejorar la resolución. Las muestras se observaron con magnificaciones de 2000 aumentos.

III.3.2 Caracterización del almidón

Las muestras de almidón se sometieron a análisis próximo, análisis elemental, determinación de grupos funcionales y microscopía electrónica de barrido, de acuerdo a los métodos reseñados en la Sección III.3.1. Además se cuantificó el contenido de amilosa en el almidón, según la técnica que se explica a continuación.

III.3.2.1 Contenido de amilosa

El contenido de amilosa en el almidón se determinó mediante el procedimiento según norma ISO 6647-2:2007. La muestra de almidón es dispersada en una solución de NaOH. Luego, se toma una alícuota de esta preparación y se le agrega una solución de I_2/KI . El ión I_3^- forma un complejo con la amilosa y se mide la absorbancia del color de éste a 620 nm usando un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu®, modelo UVmini 1240. El contenido de amilopectina se obtuvo por diferencia.

III.3.3 Caracterización de la zeolita y los catalizadores

Se determinaron las isotermas de adsorción de N_2 de la zeolita y los catalizadores, según lo descrito en la Sección III.3.1.7. Además, se realizaron los estudios que se detallan a continuación.

III.3.3.1 Determinación del pH

Con el objeto de determinar el pH de la clinoptilolita y los catalizadores desarrollados a partir de ésta, se puso en contacto 1 g de muestra seca de cada uno de estos materiales con 20 mL de agua destilada y se calentó suavemente hasta el inicio de la ebullición, prolongándose la misma durante 5 minutos. A continuación, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se llevó a 20 mL con agua destilada y se agitó para promover el mezclado. El valor del pH se registró usando un pH-metro portable Orion 290A.

III.3.3.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es la dispersión elástica de fotones de rayos X por átomos en una celda periódica. Los rayos X monocromáticos dispersados que están en fase producen una interferencia constructiva (Niemantsverdriet, 2007). La difracción de rayos X por planos cristalinos permite inferir el tamaño de la celda cristalina utilizando la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{Ec. III-3})$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d , la distancia entre planos, θ , el ángulo formado entre los rayos X incidentes y el plano de dispersión, y n es un número entero denominado orden de reflexión.

En la caracterización de catalizadores, los patrones de difracción se usan principalmente para identificar fases cristalográficas presentes en el catalizador. En el marco de esta tesis, la determinación de las fases presentes en la clinoptilolita y los catalizadores se llevó a cabo mediante difracción de rayos X con un equipo Siemens D5000. El rango examinado fue de 5° a 40° con un paso de lectura de 0.05° (tiempo de conteo: 2 s/paso).

III.3.3.3 Análisis de energía dispersiva de rayos X

Los microscopios electrónicos frecuentemente están equipados con espectrómetros de energía dispersiva, que permiten identificar los elementos químicos presentes en el área de muestra irradiada por el haz de electrones. La muestra es excitada a un estado más alto de energía, y a medida que cada elemento vuelve a su estado energético original, emite rayos X a diferentes longitudes de onda para cada elemento (Klang et al., 2013).

Se utilizó el microscopio electrónico detallado en la sección III.3.1.8, acoplado a un espectrofotómetro EDS Oxford-Instrument con sistema de captura de imágenes Inca X-Light. El software adquiere los datos sobre los fotones emitidos por la muestra, y los clasifica según su energía, generando un espectro. Éste se presenta como un histograma en donde el eje de ordenadas tiene unidades de energía y el eje de abscisas indica el número de cuentas o intensidad. El espectro permite el análisis cuali-cuantitativo de los diferentes elementos a partir de los picos observados en el histograma.

III.3.3.4 Distribución de tamaños de poro

La distribución de tamaños de poro de los catalizadores se obtuvo a partir de la información obtenida a través de las isothermas de adsorción de N₂, empleando el software DFT Plus (Micromeritics Instrument Corporation), basado en la teoría del funcional de densidad, conocida por su acrónimo inglés DFT (Density Functional Theory) y aplicando la aproximación de densidad no-local (NLDA), que asume poros en forma de ranura (Puziy et al., 2007).

III.3.3.5 Determinación de sitios ácidos por espectroscopía FTIR de piridina adsorbida

La concentración de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis puede determinarse haciendo uso de la adsorción de piridina acoplada a espectroscopía FTIR (Aho et al., 2013). Las interacciones de la piridina con los sitios ácidos presentes en las muestras dan lugar a bandas en los espectros de absorción en los rangos de 1525–1575 cm⁻¹ (Brønsted) y 1435–1470 cm⁻¹ (Lewis). Las concentraciones de los sitios (C) se calcularon usando la absorbancia integrada A de las bandas y los coeficiente de extinción molares ϵ medidos por Emeis (1993): 2.22 cm μmol^{-1} para los sitios de Lewis y 1.67 cm μmol^{-1} para los sitios de Brønsted. La expresión utilizada toma en cuenta el peso (w_d) y el área del disco (s_d) de la muestra que se coloca en el espectrofotómetro:

$$C = \frac{A}{\epsilon} \frac{s_d}{w_d} \quad (\text{Ec. III-4})$$

La fuerza de los distintos sitios se puede determinar cuantificando la piridina adsorbida luego de la desorción a distintas temperaturas. Se utilizaron temperaturas de desorción de 100°C, 200°C, 300°C y 400°C.

III.4 Mediciones cinéticas

La caracterización cinética de los procesos de pirólisis de las diferentes muestras lignocelulósicas, prístinas y demineralizadas, así como de las mezclas de las biomásas prístinas con almidón y de las cáscaras de maní en presencia de los catalizadores, se llevó a cabo a partir de mediciones mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico. Este análisis permite registrar la

pérdida de peso de la muestra en función del tiempo y de la temperatura a una determinada velocidad de calentamiento.

III.4.1 Descripción del equipo utilizado

El equipo utilizado para llevar a cabo las mediciones cinéticas es una termobalanza TA Instruments SDT Q600. Ésta consta de un horno con programación de temperatura, un soporte para el portamuestras, en cuyo interior está ubicada una termocupla de Pt/Pt-Rh que permite determinar la temperatura de la muestra, una vaina de protección, un sistema electromecánico de pesada, deflectores para evitar que la radiación dañe a este último, y una segunda termocupla, también de Pt/Pt-Rh, conectada al horno de calefacción (Figura III-6). Las muestras se colocaban encima del portamuestras utilizando copas de cerámica de 40 μ L.

El equipo cuenta con un sistema de purga de gas con controlador digital de flujo másico. La alimentación de gas se suministraba desde un cilindro de N₂ de 99.99% (v/v) de pureza con su correspondiente manorreductor. La corriente se hacía pasar previamente a su ingreso a través del filtro conteniendo sílica gel, a fin de eliminar posibles vestigios de humedad.

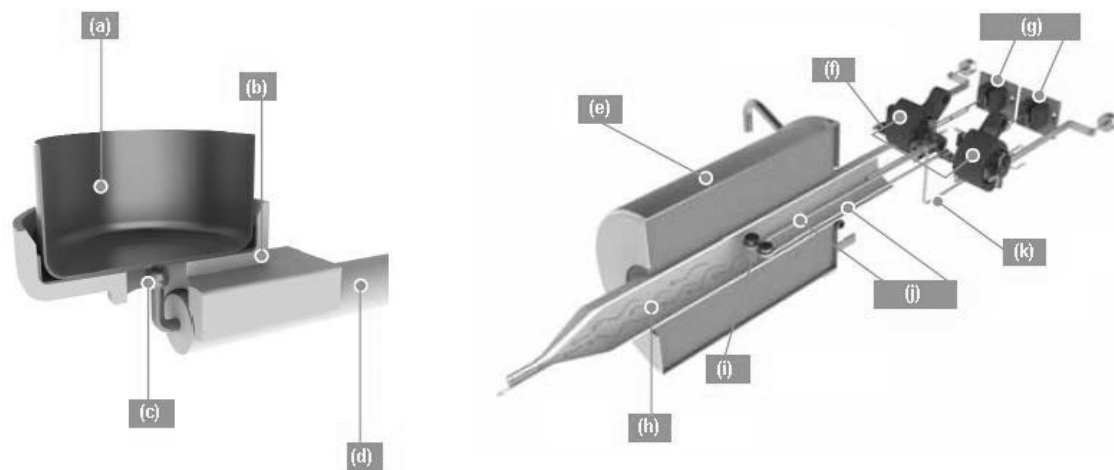


Figura III-6 Esquemas del portamuestra (izquierda) y del horno y del sistema de balanzas (derecha). a.: Copa. b.: Portamuestra. c.: Termocupla. d.: Brazo de la balanza. e.: Horno. f.: Mecanismo de la balanza dual. g.: Fotodiodos y sensores. h.: Purga de gas principal. i.: Ubicación de la muestra y la referencia. j.: Balanza y vainas de las termocuplas. k.: Inyección de gas reactivo.

III.4.2 Condiciones de operación

Bonelli (2006) y Kim (2014) realizaron ensayos preliminares para la pirólisis de varias biomásas lignocelulósicas con el propósito de analizar limitaciones a las transferencias de calor y materia intrapartícula y en película externa, y establecer las condiciones de operación para las cuales los efectos difusionales son despreciables. Se emplearon distintas masas de muestras (5, 10 mg) y velocidades de calentamiento (10, 50, 100°C/min). Asimismo, se realizaron ensayos utilizando muestras con fracciones de distinto diámetro de partícula (75 - 150 μm ; 37 - 44 μm) y diferentes caudales de nitrógeno (100 - 200 cm^3/min). Se concluyó que ninguna de estas variables tiene, en los rangos investigados, una influencia significativa en las curvas termogravimétricas y, se establecieron las condiciones de operación. En base a estos resultados, en este trabajo se emplearon las condiciones de operación detalladas en la Tabla III-2. Éste se verificó utilizando una metodología basada en números adimensionales ya utilizada previamente (Bonelli, 2006; Kim, 2014). En el Apéndice se detallan los cálculos para llevar a cabo esta verificación. Cabe señalar que todas las experiencias se llevaron a cabo por triplicado, como mínimo.

Tabla III-2 Condiciones de operación empleadas en las mediciones cinéticas de los procesos de pirólisis y copirólisis, mediante termogravimetría.

Masa de muestra	10 mg
Rango de temperatura	25-600 °C
Velocidad de calentamiento	10 °C/min
Caudal total de N₂	100 cm^3/min
Diámetro de partícula	44-74 μm

III.5 Ensayos en reactor de lecho fijo

III.5.1 Descripción del equipo utilizado

En la Figura III-7 se presenta un diagrama de la instalación empleada para realizar los ensayos de pirólisis en un reactor de lecho fijo. Básicamente, el equipo está conformado por:

- Reactor de lecho fijo
- Sistema de calefacción
- Sistema de alimentación y control del flujo gaseoso
- Sistemas de condensación y recolección de los productos líquidos y gaseosos condensables.

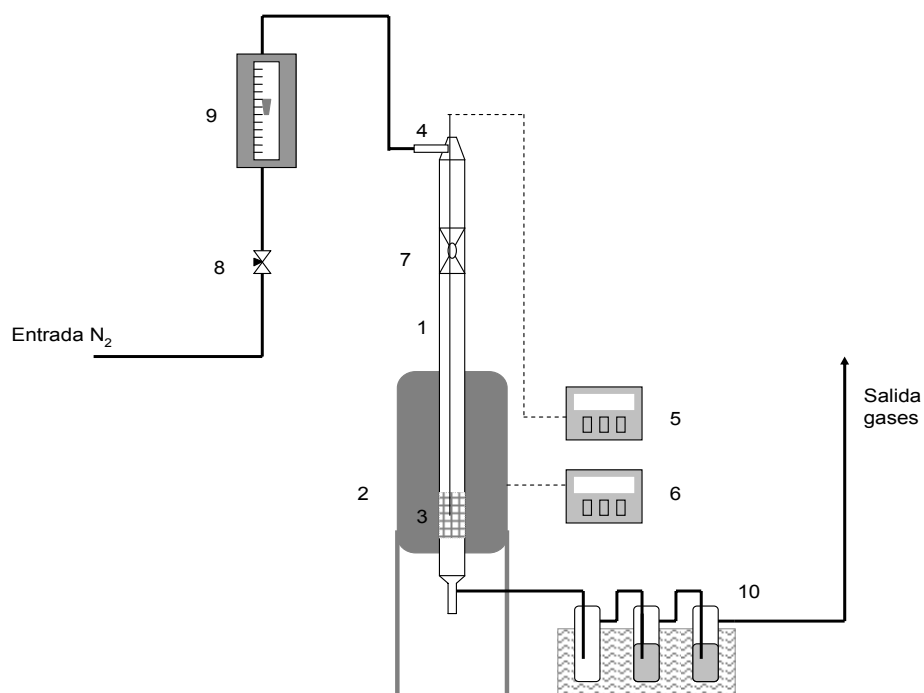


Figura III-7 Esquema del equipo utilizado para la pirólisis: 1. Reactor. 2. Horno eléctrico. 3. Portamuestra. 4. Termocupla deslizable. 5. Indicador de temperatura de reactor. 6. Controlador/indicador de temperatura de horno. 7. Válvula esférica. 8. Válvula aguja. 9. Rotámetro. 10. Tren de condensación.

El reactor está construido en acero inoxidable AISI 316 y sus dimensiones son: 2.5 cm de diámetro interno, 3.2 cm de diámetro externo y 110 cm de longitud total. En la parte superior del reactor, hay un sector separado a través de una válvula esférica de la zona inferior donde se ubica el sistema de calefacción. En este compartimento superior se posiciona inicialmente un portamuestra cilíndrico de malla metálica de 2.3 cm de diámetro y 22 cm de longitud que contiene la muestra. En el interior del portamuestra, se ubica una termocupla de cromel/alumel deslizable, que permite registrar la temperatura del lecho.

El sistema de calefacción consiste en un horno eléctrico tubular, de tipo envolvente, cuyas dimensiones son 42 cm de longitud, 5 cm y 26 cm de

diámetros interno y externo, respectivamente. Para controlar y registrar la temperatura del horno, se usó un controlador digital automático programable, marca Yokogaka modelo UT350. El horno se ubica en la parte inferior del reactor, con el fin de reducir la distancia al sistema de condensación para disminuir el tiempo de residencia y así minimizar la ocurrencia de reacciones secundarias. Asimismo, la ubicación del horno permite que la zona superior se mantenga a temperatura ambiente.

El gas se alimenta desde un tubo de N₂ de 99.99% (v/v) de pureza con su correspondiente manorreductor. El flujo gaseoso se regula mediante válvulas aguja y se mide con un rotámetro.

El sistema de condensación y recolección de los líquidos y vapores condensables consta de tres frascos lavadores de vidrio de 250 cm³ conectados en serie y sumergidos en un baño refrigerado por una mezcla de hielo-sal. El primero de los frascos se encuentra inicialmente vacío y permite la recolección de los bio-oils. Los otros dos frascos contienen isopropanol a fin de retener, en forma completa, los vapores condensables.

III.5.2 Obtención de los productos de pirólisis y determinación de sus rendimientos

Para realizar las experiencias de pirólisis se llevaron a cabo los siguientes pasos. En primer lugar, se cargaba el portamuestra con la muestra previamente pesada. Se introducía el portamuestra en la parte superior del reactor. Se conectaba el sistema de calefacción del reactor al mismo tiempo que se hacía circular un flujo de N₂ de 300 cm³/min para remover el oxígeno presente. Una vez que el horno alcanzaba la temperatura programada se dejaba pasar un mínimo de 30 minutos para asegurar que la temperatura en la zona de reacción fuera la deseada. Se realizaron ensayos preliminares para determinar la temperatura de horno que permitía operar la zona de reacción a las temperaturas de operación propuestas. Una vez alcanzado el estado estacionario, y que la temperatura en la zona de reacción permanecía constante, se abría la válvula esférica, y se desplazaba la canasta portamuestra junto con la termocupla a la zona calefaccionada.

A la salida del reactor, los productos líquidos y gaseosos circulaban por el sistema de condensación. Los líquidos y los vapores condensables se recolectaban en los frascos durante toda la experiencia, mientras que los gases no-condensables producidos se recogían a intervalos regulares empleando tomamuestras de vidrio de 25 cm³, para el posterior análisis de la fracción gaseosa, mediante cromatografía gaseosa según se describe en la sección III.6.3.

Al cabo del tiempo de reacción establecido, se cortaba la calefacción, manteniendo la circulación de nitrógeno. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se retiraba el portamuestra del reactor. Posteriormente, se registraba el peso del sólido remanente y de los productos líquidos contenidos en los frascos, a fin de cuantificar los rendimientos. Tanto los bio-chars como los bio-oils se almacenaban en recipientes de vidrio, cerrados herméticamente, para su posterior caracterización. El rendimiento de los productos gaseosos se calculaba por diferencia, entre el total y los obtenidos para los productos sólidos y líquidos.

III.5.3 Condiciones de operación

Los ensayos de pirólisis de las cáscaras de maní, prístinas y demineralizadas, se realizaron empleando temperaturas de 400 a 600 °C. En el caso de la copirólisis, se realizaron ensayos de las mezclas de cáscaras de maní y almidón en igual proporción a las temperaturas antes mencionadas. Para las experiencias utilizando mezclas de otras proporciones, así como para las que involucran cáscaras de girasol y aserrín de cina-cina, se investigó el proceso únicamente a la temperatura de 500°C. Esta temperatura también se utilizó para las experiencias de pirólisis catalítica.

Se realizaron ensayos preliminares a 500°C, es decir, a la temperatura sugerida en la literatura para maximizar el rendimiento de bio-oils (Bridgwater, 2012), a fin de analizar la influencia del tiempo de reacción, la masa de muestra (profundidad del lecho), el diámetro de partícula de la muestra, y el caudal de gas sobre las características del proceso. A partir de los resultados obtenidos, las experiencias se llevaron a cabo en las condiciones de operación que se indican en la Tabla III-3.

Tabla III-3 Condiciones de operación empleadas en las experiencias de pirólisis en el reactor de lecho fijo

Rango de temperaturas	400-600 °C
Tiempo de reacción	30 min
Caudal total de N₂	300 cm ³ /min
Masa de muestra	12-16 g
Diámetro de partícula	0.25-0.50 mm

III.6 Caracterización de los productos de pirólisis

III.6.1 Bio-oils

Se midió el pH de los bio-oils utilizando el equipo descrito en la Sección III.3.3.1. Además, se llevó a cabo una caracterización mediante análisis elemental de la fase orgánica de estos líquidos. Con este fin, se realizó una extracción utilizando 2 ml de CH₂Cl₂ por ml de bio-oil. Luego, se dejó evaporar bajo campana la muestra para eliminar el CH₂Cl₂. Finalmente, se procedió al análisis elemental de estos componentes orgánicos según lo detallado en la Sección III.3.1.2. En forma complementaria, se llevaron a cabo los siguientes análisis para caracterizar los bio-oils.

III.6.1.1 Grupos funcionales

Se analizaron los grupos funcionales de los bio-oils mediante espectroscopía FTIR utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) de SeZn. El software del equipo tiene una opción para corregir el efecto por el ATR y para que los espectros sean similares a los de transmisión de IR. Se utilizó el mismo equipo detallado en la Sección III.3.1.6.

III.6.1.2 Contenido de agua

Se determinó el contenido de agua presente en los bio-oils mediante titulación Karl-Fischer. Ésta es una técnica analítica rápida y altamente selectiva y es válida en un amplio rango de concentraciones. (Smets et al., 2011). Se basa en una reacción redox donde el dióxido de azufre es oxidado por yodo consumiendo agua en presencia de una base orgánica (imidazol) y metanol anhidro como solvente ($\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$).

El equipo utilizado para esta determinación fue un titulador automático Metrohm 615. El punto final de la valoración se detectó de manera potenciométrica y la cantidad de agua se determina conociendo la concentración de I_2 en la solución titulante y teniendo en cuenta que se consume un mol de I_2 por cada dos moles de H_2O presente en el bio-oil.

III.6.1.3 Fenoles totales

Se cuantificaron los fenoles totales mediante análisis de Folin-Ciocalteu. Éste es un método colorimétrico muy usado en la industria del vino para determinar polifenoles y taninos. Rover y Brown (2013) demostraron que esta técnica analítica también permite determinar los fenoles totales en los bio-oils de una manera confiable y reproducible.

El método de Folin-Ciocalteu está basado en la reducción química de un reactivo que contiene una mezcla de óxidos de tungsteno y molibdeno. Los productos de la reducción de los óxidos metálicos son de color azul y tienen un máximo de absorción de luz visible a 765 nm. La intensidad de la luz absorbida a esta longitud de onda es proporcional a la concentración de fenoles. El análisis se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu®, modelo UVmini 1240 y se informa el contenido como gramos de equivalentes de ácido gálico.

III.6.1.4 Azúcares totales

La concentración de carbohidratos solubles totales puede determinarse por el método de fenol-sulfúrico. Casi todos los tipos de azúcares y sus derivados pueden evaluarse por esta vía. Al tratar los azúcares con fenol y H_2SO_4 concentrado, los grupos reductores de éstos dan un color amarillo-verdoso que absorbe luz en el rango de espectro visible. Si bien el ensayo da un espectro de absorción característico para cada azúcar, se determinó que las pentosas tienen el máximo de absorción a 480 nm aproximadamente, y las hexosas, a 485-490 nm. En esta tesis, se midió la absorbancia a una longitud de onda de 490 nm y se utilizó glucosa como azúcar de referencia.

Rover et al. (2013) compararon el método del fenol-sulfúrico, muy utilizado en la industria alimenticia, con determinaciones realizadas mediante

cromatografía HPLC. Así demostraron que esta técnica colorimétrica es una herramienta rápida, reproducible y confiable para la determinación de azúcares totales en los bio-oils.

III.6.1.5 Cromatografía de gases / espectrometría de masas

La cromatografía de gases / espectrometría de masas (GC-MS) es un método analítico que combina las características de la cromatografía de gases y la espectrometría de masas para identificar distintas sustancias de una muestra. El equipo GC-MS está constituido principalmente por dos instrumentos: el cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas. El primero utiliza una columna capilar para separar los distintos componentes de la mezcla analizada. La distinta afinidad entre los analitos y la fase estacionaria de la columna promueve la separación de las moléculas mientras viajan a lo largo de ésta. Las moléculas son retenidas por la columna y luego se eluyen a distintos tiempos (tiempo de retención), lo que permite al espectrómetro de masas, ubicado aguas abajo, la captura y la ionización de las moléculas. Los iones generados, luego se aceleran y se modifica su trayectoria para poder ser detectados. El espectro de masas se representa frecuentemente por un histograma. Los distintos fragmentos y su frecuencia relativa están asociados a una dada sustancia lo que permite su identificación (Skoog y Leary, 1994).

El equipo utilizado fue un cromatógrafo Trace GC Ultra acoplado a un espectrómetro de masas Thermo Scientific EM/DSQ II. Se usó He (1 mL/ min) como gas carrier utilizando el modo Splitless por 2 minutos. La columna capilar empleada fue una Rxi-5ms de 30 metros de largo y 0.25 mm de diámetro interno. El programa del horno fue el siguiente: isotérmico a 60°C durante 4 minutos, rampa de 4°C/min hasta 240°C, rampa de 20°C/min hasta 300°C, isotérmico a 300°C durante 13 minutos. Se empleó ionización por impacto electrónico (potencial de ionización: 70 eV) y se detectaron masas en el rango de 30 a 500 m/z.

III.6.2 Bio-chars

Los bio-chars se caracterizaron mediante análisis próximo (Sección III.3.1.1), determinación de poder calorífico superior (Sección III.3.1.4), medición de isothermas de adsorción de N₂ (Sección III.3.1.7) y microscopía

SEM (Sección III.3.1.8). Asimismo, se llevó a cabo el análisis elemental de los bio-chars, según lo descrito en la Sección III.3.1.2, con la salvedad que se agregó Fe_3O_4 como fundente a fin de lograr que la combustión de los bio-chars fuese completa.

III.6.3 Gases

Las fracciones gaseosas generadas en los ensayos de pirólisis, compuestas principalmente por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y muestreadas a distintos tiempos, se analizaron mediante cromatografía gaseosa, empleando un instrumento Shimadzu GC-8A y un integrador Hewlett Packard HP 3380 A. Se utilizó una columna empacada concéntrica Altech CTR I, 6 ft x 1/4 in con tamiz molecular activado en el exterior y con una mezcla de polímeros porosos en el interior, argón como gas carrier, una temperatura de columna de 25 °C y un detector de conductividad térmica. La determinación cuantitativa de los gases se llevó a cabo a partir de las curvas de calibración obtenidas previamente, empleando una mezcla patrón de los gases, “mix 237 Scotty I” de Scott Specialty Gases (Kim, 2014).

IV Resultados y análisis

IV.1 Características de los materiales empleados

IV.1.1 Características de las biomásas lignocelulósicas

IV.1.1.1 Análisis próximo, composición elemental y poder calorífico superior

En esta sección, se presentan y analizan los resultados obtenidos en los análisis próximo (Tabla IV-1), análisis elemental (Tabla IV-2) y en la determinación del poder calorífico superior (Tabla IV-3). Se analizaron las tres biomásas lignocelulósicas prístinas: cáscaras de maní (CM), cáscaras de girasol (CG) y aserrín de cina-cina (AC), y también las mismas biomásas luego de la demineralización (CM_D, CG_D y AC_D, respectivamente). Las biomásas prístinas mostraron contenidos de humedad de 6-9%.

Tabla IV-1 Análisis próximo de las biomásas prístinas y demineralizadas [%p/p, base seca].

Muestra	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
Volátiles	73.6	75.2	60.3	76.6	77.5	79.5
Carbono fijo^a	20.5	24.2	33.7	23.3	21.1	20.3
Cenizas	5.9	0.6	6.0	0.1	1.4	0.2

^a Estimado por diferencia

Tabla IV-2 Composición elemental de las biomásas prístinas y demineralizadas [%p/p, base seca y libre de cenizas].

Muestra	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
C	49.6	54.3	53.6	53.9	48.0	51.0
H	6.5	6.6	5.8	6.1	5.7	5.7
N	1.8	0.7	2.0	0.5	0.2	0.3
O^a	42.1	38.4	38.1	39.2	46.1	43.0

^a Estimado por diferencia.

Tabla IV-3 Poder calorífico de las biomásas [MJ/kg].

Muestra	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
PCS	20.5	22.7	21.4	21.6	18.7	20.1

El análisis próximo para las muestras prístinas coincide con los valores informados en la bibliografía para maderas duras y cáscaras (Zabaniotou et al., 2008; Saidur et al., 2011; Arromdee y Kuprianov; 2012). Ambos tipos de cáscaras presentan un contenido de cenizas mayor al del aserrín de cina-cina. Por otra parte, el mayor valor de carbono fijo de las cáscaras de girasol es consistente con el mayor contenido de carbono elemental en éstas.

Se puede apreciar que la demineralización redujo el contenido de cenizas para las tres biomásas estudiadas y aumentó el contenido de volátiles. La mayor generación de volátiles, especialmente para CG_D, estaría vinculada a que el tratamiento de demineralización reduciría el grado de entrecruzamiento de los distintos constituyentes de la biomasa, tornándola más labil (Mourant et al., 2011; Jiang et al., 2013). Respecto a la composición elemental, la remoción de minerales aumentó el contenido de carbono. Asimismo, tanto para CM como CG, la demineralización condujo a una disminución considerable del contenido de nitrógeno (CM_D y CG_D). Esto resultaría beneficioso desde el punto de vista del medio ambiente ya que la combustión de estas biomásas demineralizadas generaría una menor cantidad de NO_x.

El PCS de todas las muestras prístinas está comprendido en los rangos informados en la bibliografía para biomásas lignocelulósicas. El PCS de cada una de las muestras demineralizadas resulta algo superior a la biomasa sin tratar. Esto podría deberse a su mayor contenido de carbono elemental y su menor contenido de cenizas (Jenkins et al., 1996; Saidur et al., 2011). Se compararon los PCS obtenidos experimentalmente aplicando una correlación unificada multivariable de la literatura (Channiwala y Parikh, 2002). Ésta considera la composición elemental de cada muestra y su contenido de cenizas; su expresión es la siguiente:

$$\text{PCS [MJ/kg]} = 0.3491\%C + 1.1783\%H + 0.01005\%S - 0.1034\%O - 0.0151\%N - 0.0211\%\text{Cenizas} \quad (\text{Ec. IV-1})$$

donde %C, %H, %S, %O, %N, y %Cenizas representan los porcentajes en masa, expresados en base seca, de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno, nitrógeno y cenizas de cada muestra, respectivamente. La correlación es válida para rangos de $0\% \leq C \leq 92.25\%$, $0.43\% \leq H \leq 25.15\%$, $0.00\% \leq O \leq 50\%$,

$0.00\% \leq N \leq 5.60\%$, $0.00\% \leq S \leq 94.08\%$, $0.00\% \leq \text{Cenizas} \leq 71.4\%$, y $4.745 \text{ MJ/kg} \leq \text{PCS} \leq 55.345 \text{ MJ/kg}$. La correlación predijo correctamente el aumento del PCS en el caso de las biomásas demineralizadas.

IV.1.1.2 Contenido de biopolímeros

En la Tabla IV-4 se muestran los resultados obtenidos para los contenidos de biopolímeros para las muestras prístinas, y luego de ser sometidas a la demineralización.

Tabla IV-4 Contenido de biopolímeros según normas TAPPI para las biomásas prístinas y demineralizadas [%p/p, base seca y libre de extractivos].

Muestra	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
Lignina	28.8	41.1	23.6	36.4	24.1	39.6
Holocelulosa^a	71.2	59.9	76.4	63.4	75.9	60.4

^a Estimado por diferencia.

Los valores de lignina para las biomásas prístinas coinciden con otros informados en la bibliografía (Saidur et al., 2011). Para las tres muestras estudiadas, la demineralización conduce a un aumento del contenido de lignina en detrimento del contenido de holocelulosa. Este cambio se debería a la hidrólisis ácida de la hemicelulosa (Eom et al., 2011). Para poder discernir entre los contenidos de hemicelulosa y celulosa, se llevó a cabo un análisis mediante el método de Van Soest para CM y CM_D. Se presentan los resultados en la Tabla IV-5.

Tabla IV-5 Contenido de biopolímeros según análisis Van Soest [%p/p, base seca y libre de fibra soluble en detergente neutro].

Muestra	CM	CM_D
Celulosa	54.6	56.3
Hemicelulosa	14.5	1.0
Lignina	30.9	42.7

Los resultados de la tabla confirman que el tratamiento ácido promueve una hidrólisis que descompone, en gran parte, la hemicelulosa y parcialmente la celulosa. Esta hidrólisis, además, disminuye la cantidad de biomasa sólida utilizable como materia prima, ya que parte de la holocelulosa se descompuso en azúcares solubles que fueron extraídos por la solución ácida. Así, se

examinó el rendimiento luego de la demineralización para las tres biomásas y para los tres principales biopolímeros que la componen: celulosa, hemicelulosa, y lignina. Se utilizaron celulosa cristalina Sigma Aldrich y lignina de las cáscaras de maní. Se eligió al xilano como representativo de la hemicelulosa. El rendimiento se define como:

$$\text{Rendimiento demineralización}[\%] = 100 \frac{m_{\text{DEMI}}}{m_0} \quad (\text{Ec. IV-2})$$

siendo m_{DEMI} , la masa del material luego del tratamiento de la demineralización y m_0 , la masa inicial. Los resultados se presentan en la Tabla IV-6.

Tabla IV-6 Rendimientos obtenidos para la demineralización de las biomásas y los biopolímeros modelos [%p/p, base seca].

Muestra	CM	CG	AC	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Rendimiento	62	63	64	90	6	~100

Para las tres biomásas estudiadas, el rendimiento de la demineralización fue algo mayor al 60%. Los ensayos realizados con celulosa, lignina y hemicelulosa permiten suponer que el tratamiento ácido degradó gran parte de este último biopolímero (Das et al., 2004). Hay que tener en cuenta, además, que parte del material solubilizado incluye a los minerales y ciertos extractivos. Por otra parte, la celulosa empleada como modelo es altamente cristalina y, por consiguiente, es resistente a la solución ácida empleada, mientras que las biomásas lignocelulósicas presentan también celulosa amorfa que es menos resistente a la hidrólisis ácida.

IV.1.1.3 Composición de las cenizas

En la Tabla IV-7 se informan los resultados de las determinaciones realizadas para examinar la composición de las cenizas de los materiales prístinos y demineralizados.

Tabla IV-7 Composición de las cenizas de las biomásas prístinas y demineralizadas [ppm x 10⁻³].

Muestra	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
Na	27	6	37	27	107	30
K	95	19	64	149	53	33
Mg	144	3	107	4	57	5
Ca	245	1	301	16	237	59
Al	65	76	1	10	14	4
Fe	35	11	13	23	4	22
Si	149	357	122	305	119	345

Las cenizas de las biomásas sin tratar presentaron una mayor proporción de Ca, seguida en orden decreciente por Si y Mg, en el caso de las cáscaras. En cambio, para el AC la proporción de Na es superior a Mg.

La comparación de los análisis de cenizas para las biomásas sin tratar y demineralizadas permite corroborar la efectividad de la demineralización. Ésta disminuyó considerablemente el contenido de los metales alcalinos y alcalinotérreos en las cenizas, en concordancia con otros trabajos publicados (Das et al., 2004; Shi et al., 2012). Además, se aprecia un incremento relativo en la concentración de Si para las tres muestras demineralizadas, ya que el tratamiento aplicado no puede prácticamente remover este elemento. En el caso de CG_D y AC_D, también se observa un incremento del Fe que podría deberse a la misma causa.

IV.1.1.4 Características texturales

En la Figura IV-1 se ilustran las isotermas de adsorción de N₂ obtenidas para las biomásas lignocelulósicas prístinas. En la misma se representa el volumen de nitrógeno adsorbido, en función de la presión relativa (P/P_0), siendo P la presión de equilibrio y P₀, la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo (-196°C). Para la determinación del área superficial específica, se aplicó el modelo de Brunauer, Emmett y Teller.

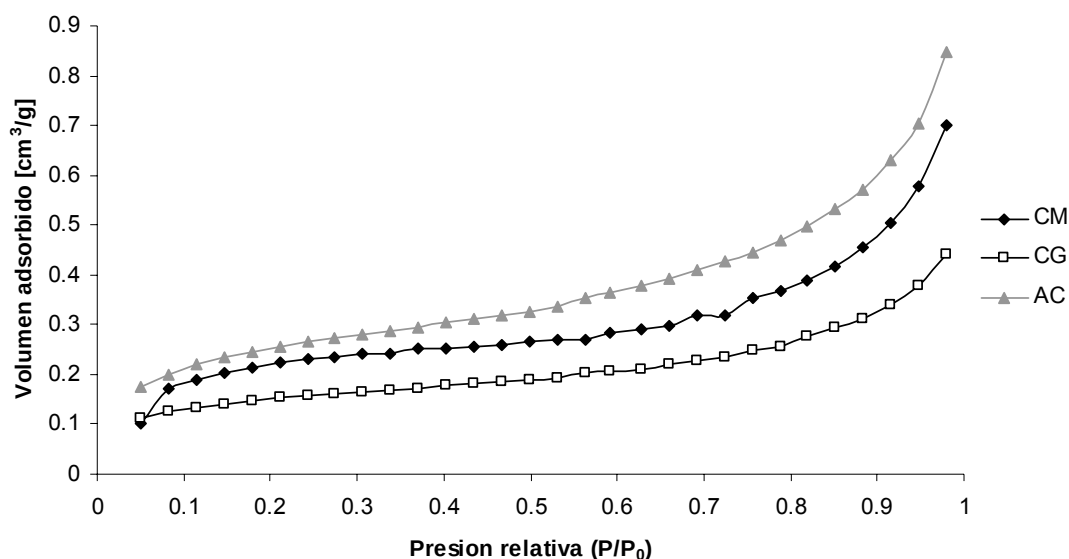


Figura IV-1 Isotermas de adsorción de N₂ (-196°C) correspondientes a las biomazas lignocelulósicas prístinas: cáscaras de maní (CM), cáscaras de girasol (CG) y aserrín de cina-cina (AC).

La forma de las isotermas correspondientes a las tres biomazas indica características típicas de las isotermas de tipo II, según la clasificación IUPAC, señalando una limitada presencia de poros (Rouquerol et al., 1999). Las propiedades texturales evaluadas a partir de las isotermas se presentan en la Tabla IV-8.

Tabla IV-8 Propiedades texturales de las biomazas lignocelulósicas prístinas.

Muestra	CM	CG	AC
S_{BET} [m²/g]	0.7	0.5	0.9
V_t [cm³/g]	0.001	0.001	0.001
R_m[nm]	3.1	2.7	2.9

En concordancia con otros resultados informados en la literatura para diversas biomazas (Vamvuka et al., 2006; Onay, 2007), los precursores empleados evidencian muy bajas áreas superficiales específicas BET.

Con la finalidad de investigar posibles cambios texturales debidos a la demineralización con solución de HCl, se examinaron las isotermas de adsorción de N₂ de las biomazas demineralizadas (Figura IV-2). Las propiedades texturales de estos materiales se muestran en la Tabla IV-9.

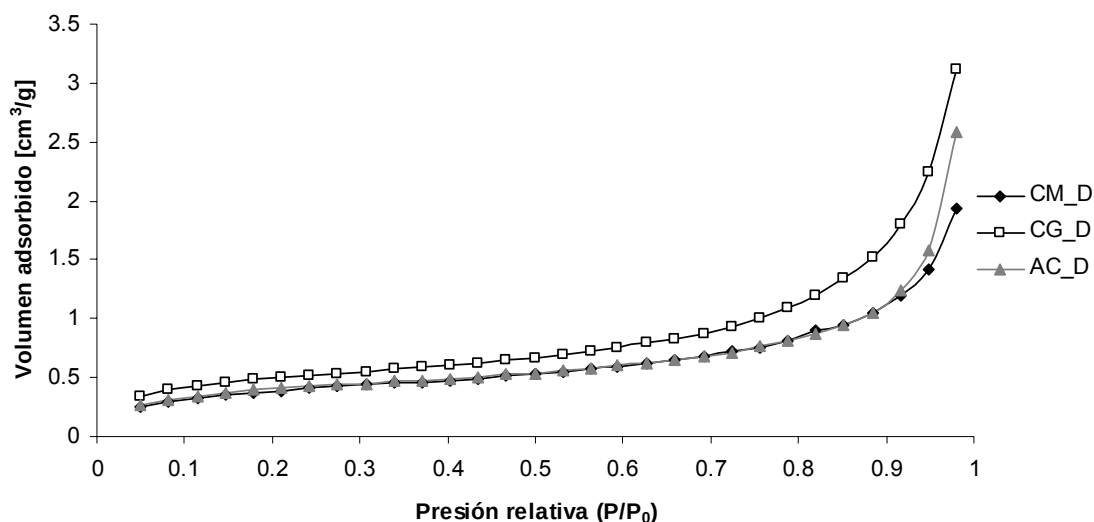


Figura IV-2 Isotermas de adsorción de N₂ (-196°C) correspondientes a las biomásas demineralizadas: cáscaras de maní (CM_D), cáscaras de girasol (CG_D) y aserrín de cina-cina (AC_D).

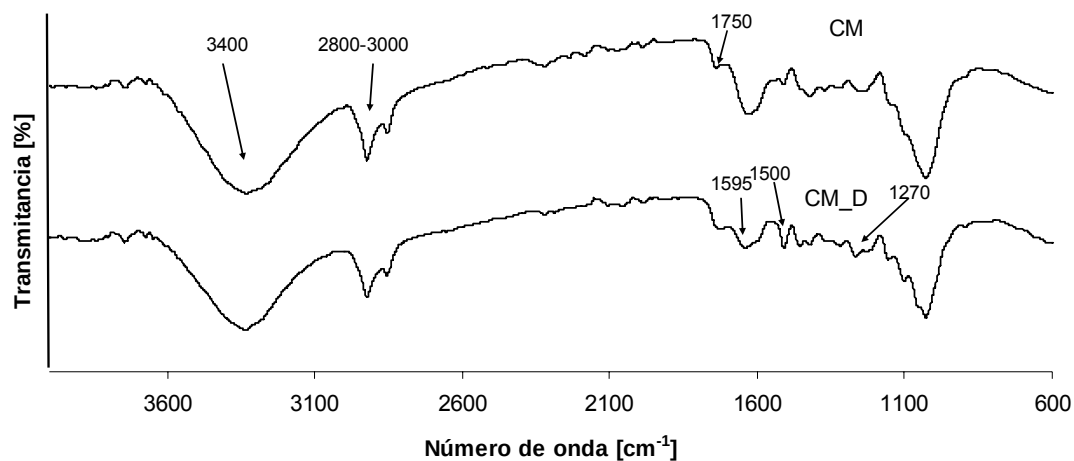
Tabla IV-9 Propiedades texturales de las biomásas lignocelulósicas demineralizadas.

Muestra	CM_D	CG_D	AC_D
S_{BET} [m ² /g]	1.4	1.8	1.5
V_t [cm ³ /g]	0.003	0.005	0.004
R_m [nm]	4.3	5.4	5.5

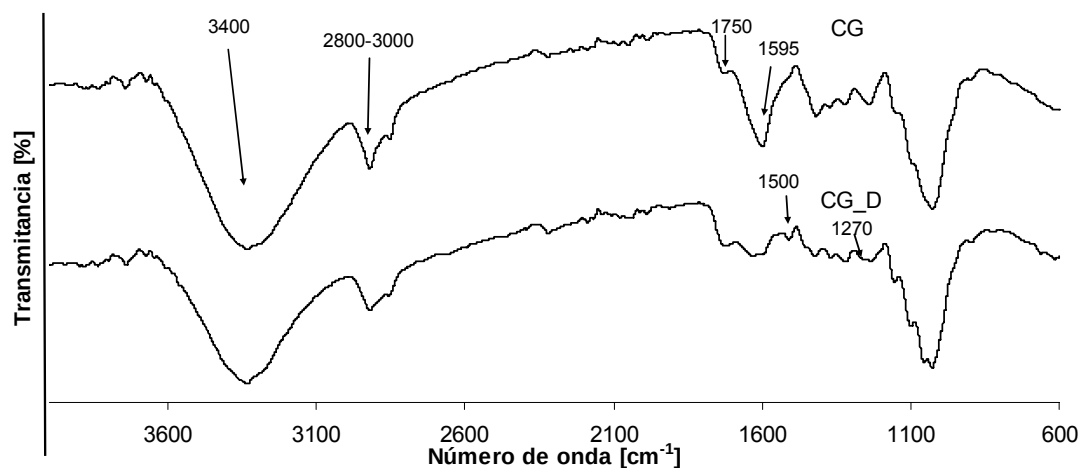
Al igual que para las biomásas sin tratar, las isotermas para las biomásas demineralizadas son las típicas de materiales con cantidad limitada de poros (IUPAC tipo II). Los resultados sugieren que la remoción de los minerales dejaría espacios vacíos, generando un leve desarrollo de poros. En la misma dirección, Jiang et al. (2013) también informaron un aumento en el área BET al tratar paja de arroz con una solución 5%p/p de H₂SO₄.

IV.1.1.5 Identificación de grupos funcionales

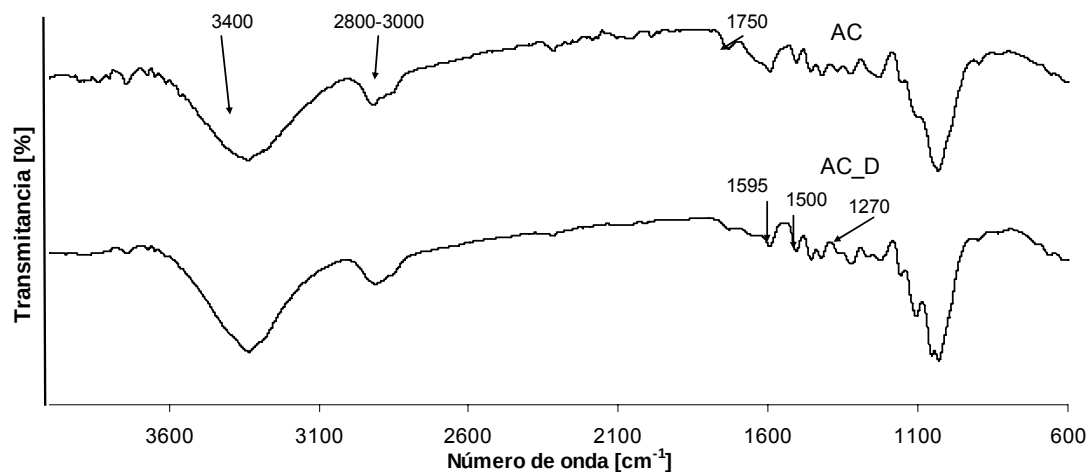
Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier de las biomásas prístinas y demineralizadas se muestran en la Figura IV-3.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-3 Espectros FTIR de las biomásas prístinas y demineralizadas: cáscaras de maní (a); cáscaras de girasol (b) y aserrín de cina-cina (c).

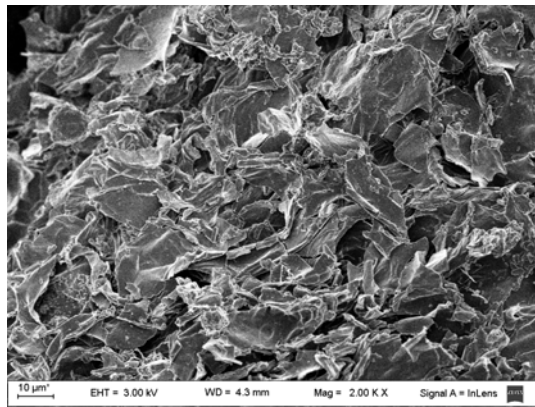
Todas las muestras presentan un espectro similar caracterizado por: una banda intensa de absorción cercana a 3400 cm^{-1} , correspondiente al

estiramiento O-H, una banda de absorción a $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, atribuible al estiramiento C-H de los grupos metilo y metilenos, y una superposición de bandas débiles y fuertes en la región entre $1750\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$. En esta región se encuentran muchos picos característicos de los distintos biopolímeros constituyentes. El pico a 1750 cm^{-1} , correspondiente a grupos funcionales ésteres/ácidos carboxílicos, se atribuye a la hemicelulosa (Xu et al., 2013). En cambio, las bandas de absorción a 1595 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , asignadas a la vibración de anillos aromáticos, se deberían a la presencia de lignina. De la misma forma, el pico a 1270 cm^{-1} , asociado a la presencia de éteres aromáticos, también es una banda de absorción característica de la lignina. La intensa banda de absorción a aproximadamente 990 cm^{-1} , corresponde al estiramiento C-O y se atribuye a la celulosa, principalmente. A 930 cm^{-1} , se aprecia un pico asignado a las uniones glicosídicas (celulosa y hemicelulosa).

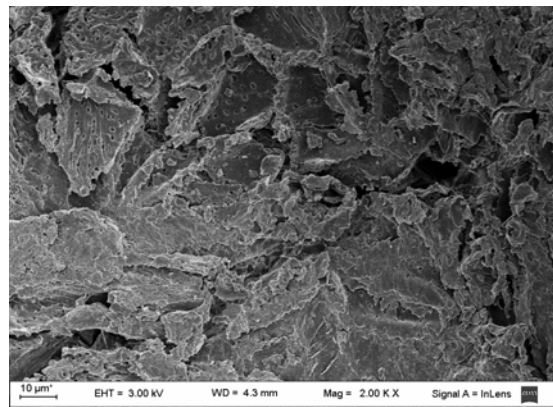
Se puede apreciar que para las biomásas demineralizadas las bandas correspondientes a los grupos aromáticos (1595 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} y 1270 cm^{-1}) resultan más intensas. Estos resultados están en concordancia con el mayor contenido de lignina encontrado para las biomásas demineralizadas (Tabla IV-4). Asimismo, en el caso del aserrín de cina-cina el pico a 1750 cm^{-1} (hemicelulosa) prácticamente no se detecta para la biomasa demineralizada.

IV.1.1.6 Características morfológicas

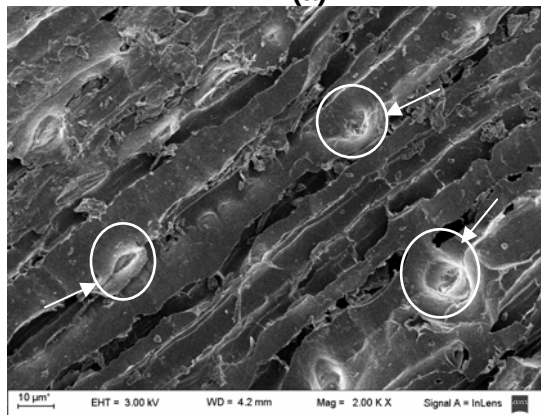
En la Figura II-4(a-f) se presentan las microscopías SEM correspondientes a las tres biomásas prístinas y a las mismas muestras luego de llevar a cabo la demineralización.



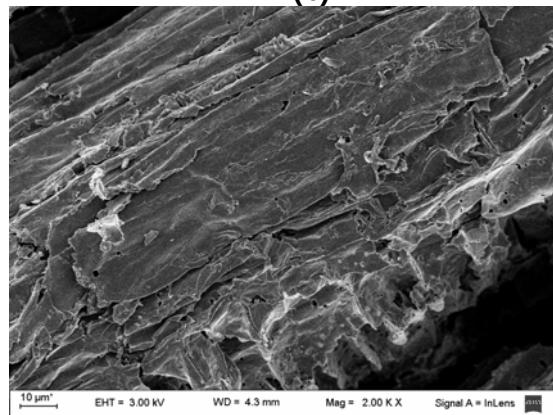
(a)



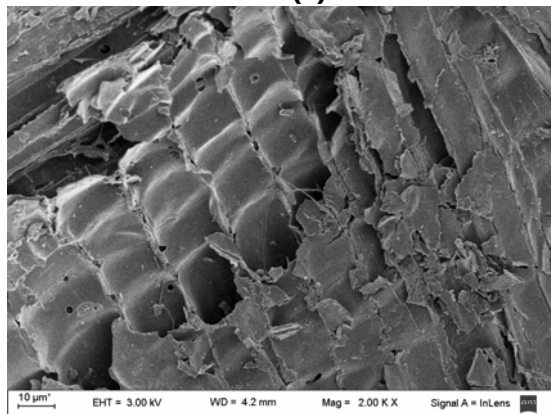
(b)



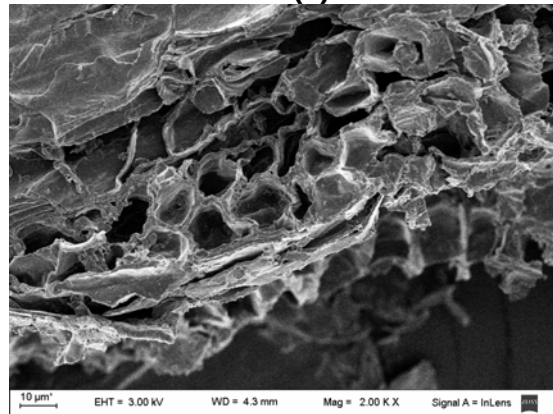
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura IV-4 Micrografías SEM (2000x) correspondientes a las cáscaras de maní prístinas (a) y demineralizadas (b); cáscaras de girasol prístinas (c) y demineralizadas (d); y aserrín de cina-cina prístino (e) y demineralizado (f).

En las micrografías de las cáscaras de maní (Figura IV-4(a)) y de las cáscaras de girasol (Figura IV-4(c)) sin tratar se puede apreciar la presencia de esclereidas. En la primera de estas imágenes, estas células están dispuestas en forma más compacta. Por otra parte, en el aserrín de cina-cina (Figura IV-4(e)), pueden verse tráqueas o vasos. Si se comparan las biomásas prístinas con las demineralizadas, es posible inferir en estas últimas el efecto erosivo de la demineralización sobre la morfología. Asimismo, en el caso de CG se pueden observar unos cristales presumiblemente de minerales, señalados con flechas en la Figura IV-4(c), y ausentes en CG_D (Figura IV-4(d)).

IV.1.2 Características del almidón

Los resultados de los análisis próximo, elemental y de contenido de biopolímeros del almidón se presentan en la Tabla IV-10. El contenido de volátiles del almidón es mayor que los de las biomásas y es consistente con el menor contenido de carbono elemental de este biopolímero. El contenido de amilosa en el almidón de mandioca se encuentra dentro del rango informado en la bibliografía (Rolland-Sabaté et al., 2012).

Tabla IV-10 Caracterización del almidón de mandioca.

<i>Análisis próximo [%p/p, base seca]</i>			
Volátiles		Cenizas	Carbono Fijo
92.5		0.2	7.3 ^a
<i>Análisis elemental [%p/p, base seca y libre de cenizas]</i>			
C	H	N	O
44.4	6.3	0.1	49.2 ^a
<i>Biopolímeros [%p/p, base seca y libre de cenizas]</i>			
Amilosa		Amilopectina	
22.9		77.1 ^a	

^a Estimado por diferencia.

El espectro infrarrojo por transformada de Fourier de la muestra de almidón de mandioca se presenta en la Figura IV-5. A diferencia de los espectros de las biomásas lignocelulósicas, este espectro presenta menos bandas, ya que no se detectan los picos de absorción correspondientes a los

grupos aromáticos que caracterizan a la lignina. Asimismo, se observa que el pico a número de onda 1000 cm^{-1} , correspondiente a alcoholes alifáticos, es más intenso que el pico a 3400 cm^{-1} . Esto no ocurre en los espectros de las biomásas y podría deberse a que, en éstas, los grupos fenólicos, presentes en la lignina, también absorben a 3400 cm^{-1} .

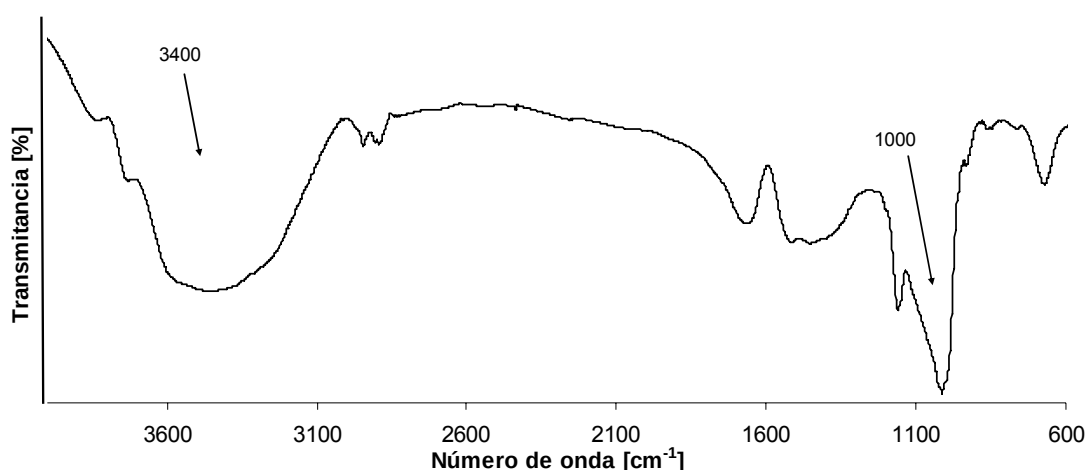


Figura IV-5 Espectro FTIR del almidón de mandioca.

En la Figura IV-6 se presenta la imagen SEM correspondiente al AM. Puede observarse que cada partícula de almidón está formada por pequeños granos de polvo, unidos entre sí luego de la granulación húmeda.

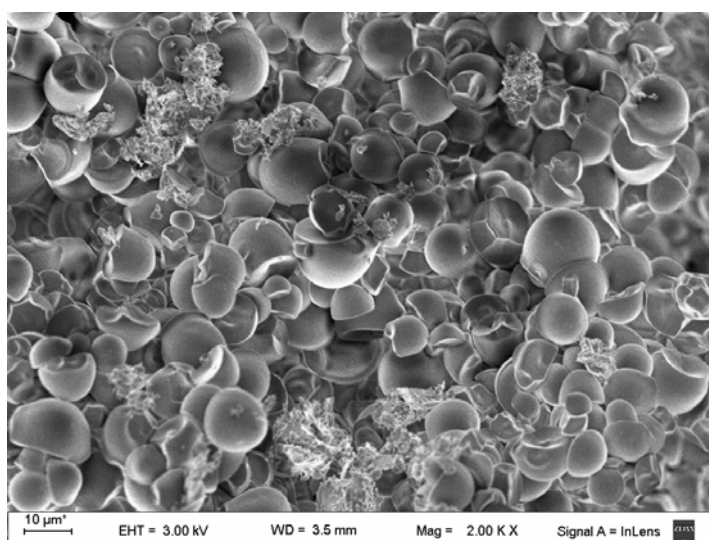


Figura IV-6 Micrografía SEM (2000x) correspondiente al almidón de mandioca.

IV.1.3 Características de la clinoptilolita y los catalizadores derivados

IV.1.3.1 Difractogramas de rayos X

Los difractogramas para la clinoptilolita (CL) y los dos catalizadores (Z1 y Z2) se muestran en la Figura IV-7.

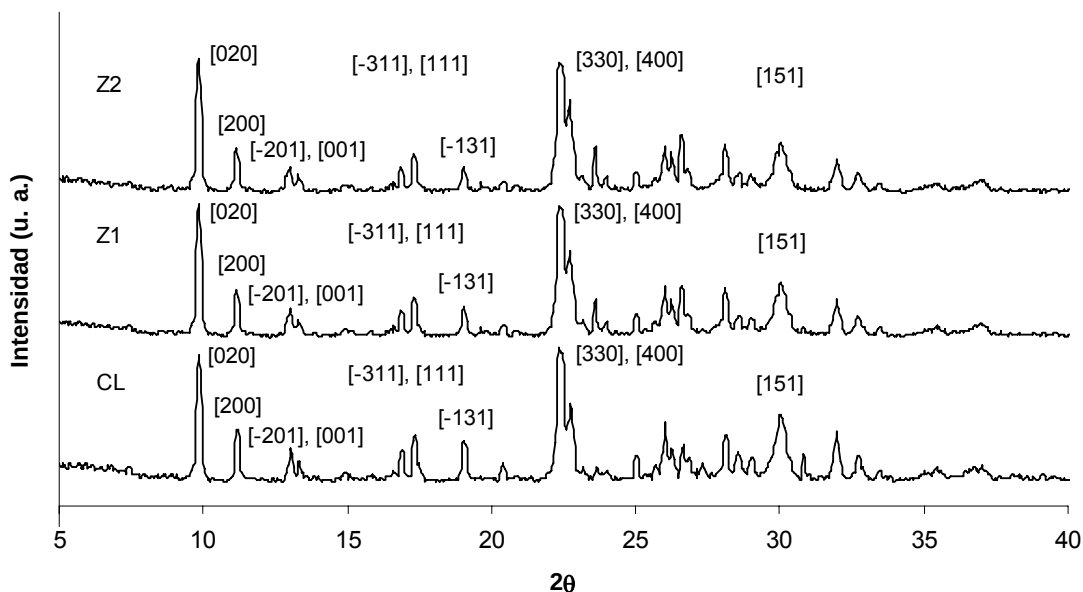
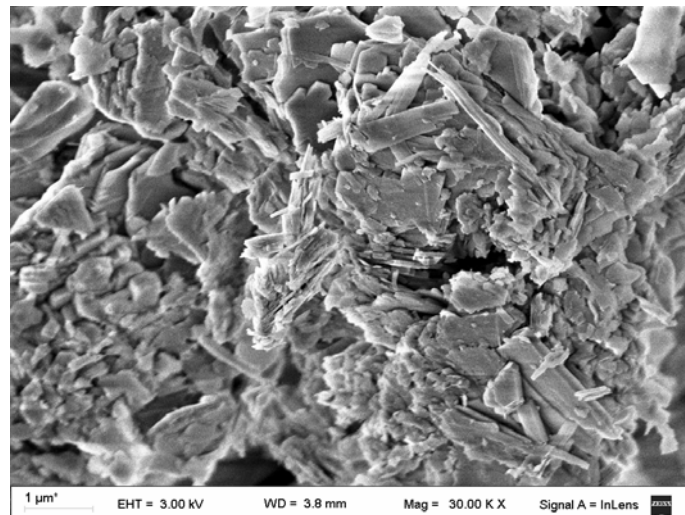


Figura IV-7 Difractogramas de la clinoptilolita sin tratar (CL) y del catalizador en su forma sódica (Z1) y protonada (Z2).

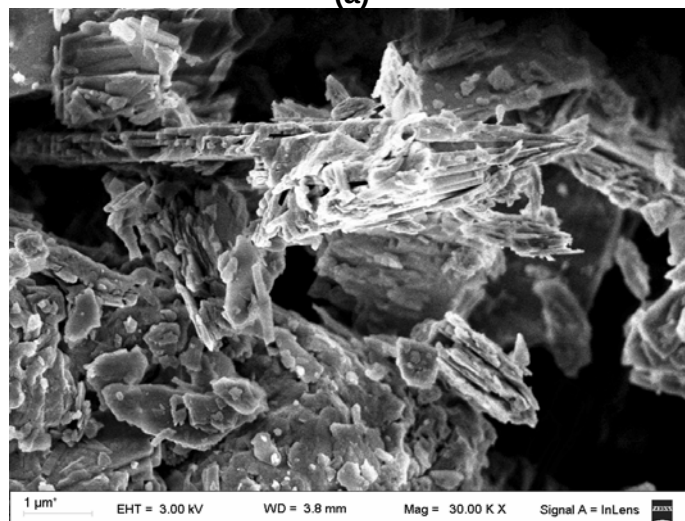
Se puede apreciar que no hay cambios importantes en las fases presentes en cada uno de los materiales estudiados luego de los tratamientos térmico y/o de intercambio iónico (Yaşyerli et al., 2002). En los difractogramas se encuentran señalados los patrones característicos de los planos de la clinoptilolita. Otros picos podrían atribuirse a impurezas normalmente presentes en las zeolitas naturales, tales como el cuarzo (21.0° y 26.7°) y otros aluminosilicatos, tales como caolinita y feldespato (Tao et al., 2010).

IV.1.3.2 Caracterización morfológica

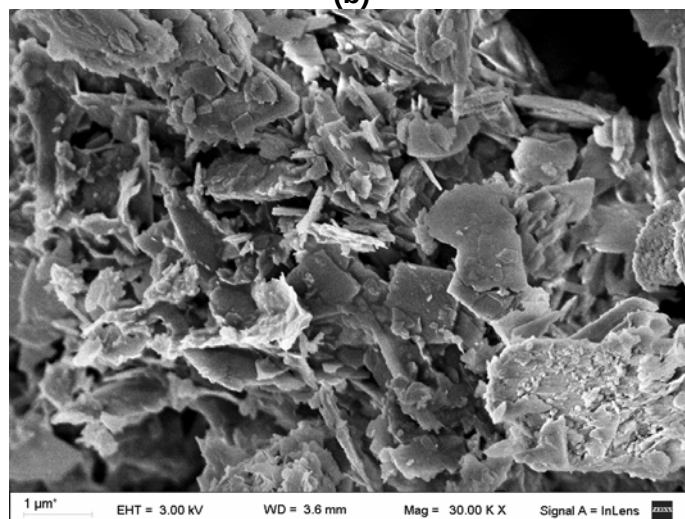
En la Figura IV-8 se muestran las micrografías obtenidas para la clinoptilolita y los dos catalizadores desarrollados a partir de ésta. Los materiales están constituidos por láminas aglomeradas de diferentes dimensiones. No se evidenciaron cambios morfológicos apreciables como consecuencia de los tratamientos térmico o de intercambio iónico.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-8 Micrografías SEM (30000x) correspondientes a la clinoptilolita sin tratar (a), al catalizador Z1 (b) y al catalizador Z2 (c).

IV.1.3.3 Concentración superficial

Las concentraciones superficiales de los principales elementos de la zeolita y los catalizadores, determinados mediante EDS, se muestran en la Tabla IV-11. Si bien, en general, las clinoptilolitas se caracterizan por un contenido de $K > Na$, el material estudiado presentó la tendencia inversa. Esto podría deberse a que la génesis del material ocurrió en un ambiente volcánico donde estaban presentes soluciones salinas ricas en Na (Botto et al., 2004). Por otra parte, la clinoptilolita presentó una relación molar de concentración Al/Si de 0.224. Dado que la clinoptilolita pura tiene una relación molar Al/Si = 0.2, el análisis de concentración superficial sugiere la existencia de una pequeña cantidad de impurezas lo que concuerda con los difractogramas analizados (Figura IV-7).

Tabla IV-11 Concentración superficial de los principales elementos presentes en la zeolita sin tratar (CL), el catalizador sódico (Z1) y el catalizador protonado (Z2).

Conc. sup. (%p/p)	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
CL	56.1	2.6	0.4	6.7	31.1	1.0	1.9	0.3
Z1	55.6	2.7	0.6	6.9	30.8	0.9	1.9	0.4
Z2	55.6	0.5	0.5	7.4	34.6	0.5	0.5	0.4

Se puede apreciar que el tratamiento térmico aplicado para obtener el catalizador en su forma sódica (Z1) no produjo cambios importantes en la concentración superficial de los elementos presentes respecto a la clinoptilolita original (CL). Por otra parte, el intercambio iónico con NH_4^+ condujo a una disminución de los contenidos de Na, K y Ca del catalizador Z2. El catión más reemplazado (Na^+) tiene una afinidad menor con la zeolita que la del ión NH_4^+ . Por otra parte, el catión Mg^{2+} , que prácticamente no fue afectado por el intercambio iónico, tendría una afinidad mayor con la zeolita que la del NH_4^+ (Ünaldi et al., 2013).

Asimismo, el incremento aparente de las concentraciones superficiales de Al y Si en el catalizador Z2 se debe a que parte de los cationes metálicos alcalinos y alcalinotérreos fueron reemplazados por NH_4^+ , el cual

posteriormente se descompuso dando H^+ que no es detectado por EDS, y a que las concentraciones superficiales están normalizadas en función de los elementos detectados por la sonda acoplada al microscopio electrónico. Cabe destacar que no se detectó N en la superficie, lo que sugiere que la conversión de NH_4^+ a H^+ fue completa.

IV.1.3.4 Sitios ácidos

Los espectros FTIR (de absorbancia) de la piridina adsorbida a $100^\circ C$ en la clinoptilolita y los dos catalizadores se muestran en la Figura IV-9.

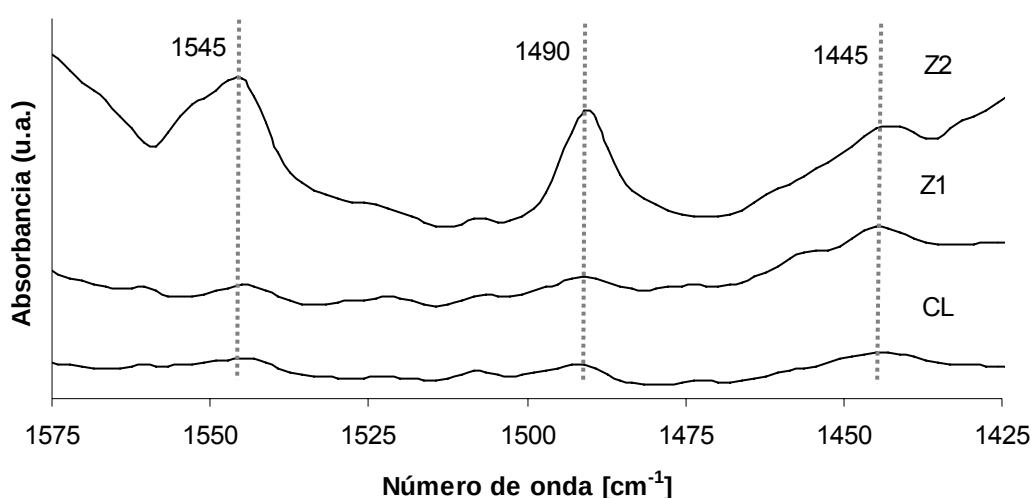


Figura IV-9 Espectros FTIR de la piridina adsorbida a $100^\circ C$ en la clinoptilolita (CL) y los catalizadores Z1 y Z2.

Se pueden identificar tres picos para los números de onda a 1545, 1490 y 1445 cm^{-1} . El primero de éstos correspondería a la interacción entre la piridina y los sitios ácidos de Brønsted, mientras que el último se asigna a la interacción entre la piridina con los sitios ácidos de Lewis. El pico a 1490 cm^{-1} se debería a la piridina adsorbida en ambos tipos de sitios. Las áreas debajo de los picos a 1545 y 1450 cm^{-1} se usaron para calcular la concentración de los sitios ácidos según la Ec. III-5. Los valores calculados se presentan en la Tabla IV-12.

Tabla IV-12 Sitios ácidos totales (adsorción a $100^\circ C$) para la clinoptilolita (CL) y los catalizadores Z1 y Z2.

Muestra	CL	Z1	Z2
Lewis [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	12.9	9.9	8.1
Brønsted [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	3.8	3.1	22.2

La cantidad total de sitios ácidos determinada para la clinoptilolita prístina es similar a la informada por otros autores (Rajić et al., 2013). Es evidente que el tratamiento de intercambio iónico seguido del calcinado generó una gran cantidad de sitios ácidos de Brønsted. Estos resultados concuerdan con los pH medidos para los tres materiales. Mientras que para la CL y Z1 los valores de pH fueron 6.0 y 8.0, respectivamente, el pH de Z2 resultó de 4.3.

Por otra parte, se estudió la fuerza de los distintos sitios ácidos, realizando ensayos de adsorción de piridina usando diferentes temperaturas de desorción. Los resultados se muestran en la Figura IV-10. Es de destacar que si bien Z2 presenta una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted, una importante proporción de éstos no retienen piridina a temperaturas de 200°C o mayores. Si bien para la temperatura de pirólisis estudiada (500°C) esto indicaría que los gases de pirólisis reaccionarían preferentemente con los sitios de Lewis, hay que destacar que las determinaciones de los sitios ácidos que se muestran en la Figura IV-10 se obtienen luego de establecido el equilibrio termodinámico. En las experiencias de pirólisis, no se alcanza el equilibrio y como los sitios de Brønsted son más reactivos que los de Lewis (Emeis, 1993), los vapores de pirólisis reaccionarían principalmente con los primeros.

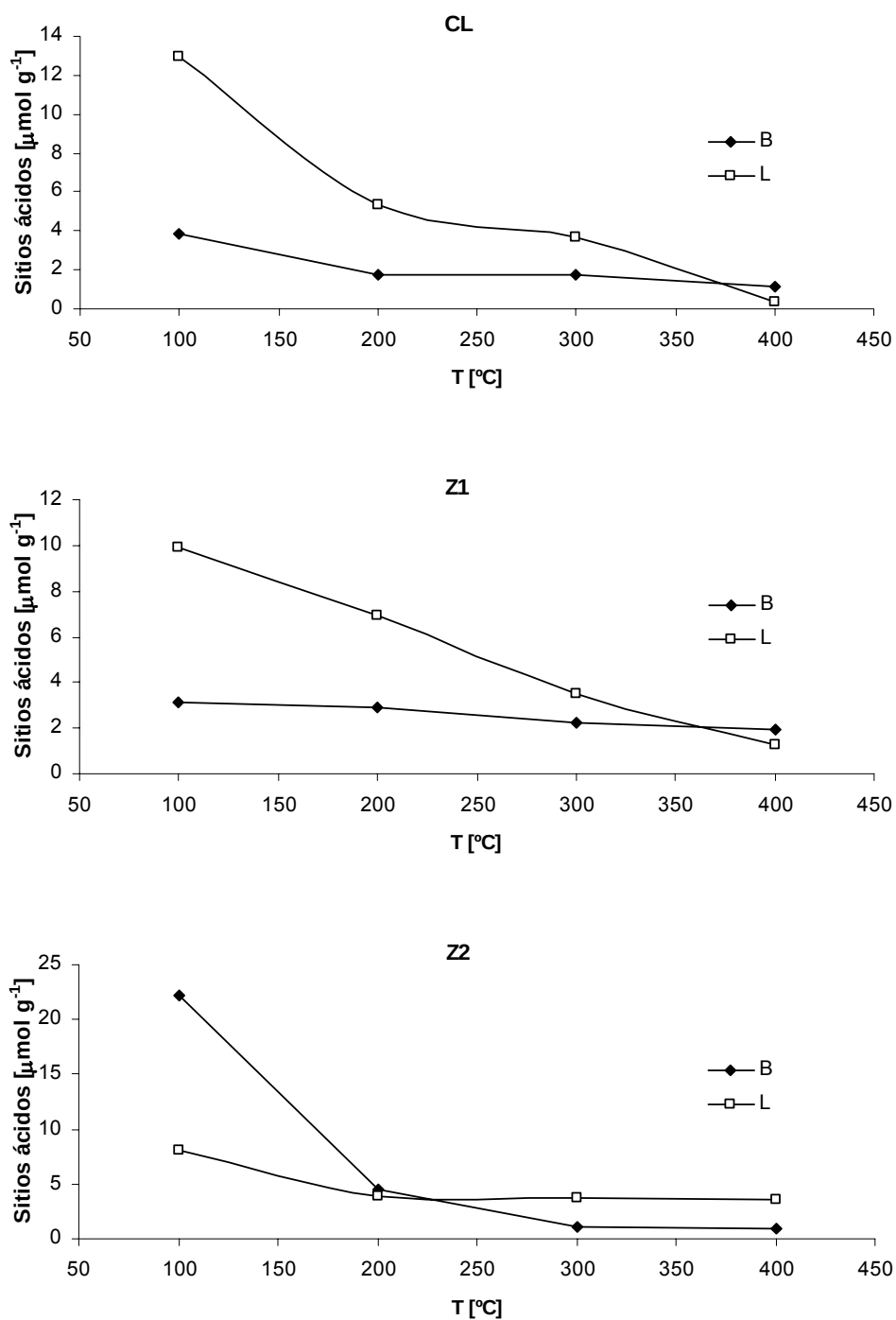


Figura IV-10 Sitios ácidos de Brønsted (B) y de Lewis (L) para la clinoptilolita y los catalizadores Z1 y Z2 a diferentes temperaturas de desorción.

IV.1.3.5 Características texturales

En la Figura IV-11 se ilustran las isoterma de adsorción de N_2 obtenidas para la clinoptilolita prístina y los dos catalizadores.

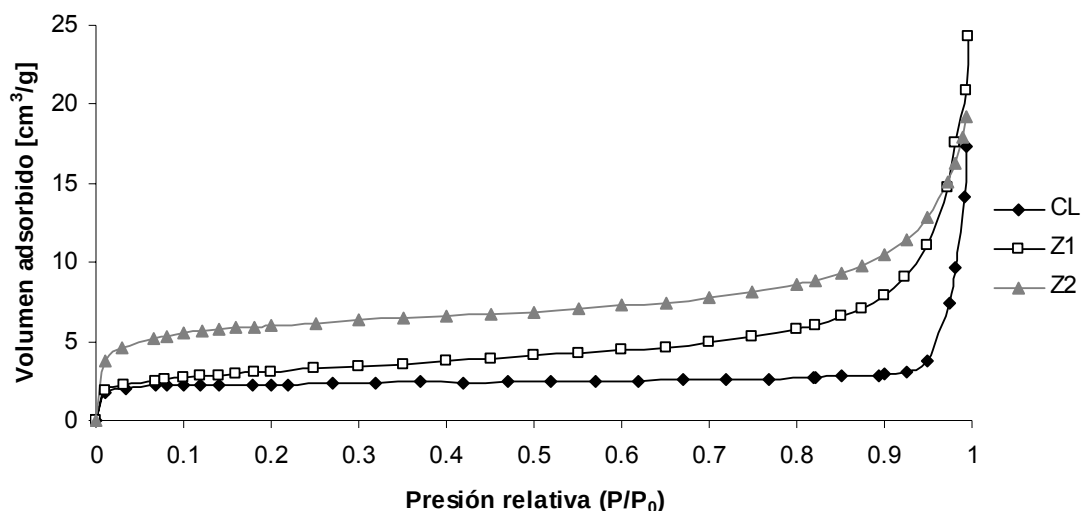


Figura IV-11 Isothermas de adsorción de N₂ (-196°C) correspondientes a la clinoptilolita prístina (CL) y los catalizadores (Z1 y Z2).

Las formas de las isothermas correspondientes a los tres materiales presentan características típicas de las isothermas entre tipo I y tipo II (Rouquerol et al., 1999). Las propiedades texturales evaluadas a partir de las isothermas se presentan en la Tabla IV-13.

Tabla IV-13 Propiedades texturales de la clinoptilolita y los catalizadores (Z1 y Z2).

Muestra	CL	Z1	Z2
S_{BET} [m ² /g]	6.3	10.3	19.7
V_t [cm ³ /g]	0.02	0.03	0.03
R_m [nm]	6.4	5.8	2.6

Se evidencia que ambos tratamientos aplicados para obtener los catalizadores incrementaron el área BET. Asimismo, el radio medio de poro disminuyó con los tratamientos aplicados para su obtención, especialmente para Z2. En forma complementaria, se estudió la distribución de tamaño de poros mediante DFT (Figura IV-12).

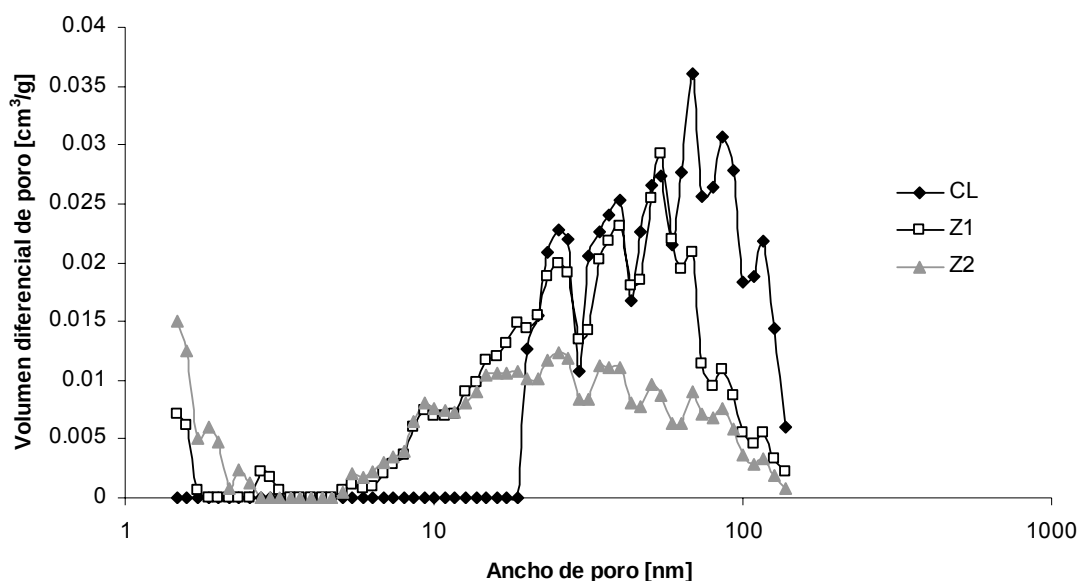


Figura IV-12 Distribución de tamaño de poros para la zeolita (CL), el catalizador sódico (Z1) y el catalizador protonado (Z2).

Para el material prístino, no se encontraron poros cuyo ancho sea menor a 20 nm, mientras que para los catalizadores existe una moderada cantidad de poros con anchos entre 5 y 20 nm. El tamaño de éstos permitiría que los volátiles generados en la pirólisis de la biomasa lleguen a los sitios activos y se produzca el craqueo catalítico de los mismos (Stöcker, 2005). Además, los tratamientos realizados también conducirían a la formación de microporos (poros menores a 2 nm). El tratamiento aplicado para la obtención del catalizador Z2 generaría una mayor cantidad de microporos que la que resulta para Z1.

IV.2 Caracterización cinética

En esta sección, se presenta la información experimental obtenida mediante análisis termogravimétrico, a partir de la cual se llevó a cabo la caracterización cinética del proceso de pirólisis de las diferentes muestras lignocelulósicas, prístinas y demineralizadas individualmente y de las mezclas conformadas por las biomásas prístinas y el almidón de mandioca en diferentes proporciones. Asimismo, se presenta el modelado cinético del proceso para cada uno de los materiales empleados y de las mezclas, a fin de determinar los parámetros cinéticos que caracterizan al mismo en el rango de temperaturas de degradación estudiado.

IV.2.1 Termogramas para pirólisis de biomásas lignocelulósicas

En las Figuras IV-13 a IV-15 se presentan los termogramas dinámicos obtenidos para la pirólisis de cada uno de los materiales, prístinos y demineralizados, en el rango de temperaturas de ambiente a 600°C. Estos muestran la variación de la pérdida de masa registrada, expresada como la fracción másica instantánea, con la temperatura. La fracción másica instantánea se define según:

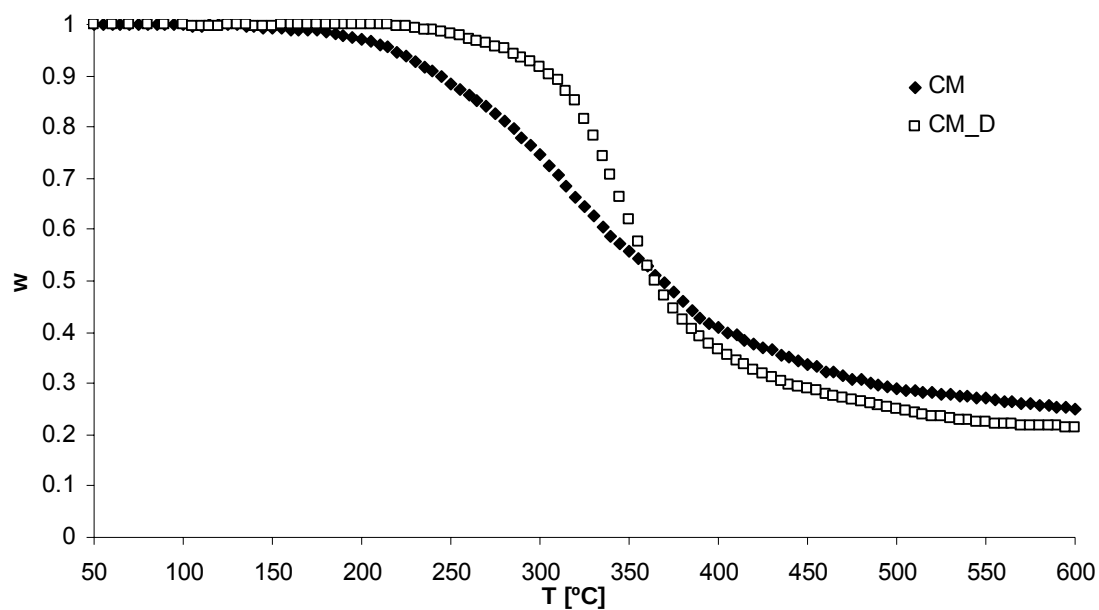
$$w = \frac{m}{m_0} \quad (\text{Ec. IV-3})$$

donde m y m_0 representan las masas instantánea e inicial del sólido, respectivamente. Análogamente, la fracción másica residual se define según:

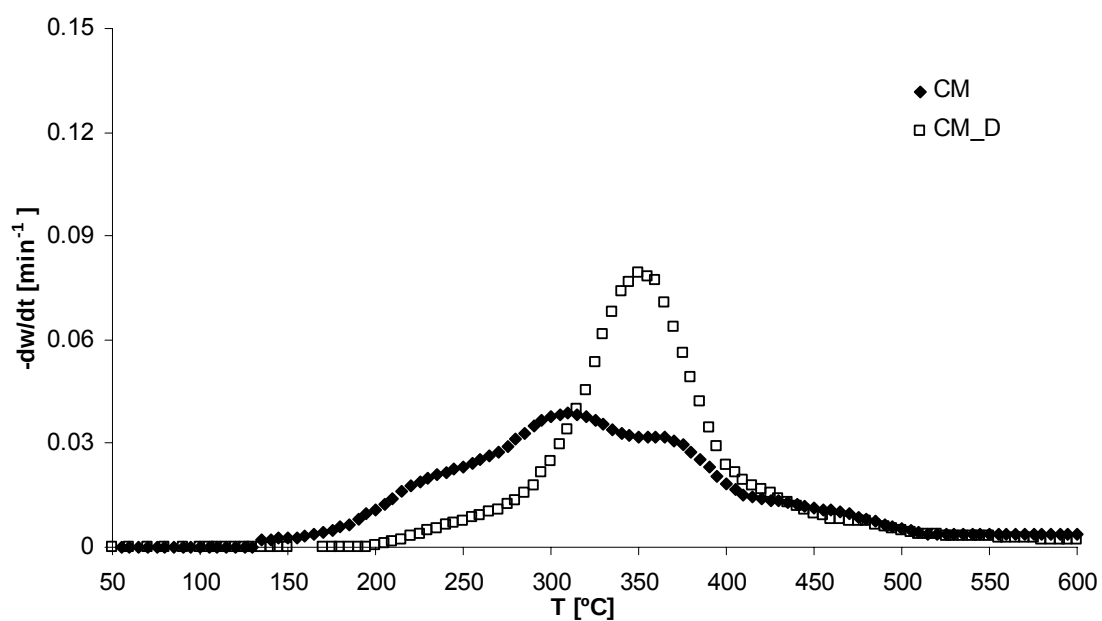
$$w_{\infty} = \frac{m_{\infty}}{m_0} \quad (\text{Ec. IV-4})$$

siendo m_{∞} la masa residual de sólido a la máxima temperatura investigada (600°C). Asimismo, se incluyen para cada caso las velocidades de pirólisis ($-dw/dt$) representadas en función de la temperatura. Estas se determinaron diferenciando las curvas de fracción másica instantánea vs tiempo de reacción, obtenidas para los diferentes materiales.

En la Tabla IV-14, se presentan los principales parámetros que caracterizan a los termogramas y perfiles de velocidad de degradación.

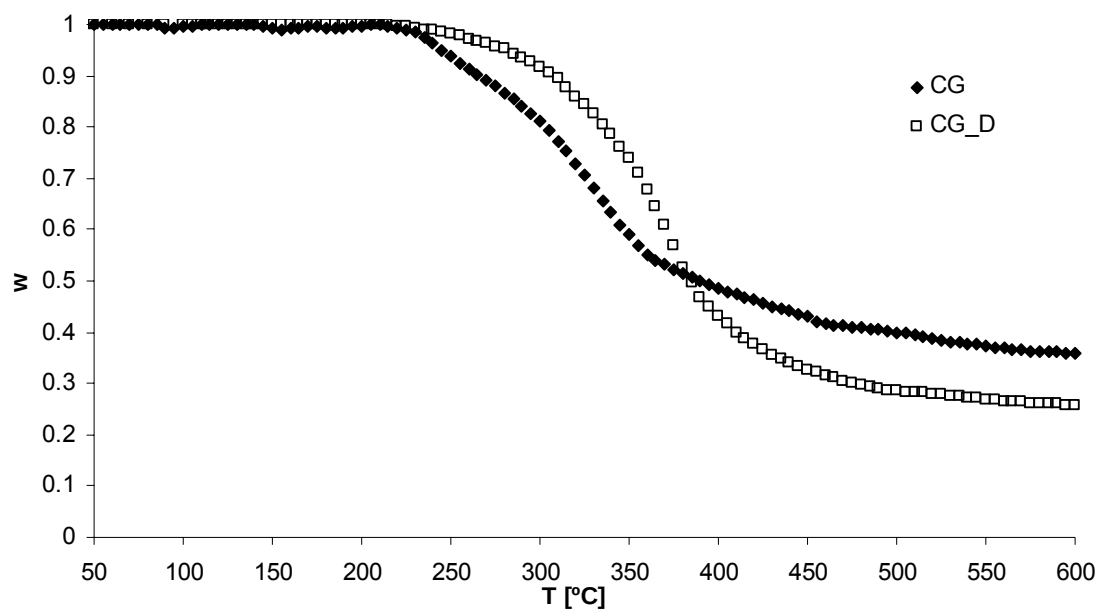


(a)

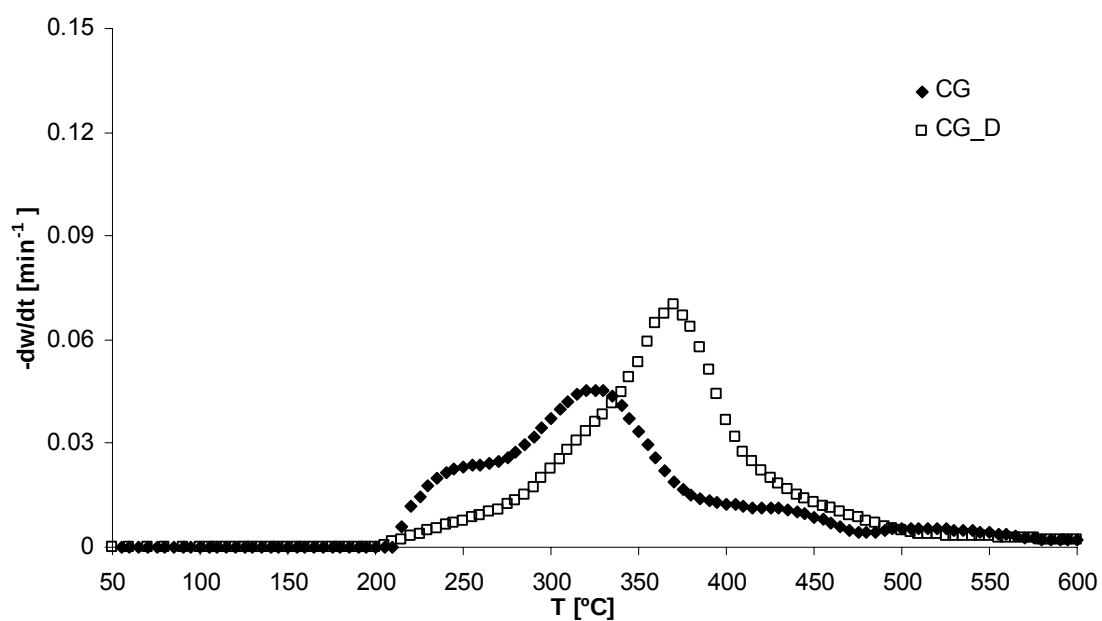


(b)

Figura IV-13 Termogramas dinámicos (a) y perfiles de velocidad (b) para la pirólisis de las cáscaras de maní, prístinas (CM) y demineralizadas (CM_D).

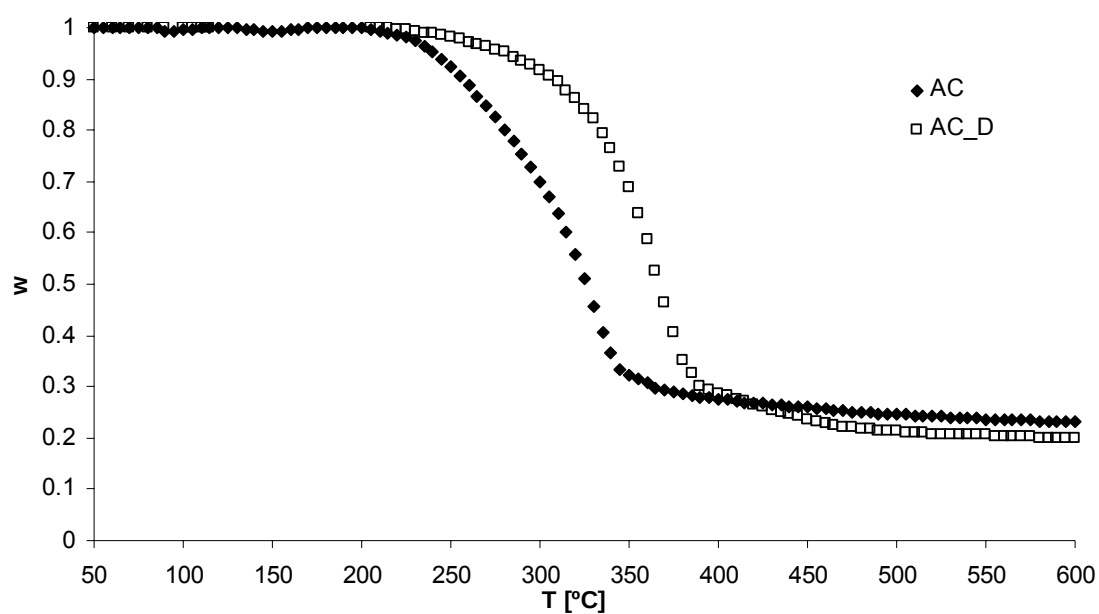


(a)

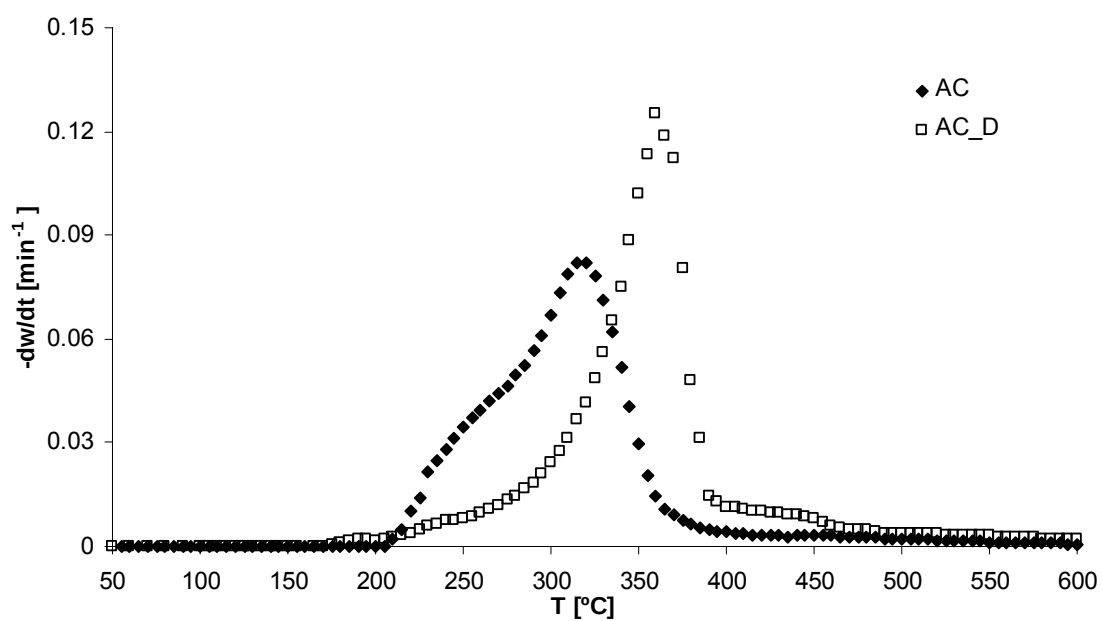


(b)

Figura IV-14 Termogramas dinámicos (a) y perfiles de velocidad (b) para la pirólisis de las cáscaras de girasol, prístinas (CG) y demineralizadas (CG_D).



(a)



(b)

Figura IV-15 Termogramas dinámicos (a) y perfiles de velocidad (b) para la pirólisis del aserrín de cina-cina, prístino (AC) y demineralizado (AC_D).

Tabla IV-14 Velocidad máxima de degradación y temperatura a la que ocurre para la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas.

Muestra	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
$T_{\text{pico}} [^{\circ}\text{C}]$	310	355	325	375	330	370
$(-dw/dt)_{\text{pico}} [\text{min}^{-1}]$	0.04	0.08	0.04	0.09	0.09	0.13

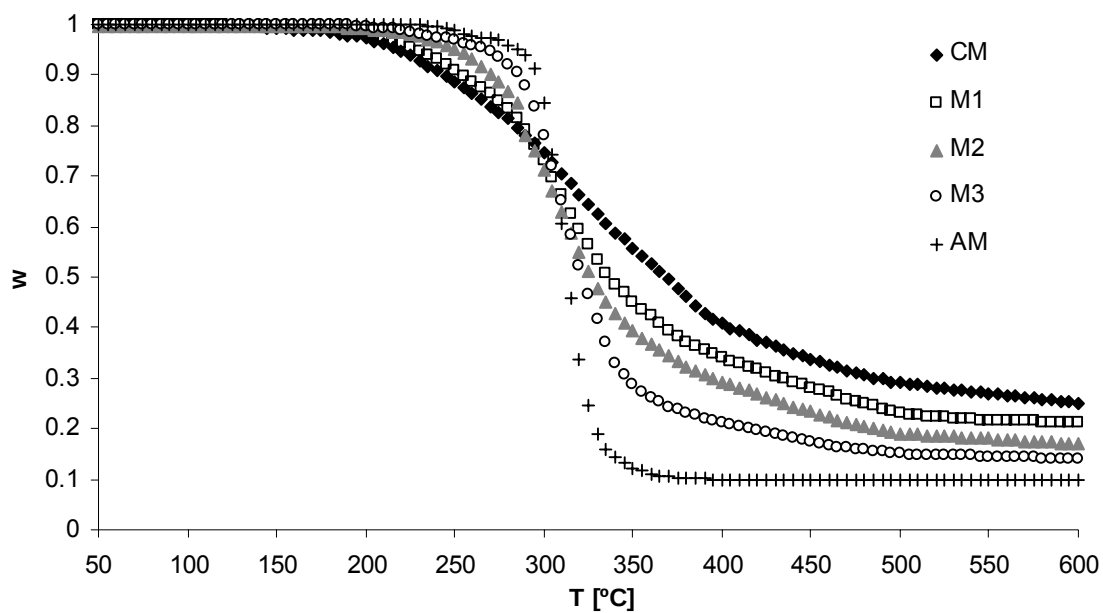
En todos los casos, la disminución de la fracción másica a temperaturas menores a 400°C se debería principalmente a la descomposición de la holocelulosa (Figuras IV-13 a IV-15). En cambio, a temperaturas mayores a 400°C, el descenso en w se debería principalmente a la degradación de la lignina (Gonzalez et al., 2008).

Se puede apreciar que para las tres biomásas estudiadas, la máxima velocidad de degradación se desplaza hacia una temperatura más alta por efecto de la demineralización, mientras que la magnitud de dicha velocidad se incrementa a aproximadamente el doble, para las cáscaras y a un 50% para el aserrín de cina-cina (Tabla IV-14). La menor diferencia entre estos máximos para AC y AC_D podría deberse al menor contenido de cenizas que caracteriza a esta biomasa sin tratar (Tabla IV-1). El rango de temperaturas para el cual se produce la principal pérdida de masa resulta más reducido en el caso de los materiales demineralizados. Esto podría deberse a que el tratamiento con HCl disminuiría el contenido de hemicelulosa (Tabla IV-5) cuya descomposición se inicia a temperaturas menores que la celulosa y la lignina (Collard y Blin, 2014). El codo, a temperaturas cercanas a 250°C, que sólo se aprecia en los perfiles de velocidad de las biomásas prístinas correspondería a la descomposición de la hemicelulosa. Por otro lado, la fracción másica residual de las biomásas demineralizadas resulta menor que la observada para las biomásas sin tratar. Este comportamiento podría deberse al efecto catalítico que ejercerían los minerales presentes en las biomásas sobre las reacciones secundarias que tienen lugar entre los productos primarios de la degradación térmica; dichas reacciones involucrarían la repolimerización de los alquitranes en fase vapor, lo que conduciría a un incremento en la proporción del producto sólido resultante (Raveendran et al., 1995). Asimismo, la remoción de minerales podría disminuir el grado de entrecruzamiento de los biopolímeros reduciendo su resistencia a

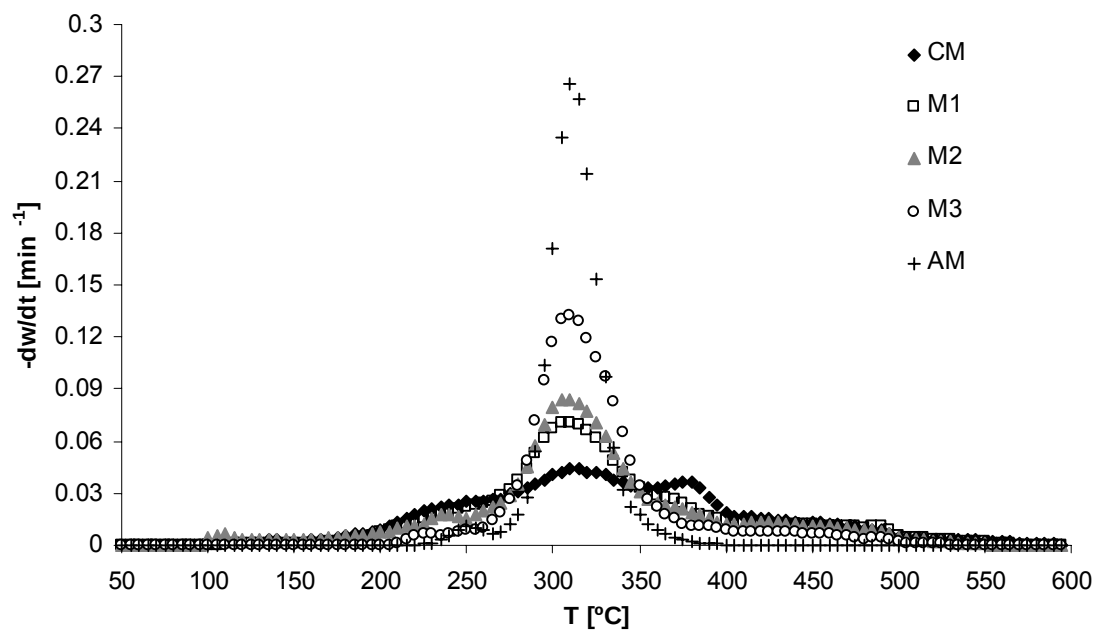
la degradación térmica y generando una mayor cantidad de volátiles (Mourant et al., 2011).

IV.2.2 Termogramas para la pirólisis de mezclas con almidón

En las Figuras IV-16 a IV-18 se muestran los termogramas dinámicos y los perfiles de velocidad para la pirólisis de las distintas biomásas prístinas, el almidón y la copirólisis de sus mezclas.

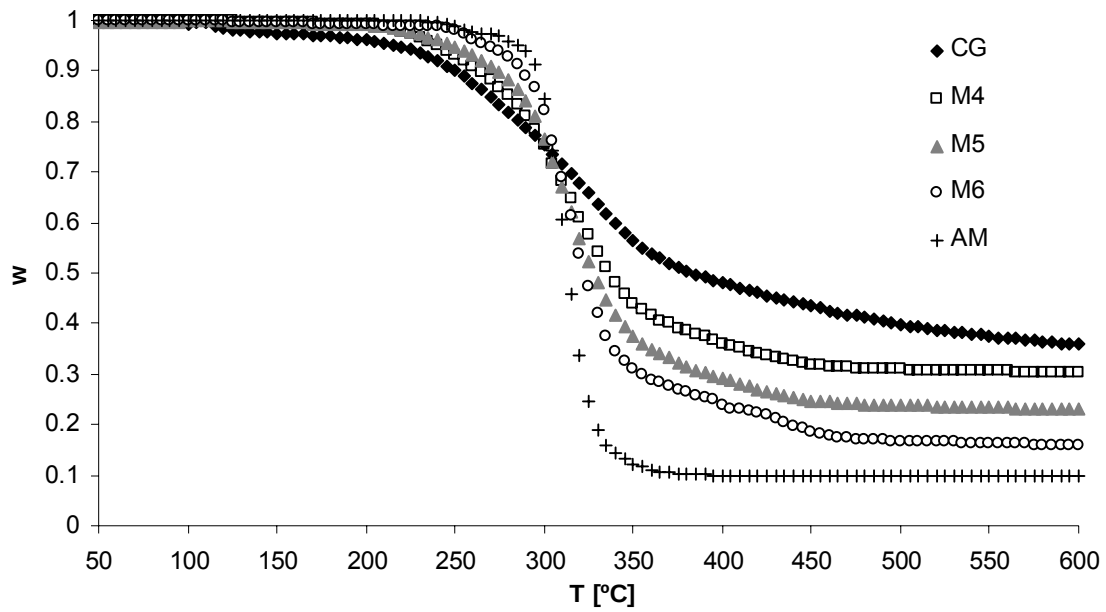


(a)

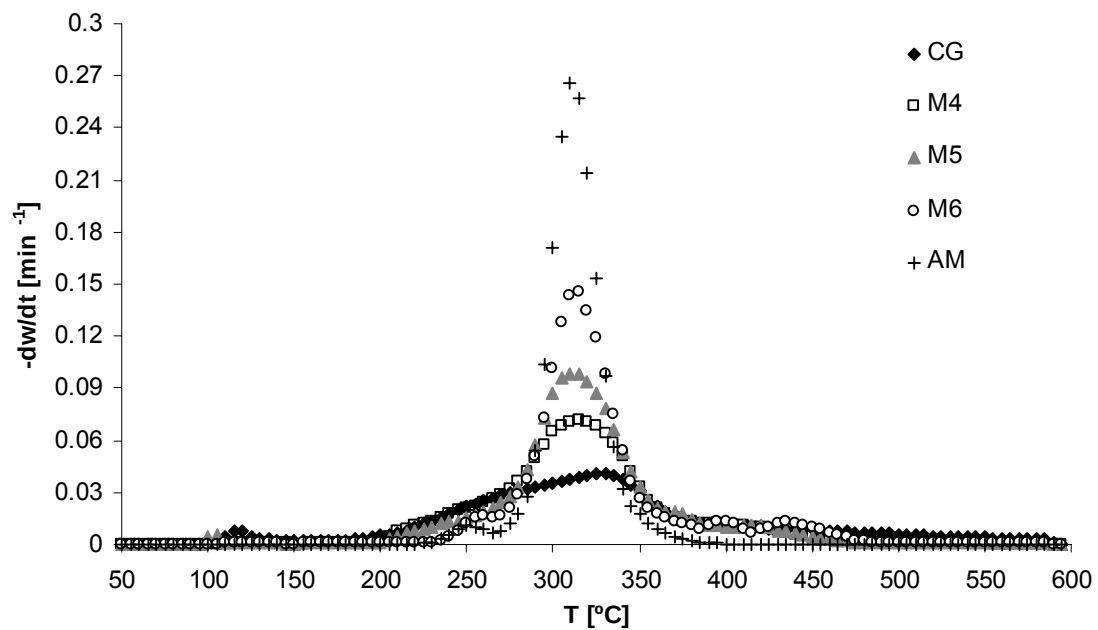


(b)

Figura IV-16 Termogramas dinámicos (a) y perfiles de velocidad (b) para la pirólisis de las cáscaras de maní (CM) y el almidón de mandioca (AM), y para la copirólisis de sus mezclas (M1, M2 y M3).

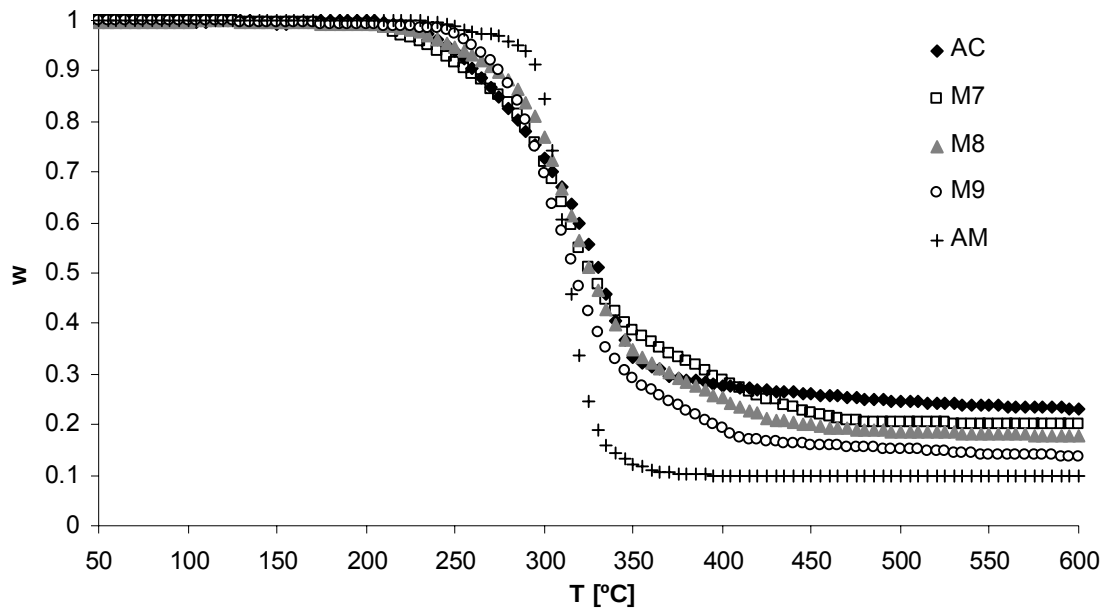


(a)

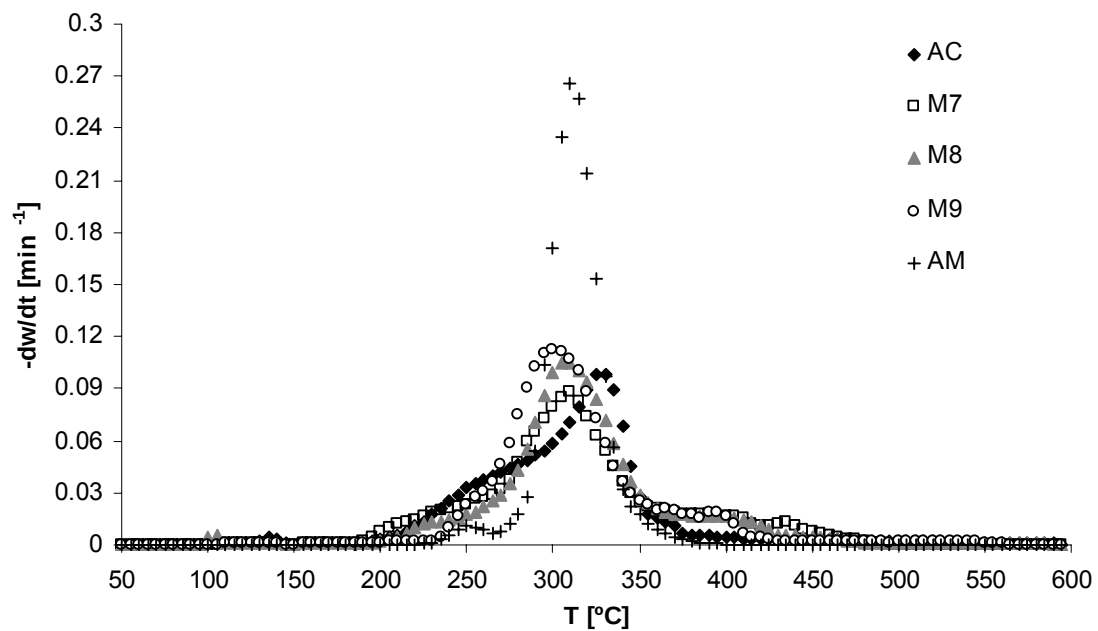


(b)

Figura IV-17 Termogramas dinámicos (a) y perfiles de velocidad (b) para la pirólisis de las cáscaras de girasol (CG) y el almidón de mandioca (AM), y para la copirólisis de sus mezclas (M4, M5 y M6).



(a)



(b)

Figura IV-18 Termogramas dinámicos (a) y perfiles de velocidad (b) para la pirólisis del aserrín de cina-cina (AC) y el almidón de mandioca (AM), y para la copirólisis de sus mezclas (M7, M8 y M9).

Como se observa en las Figuras IV-16 a IV-18, la degradación térmica de la biomasa lignocelulósica empieza a menores temperaturas y ocurre de una manera más gradual que la del almidón. Asimismo, la degradación de la biomasa lignocelulósica finaliza a temperaturas superiores. Los resultados de pirólisis de las mezclas presentan un comportamiento intermedio al de la

pirólisis de sus constituyentes. Además, se puede apreciar que la pirólisis de las mezclas con un contenido más alto de biomasa lignocelulósica conduce a una mayor fracción sólida residual.

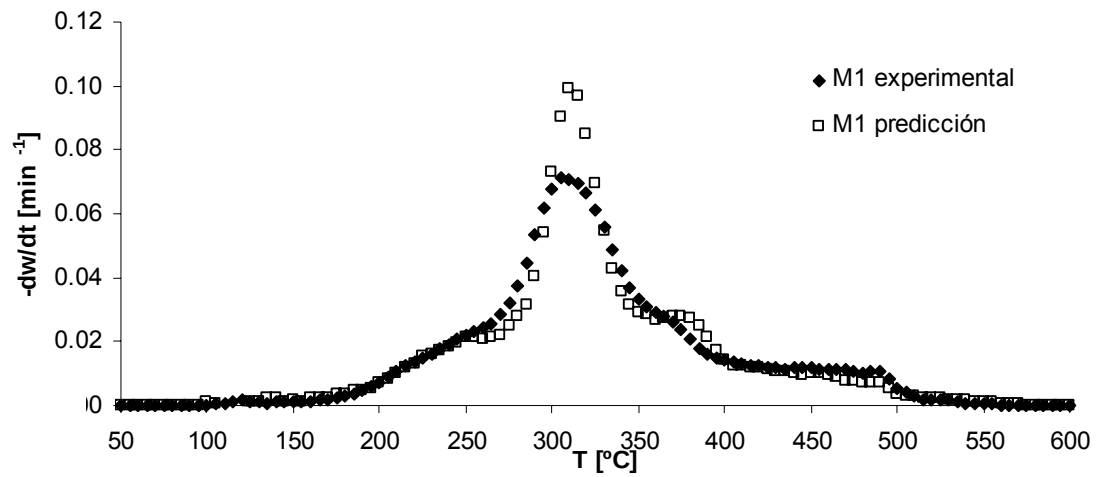
IV.2.3 Interacciones entre las biomásas lignocelulósicas y el almidón de mandioca

Para investigar posibles interacciones entre las biomásas y el almidón de mandioca, los valores experimentales de las velocidades de reacción de las distintas mezclas binarias de las tres biomásas y el almidón se comparan con los calculados como la suma de las velocidades de reacción para cada componente multiplicada por su proporción en la mezcla, según la siguiente ecuación:

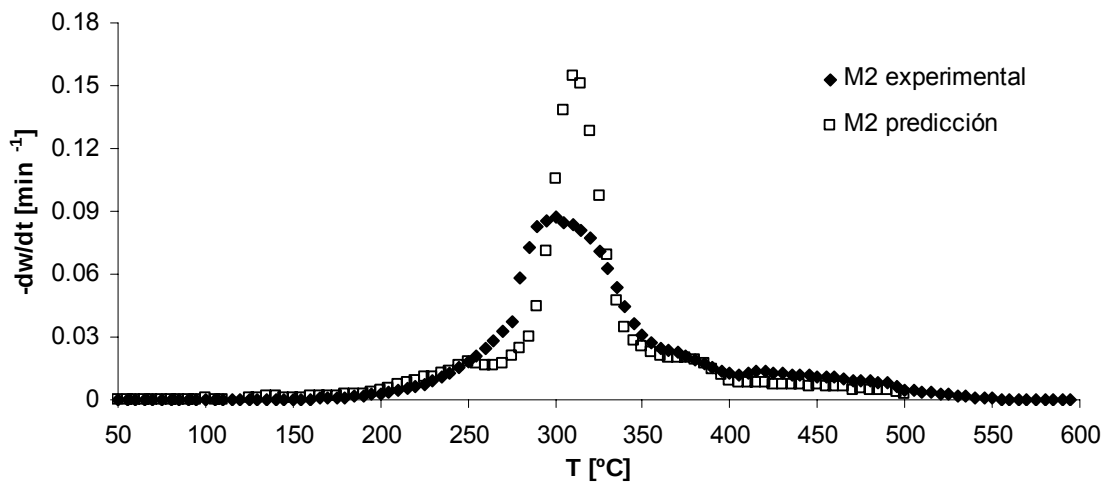
$$\left(-\frac{dw}{dt}\right)_{\text{calc}} = \left(-\frac{dw}{dt}\right)_{\text{BIOMASA}} w_{0_BIOMASA} + \left(-\frac{dw}{dt}\right)_{\text{AM}} w_{0_AM} \quad (\text{Ec. IV-5})$$

siendo $(-dw/dt)_i$ la velocidad de reacción, y w_{0_i} , la fracción másica del componente i en la mezcla, al inicio del ensayo.

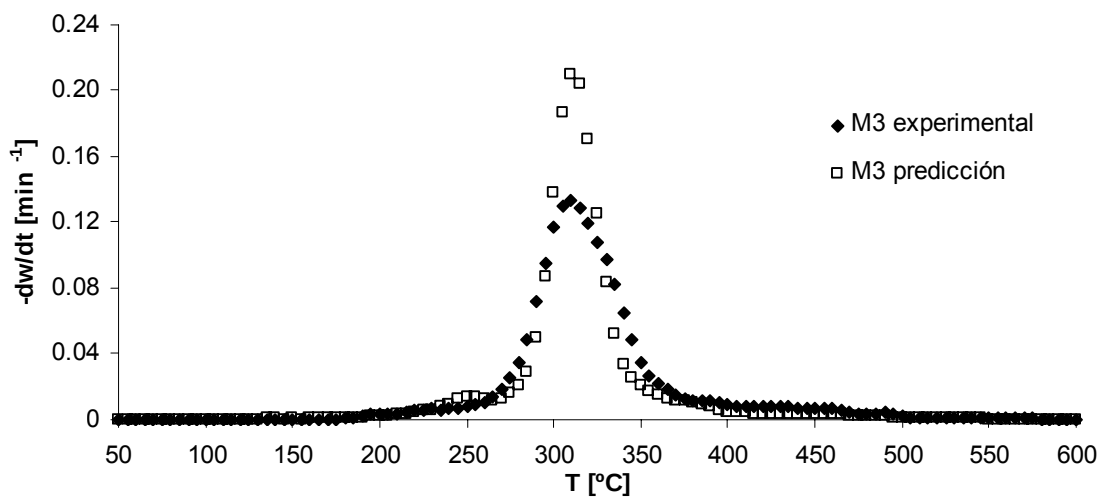
La comparación entre los datos experimentales y los calculados para la copirólisis de las mezclas M1, M2 y M3 se presentan en la Figura IV-19. En todos los casos el valor máximo de velocidad de reacción predicho fue mayor que el valor experimental, sugiriendo efectos antagónicos entre la pirólisis de CM y AM. Las interacciones serían más fuertes para la pirólisis de la mezcla M2 dado que las diferencias entre el valor predicho y el experimental fueron las más pronunciadas, siendo el primero casi el doble del segundo. Análogamente, en la Figura IV-20 se muestran los perfiles de velocidad experimentales y calculados para las mezclas de CG y AM. También en estos casos, existirían efectos antagónicos en la degradación térmica de estos materiales. En estos casos, las interacciones no serían tan fuertes ya que la principal diferencia entre los valores predichos y experimentales (mezcla M5) fue menor al 60%. En la Figura IV-21 se muestran los perfiles de velocidad calculados y experimentales para las mezclas de AC y AM. Se puede apreciar que, además de la disminución en el máximo de velocidad predicho, las temperaturas a las que ocurren los máximos de velocidad de degradación no coinciden, siendo los valores de temperatura experimentales algo menores a los predichos.



(a)

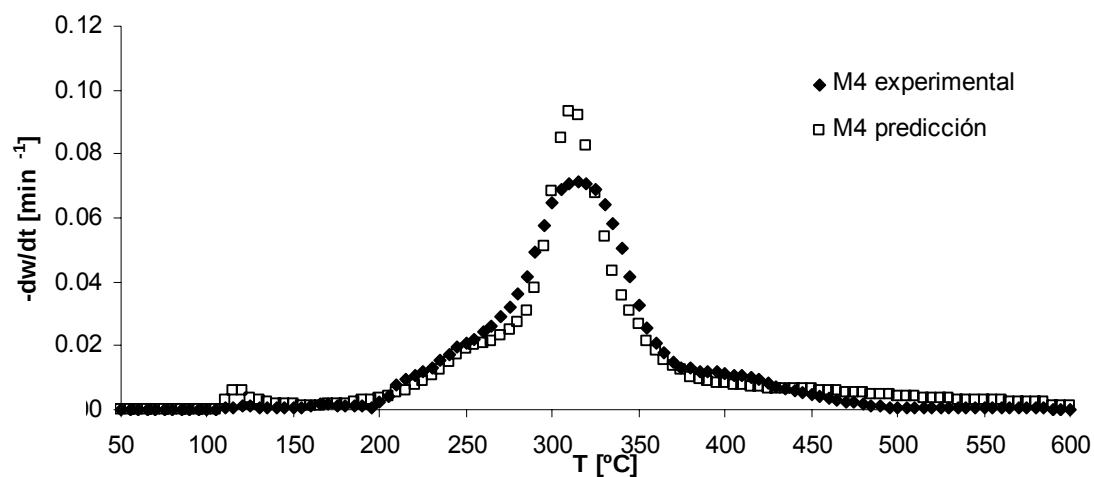


(b)

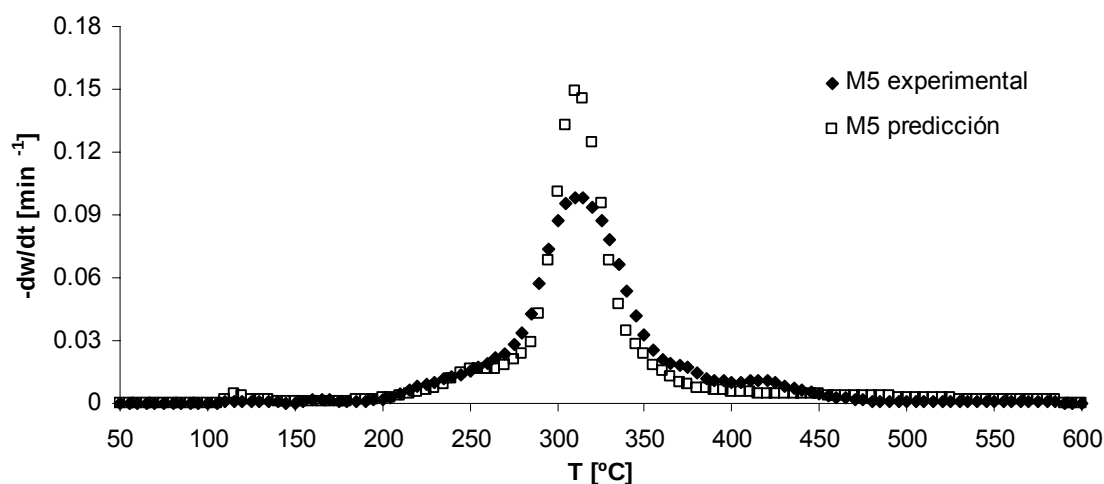


(c)

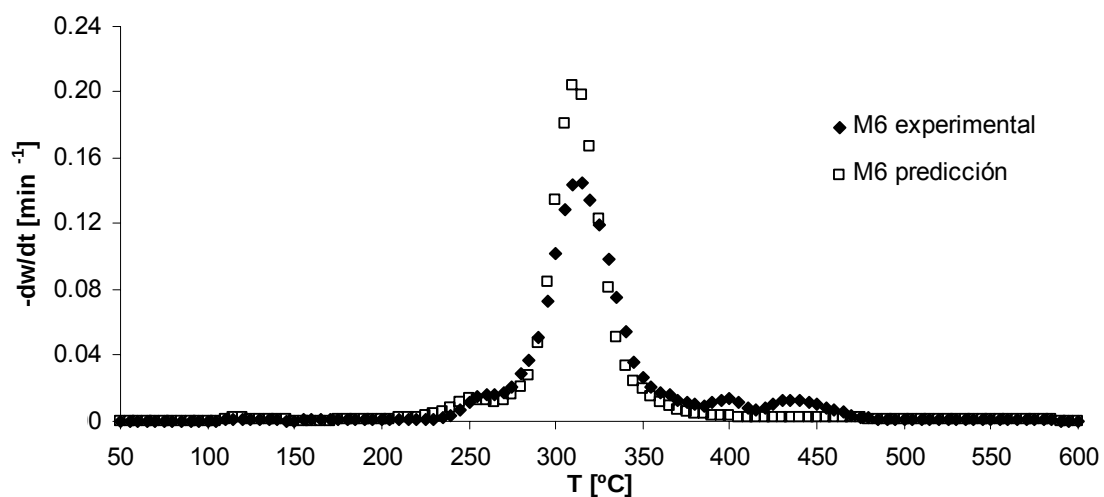
Figura IV-19 Comparación de los perfiles de velocidad experimentales y calculados con la Ec. IV-3 para la copirólisis de las mezclas de cáscaras de maní y almidón: M1 (a), M2 (b) y M3 (c).



(a)

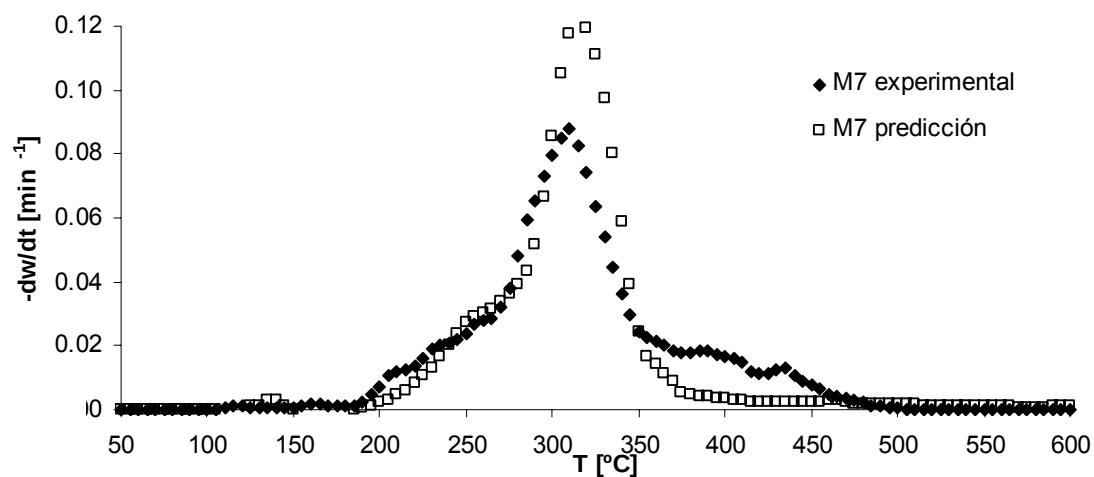


(b)

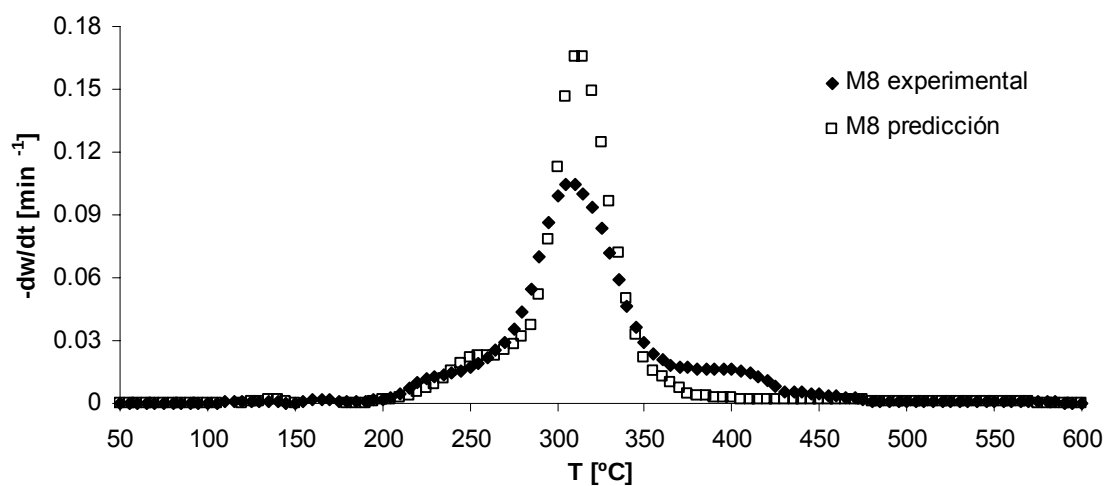


(c)

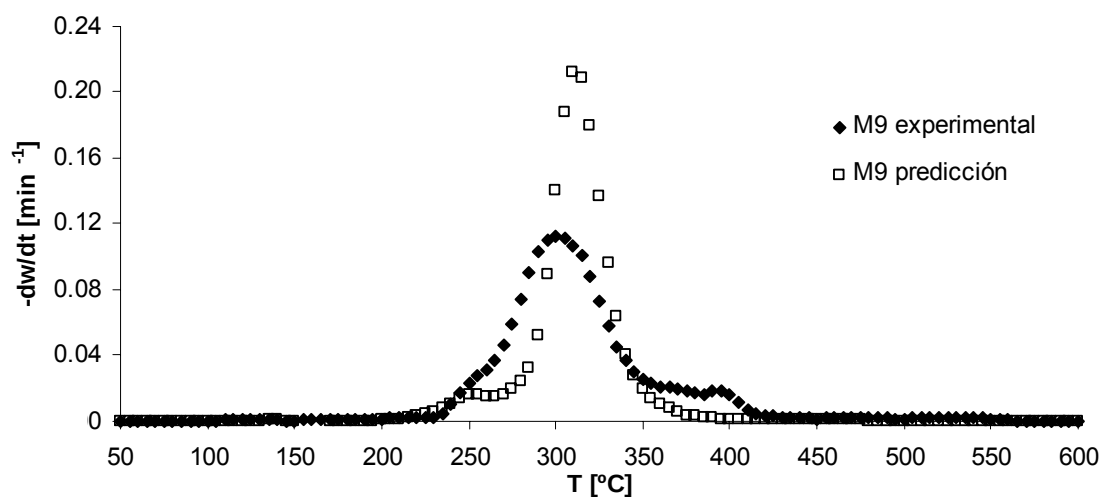
Figura IV-20 Comparación de los perfiles de velocidad experimentales y calculados con la Ec. IV-3 para la copirólisis de las mezclas de cáscaras de girasol y almidón: M4 (a), M5 (b) y M6 (c).



(a)



(b)



(c)

Figura IV-21 Comparación de los perfiles de velocidad experimentales y calculados con la Ec. IV-3 para la copirólisis de las mezclas de aserrín de cina-cina y almidón: M7 (a), M8 (b) y M9 (c).

IV.2.4 Interacciones entre los principales biopolímeros constituyentes de la biomasa lignocelulósica y el almidón de mandioca

Como se discutió en la Sección IV.2.3, las interacciones entre las biomazas lignocelulósicas y el almidón durante la copirólisis se infieren del análisis de las Figuras IV-19 a IV-21. A fin de examinar si existen efectos sinérgicos entre los principales biopolímeros que constituyen la biomasa y el almidón, se considerará de aquí en adelante que este último está compuesto por un único biopolímero. Esto se basa en antecedentes de la bibliografía (Liu et al., 2009) que demuestran que no existen efectos sinérgicos en la pirólisis del almidón entre la amilosa y la amilopectina que lo constituyen. De esta forma, se considerará, de aquí en adelante, al almidón como un único biopolímero y se estudiará las interacciones entre éste y los biopolímeros lignocelulósicos.

Los perfiles de velocidad de reacción para la pirólisis de AM, así como para la de los principales biopolímeros constituyentes de la biomasa lignocelulósica se presentan en la Figura IV-22.

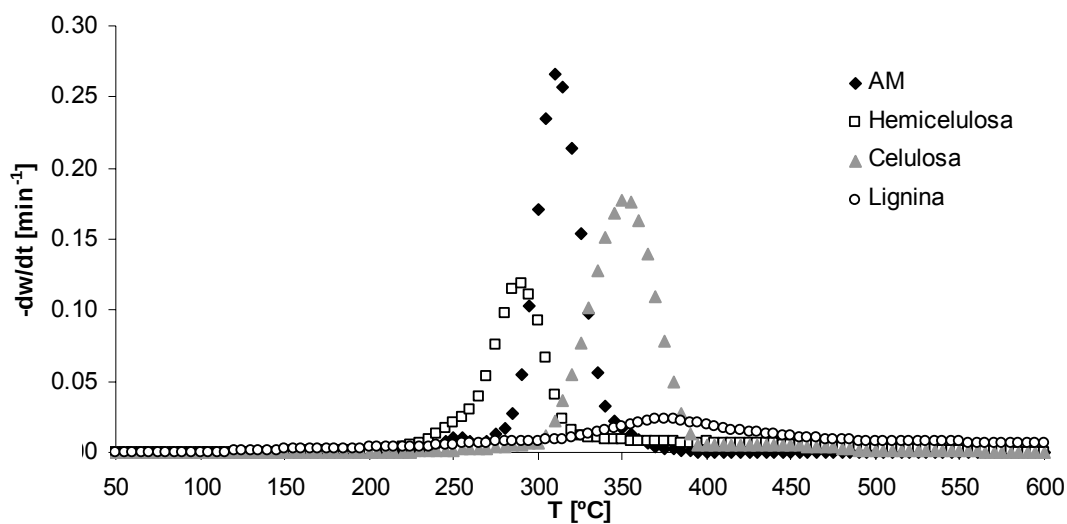


Figura IV-22 Perfiles de velocidad para la pirólisis de los principales biopolímeros modelo que constituyen la biomasa lignocelulósica y del almidón de mandioca.

Como puede apreciarse en la Figura IV-22, el máximo en la velocidad de degradación térmica del AM y de la celulosa ocurren a diferentes temperaturas, a pesar de estar compuestos por el mismo monómero, la D-glucopiranososa. Los valores máximos de las velocidades de reacción también son distintos. La

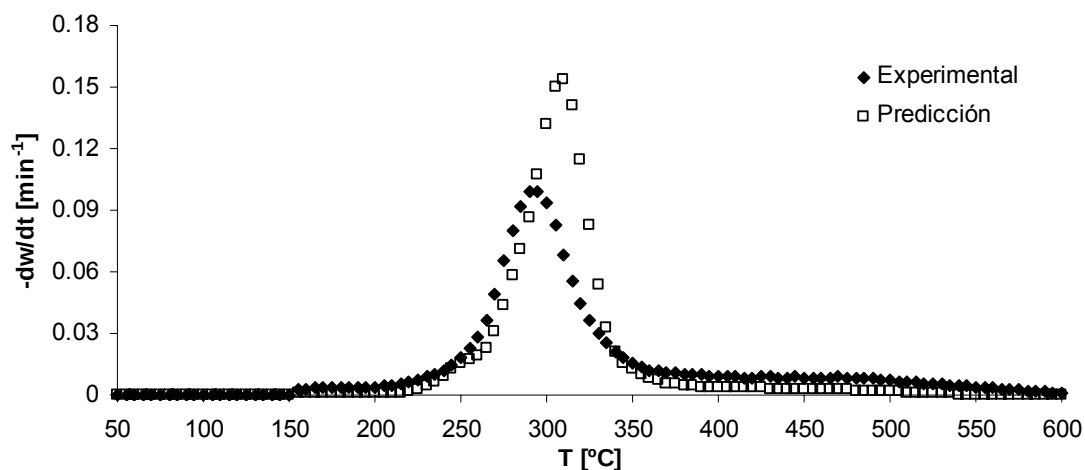
celulosa, que tiene sus monómeros unidos por enlaces β -glicosídicos, forma cadenas lineales de alto grado de polimerización (Sección II.2.1). Por el contrario, los monómeros que componen al AM están unidos por enlaces α -glicosídicos que permite la existencia de ramificaciones y, por ende, su grado de polimerización y su cristalinidad son menores a los de la celulosa (Lin et al., 2013). Esto podría explicar la mayor resistencia de la celulosa a la degradación térmica. La hemicelulosa, que está compuesta por distintas hexosas y pentosas, también tiene un grado de polimerización menor que la celulosa y, por lo tanto, su descomposición comienza a temperaturas menores. Por otra parte, la lignina presenta una considerable resistencia a la degradación térmica gracias a su estructura aromática y alto grado de entrecruzamiento (Collard y Blin, 2014).

La copirólisis de las mezclas binarias del AM con hemicelulosa, celulosa y lignina, en iguales proporciones, se muestran en la Figura IV-23(a-c). Con el fin de analizar la existencia de efectos sinérgicos, los datos experimentales se comparan con los predichos según la siguiente ecuación:

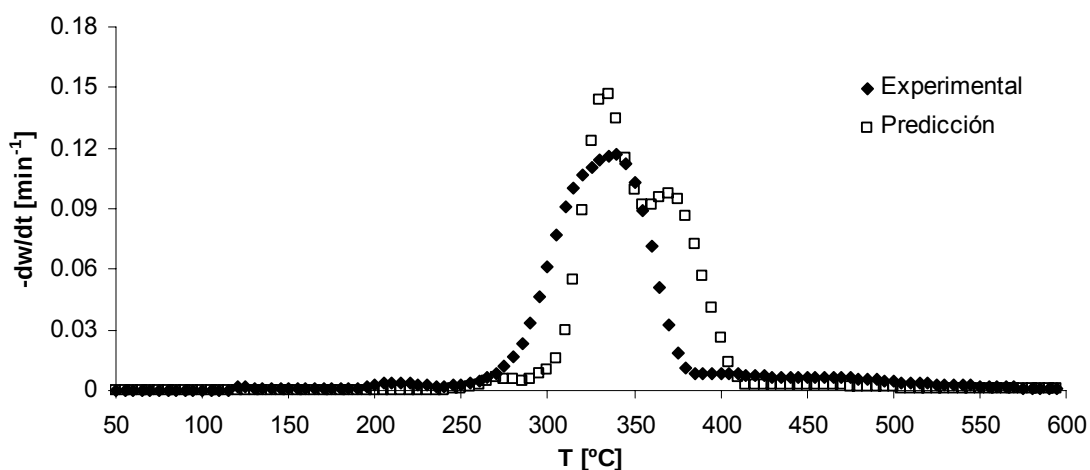
$$\left(-\frac{dw}{dt}\right)_{\text{calc}} = 0.5 \left(-\frac{dw}{dt}\right)_{\text{CONSTITUYENTE}} + 0.5 \left(-\frac{dw}{dt}\right)_{\text{AM}} \quad (\text{Ec. IV-6})$$

La pirólisis de las tres mezclas mostró una velocidad de degradación máxima menor que el valor calculado por el promedio ponderado de la pirólisis de los componentes individuales. Esto concuerda con los efectos antagónicos observados en la Figura IV-19.

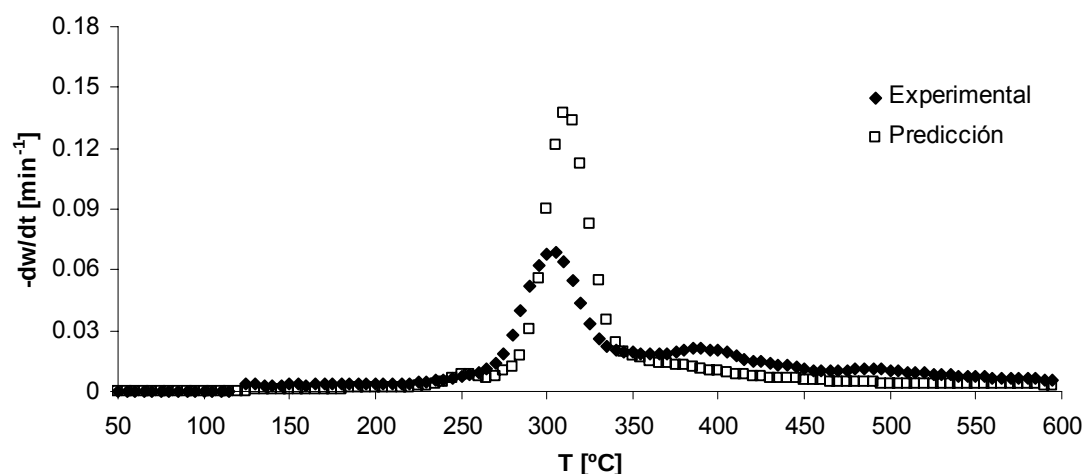
Como se aprecia en la Figura IV-23(a), el máximo en la velocidad de reacción para la descomposición de la mezcla hemicelulosa-AM ocurre a una temperatura menor que el máximo predicho. En el caso de mezclas de hemicelulosa-celulosa, se ha señalado que las interacciones sucederían por la descomposición temprana de la hemicelulosa que formaría una fase líquida que cubriría a la celulosa e inhibiría su descomposición (Wang et al., 2011). Un fenómeno análogo podría explicar el comportamiento de la mezcla hemicelulosa-AM.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-23 Comparación entre los valores experimentales de velocidades de reacción y los valores predichos por la Ec. IV-6 para la pirólisis de mezclas, en iguales proporciones, de los biopolímeros modelos y almidón de mandioca: (a) hemicelulosa–almidón, (b) celulosa–almidón, y (c) lignina–almidón.

La Figura IV-23(b) muestra que, cuando se pirolizan en conjunto la celulosa y el AM, la temperatura a la que ocurre la velocidad máxima de degradación de AM no es afectada por la presencia de la celulosa. Sin embargo, el pico correspondiente a la descomposición de la celulosa desaparece, sugiriendo que la adición del AM a la celulosa incrementa la reactividad de ésta y el pico experimental que se aprecia resultaría de la suma de ambas descomposiciones. Por otra parte, a partir de la Figura IV-23(c) se puede inferir que la copirólisis del AM y lignina restringió la descomposición del primero y promovió en cierto grado la descomposición de la lignina.

La similitud de las temperaturas a las que ocurren la velocidad máxima de reacción para AM, CM y las mezclas (Figura IV-16(b)) puede explicarse teniendo en cuenta que la presencia del almidón en las mezclas incrementó la reactividad de la celulosa desplazando la temperatura a la que ocurre la velocidad máxima a valores cercanos a 310°C, correspondiente al pico de descomposición de AM. Dado que la celulosa es el componente mayoritario en las CM (Tabla IV-5), este comportamiento pirolítico habría prevalecido por sobre los efectos del almidón sobre la hemicelulosa o la lignina. Además, es importante destacar que las interacciones entre AM y los biopolímeros podrían diferir respecto a aquellas entre el AM y las CM, dado que las cáscaras contienen minerales que podrían catalizar la degradación térmica.

IV.2.5 Termogramas para la pirólisis catalítica

La Figura IV-24 muestra las curvas termogravimétricas determinadas para la pirólisis de las cáscaras de maní individuales y mezcladas en proporción másica 2:1 con el catalizador en su forma sódica, Z1, y con el catalizador en su forma protonada, Z2. Para llevar a cabo la comparación, en la Figura IV-24 se representa la fracción másica instantánea libre de catalizador, en función de la temperatura.

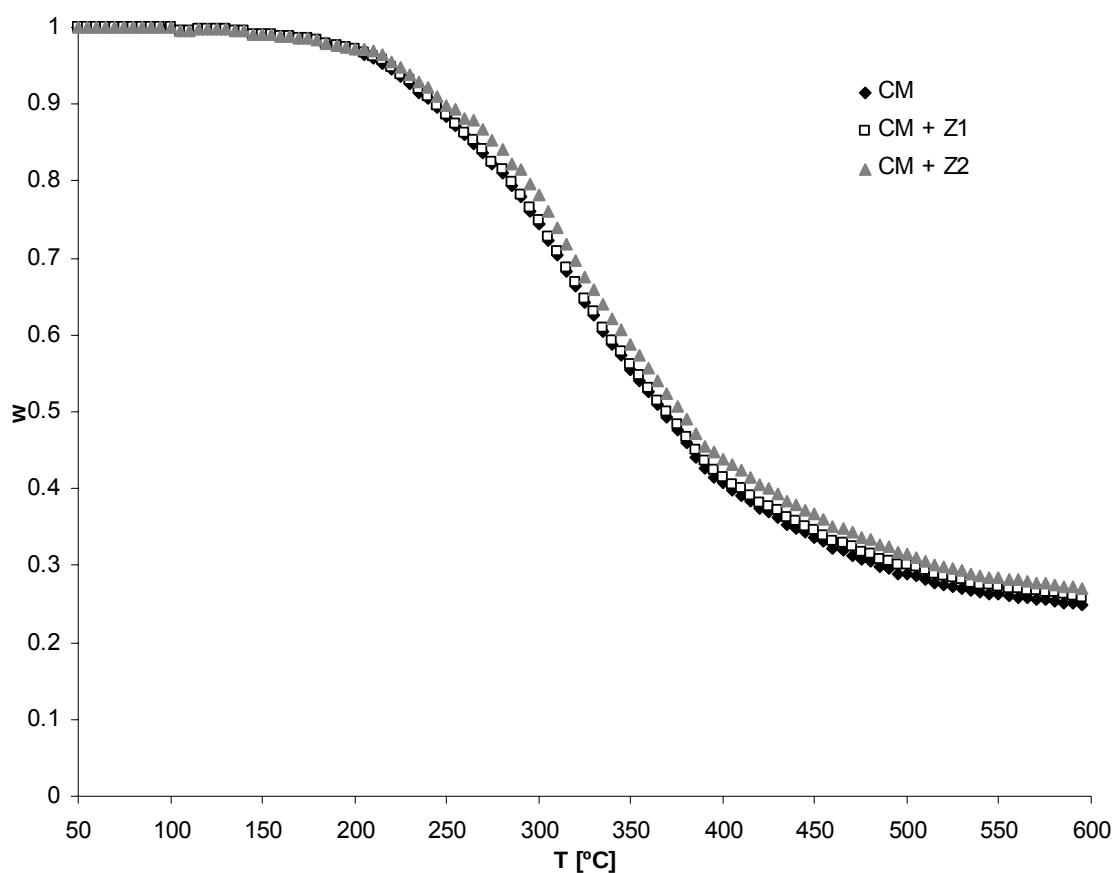


Figura IV-24 Termogramas dinámicos para la pirólisis de las cáscaras de maní y la pirólisis catalítica de este material con los catalizadores Z1 y Z2.

Como puede evidenciarse en la Figura IV-24 la presencia de los catalizadores prácticamente no modificó la degradación térmica de la biomasa. Esto sugiere que el catalizador afectaría las reacciones secundarias que ocurrirían luego de la volatilización primaria, conduciendo al reformado de los vapores y a la posterior generación del bio-oil. Algunos autores atribuyen las pequeñas diferencias en las fracciones másicas instantáneas a la formación de coque en la superficie de los catalizadores (Aho et al., 2013).

IV.2.6 Modelado cinético

A continuación, se presentan los distintos modelos utilizados para representar la cinética de pirólisis de las biomásas, prístinas y demineralizadas, y para la copirólisis de las mezclas de las biomásas prístinas y el almidón de mandioca.

IV.2.6.1 Pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas

El modelado de los datos experimentales obtenidos mediante termogravimetría para la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas se orientó a representar los mismos mediante una única expresión cinética que permita describir la cinética del procesos, con el menor número de parámetros. En primer lugar, se aplicó un modelo simple que considera el proceso de pirólisis como una única reacción de descomposición global de primer orden y la ecuación de Arrhenius para la dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura:

$$-\frac{dw}{dt} = k(w - w_{\infty}) \quad (\text{Ec.IV-7})$$

siendo k , la constante específica de velocidad, cuya dependencia con la temperatura está dada por:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{Ec.IV-8})$$

donde k_0 es el factor preexponencial, E_A , la energía de activación, R , la constante universal de los gases ideales y T , la temperatura absoluta.

Este modelo cinético de dos parámetros característicos (modelo de Arrhenius), k_0 y E_A , de sencilla aplicación, puede considerarse como una aproximación adecuada, aunque no siempre permite describir los datos cinéticos para rangos amplios de temperatura (Della Rocca et al., 1999). A fin de aplicar el modelo y estimar los parámetros cinéticos que caracterizan la degradación térmica, se realizó el ajuste de las curvas termogravimétricas w vs T obtenidas para la pirólisis de las muestras de las biomásas lignocelulósicas prístinas y demineralizadas. Los parámetros característicos del modelo

aplicado se estimaron mediante análisis de regresión no lineal, minimizándose la siguiente función objetivo (F.O.):

$$F.O. = \sum_{i=1}^N (w_{exp,i} - w_{cal,i})^2 \quad (\text{Ec. IV-9})$$

donde N es el número de datos experimentales considerados para el ajuste; w_{exp} y w_{cal} indican las fracciones máscas instantáneas experimental y calculada, respectivamente.

A fin de evaluar la bondad del ajuste se estimó la desviación standard (s), calculando el cuadrado medio del error, de acuerdo a:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (w_{exp,i} - w_{cal,i})^2}{N - P}} \quad (\text{Ec. IV-10})$$

donde P es el número de parámetros estimados.

Los parámetros característicos del modelo estimados mediante análisis de regresión no lineal en el rango de temperatura 50-600°C, se detallan en la Tabla IV-15.

Tabla IV-15 Parámetros característicos y desviación standard del modelo de Arrhenius estimados para la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas.

Muestra	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
$k_0 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$	1.4	15	1.7	150	0.5	1.1
$E_a [\text{kJ mol}^{-1}]$	57	71	53	79	56	60
s [%]	3.4	1.8	2.6	2.0	3.0	2.5

La energía de activación para la pirólisis de las biomásas prístinas resulta bastante similar (53-57 kJ mol⁻¹). Estos valores de energía de activación son similares a los informados por Della Rocca et al. (1999) y Bonelli et al. (2001) para la degradación térmica del aserrín de quebracho blanco y de las cáscaras de nuez de pará.

En todos los casos, se observa un aumento en el valor de la energía de activación y en el factor preexponencial para la pirólisis de las biomásas demineralizadas respecto a aquellos determinados al emplear las muestras sin

tratar, atribuible a los efectos catalíticos que ejercerían los minerales sobre la degradación térmica de las biomásas vírgenes (Gonzalez et al., 2008; Saddawi et al., 2012).

Asimismo, a fin de lograr una mejor representación de los datos experimentales se utilizaron otros dos modelos que permiten obtener información adicional del proceso de pirólisis: un modelo de desactivación y un modelo de distribución de la energía de activación (DAEM). El modelo de desactivación considera que la energía de activación aumenta a medida que transcurre la pirólisis. Tiene en cuenta posibles cambios físico-químicos en el sólido, tales como modificaciones en la geometría o en la estructura porosa como consecuencia de las reacciones involucradas en el proceso (White et al., 2011). Balci et al. (1993) asumen que los cambios en el sólido afectan la constante de velocidad de reacción, k , y se tienen en cuenta como un incremento de la energía de activación con la temperatura y la conversión del sólido según:

$$k = k_0 \exp \left[- \frac{E_{Ai} (1 + \delta T z^\gamma)}{RT} \right] \quad (\text{Ec. IV-11})$$

siendo k_0 el factor preexponencial, E_{Ai} , la energía de activación inicial, δ , el grado de desactivación, y γ , exponente que eleva a la conversión fraccional normalizada (z). Esta última se define como:

$$z = \frac{1 - w}{1 - w_\infty} \quad (\text{Ec. IV-12})$$

donde w y w_∞ son las fracciones másicas instantánea y residual, respectivamente.

Por otra parte, el modelo DAEM supone a la degradación térmica como un conjunto de reacciones paralelas de primer orden. En lugar de asumir un único valor de la energía de activación, como en el modelo simple de Arrhenius, se considera una distribución gaussiana $f(E_A)$. Además, este modelo considera que el factor preexponencial varía con la temperatura (Cai y Liu, 2008). La ecuación del modelo es la siguiente:

$$1 - z = \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\frac{A_0}{\beta} \left[\int_0^T T^{3/2} \exp(-E_A / RT) dT \right] \right\} f(E_A) dE_A \quad (\text{Ec. IV-13})$$

y la distribución de la energía de activación es:

$$f(E_A) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E_A - E_{A0})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (\text{Ec. IV-14})$$

donde E_{A0} es el valor medio de la distribución, y σ , la desviación estandar de ésta. En la Ec. IV-13, A_0 es una constante que afecta al factor preexponencial, y β , la velocidad de calentamiento.

Al igual que para el modelo de Arrhenius, los parámetros se ajustaron minimizando la F.O. según la Ec. IV-9 y la bondad de ajuste se evaluó estimando la desviación standard s según la Ec. IV-10.

Los parámetros de ambos modelos que describen la descomposición en el rango de temperaturas de 50 a 600°C, se reseñan en la Tabla IV-16.

Tabla IV-16 Parámetros para los modelos de desactivación y DAEM para la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas.

Muestra	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
Modelo de desactivación						
$k_0 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$	1.0	530	2.9	28	11	129
$E_{Ai} [\text{kJ mol}^{-1}]$	55	88	59	76	65	82
$\delta \times 10^4 [\text{K}^{-1}]$	3	3	5	3	2	4
γ	2	6	3	6	3	15
$s [\%]$	1.0	0.9	1.4	1.7	2.4	1.9
Modelo DAEM						
$A_0 [\text{min}^{-1}]$	2.6	10	3.3	51	3.5	417
$E_{A0} [\text{kJ mol}^{-1}]$	62	72	61	83	62	92
$\sigma [\text{kJ mol}^{-1}]$	7.5	3.8	7.0	3.1	4.9	2.6
$s [\%]$	0.6	1.6	1.2	1.6	1.4	1.7

La energía de activación inicial del proceso para las biomásas vírgenes según el modelo de desactivación es de 55-65 kJ mol^{-1} . Este valor se incrementa en el caso de la pirólisis de las biomásas demineralizadas. Los

mayores valores del parámetro γ para la pirólisis de las biomásas demineralizadas indican que la energía de activación del proceso aumenta más rápidamente con la conversión. Si se tiene en cuenta que la desactivación es más marcada cuando las diferencias entre el reactivo y el producto son más pronunciadas (Balci et al., 1993), la mayor diferencia en las características texturales entre las biomásas demineralizadas y los bio-chars generados a partir de la pirólisis de éstas podría explicar este hecho.

La energía de activación media del proceso para las biomásas vírgenes según el modelo de distribución de energías de activación es de 61-62 kJ mol⁻¹. Este valor se incrementa a 72-92 kJ mol⁻¹ para los procesos que involucran biomásas demineralizadas. El modelo DAEM predice que la desviación estándar de la distribución de energía de activación (σ) disminuye para la pirólisis de las biomásas demineralizadas. Dado que una mayor σ implica un mayor número de reacciones en paralelo, los parámetros estimados indicarían que los minerales presentes en la biomasa contribuirían a que el proceso de la pirólisis tenga lugar mediante una secuencia de reacciones más complejas (Patwardhan et al., 2010).

A modo de ejemplo, en las Figuras IV-25 y IV-26 se muestra el ajuste de los datos experimentales obtenidos para la pirólisis de CM y CM_D, respectivamente, a los tres modelos aplicados.

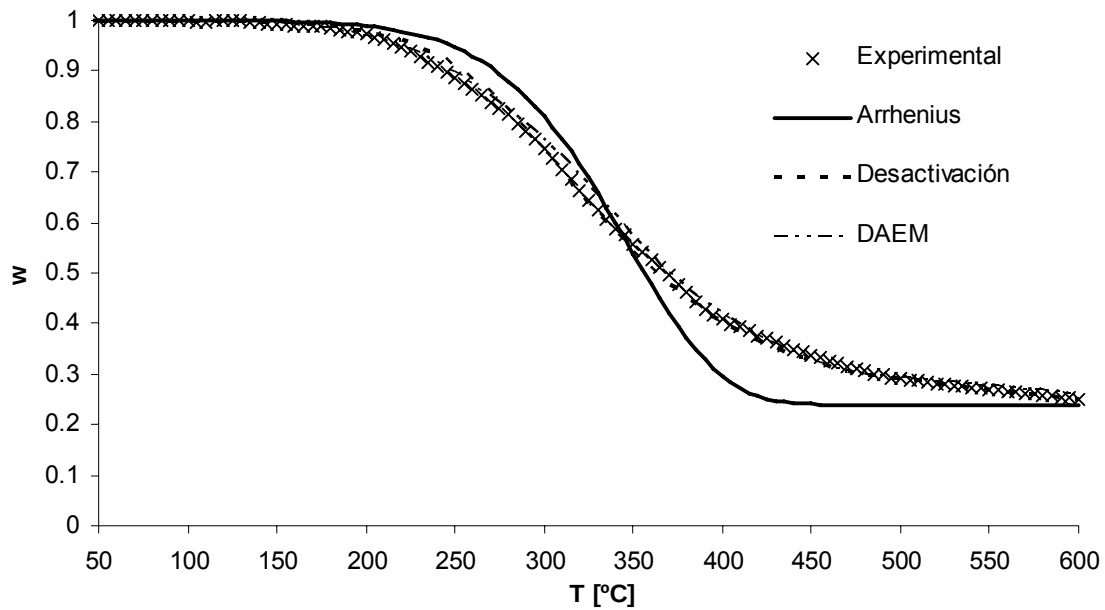


Figura IV-25 Ajuste de los datos experimentales de la pirólisis de las cáscaras de maní prístinas mediante los modelos de Arrhenius, de desactivación y DAEM.

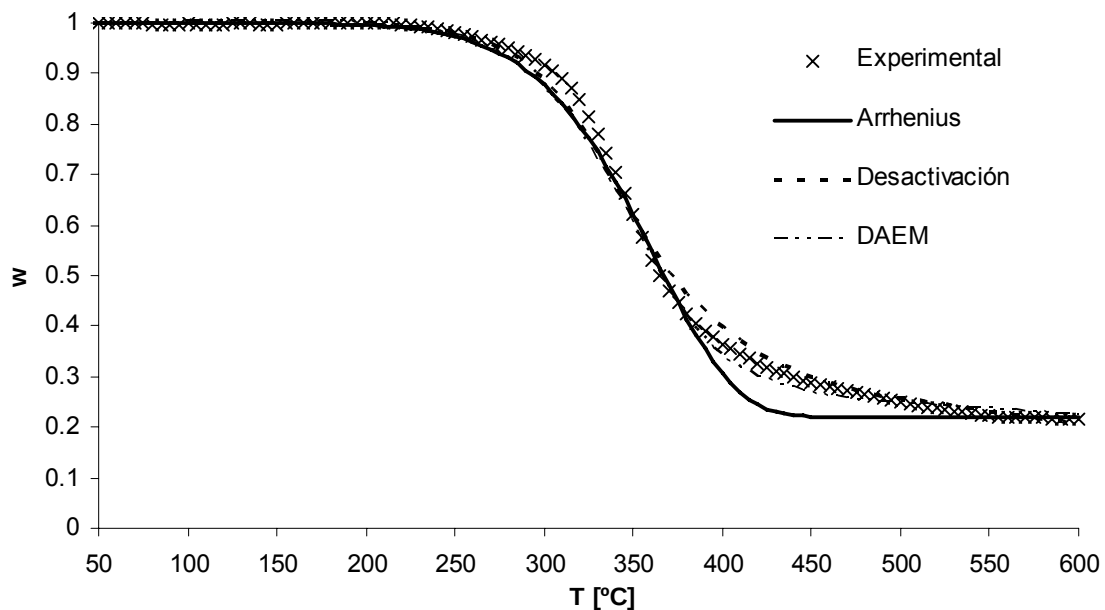


Figura IV-26 Ajuste de los datos experimentales para la pirólisis de las cáscaras de maní demineralizadas a los modelos de Arrhenius, de desactivación y DAEM.

Puede apreciarse que, en ambos casos, el modelo de Arrhenius no predice correctamente la pirólisis para temperaturas elevadas. Para temperaturas menores (hasta 275°C), Arrhenius permite una descripción mejor del proceso para la muestra demineralizada, que para la pirólisis de la cáscaras sin tratar. En cambio, los modelos de desactivación y DAEM permiten un ajuste satisfactorio de los datos en todo el rango de temperaturas estudiado.

IV.2.6.2 Copirólisis de mezclas de biomásas lignocelulósicas y almidón de mandioca

Al igual que en la sección anterior se aplicaron los modelos de Arrhenius, de desactivación y DAEM para caracterizar la cinética de la pirólisis del almidón y la copirólisis de las mezclas de éste con las biomásas lignocelulósicas, en distintas proporciones.

Los parámetros de los tres modelos se listan en las Tablas IV-17 a IV-19.

Tabla IV-17 Parámetros característicos de los modelos de Arrhenius, de desactivación y DAEM para la pirólisis de cáscaras de maní (CM), de almidón de mandioca (AM) y para la copirólisis de sus mezclas (M1, M2, M3).

Muestra	CM	M1	M2	M3	AM
Modelo de Arrhenius					
$k_0 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$	1.4	5.6	11	39	300
$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$	57	64	66	72	80
s [%]	3.4	3.4	2.8	3.4	6.6
Modelo de desactivación					
$k_0 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$	1.0	2.9	180	8900	9×10^7
$E_{Ai} [\text{kJ mol}^{-1}]$	55	59	78	96	140
$\delta \times 10^4 [\text{K}^{-1}]$	3	4	5	4	10
γ	2	4	5	8	200
s [%]	1.0	0.9	1.1	1.9	4.0
Modelo DAEM					
$A_0 [\text{min}^{-1}]$	2.6	3.4	3.1	21	243
$E_{A0} [\text{kJ mol}^{-1}]$	62	63	62	72	78
$\sigma [\text{kJ mol}^{-1}]$	7.5	5.5	4.4	2.1	1.7
s [%]	0.6	1.8	2.7	3.7	6.4

Tabla IV-18 Parámetros característicos de los modelos de Arrhenius, de desactivación y DAEM para la pirólisis de cáscaras de girasol (CG), de almidón de mandioca (AM) y para la copirólisis de sus mezclas (M4, M5, M6).

Muestra	CG	M4	M5	M6	AM
Modelo de Arrhenius					
$k_0 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$	1.7	21	29	106	298
$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$	53	68	70	76	80
$s [\%]$	2.6	1.8	2.1	3.4	6.6
Modelo de desactivación					
$k_0 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$	2.9	12	66	2500	9×10^7
$E_{Ai} [\text{kJ mol}^{-1}]$	59	65	74	91	140
$\delta \times 10^4 [\text{K}^{-1}]$	5	2	2	4	10
γ	3	3	5	8	200
$s [\%]$	1.4	1.5	1.7	2.4	4.0
Modelo DAEM					
$A_0 [\text{min}^{-1}]$	3.3	3.4	27	25	243
$E_{A0} [\text{kJ mol}^{-1}]$	61	62	72	74	78
$\sigma [\text{kJ mol}^{-1}]$	7.0	3.7	3.7	3.8	1.7
$s [\%]$	1.2	1.0	1.7	3.0	6.4

Tabla IV-19 Parámetros característicos de los modelos de Arrhenius, de desactivación y DAEM para la pirólisis del aserrín de cina-cina (AC), de almidón de mandioca (AM) y para la copirólisis de sus mezclas (M7, M8, M9).

Muestra	AC	M7	M8	M9	AM
Modelo de Arrhenius					
$k_0 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$	0.5	26	96	166	298
$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$	56	69	75	77	80
$s [\%]$	3.0	3.0	2.5	2.8	6.6
Modelo de desactivación					
$k_0 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$	11	30	80	260	9×10^7
$E_{Ai} [\text{kJ mol}^{-1}]$	65	68	74	79	140
$\delta \times 10^4 [\text{K}^{-1}]$	2	3	4	5	10
γ	3	3	5	9	200
$s [\%]$	2.4	1.4	1.8	2.0	4.0
Modelo DAEM					
$A_0 [\text{min}^{-1}]$	3.5	38	31	50	243
$E_{A0} [\text{kJ mol}^{-1}]$	62	73	73	75	78
$\sigma [\text{kJ mol}^{-1}]$	4.9	5.1	3.9	3.6	1.7
$s [\%]$	1.4	1.6	1.8	2.4	6.4

Como puede apreciarse en las Tablas IV-17 a IV-19, los tres modelos indican un aumento de la energía de activación del proceso a medida que aumenta el contenido de almidón en la mezcla. Los tres modelos evidencian valores relativamente altos de s para la pirólisis del AM. Los modelos de desactivación y DAEM permitieron, en general, un mejor ajuste de los datos que el modelo de Arrhenius, como resulta de los menores valores de s .

El modelo de desactivación indica que para las mezclas con un mayor contenido de almidón la energía de activación del proceso aumenta con la conversión de una manera más pronunciada que para la pirólisis de mezclas con mayor contenido de biomasa lignocelulósica. Según lo postulado por Balci et al. (1993), la desactivación es más notoria cuando las diferencias entre el reactivo sólido y el producto sólido son más marcadas. Esto está de acuerdo

con las micrografías SEM de los materiales como se analiza más adelante, en la Sección IV.4.3.4.

Por otra parte, si se analizan los valores de los parámetros para el modelo DAEM se puede apreciar que la desviación estandar, σ , aumenta a medida que el contenido de almidón disminuye para las mezclas de las CM y el AM. En los casos de mezclas de CG y AM y de AC y AM, los valores de σ para las mezclas están comprendidos entre los valores de la biomasa y el biopolímero, pero no se aprecia una correlación clara entre el contenido de las mezclas y el valor de σ . La degradación térmica del AM, que consiste básicamente en dos polisacáridos formados por el mismo monómero, podría tener lugar a través de un menor número de reacciones que la pirólisis de las biomásas lignocelulósicas, compuestas por estructuras químicas más complejas. Los valores intermedios de σ para la copirólisis de las mezclas sugiere que la complejidad de estas degradaciones térmicas sería menor a la de la pirólisis de las biomásas lignocelulósicas, pero mayor a la pirólisis de AM.

En las Figuras IV-27 y IV-28 se presentan, a modo de ejemplo, los ajustes de los datos experimentales de la pirólisis de AM y de la mezcla M2, respectivamente, de acuerdo a los modelos aplicados.

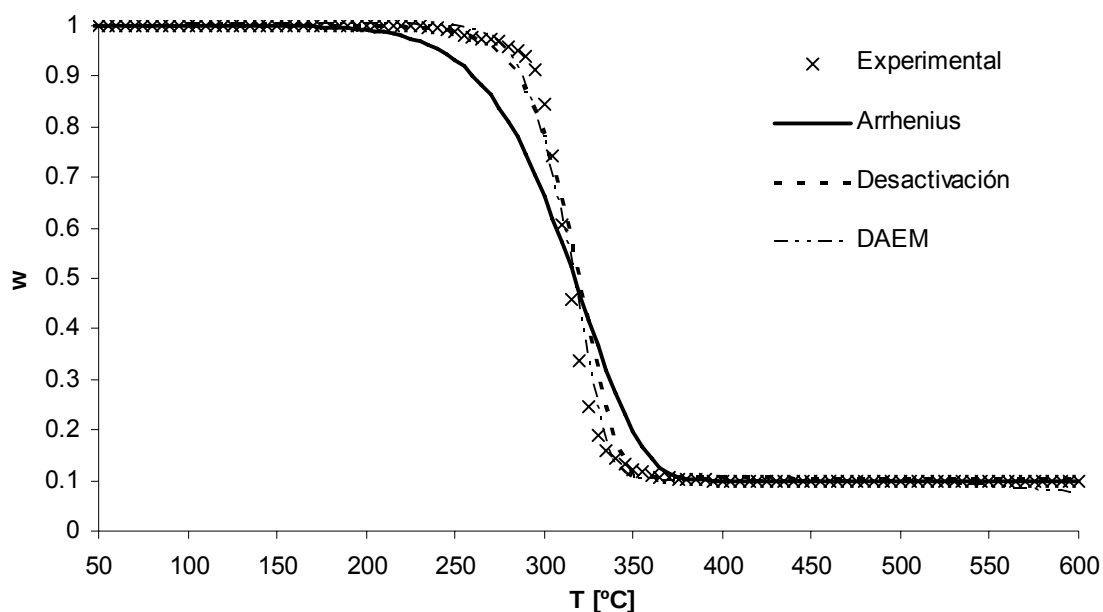


Figura IV-27 Ajuste de los datos experimentales para la pirólisis del almidón de mandioca a los modelos de Arrhenius, Balci y DAEM.

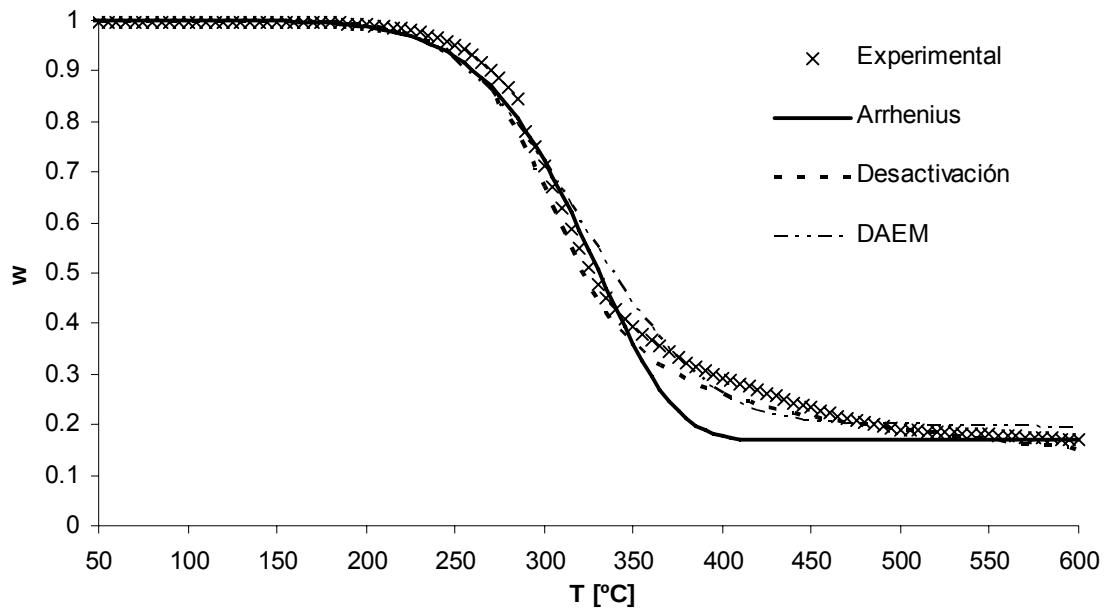


Figura IV-28 Ajuste de los datos experimentales para la pirólisis de la mezcla de cáscaras de maní y almidón de mandioca, en iguales proporciones, a los modelos de Arrhenius, de desactivación y DAEM.

Si bien ninguno de los tres modelos predice razonablemente la abrupta disminución de w , en el caso de la pirólisis de AM, la diferencia entre los valores experimentales y los calculados son mayores al aplicar el modelo de Arrhenius. Por otra parte, en el caso de la pirólisis de M2, tanto el modelo de desactivación como el DAEM predicen adecuadamente la variación de w con la temperatura.

IV.3 Pirólisis de biomásas prístinas y demineralizadas en reactor de lecho fijo

IV.3.1 Rendimientos de los productos

En la Figura IV-29 se presentan los rendimientos obtenidos, a 500°C, para los tres tipos de productos para la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas.

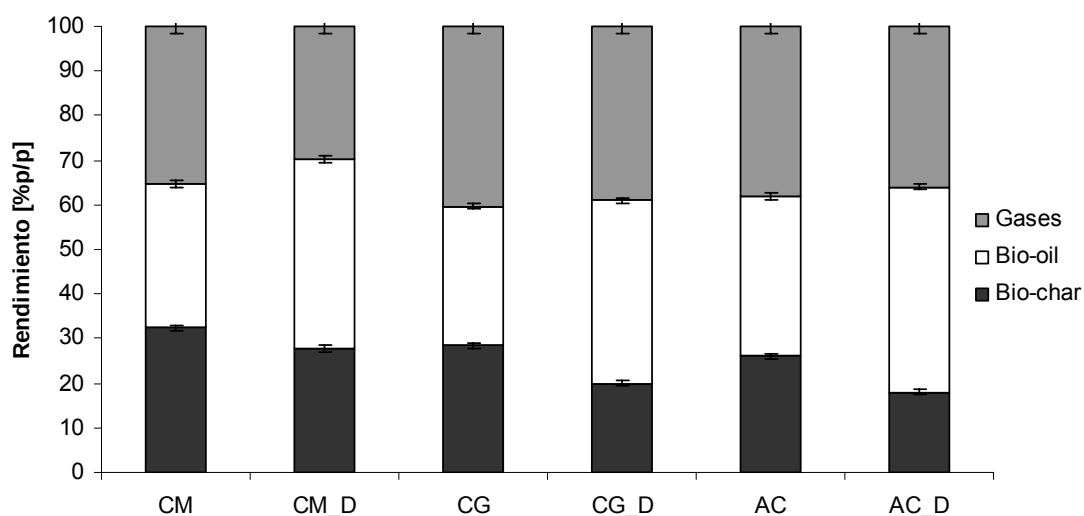


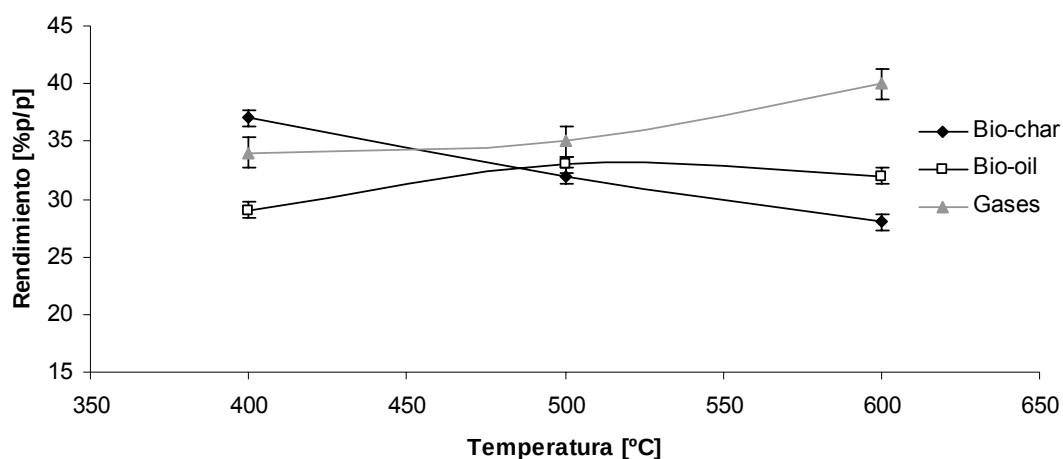
Figura IV-29 Rendimientos de los tres tipos de productos para la pirólisis, a 500°C, de las biomásas prístinas y demineralizadas.

La pirólisis de las biomásas prístinas condujo a rendimientos de bio-oils de aproximadamente 30-35% p/p y de bio-chars de 28-32% p/p. El mayor rendimiento del bio-oil (35%) y el menor rendimiento de bio-char se encontró para la pirólisis del AC. Estos resultados concuerdan con el menor contenido de cenizas de esta biomasa (Tabla IV-1), ya que los minerales favorecerían las reacciones que generan gases y bio-char en detrimento de los productos líquidos (Di Blasi et al., 2009).

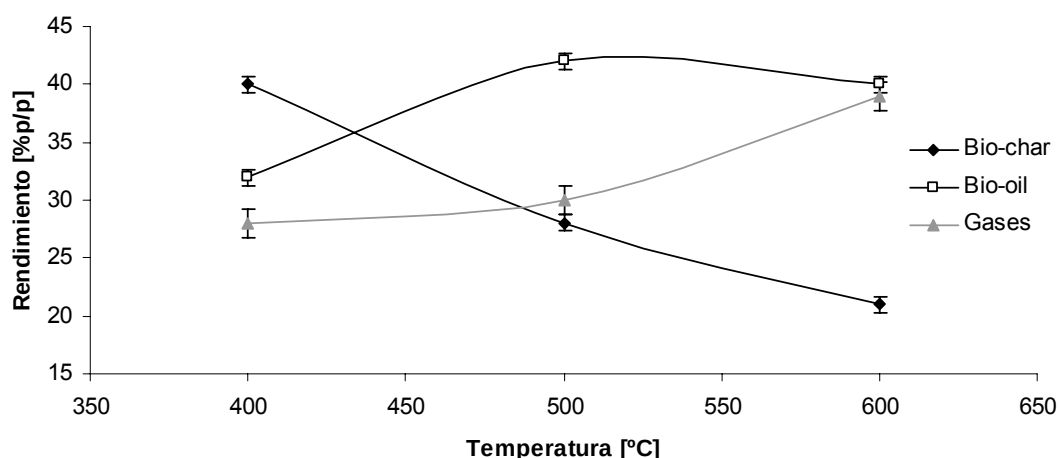
La pirólisis de las biomásas demineralizadas condujo a una mayor generación de bio-oils respecto al generado por la pirólisis de las biomásas prístinas. En concordancia con estos resultados, otros autores también informan un aumento en el rendimiento de los productos líquidos al demineralizar materiales lignocelulósicos y someterlos a pirólisis (Das et al., 2004; Shi et al., 2012; Oudenhoven et al., 2013). Se ha propuesto que el

ataque con ácidos reduce el grado de polimerización de los biopolímeros, facilitando su conversión a productos líquidos (Kumagai et al., 2015). Además, los minerales favorecerían las reacciones generadoras de bio-char y de fragmentación (que dan lugar a gases), en lugar de la depolimerización que influyen positivamente en el rendimiento de los líquidos. La disminución en la generación de bio-char para la pirólisis de las biomásas demineralizadas coincide con la menor fracción de sólido residual observable en los termogramas presentados en las Figuras IV-13 a IV-15.

En la Figura IV-30 se representan las distribuciones de los productos, en función de la temperatura, para la pirólisis de las cáscaras de maní prístinas y demineralizadas.



(a)



(b)

Figura IV-30 Efecto de la temperatura sobre la distribución de los productos de pirólisis para las cáscaras de maní prístinas (a) y demineralizadas (b).

Puede apreciarse que existe un máximo en el rendimiento del bio-oil a 500°C, en ambos casos. A temperatura menores (400°C) no se completaría la volatilización de la biomasa, mientras que a una temperatura mayor (600°C) ocurrirían reacciones secundarias que generarían gases a partir de los vapores (Neves et al., 2011). Respecto a la generación de bio-char, ésta disminuye con el aumento de la temperatura, ya que se favorecerían las reacciones de volatilización. En esa misma dirección, la producción de gases es mayor al incrementar la temperatura.

Los resultados de la Figura IV-30 también indican que la pirólisis de las CM_D condujo a un mayor rendimiento de bio-oil en todo el rango de temperaturas estudiado en comparación con la pirólisis de CM. Por otra parte, si bien a 500°C y 600°C la generación de bio-char para los ensayos usando CM_D fue menor, a 400°C el rendimiento del producto sólido fue mayor que al emplear la biomasa prístina. Este resultado se debería a que a esta temperatura la acción catalítica de los minerales favorecería la generación de volátiles. En cambio, a temperaturas más elevadas los minerales presentes en la biomasa favorecerían reacciones de condensación generando más sólidos (White et al., 2011).

IV.3.2 Características de los bio-oils

IV.3.2.1 Composición elemental, poder calorífico superior y pH

La composición elemental, el pH y el PCS de los bio-oils generados en la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas, a 500°C se reseña en la Tabla IV-20.

Tabla IV-20 Composición elemental, poder calorífico superior y pH de los bio-oils generados en la pirólisis de las biomásas, prístinas y demineralizadas a la temperatura de 500°C.

Bio-oil	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
<i>Análisis elemental [%p/p]^a</i>						
C	49.3	54.9	53.9	47.9	53.4	58.3
H	8.1	6.9	7.1	6.9	5.4	6.7
N	3.7	3.1	0.9	0.8	1.4	0.7
O^b	42.1	35.1	38.1	44.4	39.8	34.3
PCS [MJ/kg]^a	22.5	23.7	23.2	20.1	20.5	23.7
pH	3.1	2.9	3.1	3.2	3.2	2.5

^a Fase orgánica; ^b Estimado por diferencia.

Los bio-oils resultantes de la pirólisis de las tres biomásas prístinas se caracterizaron por presentar contenidos de carbono de 49-54%, hidrógeno entre 5-8% y de oxígeno de 38-42%. En el caso del aserrín de cina-cina y de las cáscaras de maní, la pirólisis de estas muestras demineralizadas (CM_D y AC_D) resultó en un bio-oil con un menor contenido elemental de oxígeno. Asimismo los bio-oils resultantes de la pirólisis de las biomásas demineralizadas presentaron menores contenidos de N. El PCS de los bio-oils resultantes de las biomásas prístinas es de 20-23 MJ/kg siendo ligeramente mayor para el derivado de CG. La remoción de los minerales no mostró una influencia pronunciada y definida para los valores de PCS de los bio-oils.

Los valores de pH para los bio-oils resultaron en el rango típico reportado en la literatura (Bridgwater, 2012). La acidez del bio-oil se debería principalmente a los ácidos carboxílicos que se generan por la degradación de la holocelulosa, en particular ácidos fórmico y acético (Asadullah et al., 2008). Patwardhan et al. (2009) sugieren que la generación de estos ácidos es favorecida por la reacciones de ruptura de anillos de glucosa catalizada por los minerales presentes en la biomasa. Por consiguiente, la pirólisis de biomásas demineralizadas conduciría a bio-oils con un mayor pH. Este resultado sólo se observa levemente para el bio-oil obtenido de la pirólisis de CG_D. En cambio, las pirólisis de CM_D y AC_D condujeron a líquidos con menor pH que la pirólisis de CM y AC. Otros autores también encontraron la misma tendencia.

Reichel et al. (2013) atribuyeron sus resultados a que no habían podido remover totalmente los cloruros de la biomasa tratada con HCl diluido, luego de lavar varias veces con agua destilada la muestra. De esta forma, se podría inferir que parte del HCl empleado en la remoción de los minerales quedó adsorbido en las cáscaras de maní y en el aserrín de cina-cina tratados, y en la pirólisis de estas muestras el HCl podría haber pasado a formar parte del bio-oil producido.

En la Tabla IV-21 se muestran la composición elemental del bio-oil, como así también el PCS y el pH para CM y CM_D a temperaturas de 400°C y 600°C.

Tabla IV-21 Composición elemental, poder calorífico superior y pH de los bio-oils generados por la pirólisis de cáscaras de maní, prístinas y demineralizadas a 400°C y 600°C.

Bio-oil	CM (400°C)	CM (600°C)	CM_D (400°C)	CM_D (600°C)
<i>Análisis elemental [%p/p]^a</i>				
C	51.8	54.5	55.9	55.0
H	6.2	7.3	7.0	6.5
N	2.3	2.2	1.0	1.0
O^b	39.7	36.0	36.1	37.5
PCS [MJ/kg]^a	21.2	23.9	24.0	22.9
pH	3.4	4.0	2.8	3.1

^a Fase orgánica; ^b Estimado por diferencia.

Comparando los resultados de las Tabla IV-20, con los valores de CM y CM_D de la Tabla IV-21, no se encuentra una tendencia definida entre las características del bio-oil (composición elemental, PCS, pH) y la temperatura de pirólisis. No obstante, para todas las temperaturas, la demineralización de las CM condujo a bio-oils con menor contenido de N y menor pH.

IV.3.2.2 Contenido de agua, fenoles y azúcares

En la Tabla IV-22 se presentan los contenidos de agua, de fenoles totales y de azúcares en los bio-oils producidos a partir de la pirólisis de las biomásas a 500°C. El bio-oil producido en la pirólisis de AC presenta un mayor contenido de agua que los que resultan de la pirólisis de CM y CG. Todos estos valores

son inferiores a los informados por Chen et al. (2014) para bio-oils producidos a partir de la pirólisis de bambú moso en reactor de lecho fijo. Los contenidos de azúcares en los bio-oils generados a partir de la pirólisis de las biomásas sin tratar son similares. En cambio, el contenido de fenoles en el bio-oil obtenido en la pirólisis de CM es significativamente menor a los producidos a partir de CG y AC.

Se puede apreciar en la Tabla IV-22 que la pirólisis de las biomásas demineralizadas condujo a la generación de bio-oils con menor contenido de agua. Los minerales presentes en las biomásas catalizarían reacciones, como las rupturas de anillos, que generan agua. Además, los cationes divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}) podrían formar carboxilatos en la biomasa prístina uniendo fragmentos estructurales de la holocelulosa y aumentando el entrecruzamiento. Al reemplazar estos iones por H^+ , en el tratamiento con solución de HCl, estas uniones se desintegrarían, el entrecruzamiento disminuiría y se incrementarían así las reacciones que generan azúcares en lugar de aquellas que producen agua (Mourant et. al, 2011).

Tabla IV-22 Contenidos de agua, de fenoles y de azúcares en los bio-oils generados a partir de la pirólisis de biomásas prístinas y demineralizadas a la temperatura de 500°C.

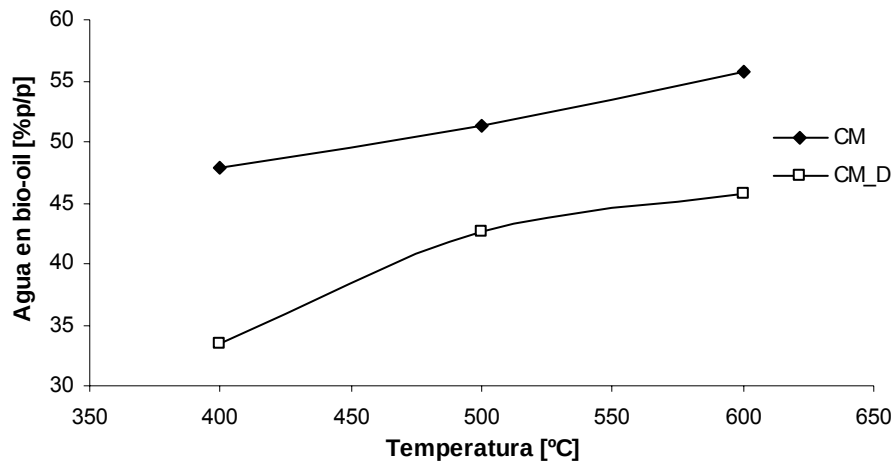
Bio-oil	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
Agua [%p/p]	51.3	42.6	56.7	45.4	61.8	47.9
Fenoles [g dm^{-3}]^a	16.4	27.2	26.8	30.4	25.0	33.1
Azúcares [g dm^{-3}]^a	6.2	29.0	6.6	19.5	7.9	24.5

^a Fase acuosa.

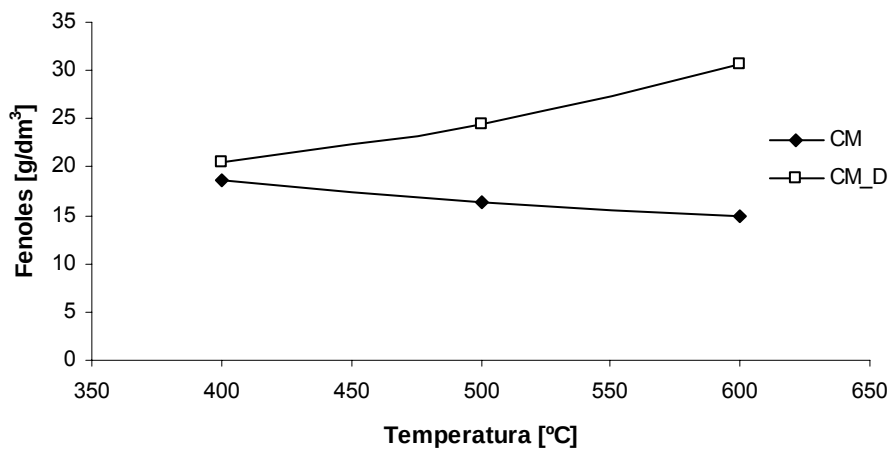
Respecto a la generación de azúcares, los bio-oils producidos a partir de biomasa demineralizadas presentaron un contenido más alto de este tipo de compuestos. La ruptura de los anillos de glucosa, que componen la celulosa, para dar compuestos de bajo peso molecular, se favorecería por la presencia de minerales. Éstos facilitarían que la celulosa se descomponga a una temperatura más baja que la necesaria para la formación de levoglucosano. En cambio, en las biomásas demineralizadas la celulosa se descompondría para dar principalmente el anhidroazúcar mencionado (Eom et al., 2011). La hemicelulosa, en ausencia de minerales, daría lugar principalmente a 1,4-

anhidro-D-xilopiranosas en lugar de compuestos de bajo peso molecular. El levoglucosano presente en el bio-oil puede utilizarse para la síntesis de polímeros quirales y para obtener azúcares fermentables para luego producir bio-etanol (Bennett et al., 2009; Yang et al., 2013). La demineralización también condujo a bio-oils con un mayor contenido de fenoles. Esto podría deberse a que la remoción de minerales disminuyó el grado de entrecruzamiento de la lignina (Kumagai et al., 2015) aumentando su reactividad y produciendo, en consecuencia, una mayor cantidad de fenoles. Asimismo, las biomásas demineralizadas tienen un mayor contenido relativo de lignina (Tabla IV-4) que la biomasa sin tratar. Los fenoles derivados del bio-oil podrían utilizarse para la producción de resina fenol-formaldehído, adhesivos e intermediarios en la síntesis de productos farmacéuticos (Fele Žilnik y Jazbinšek, 2012).

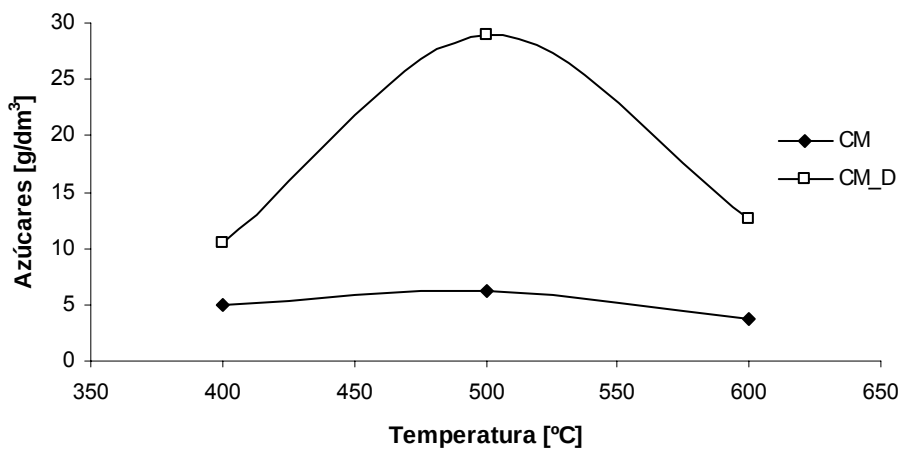
En la Figura IV-31(a-c) se muestra comparativamente el efecto de la temperatura sobre los contenidos de agua, azúcares y fenoles en los bio-oils obtenidos de la pirólisis de las CM y CM_D. Se puede apreciar que el aumento de la temperatura de pirólisis conduce a bio-oils con un mayor contenido de agua, indicando que las reacciones de deshidratación estarían favorecidas por el aumento de temperatura (Akhtar y Amin, 2012). Los mayores contenidos de azúcares se obtuvieron a 500°C. Esto puede atribuirse a que a temperaturas menores (400°C) no se completaría la volatilización de la holocelulosa y a temperaturas más altas (600°C) se producirían reacciones secundarias que generan compuestos de bajo peso molecular, a partir del levoglucosano (Neves et al., 2011). Respecto a la generación de fenoles, el comportamiento con la temperatura es diferente para las cáscaras prístinas y las demineralizadas. Mientras que para los bio-oils derivados de las primeras se observa una leve reducción del contenido de fenoles, el aumento de la temperatura en la pirólisis de CM_D contribuye a la producción de bio-oils con un contenido más alto de estos compuestos.



(a)



(b)

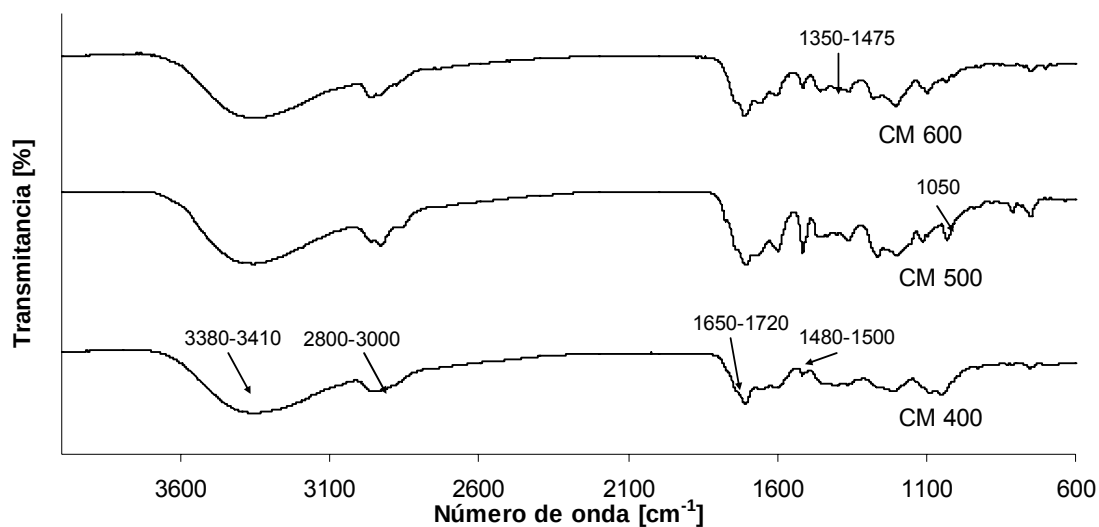


(c)

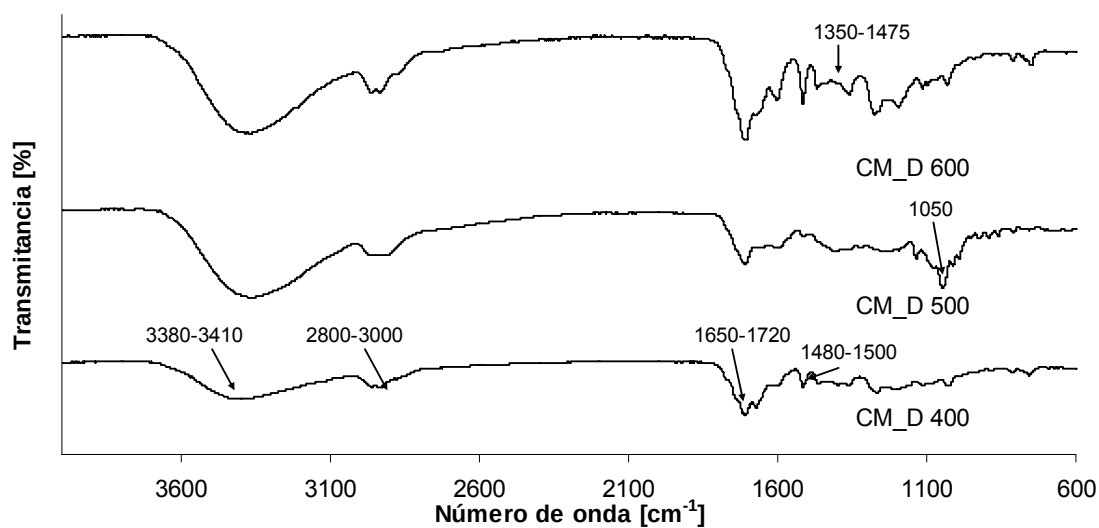
Figura IV-31 Efecto de la temperatura sobre los contenidos de agua (a), fenoles (b) y azúcares (c) en los bio-oils generados a partir de la pirólisis de las cáscaras de maní prístinas (CM) y demineralizadas (CM_D).

IV.3.2.3 Identificación de grupos funcionales

En la Figura IV-32 se presentan los espectros FTIR de los bio-oils generados a partir de la pirólisis de CM y CM_D a distintas temperaturas.



(a)



(b)

Figura IV-32 Espectros FTIR de los bio-oils generados a partir de la pirólisis, a distintas temperaturas, de las cáscaras de maní prístinas (a) y demineralizadas (b).

Las vibraciones de estiramiento entre 3410 y 3380 cm⁻¹ indican la presencia de fenoles y alcoholes. El estiramiento C-H entre 3000 y 2800 cm⁻¹ y las vibraciones de deformación entre 1475 y 1350 cm⁻¹ señalan la presencia de alcanos. Los picos entre 1720 y 1650 cm⁻¹ son atribuibles a la presencia de cetonas o aldehídos. Los picos de absorción entre 1675 y 1575 cm⁻¹

representan vibraciones indicativas de ácidos carboxílicos. Se detectan aromáticos en la región de 1500 a 1480 cm^{-1} ; la vibración de estiramiento en la región de 1230 a 1180 cm^{-1} indica compuestos aromáticos y en 1080-1000 cm^{-1} éteres, tanto aromáticos como alifáticos.

No se detectan diferencias pronunciadas entre los distintos espectros, exceptuando el correspondiente a CM_D (500°C). Éste presenta una banda de absorción mucho más notable a aproximadamente a 1050 cm^{-1} , que correspondería a éteres alifáticos. Esta banda podría deberse al grupo éter del levoglucosano, en coincidencia con el elevado contenido de azúcares determinado para este bio-oil obtenido a 500°C (Figura IV-31).

IV.3.2.4 Identificación de los componentes presentes en los bio-oils

En la Figura IV-33 se presentan los cromatogramas de iones totales para los bio-oils generados a partir de las CM en el rango de temperaturas estudiado y de las CM_D a 500°C, obtenidos mediante GC/MS. En todos los casos, se normalizó el cromatograma respecto al pico más intenso. No se muestran los tiempos de retención menores a 5 minutos, ya que el frente de solvente se encuentra para esos valores. Éste no se resolvió correctamente y dentro de ese pico se encontraron fragmentos cuyos m/z corresponderían a sustancias de bajo peso molecular, tales como ácido acético ($m/z = 60$), furano ($m/z = 68$), furfural ($m/z = 96$) y 5-metilfurfural ($m/z = 110$).

Los principales componentes detectados se listan en la Tabla IV-23. Los mismos se identificaron haciendo uso de tiempos de residencias y espectros de masa publicados en la bibliografía (Patwardhan et al., 2009; Ohra-aho y Linnekoski, 2015; NIST Mass Spec Data Center, 2016).

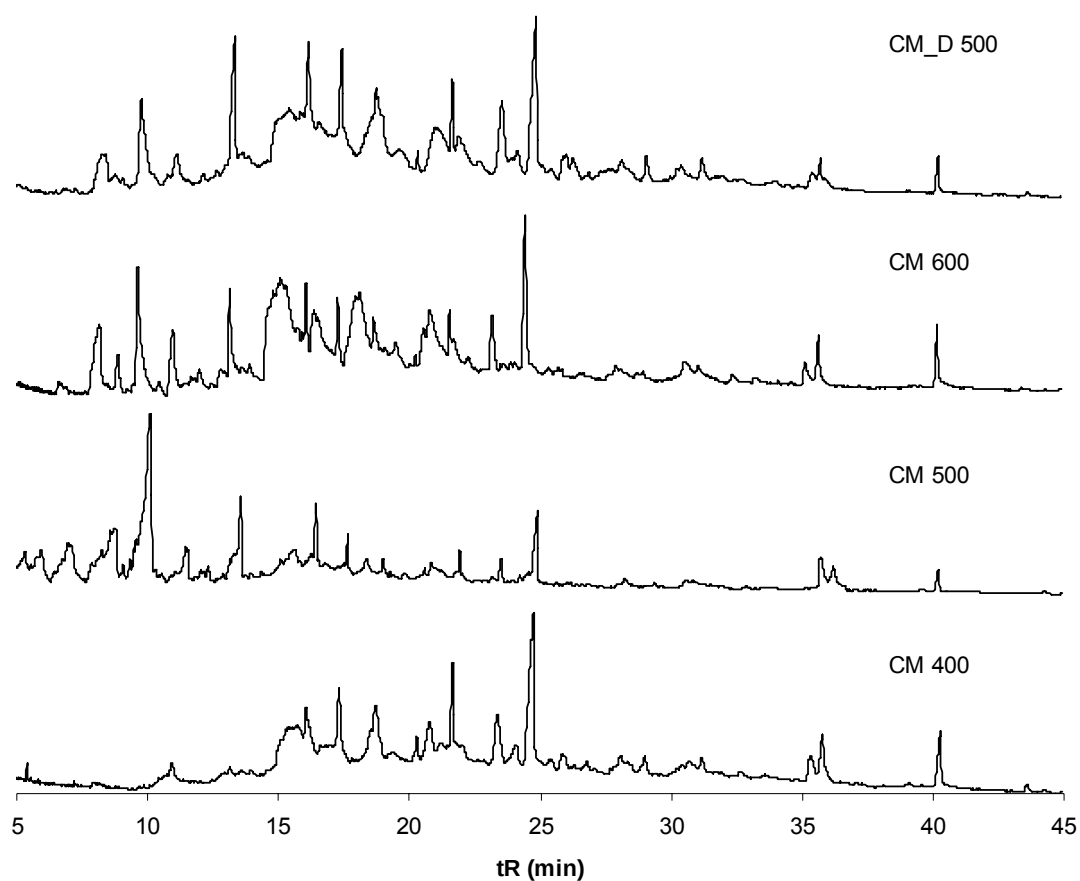


Figura IV-33 Cromatogramas de iones totales para los bio-oils generados a partir de la pirólisis de las cáscaras de maní (CM) a 400°C, 500°C y 600°C, y de las cáscaras de maní demineralizadas (CM_D) a 500°C.

Tabla IV-23 Productos detectados en los bio-oils mediante GC-MS.

tR [min]	Componente
6.7	fenol
8.1	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona
8.8	p-cresol
9.7	2-metoxifenol (guayacol)
10.9	5-hidroximetilfurfural
13.5	4-metil-2-metoxifenol (creosol)
15.0	catecol
18.6	2,6-dimetoxifenol
20.5	vainillina
21.6	4-propenil-2-metoxifenol
24.4	4-propil-2-metoxifenol
35.0	4-propil-2,6-dimetoxifenol
35.6	levoglucosano
40.1	1,6- β -D-glucofuranosa

Los principales componentes derivados de la pirólisis de la holocelulosa de las cáscaras serían la 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, 5-hidroximetilfurfural, levoglucosano y 1,6- β -D-glucofuranosa. En el caso del bio-oil que resulta de la pirólisis de las CM a 400°C, prácticamente no aparecen los picos correspondientes a 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona y 5-hidroximetilfurfural, sugiriendo que a esa temperatura no empezó la transformación del levoglucosano en esos compuestos. Respecto a los productos de la descomposición de la lignina presente en las cáscaras, los picos más importantes corresponderían a derivados del alcohol coniferílico, tales como el guayacol y el 4-propil-2-metoxifenol, y del alcohol sinapílico, como el 2,6-dimetoxifenol.

IV.3.3 Características de los bio-chars

IV.3.3.1 Contenido de cenizas, composición elemental y poder calorífico superior

En la Tabla IV-24 se detallan el contenido de cenizas, el análisis elemental y el PCS para los bio-chars obtenidos a partir de la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas, a 500°C.

Tabla IV-24 Contenido de cenizas, análisis elemental y poder calorífico superior de los bio-chars generados en la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas, a 500°C.

Bio-char	CM	CM_D	CG	CG_D	AC	AC_D
Cenizas [%p/p, base seca]	19.5	2.1	18.0	0.5	5.8	0.7
Análisis elemental [%p/p, base seca y libre de cenizas]						
C	88.0	86.8	80.3	87.0	79.6	82.3
H	2.3	3.0	3.0	2.3	2.0	2.8
N	3.0	4.0	1.1	0.9	0.5	0.9
O^a	6.7	6.2	15.6	9.4	18.9	14.0
PCS [MJ/kg]	32.3	33.0	28.5	29.8	26.7	30.4

^a Estimado por diferencia.

Los resultados de la Tabla IV-24 indican que los contenidos elementales de C de los bio-chars son más altos y los de O y de H son menores a los de las biomásas (Tabla IV-2). Los volátiles generados en la pirólisis contienen O y H, y así los bio-chars se enriquecen en C (Collard y Blin, 2014). El PCS de estos bio-chars es mayor al de las biomásas que los origina (Tabla IV-3), debido al mayor contenido de C y menor contenido de O. Por otra parte, la demineralización de las biomásas no tiene un efecto definido sobre la composición elemental de los bio-chars generados. Sin embargo, la demineralización reduce considerablemente el contenido de cenizas en los sólidos, resultando en un combustible menos corrosivo (Jenkins et al., 1996). Esto conjuntamente con el incremento en el PCS de los bio-chas que se obtienen a partir de las biomásas demineralizadas favorece su aplicación como biocombustible sólido.

En la Tabla IV-25 se muestra el efecto de la temperatura sobre las características de los bio-chars. Se puede apreciar que el aumento de la temperatura de pirólisis conduce a bio-chars con un mayor contenido de C, ya que las reacciones de decarboxilación y deshidratación estarían favorecidas a temperaturas más altas (Kambo y Dutta, 2015). Los valores de PCS a 500°C (Tabla IV-24) y a 600°C son similares y consistentes con el enriquecimiento en carbono de los bio-chars a las temperaturas más altas.

Tabla IV-25 Contenido de cenizas, análisis elemental y poder calorífico superior de los bio-chars generados en la pirólisis de las cáscaras de maní prístinas y demineralizadas, a 400°C y 600°C.

Bio-char	CM (400°C)	CM (600°C)	CM_D (400°C)	CM_D (600°C)
Cenizas [%p/p, base seca]	14.2	19.2	1.8	2.2
<i>Análisis elemental [%p/p, base seca y libre de cenizas]</i>				
C	85.4	91.1	73.5	89.0
H	3.7	1.9	5.0	2.6
N	0.6	0.9	0.5	1.0
O^a	10.3	6.1	21.0	7.5
PCS [MJ/kg]	32.7	33.4	29.3	33.2

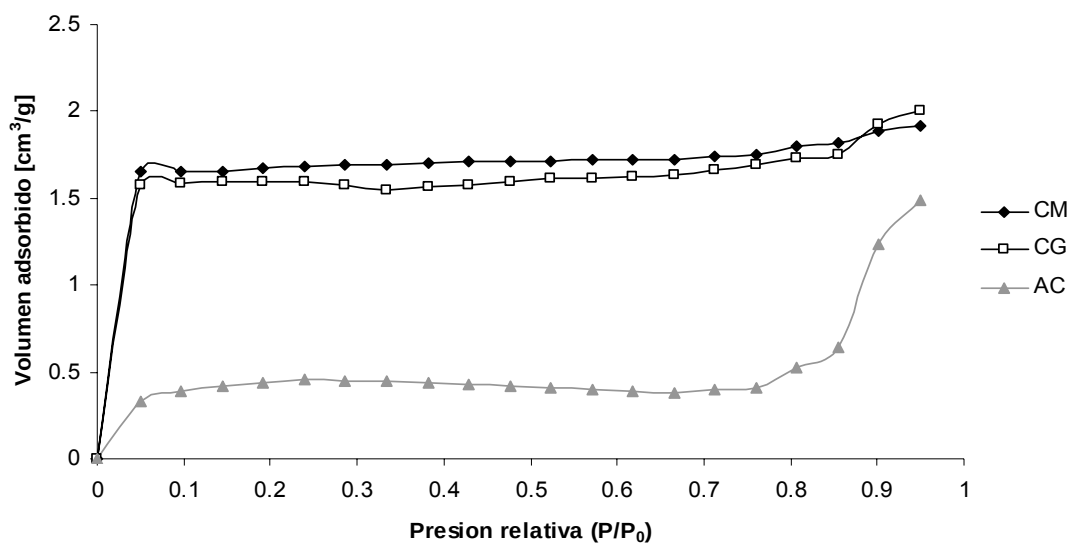
^a Estimado por diferencia.

IV.3.3.2 Características texturales

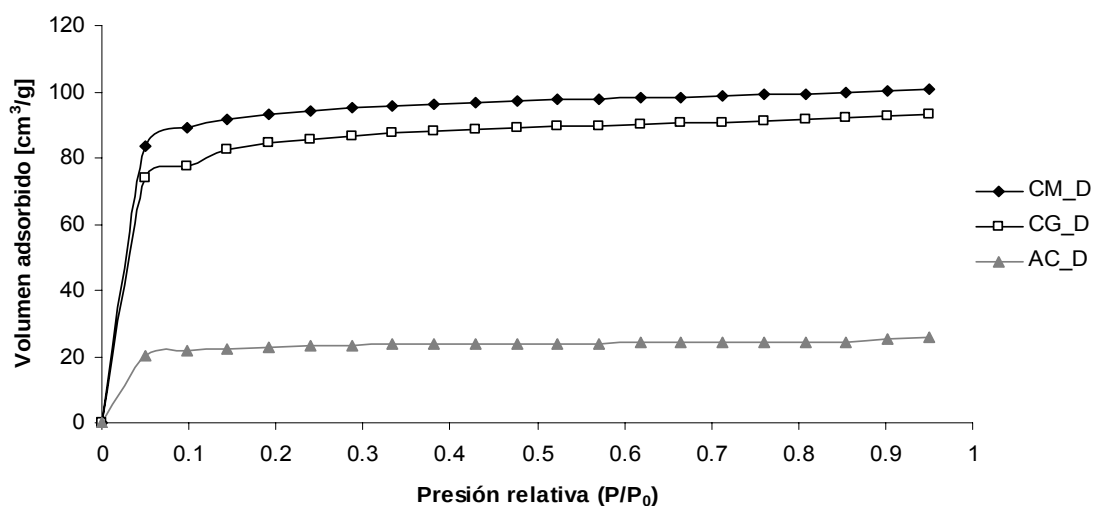
Las isothermas de adsorción de N₂ (-196°C) determinadas para los bio-chars generados a partir de la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas, a 500°C, se muestran en la Figura IV-34. Las propiedades texturales de estos bio-chars estimadas a partir de las isothermas se presentan en la Tabla IV-26.

Las isothermas de los bio-chars, presentan características del Tipo I de acuerdo, a la clasificación IUPAC, indicando estructuras predominantemente microporosas (Rouquerol et al., 1999). Los valores de R_m son inferiores a 2 nm para todos los bio-chars (Tabla IV-26). La comparación de los valores de R_m de los bio-chars con aquellos de las biomásas (Tablas IV-8 y IV-9) indica que la pirólisis conduciría al desarrollo de microporos en los sólidos resultantes.

Como se puede observar (Tabla IV-26), la reducción del contenido mineral intensifica el desarrollo de poros en los bio-chars. El tratamiento con HCl eliminaría minerales que bloquean poros y cuya apertura resultaría en un incremento del área BET (Das et al., 2004). Asimismo, el desarrollo de los poros depende de la cantidad de volátiles liberados durante la pirólisis y de la posibilidad que ocurran reacciones de condensación que conduzcan al bloqueo de los poros. Un aumento de la velocidad de degradación térmica disminuye el tiempo de residencia de los volátiles en los poros, y consecuentemente reduce la posibilidad de condensación (Raveendran et al., 1995; Gonzalez et al., 2008). Dado que la velocidad máxima de degradación para la pirólisis de las biomásas demineralizadas fue, en los tres casos, mayor que para las biomásas prístinas, el aumento del área BET y del volumen total de poros de los bio-chars generados a partir de la pirólisis de las biomásas demineralizadas podría deberse a que el menor tiempo de residencia de los volátiles minimiza la condensación de éstos en los poros.



(a)



(b)

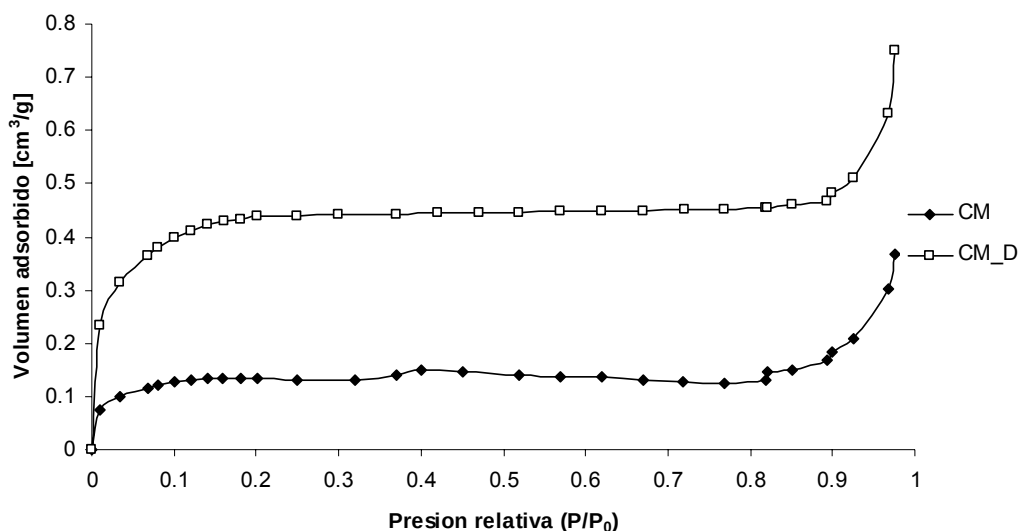
Figura IV-34 Isothermas de adsorción de N₂ (-196°C) de los bio-chars generados a partir de la pirólisis de las biomásas prístinas (a) y demineralizadas (b), a 500°C.

Tabla IV-26 Propiedades texturales de los bio-chars generados a partir de la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas, a 500°C.

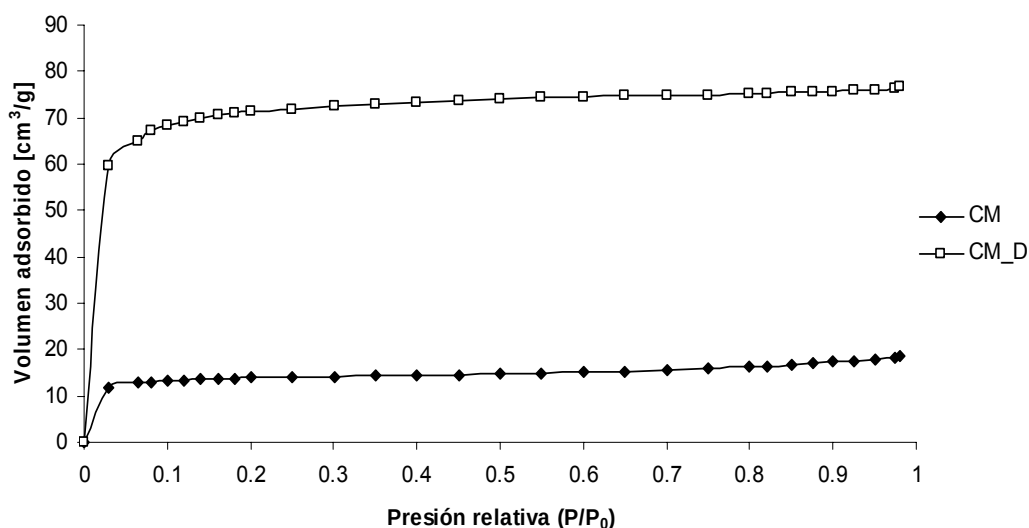
Bio-char	CM	CG	AC	CM_D	CG_D	AC_D
S_{BET} [m ² /g]	5.2	4.6	1.6	300	268	74
V_t [cm ³ /g]	0.003	0.003	0.001	0.16	0.14	0.04
R_m [nm]	1.2	1.7	1.4	0.9	1.1	1.0

Las isothermas de adsorción de N₂ (-196°C) determinadas para los bio-chars generados a partir de la pirólisis, a 400°C y a 600°C, de las cáscaras de

maní prístinas y demineralizadas se presentan en la Figura IV-35. Las propiedades texturales de estos bio-chars se detallan en la Tabla IV-27.



(a)



(b)

Figura IV-35 Isotermas de adsorción de N₂ (-196°C) de los bio-chars generados a partir de la pirólisis de las cáscaras de maní prístinas y demineralizadas, a 400°C (a), y a 600°C (b).

Tabla IV-27 Propiedades texturales de los bio-chars generados a partir de la pirólisis de las cáscaras de maní prístinas y demineralizadas, a 400°C y 600°C.

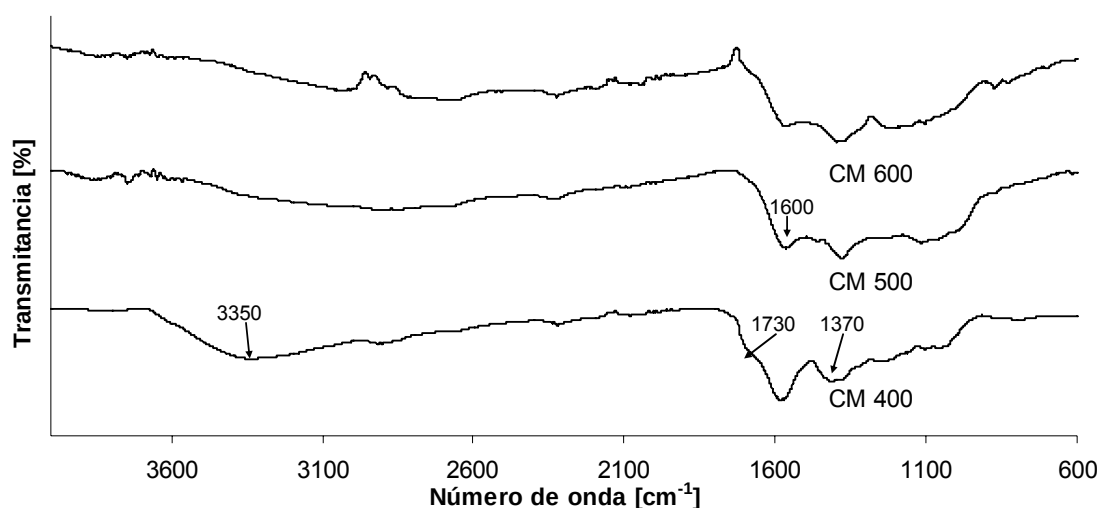
Bio-char	CM (400°C)	CM_D (400°C)	CM (600°C)	CM_D (600°C)
S_{BET} [m ² /g]	0.5	1.6	48	248
V_t [cm ³ /g]	0.001	0.002	0.03	0.12
R_m [nm]	4.0	1.7	1.3	1.0

Los resultados de la Tabla IV-27 indican que el incremento de temperatura a 600°C promueve el desarrollo de poros para el bio-char generado a partir de las cáscaras prístinas. Esta porosidad sería causada por la rápida generación de volátiles y el menor tiempo de residencia de éstos en los poros, según lo explicado anteriormente.

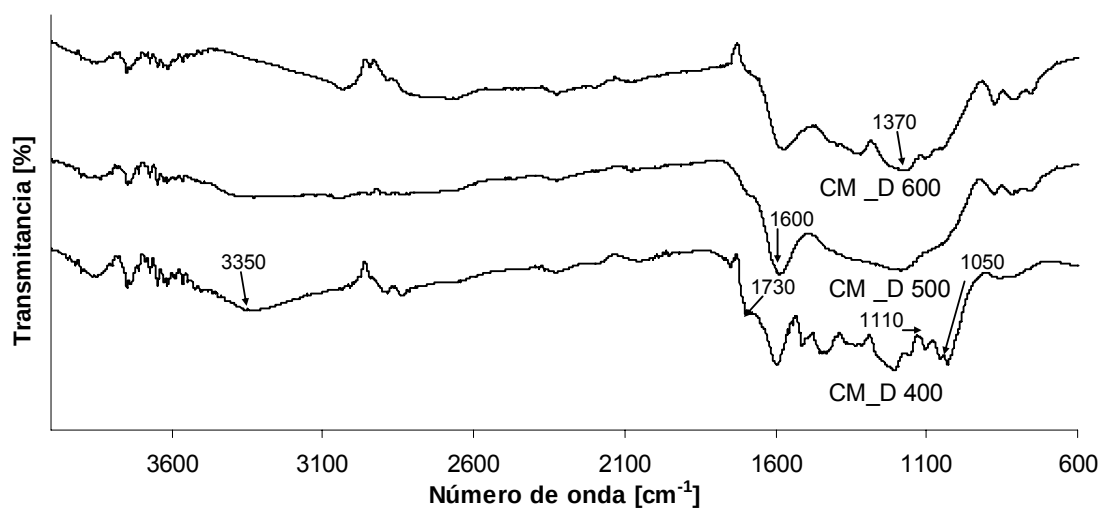
IV.3.3.3 Identificación de grupos funcionales

En la Figura IV-36 se presentan los espectros FTIR de los bio-chars generados a partir de la pirólisis de CM y CM_D a distintas temperaturas. Si se comparan estos espectros FTIR con los obtenidos para las biomásas (Figura IV-3), se puede apreciar que los bio-chars presentan menos grupos funcionales que las biomásas.

En los seis espectros se encuentran bandas de adsorción a 1600 cm^{-1} (vibración de estiramiento del enlace C=C), y a 1370 cm^{-1} (deformación del grupo CH_3) (Yin et al., 2013). Por otra parte, se observa en la Figura IV-36 que a medida que aumenta la temperatura de pirólisis los bio-chars presentan menos grupos funcionales. La banda de absorción del estiramiento del enlace O-H, a 3350 cm^{-1} es fuerte solamente para los bio-chars generados a partir de la pirólisis de CM y CM_D a 400°C. A temperaturas superiores esta banda se vuelve más tenue. El espectro del bio-char generado por la pirólisis de CM_D a 400°C, es el que conserva más grupos funcionales presentes respecto a la biomasa que le dio origen. Se pueden apreciar bandas de absorción a 1730 cm^{-1} (estiramiento del enlace C=O en carbonilos/carboxilos), 1110 cm^{-1} (cetona y ésteres) y 1050 cm^{-1} (estiramiento del enlace C-O en alcoholes/éteres). La detección de estos grupos funcionales está en línea con el elevado contenido de oxígeno elemental de este bio-char (Tabla IV-25).



(a)



(b)

Figura IV-36 Espectros FTIR de los bio-chars generados a partir de la pirólisis de las cáscaras de maní prístinas (a) y demineralizadas (b), a distintas temperaturas.

IV.3.3.4 Características morfológicas

En la Figura IV-37(a-f) se muestran las micrográficas SEM obtenidas para los bio-chars. Se puede apreciar que, para la menor temperatura de proceso (400°C), los bio-chars conservan parte de la estructura residual de las fibras de las cáscaras (Figura IV-4(a)). En cambio, las SEM para los bio-chars obtenidos a las temperaturas más altas sugieren que las fibras se aglomeran entre ellas y pierden su forma característica.

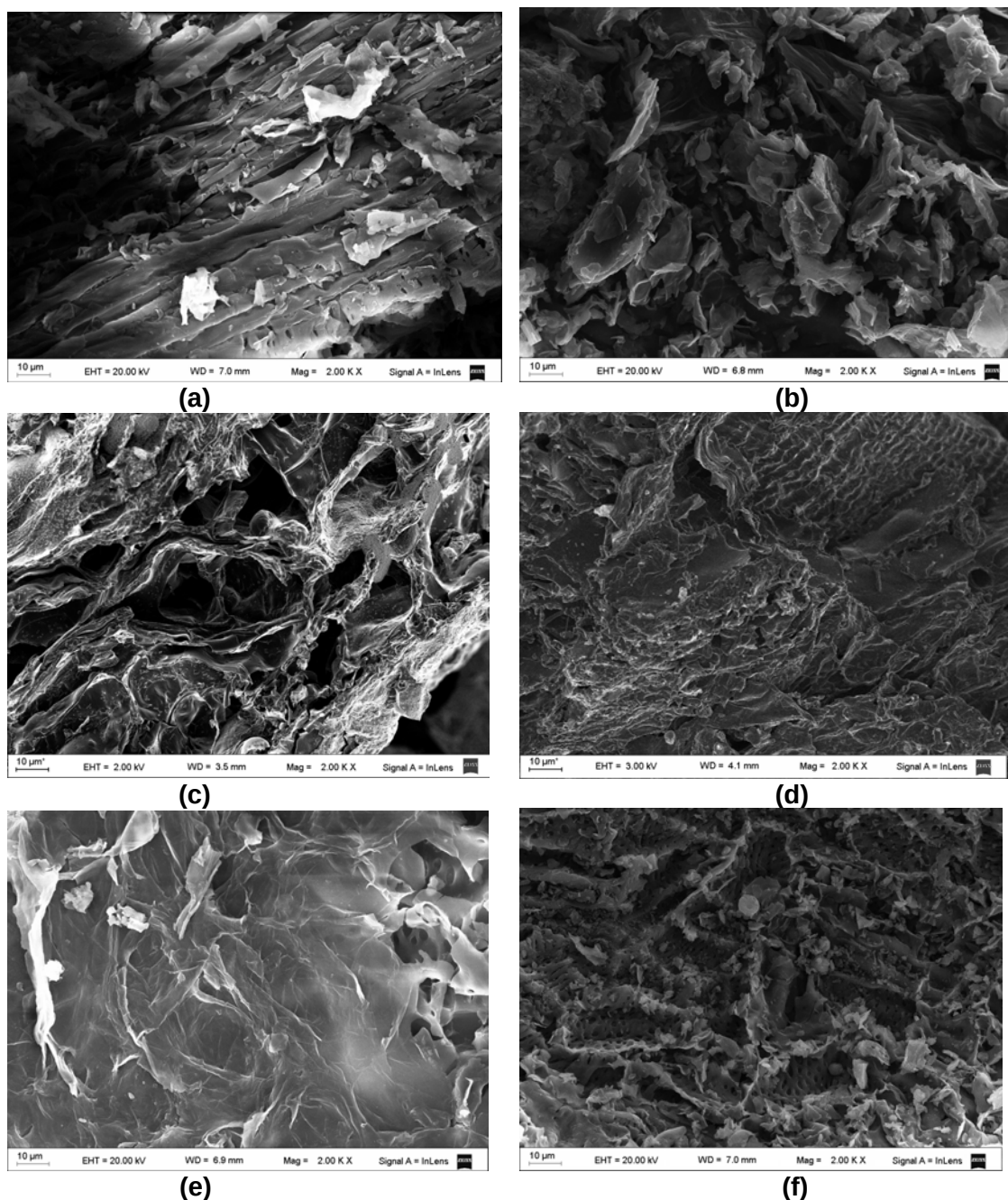


Figura IV-37 Micrografías SEM (2000x) correspondientes a los bio-chars generados a partir de la pirólisis de cáscaras de maní prístinas (a: 400°C; c: 500°C; e: 600°C) y demineralizadas (b: 400°C; d: 500°C; f: 600°C).

IV.3.4 Características de los gases de pirólisis

Los gases generados y detectados en la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas fueron mayoritariamente CO, CO₂, CH₄ e H₂. Si bien otros trabajos también informan C₂H₆ y C₂H₄ en proporciones minoritarias (Horne y Williams, 1996; Couhert et al., 2009), éstos no se detectaron en este estudio con el equipo utilizado.

La cantidad de moles de gas producidos para cada especie a un dado tiempo t se calculó de acuerdo a:

$$G_i = \int_0^t C_i Q dt \quad (\text{Ec. IV-15})$$

siendo G_i , los moles totales generados de la especie gaseosa genérica i , C_i , la concentración molar de la especie i , y Q , el flujo volumétrico total de gas. En las Figuras IV-38 y IV-39 se representan los moles producidos de cada especie gaseosa en función del tiempo de reacción para la pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas, a 500°C, respectivamente.

El gas mayoritario producido en la pirólisis de AC y CG fue CO_2 mientras que la pirólisis de CM generó una mayor cantidad de CO. La pirólisis de las biomásas demineralizadas condujo a una mayor generación de CO en los tres casos. Los metales alcalinos y alcalinotérreos presentes en las biomásas sin tratar promoverían las rupturas de grupos carbonilo y carboxilo que facilitan la generación de CO_2 (Shi et al., 2012). En el caso de las biomásas demineralizadas, estas reacciones resultarían menos favorecidas. Asimismo, entre los constituyentes de la biomasa lignocelulósica, el principal generador de CO_2 sería la hemicelulosa (Yang et al., 2007). Dado que el tratamiento ácido remueve gran parte de este biopolímero de la biomasa (Tabla IV-5), la generación de CO_2 para la pirólisis de las biomásas demineralizadas podría inhibirse. Así, la generación de CO resultaría preponderante en la pirólisis de las biomásas demineralizadas.

Por otra parte, la generación de H_2 en la pirólisis de CM fue mayor que para la pirólisis de las otras dos biomásas. La pirólisis de CM_D resultó en un menor rendimiento de este gas.

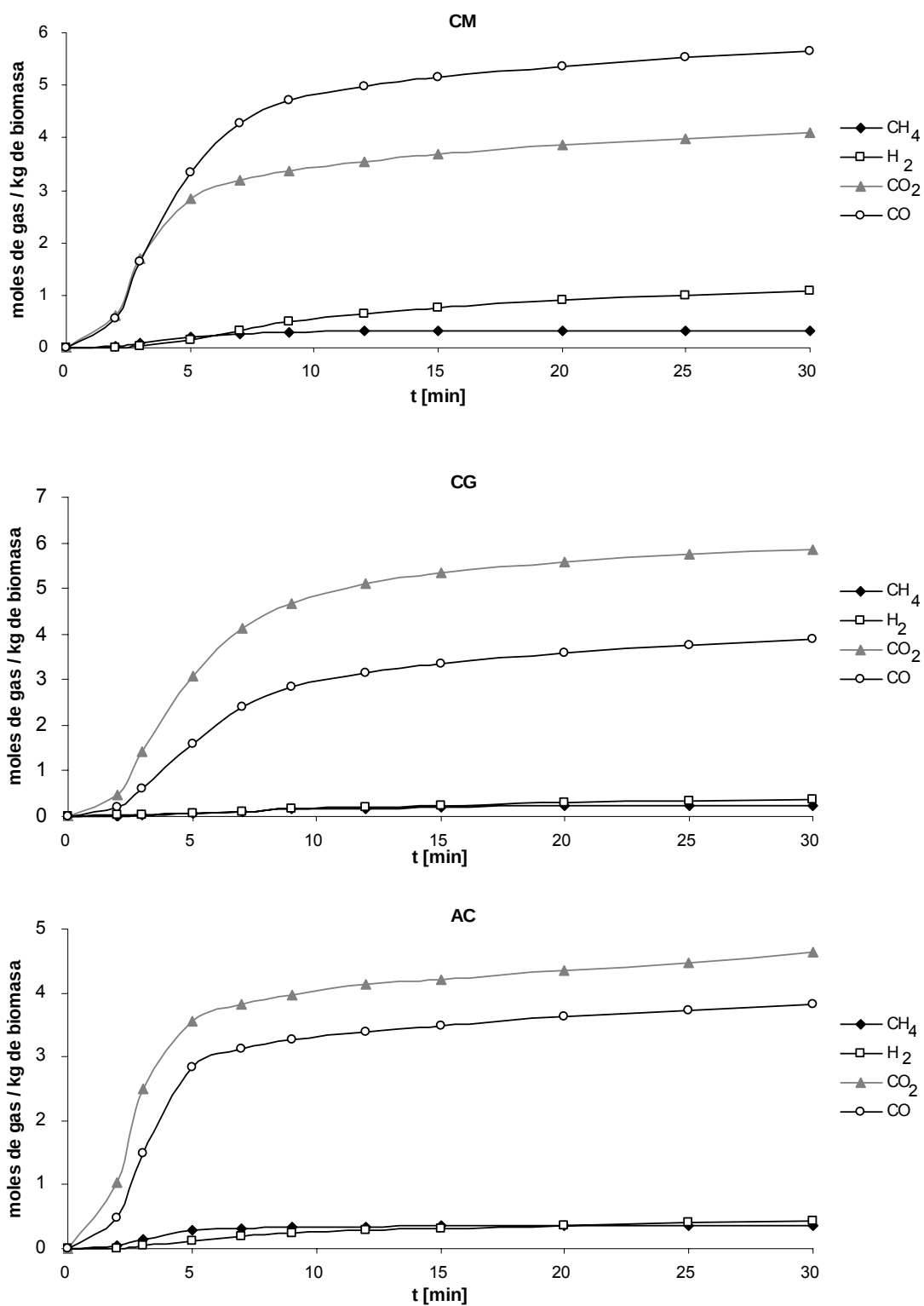


Figura IV-38 Producción de los principales gases generados en la pirólisis de las biomásas prístinas, a 500°C, en función del tiempo.

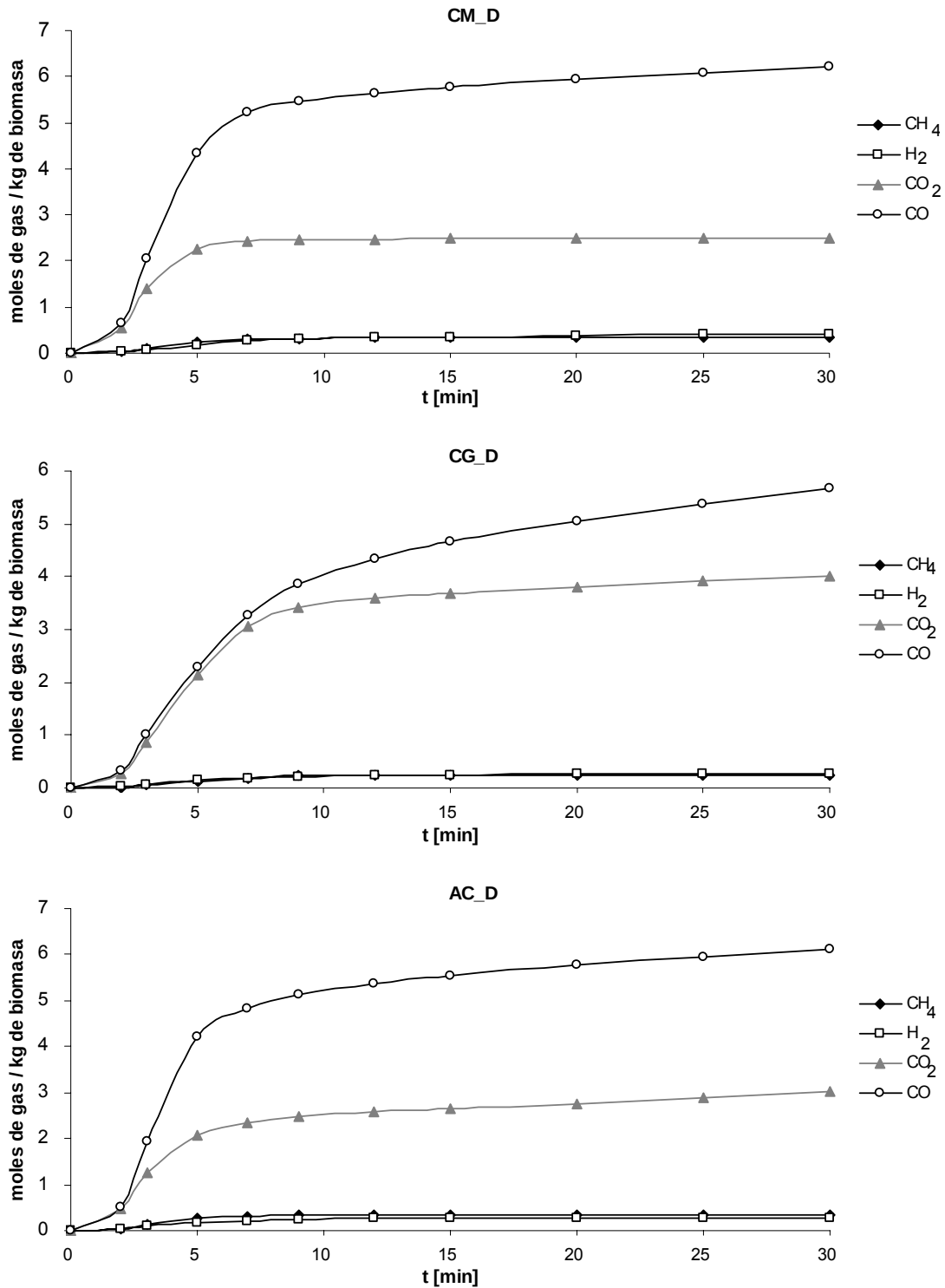


Figura IV-39 Producción de los principales gases generados en la pirólisis de las biomásas demineralizadas, a 500°C, en función del tiempo.

Asimismo, se calculó el PCS de la corriente gaseosa teniendo en cuenta la cantidad de moles producidos de cada especie por unidad de masa de la muestra y el calor de combustión de cada una de las especies, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{PCS} [\text{MJ/kg}] = 0.802 G_{\text{CH}_4} + 0.286 G_{\text{H}_2} + 0.283 G_{\text{CO}} \quad (\text{Ec. IV-15})$$

donde G_i en la Ecuación IV-15 representa la cantidad total de moles de la especie gaseosa i producida por unidad de masa de la muestra.

Los PCS para las mezclas gaseosas generadas en la pirólisis de estas biomásas, expresados en MJ/kg biomasa, son: 1.9 para CM, 2.2 para CM_D, 1.4 para CG, 1.9 para CG_D, 1.9 para AC y 2.1 para AC_D. Si bien el rendimiento de los gases es menor para la pirólisis de las biomásas demineralizadas, el mayor contenido de CO en las mezclas obtenidas aumenta el PCS.

Las Figuras IV-40 y IV-41 muestran la producción de los gases de pirólisis con el tiempo para la pirólisis de CM y CM_D, a 400°C y 600°C.

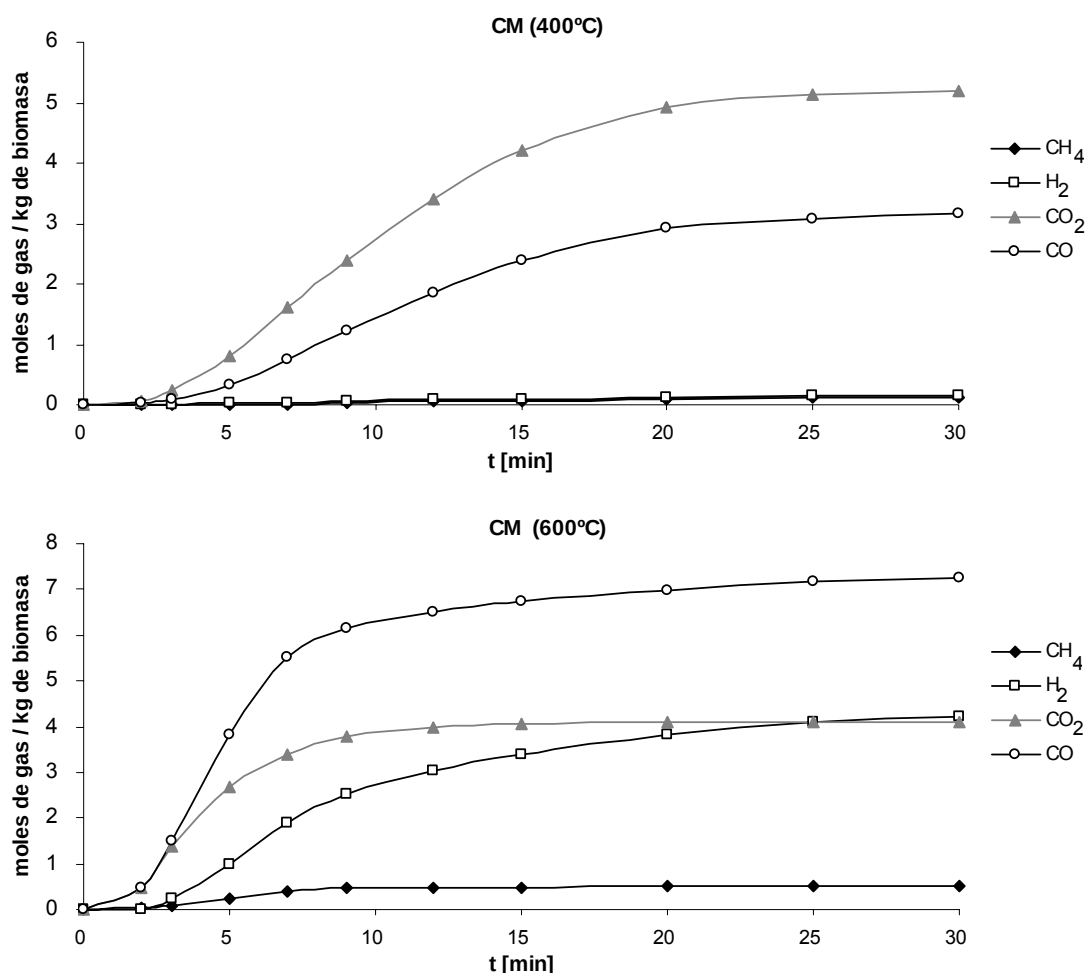


Figura IV-40 Producción de los principales gases generados en la pirólisis de las cáscaras de maní prístinas, a 400°C y 600°C, en función del tiempo.

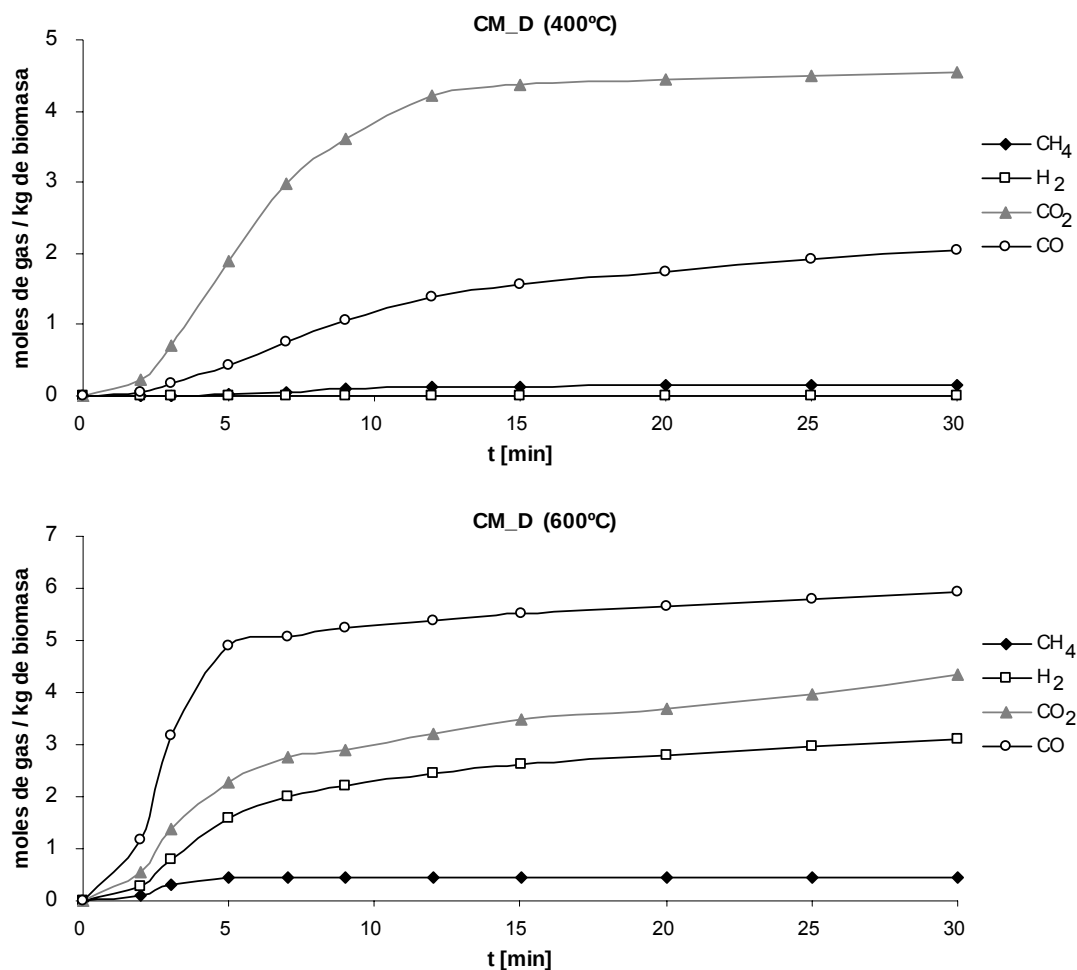


Figura IV-41 Producción de los principales gases generados en la pirólisis de las cáscaras de maní demineralizadas, a 400°C y 600°C, en función del tiempo.

Como puede apreciarse en las Figuras IV-40 y IV-41, el principal gas generado en la pirólisis de las muestras prístinas y demineralizadas, a 400°C, fue CO₂. A esta temperatura, la descomposición de la holocelulosa sería el principal generador de este gas. (Neves et al., 2011). En cambio, a 600°C, al igual que a 500°C, la generación de CO predomina. La reacción de gasificación del char con CO₂ resultando en CO podría contribuir al aumento de la producción de este gas (Encinar et al., 2000). Por otra parte, a la temperatura de 600°C la producción de CH₄ y H₂ posiblemente a partir de la degradación de la lignina resultaría favorecida.

Los valores de PCS para los gases generados en la pirólisis de las cáscaras de maní vírgenes y demineralizadas, expresados en MJ/kg biomasa, son: 1.0 para CM (400°C), 3.7 para CM (600°C), 0.7 para CM_D (400°C) y 2.9 para CM_D (600°C). A mayor temperatura aumenta el PCS, dado el mayor

rendimiento de los productos gaseosos y el mayor contenido de CO, H₂ y CH₄ en éstos. En todos los casos, los gases podrían aportar parte de la energía térmica necesaria para el proceso, resultando éste más sustentable desde el punto de vista energético (Bridgwater, 2012).

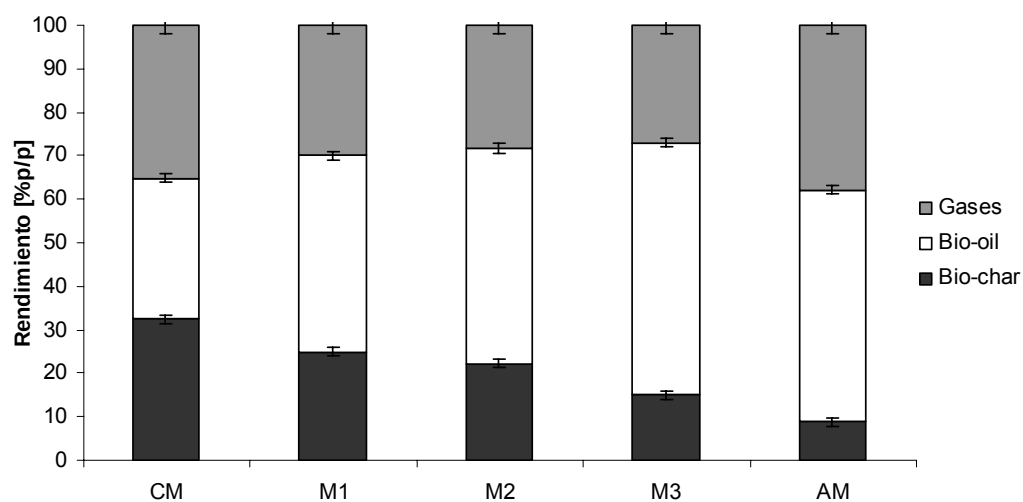
IV.4 Copirólisis de biomasa lignocelulósica y almidón de mandioca en reactor de lecho fijo

IV.4.1 Rendimientos de los productos

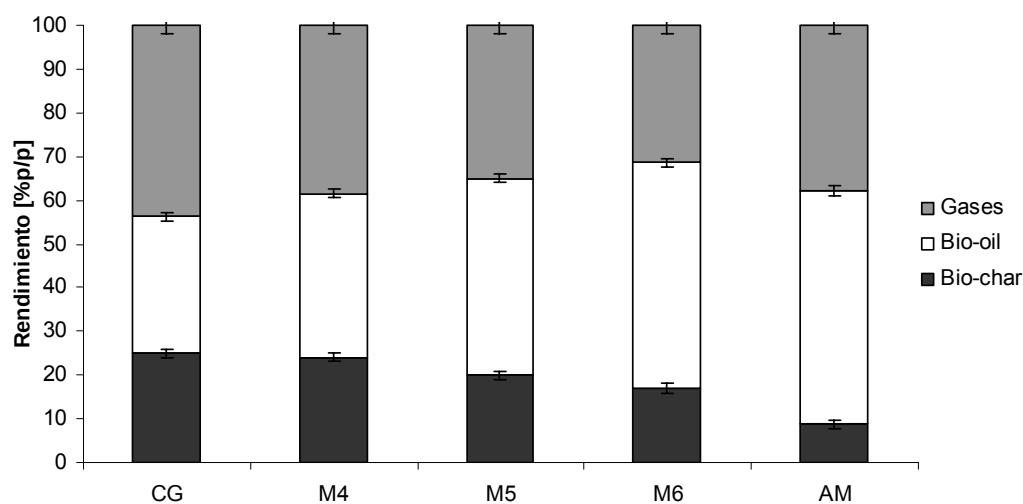
En la Figura IV-42 se presentan los rendimientos obtenidos para los tres tipos de productos en las experiencias de copirólisis a 500°C empleando las distintas mezclas del almidón y las biomasa. Con fines comparativos, se muestran también, los rendimientos para la pirólisis de AM y de cada biomasa a esa temperatura.

Puede apreciarse en la Figura IV-42 que a medida que aumenta el contenido de almidón en las mezclas, la pirólisis de éstas promueve una menor generación de bio-char. Estos resultados están en concordancia con el menor valor de w_{∞} observado en los termogramas de las Figuras IV-16 a IV-18.

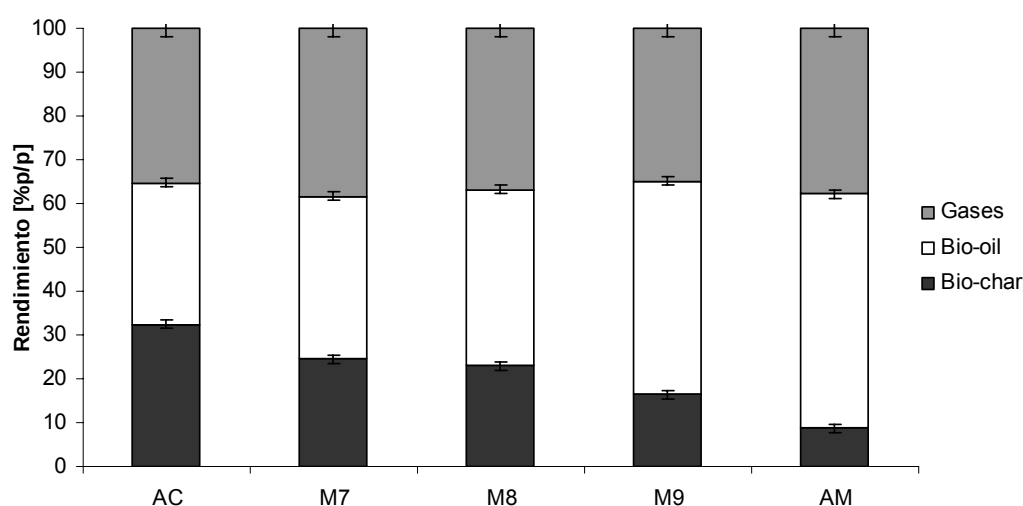
La generación del bio-oil depende fuertemente de la composición de la mezcla. Para las mezclas con un alto contenido de biomasa lignocelulósica, la generación de bio-oil aumenta y la de gases disminuye levemente. En el caso de la copirólisis del almidón y las cáscaras de maní, parecería alcanzarse un máximo en el rendimiento del bio-oil ya que la generación de éste en la pirólisis del almidón (53.4%) fue menor al que resulta de la pirólisis de la mezcla M3 (58.2%). Por el contrario, para las experiencias de copirólisis de almidón y cáscaras de girasol, y de almidón y el aserrín de cina-cina, ninguna mezcla dio lugar a un rendimiento de bio-oil mayor que el que se alcanzó para la pirólisis individual de AM. Los rendimientos mayores, en estos dos casos, se dieron para las mezclas de 75%p/p de almidón y 25%p/p de biomasa, y fueron 51.6% para M6, y 48.7% para M9.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-42 Rendimientos de los tres tipos de productos para la pirólisis, a 500°C, de cáscaras de maní, almidón y mezclas (a); de cáscaras de girasol, almidón y mezclas (b); de aserrín de cina-cina, almidón y mezclas (c).

Para la pirólisis de la mayor parte de las mezclas de biomasa y almidón tuvo lugar una sinergia que generó más producto líquido que el esperado de la media ponderada de los rendimientos de los líquidos generados por la pirólisis de la biomasa individualmente y el AM. Sólo la pirólisis de las mezclas M7 y M8 condujeron a un menor rendimiento de bio-oil que el esperado. La mayor sinergia se encontró para la mezcla M3 (75%p/p AM y 25%p/p CM) y cuyo rendimiento de bio-oil fue 58.2%p/p vs. un valor esperado de 42.7%p/p.

En la Figura IV-43 se representan los rendimientos de los tres tipos de productos para la pirólisis del AM. A diferencia de la pirólisis de las cáscaras de maní, el rendimiento de los líquidos en este caso es máximo a 400°C. Esto se debería a que la volatilización del material prácticamente se completa a esa temperatura, mientras que el craqueo de los vapores para generar gases prevalecería a temperaturas superiores. Por otra parte, el rendimiento del bio-char a 500°C y 600°C no se modifica. Este resultado está en concordancia con los termogramas para la pirólisis de AM (Figura IV-16).

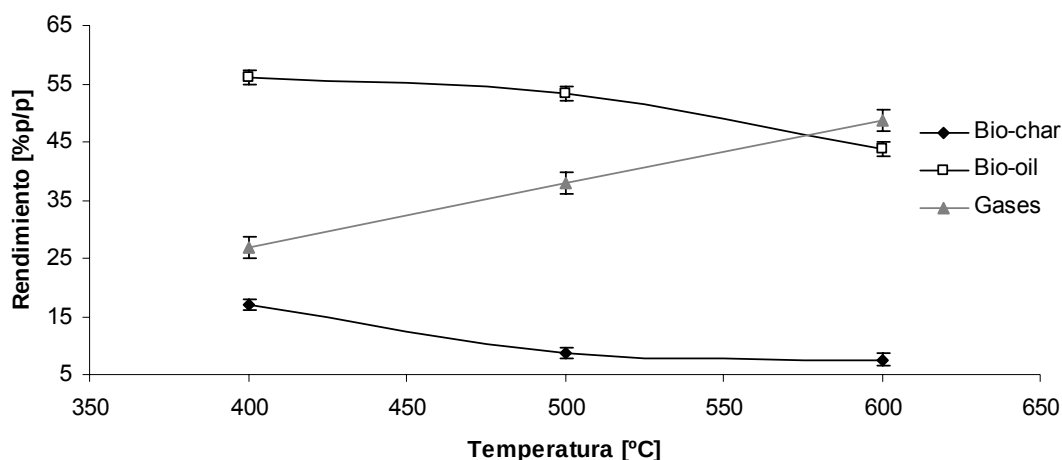


Figura IV-43 Rendimientos de los tres tipos de productos para la pirólisis del almidón de mandioca a distintas temperaturas.

En la Figura IV-44 se muestra el efecto de la temperatura sobre los productos de pirólisis de la mezcla M2 (50%p/p AM y 50%p/p CM). Los valores calculados se obtuvieron como la media de los rendimientos para la pirólisis de CM y AM.

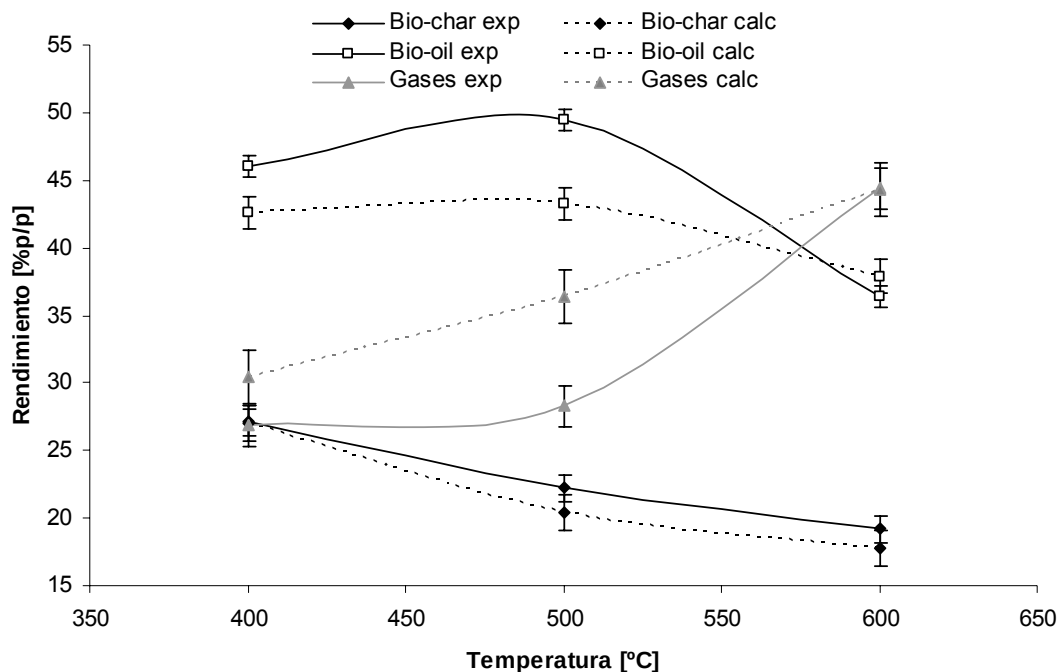


Figura IV-44 Comparación de los rendimientos, experimentales y calculados, de los productos generados en la copirólisis de la mezcla de cáscaras de maní y almidón, en iguales proporciones, a distintas temperaturas.

En la Figura IV-44, prácticamente no se aprecian diferencias entre los valores calculados y experimentales para el rendimiento de los sólidos. Los efectos sinérgicos entre la pirólisis de AM y CM generarían bio-oil adicional para las temperaturas de 400°C y 500°C. A la temperatura de 600°C, el valor experimental y el calculado de los rendimientos son similares. Por otra parte, existen efectos antagónicos en el rendimiento de los gases para las temperaturas de 400°C y 500°C, mientras que no hay diferencias significativas entre los rendimientos calculado y experimental para este tipo de productos para una temperatura de proceso de 600°C.

IV.4.2 Características de los bio-oils

IV.4.2.1 Composición elemental, poder calorífico superior y pH

Las Tablas IV-28 a IV-30 muestran los resultados de los análisis elementales, pH y PCS para los bio-oils producidos por copirólisis, a 500°C, de las mezclas estudiadas como así también los correspondientes a la pirólisis de las biomásas prístinas y del almidón de mandioca, a la misma temperatura.

Tabla IV-28 Composición elemental, poder calorífico superior y pH de los bio-oils generados en la pirólisis de cáscaras de maní, del almidón y de la copirólisis de sus mezclas. T = 500°C.

Bio-oil	CM	M1	M2	M3	AM
<i>Análisis elemental [%p/p]^a</i>					
C	49.3	57.9	53.5	50.0	49.5
H	8.1	7.1	7.8	6.7	7.0
N	2.9	1.9	1.7	0.3	0.0
O^a	39.7	33.0	37.0	43.0	43.5
PCS [MJ/kg]^a	22.6	25.2	24.1	20.9	21.0
pH	3.1	2.9	2.9	2.8	2.7

^a Fase orgánica; ^b Estimado por diferencia.

Tabla IV-29 Composición elemental, poder calorífico superior y pH de los bio-oils generados en la pirólisis de cáscaras de girasol, del almidón y de la copirólisis de sus mezclas. T = 500°C.

Bio-oil	CG	M4	M5	M6	AM
<i>Análisis elemental [%p/p]^a</i>					
C	53.9	61.1	58.6	57.8	49.5
H	7.1	6.9	6.9	6.4	7.0
N	0.9	1.1	0.2	0.2	0.0
O^b	38.1	30.9	34.3	35.6	43.5
PCS [MJ/kg]^a	23.2	26.2	25.0	24.0	21.0
pH	3.1	3.1	3.0	2.9	2.7

^a Fase orgánica; ^b Estimado por diferencia.

Tabla IV-30 Composición elemental, poder calorífico superior y pH de los bio-oils generados en la pirólisis del aserrín de cina-cina, del almidón y de la copirólisis de sus mezclas. T = 500°C.

Bio-oil	AC	M7	M8	M9	AM
<i>Análisis elemental [%p/p]^a</i>					
C	53.4	52.6	51.2	51.9	49.5
H	5.4	6.2	7.4	7.0	7.0
N	1.4	1.2	1.1	0.5	0.0
O^b	39.8	40.0	40.1	40.4	43.5
PCS [MJ/kg]^a	20.5	21.5	21.8	22.1	21.0
pH	3.2	3.1	2.9	2.6	2.7

^a Fase orgánica; ^b Estimado por diferencia.

Los bio-oils generados en la pirólisis de dos de las mezclas de AM y CM, y de las tres mezclas de AM y CG tienen un menor contenido de oxígeno elemental que los líquidos generados en la pirólisis de los componentes individuales. Para ambas biomásas, el menor contenido de oxígeno elemental en los bio-oils se encontró para los obtenidos a partir de las mezclas con 75% de biomasa lignocelulósica (M1 y M4). Para el caso de la copirólisis de AC y AM, los contenidos de oxígeno elemental de los bio-oils producidos por las mezclas son similares al producido por la biomasa individual. Como el contenido elemental de nitrógeno del almidón es muy bajo (Tabla IV-10), la presencia de almidón en las mezclas conduce a bio-oil con menor contenido elemental de N. Esto es beneficioso para el medio ambiente, ya que la generación de NO_x a partir de la combustión posterior de los bio-oils obtenidos mediante mezclas con alto contenido de almidón sería insignificante (Cao et al., 2010). Respecto al PCS de los bio-oils, es de destacar que para los líquidos generados a partir de la pirólisis de las mezclas, excepto para M3, se obtienen valores de PCS superiores a los de la pirólisis de los componentes individuales.

El pH de los bio-oils disminuye a medida que el contenido de almidón en la mezcla que los origina se incrementa. Como el almidón tiene menor grado de polimerización y cristalinidad que la celulosa, su degradación térmica resultaría en una mayor cantidad de compuestos livianos, tales como los ácidos acético y

fórmico, que resultarían en una disminución del pH del bio-oil (Patwardhan et al., 2009).

En la Tabla IV-31 se muestran los resultados del análisis elemental, así como los valores de pH y PCS para los bio-oils generados a partir de la pirólisis de AM y M2, a 400°C y 600°C. Comparando estos resultados con los detallados en la Tabla IV-28, se aprecia que la temperatura no tendría una influencia pronunciada sobre estas características.

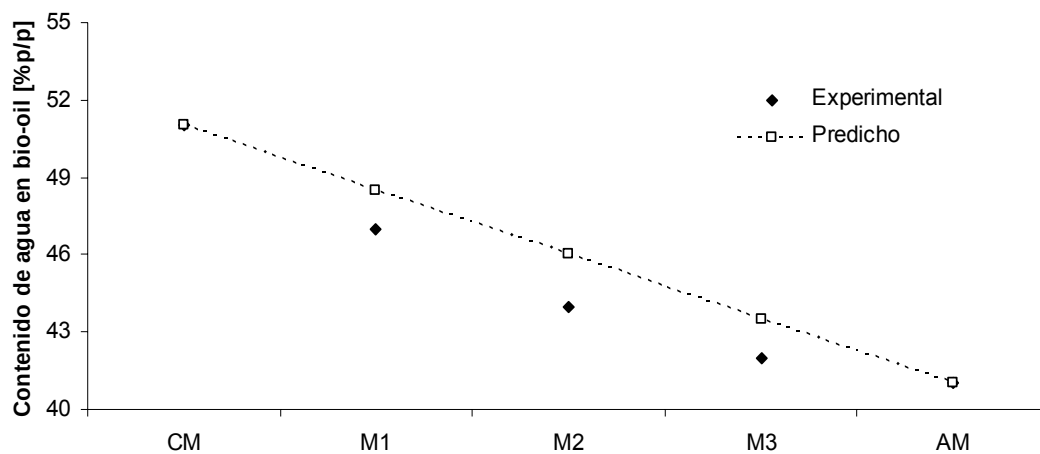
Tabla IV-31 Composición elemental, poder calorífico superior y pH de los bio-oils generados por la pirólisis del almidón y la mezcla de éste y cáscaras de maní, en iguales proporciones, a 400°C y 600°C.

Bio-oil	AM(400°C)	AM (600°C)	M2 (400°C)	M2 (600°C)
<i>Análisis elemental [%p/p]^a</i>				
C	50.4	51.7	54.1	53.2
H	7.0	7.5	7.4	6.2
N	0.4	0.2	0.7	2.9
O^b	42.4	40.7	37.8	37.7
PCS [MJ/kg]^a	22.4	23.5	23.8	21.9
pH	2.7	2.8	3.0	2.8

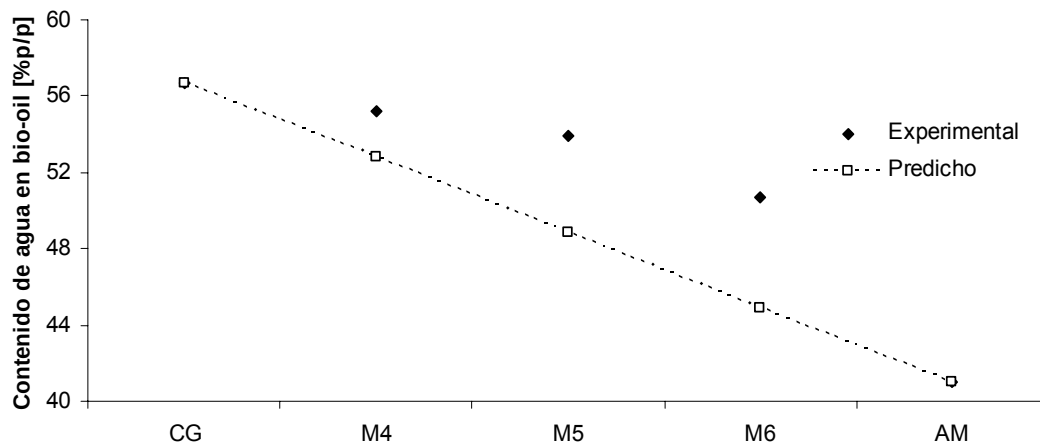
^a Fase orgánica; ^b Estimado por diferencia.

IV.4.2.2 Contenido de agua, fenoles y azúcares

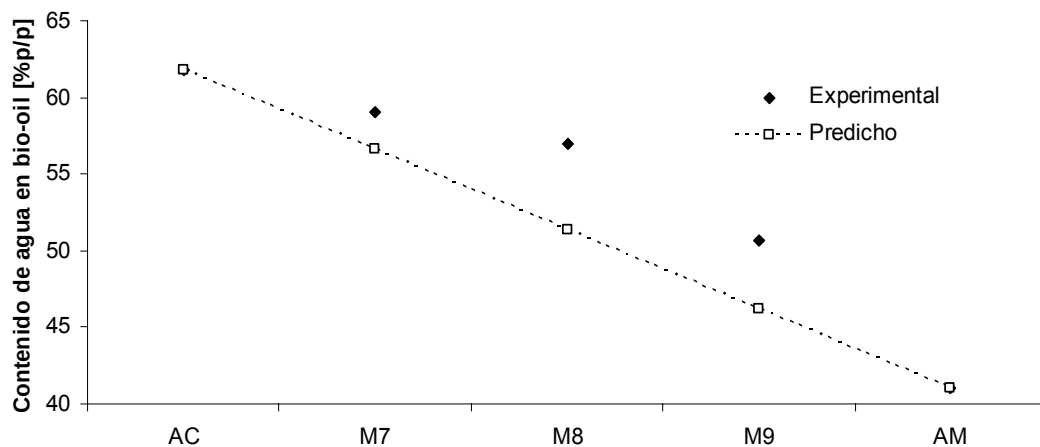
El contenido de agua de los distintos bio-oils generados en la copirólisis de las distintas biomásas prístinas y el almidón de mandioca, a 500°C, se presenta en la Figura IV-45(a-c). Los valores predichos se calcularon como el promedio ponderado del contenido de agua de los bio-oils producidos a partir de la pirólisis de los componentes individuales.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-45 Contenido de agua experimental y predicho en la pirólisis, a 500°C, de cáscaras de maní, almidón y mezclas (a); de cáscaras de girasol, almidón y mezclas (b); del aserrín de cina-cina, almidón y mezclas (c).

A pesar de su mayor contenido de humedad (12%), la pirólisis de AM produjo bio-oils con menos agua que los que resultaron de la pirólisis de las CM, cuya humedad es menor al 7%. Dado que las reacciones de deshidratación tienen una correlación positiva con la generación de bio-char, los bajos rendimientos de bio-char para la pirólisis de AM (Figura IV-43) están de acuerdo con los valores experimentales de generación de agua. La adición de almidón a las distintas mezclas sometidas a pirólisis resultó en un menor contenido de agua en los bio-oils. No obstante, se evidencian efectos sinérgicos solamente en el caso de las mezclas de CM y AM. La copirólisis utilizando CG y AC resultó en un contenido de agua mayor al predicho. La sinergia encontrada en el caso de la pirólisis de CM y AM podría explicarse en base a reacciones entre los volátiles generados en la pirólisis de cada componente o por reacciones entre los volátiles y el bio-char (Cornelissen et al., 2008a). Estos mismos tipos de reacciones secundarias podrían, en el caso de la pirólisis de mezclas con CG y AC, generar agua adicional.

En la Tabla IV-32 se detallan los contenidos de fenoles y azúcares para los bio-oils generados en la pirólisis de AM y la copirólisis de las distintas mezclas biomasa-almidón.

Tabla IV-32 Contenidos de fenoles y de azúcares de los bio-oils generados a partir de la copirólisis de las mezclas y de la pirólisis de almidón, a 500°C.

Bio-oil	Fenoles [g dm ⁻³] ^a	Azúcares [g dm ⁻³] ^a
AM	9.2	20.8
M1	21.0	7.2
M2	22.8	7.0
M3	18.6	11.3
M4	25.4	6.8
M5	25.3	8.9
M6	21.4	12.8
M7	24.2	8.6
M8	26.0	10.2
M9	22.8	13.4

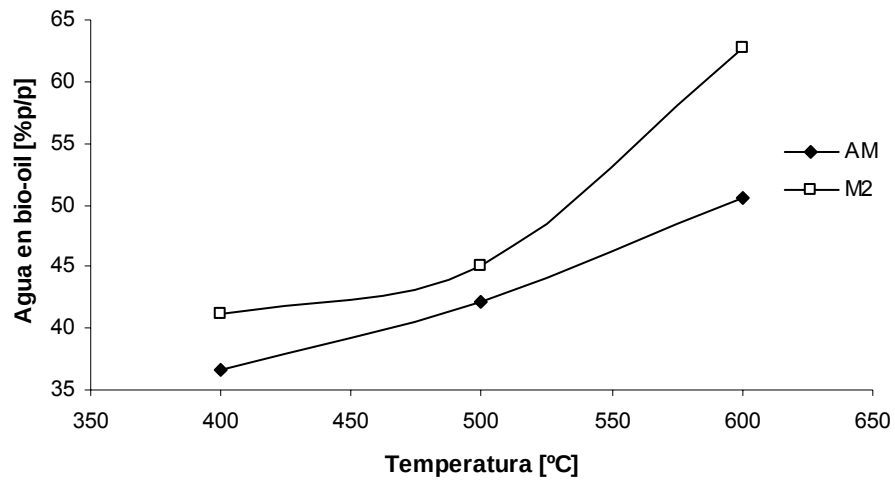
^a Fase acuosa.

Los resultados de la Tabla IV-32 indican una correlación positiva entre el contenido de almidón en las muestras, y el contenido de azúcares en los bio-oils producidos. Por otra parte, los resultados sugieren la existencia de un máximo en el contenido de fenoles para mezclas 50%p/p biomasa y 50%p/p almidón. El valor no nulo para el contenido de fenoles presentes en el bio-oil generado a partir de AM podría deberse a interferencias. Rover y Brown (2013) informan que azúcares reductores, tales como la D-fructosa y la D-manosa, absorben la luz a la longitud de onda estudiada.

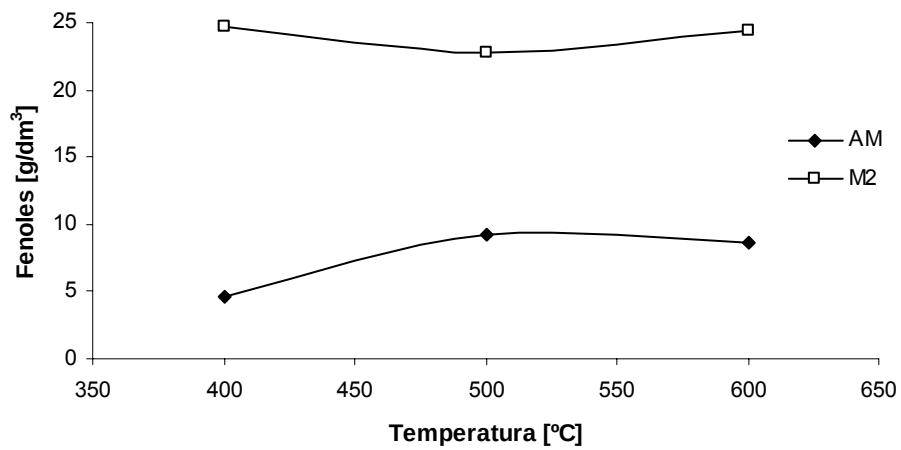
La Figura IV-46 muestra el efecto de la temperatura sobre los contenidos de agua, fenoles totales y azúcares de los bio-oils generados a partir de la pirólisis del almidón y la mezcla M2.

El aumento de la temperatura conduce a un incremento del contenido de agua en los bio-oils para ambas muestras. Para todas las temperaturas, el contenido de agua en el bio-oil generado por la pirólisis del AM es menor que para el bio-oil obtenido a partir de M2. Si se comparan estos valores con aquellos del bio-oil producido a partir de CM (Figura IV-31(a)), la copirólisis conduce a una reducción del contenido de agua en los bio-oils para las temperaturas de 400°C y 500°C. En cambio, a 600°C el contenido de agua del bio-oil generado a partir de M2 es mayor al obtenido utilizando CM, lo que sugiere la existencia de efectos antagónicos a esa temperatura de proceso.

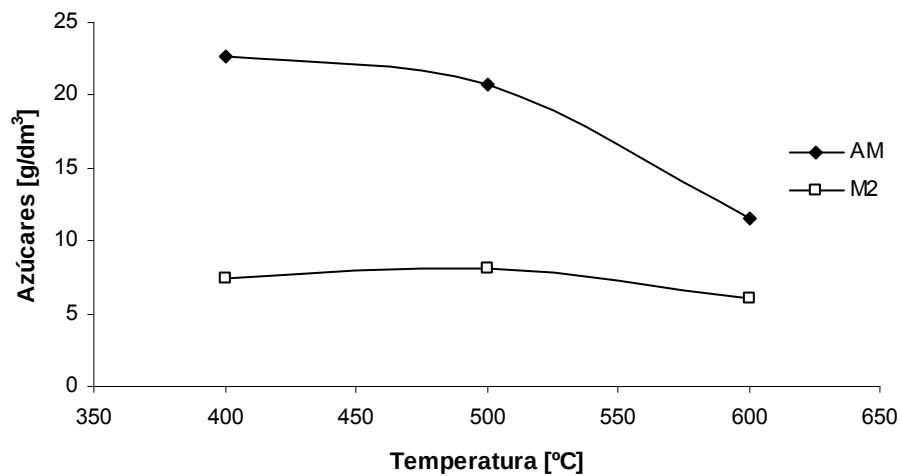
Se aprecia en la Figura IV-46 que el contenido de fenoles en el bio-oil obtenido a partir de la pirólisis de M2 no parece depender de la temperatura en el rango estudiado. Respecto a la producción de azúcares, en el caso de AM, hay una disminución importante del contenido de éstos en el bio-oil generado a 600°C, debido a probables reacciones de ruptura de anillos para dar compuestos de bajo peso molecular. Este comportamiento no es tan marcado para el bio-oil generado por M2.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-46 Efecto de la temperatura sobre los contenidos de agua (a), fenoles en fase acuosa (b) y azúcares en fase acuosa (c) para el almidón y la mezcla de éste con cáscaras de maní, en iguales proporciones.

IV.4.2.3 Identificación de grupos funcionales

Se presentan los espectros FTIR de los bio-oils generados a partir de la copirólisis de CM y AM, en distintas proporciones, en la Figura IV-47. Los grupos funcionales son prácticamente los mismos que los encontrados para los bio-oils generados a partir de las cáscaras de maní.

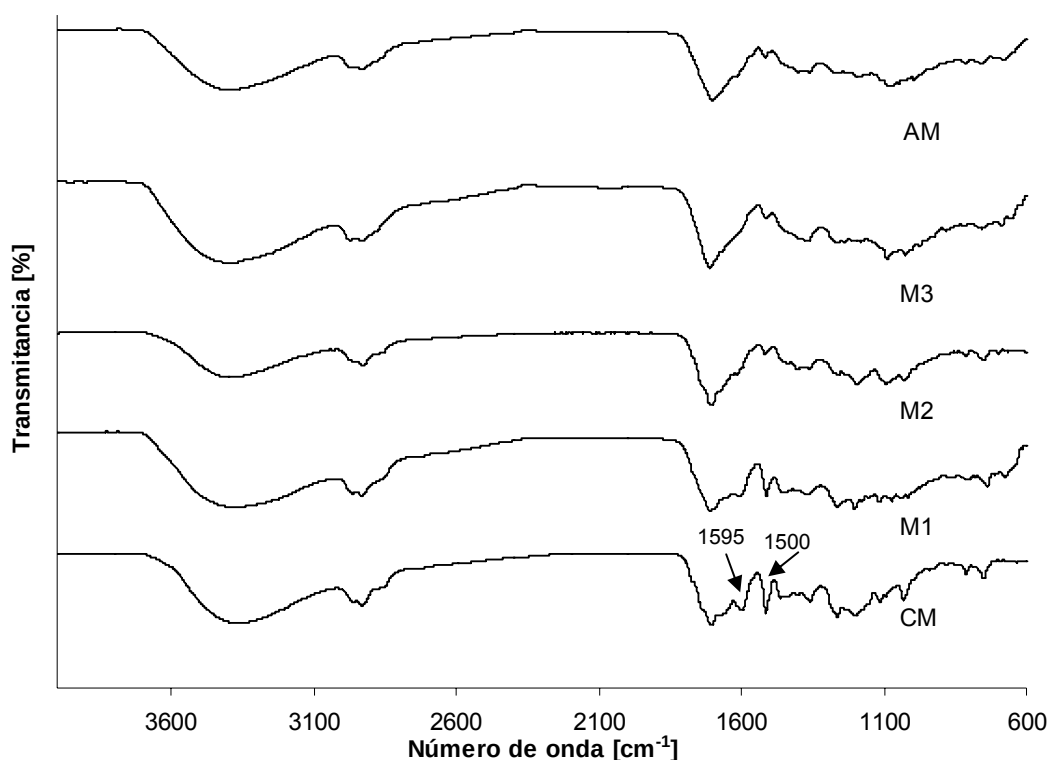
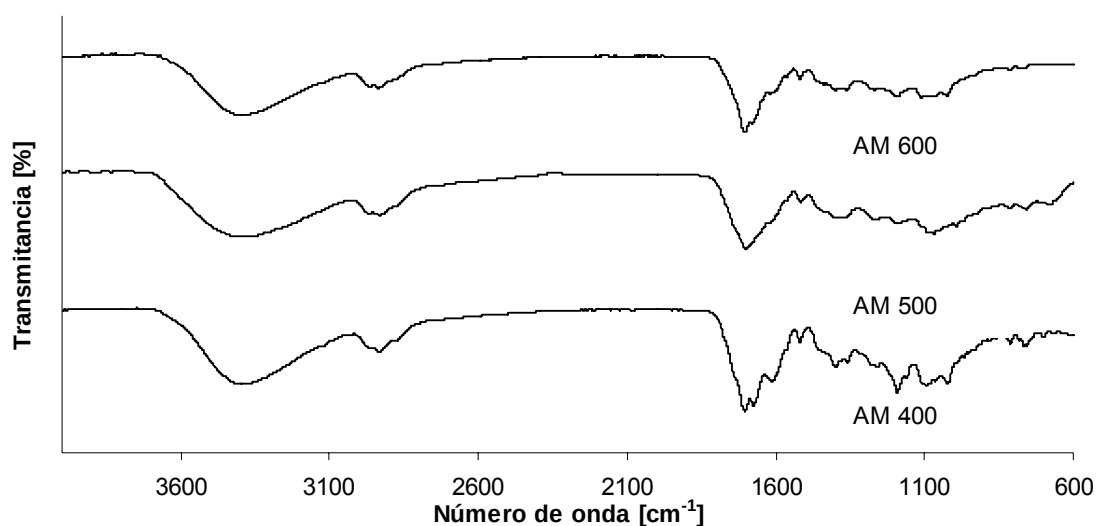


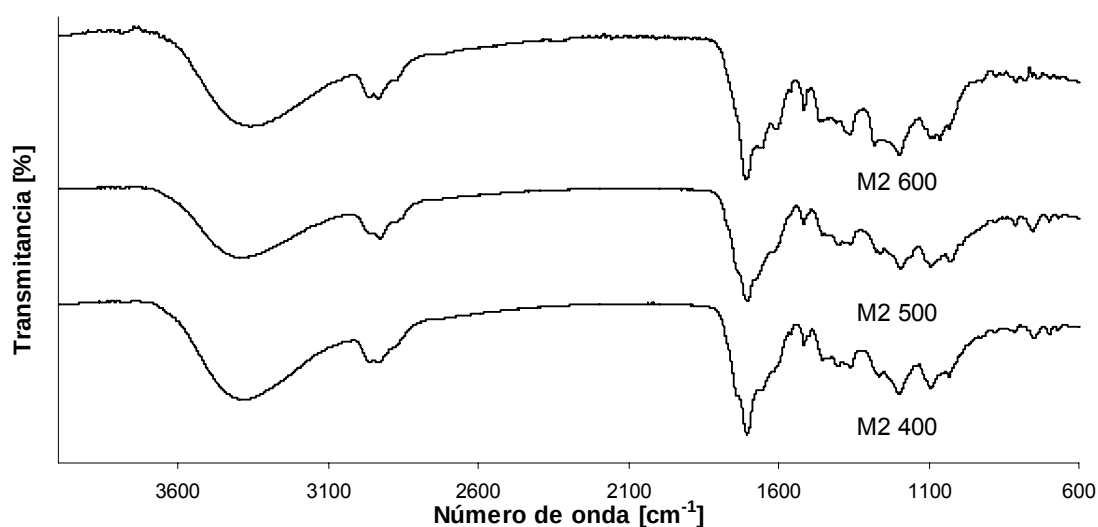
Figura IV-47 Espectro FTIR de los bio-oils generados en la pirólisis del almidón, las cáscaras de maní y de sus mezclas, a 500°C.

Las bandas más agudas en los números de onda de 1595 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} pueden apreciarse para los bio-oils generados a partir de mezclas con mayor contenido de cáscaras. Estas bandas son características de vibraciones de anillos aromáticos, lo que sugeriría un mayor contenido de compuestos fenólicos en estos bio-oils, y concuerdan con el mayor contenido relativo de lignina en las mezclas que los originan.

La Figura IV-48 muestra los espectros FTIR para los bio-oils obtenidos en la pirólisis del AM y de la mezcla M2, a distintas temperaturas. No se encuentran grandes diferencias en las bandas observadas, sugiriendo que la temperatura del proceso no afecta en forma pronunciada los grupos funcionales en estos bio-oils.



(a)



(b)

Figura IV-48 Espectros FTIR de los bio-oils generados en la pirólisis, a distintas temperaturas, del almidón (a) y de la mezcla de éste y cáscaras de maní, en iguales proporciones (b).

IV.4.2.4 Identificación de los componentes presentes en los bio-oils

En la Figura IV-49 se presentan los cromatogramas de iones totales para los bio-oils generados a partir de la pirólisis del AM y de la mezcla M2, a 500°C.

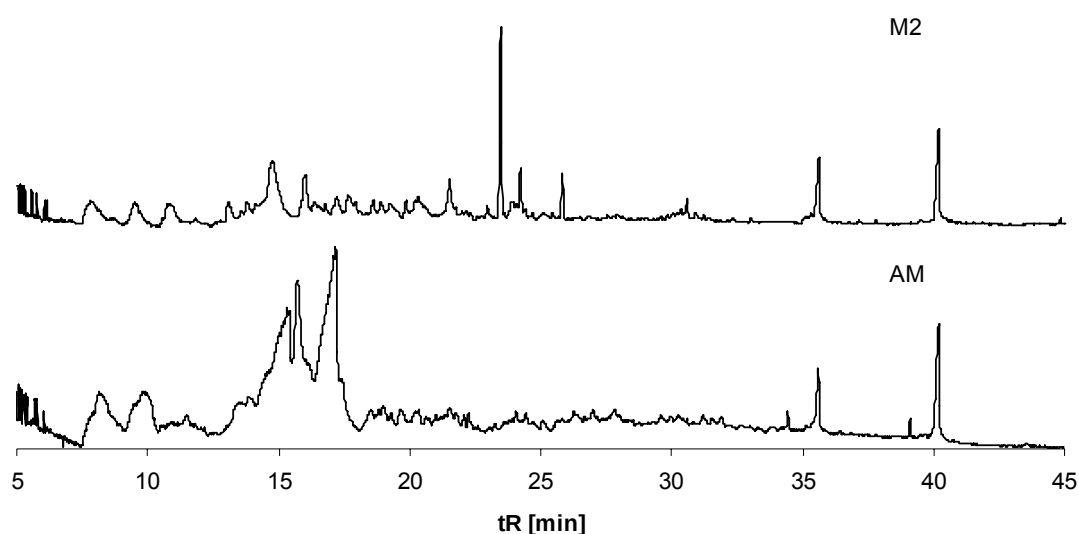


Figura IV-49 Cromatograma de iones totales para los bio-oils generados a partir de la pirólisis del almidón y de la mezcla de éste y cáscaras de maní, en iguales proporciones, a 500°C.

El cromatograma del bio-oil resultante de la pirólisis de AM difiere de aquellos presentados en la Figura IV-33 para los que resultan de la pirólisis de las cáscaras de maní ya que no se detectan los picos correspondientes a los compuestos fenólicos derivados de la degradación de la lignina. Además, si bien aparecen los picos correspondientes a 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, 5-hidroximetilfurfural, levoglucosano y 1,6-anhidroglucofuranosa, se detectan sustancias que no se encontraron en los líquidos generados en la pirólisis de CM y CM_D. Se detectó la presencia de 1,4-anhidro- α -D-piranos (tR = 15.3 min), levoglucosenona (tR = 15.7 min) y 1,4:3,6-dianhidropiranos (tR = 17.2 min). Los dos últimos serían derivados del levoglucosano (Lu et al., 2011) y sugieren que ocurrieron reacciones secundarias que transformaron parcialmente ese compuesto en dichos derivados. La 1,4-anhidro- α -D-piranos, si bien sería generada por la degradación térmica de la hemicelulosa, ha sido detectada entre los productos de la pirólisis del almidón de maíz (Patwardhan et al., 2009). Respecto al bio-oil generado en la pirólisis de la mezcla M2, no se detectaron 1,4-anhidro- α -D-piranos, 1,4:3,6-dianhidropiranos o levoglucosenona, siendo el cromatograma similar a los obtenidos para la pirólisis de CM a 500°C o 600°C (Figura IV-33).

IV.4.3 Características de los bio-chars

IV.4.3.1 Contenido de cenizas, composición elemental, y poder calorífico superior

El contenido de cenizas, la composición elemental, y el PCS de los bio-chars generados a partir de la copirólisis del AM y de las distintas biomásas se muestran en las Tablas IV–33 a IV–35. Se puede apreciar que la adición de almidón a la mezcla aumenta, excepto para la mezcla M2, el contenido de C elemental del bio-char resultante. Dado que la biomasa ligenocelulósica es más resistente a la degradación térmica que el almidón (Figuras IV–16 a IV–18), las mezclas con alto contenido de biomasa no llegan a degradarse completamente y, en consecuencia, los productos sólidos tienen un mayor contenido de O y H elemental. Por otra parte, como el almidón tiene un bajo contenido de cenizas (Tabla IV-10), el bio-char generado a partir de la pirólisis de mezclas con alto contenido de almidón, también presenta un menor contenido de cenizas, reduciendo la posibilidad de problemas de corrosión en caso de la posterior combustión del bio-char (Jenkins et al., 1996). Además, en el caso de las mezclas en base a CM y CG, los bio-chars presentan un menor contenido de N que los obtenidos a partir de estas biomásas individualmente.

Tabla IV-33 Contenido de cenizas, análisis elemental y poder calorífico superior de los bio-chars generados en la pirólisis de las cáscaras de maní, del almidón y de la copirólisis de sus mezclas a 500°C.

Bio-char	CM	M1	M2	M3	AM
Cenizas [%p/p, base seca]	19.4	13.1	8.8	3.7	1.0
Análisis elemental [%p/p, base seca y libre de cenizas]					
C	88.0	88.7	85.7	91.5	94.4
H	2.3	2.3	3.0	1.9	2.1
N	3.0	1.2	2.4	1.1	0.8
O^a	6.7	7.8	8.9	5.6	2.7
PCS [MJ/kg]	32.2	32.6	32.3	33.5	35.1

^a Estimado por diferencia.

Tabla IV-34 Contenido de cenizas, análisis elemental y poder calorífico superior de los bio-chars generados en la pirólisis de las cáscaras de girasol, del almidón y de la copirólisis de sus mezclas a 500°C.

Bio-char	CG	M4	M5	M6	AM
Cenizas [%p/p, base seca]	13.0	10.6	7.5	2.9	1.0
<i>Análisis elemental [%p/p, base seca y libre de cenizas]</i>					
C	80.3	81.1	82.0	83.6	94.4
H	3.0	3.0	2.4	2.7	2.1
N	1.1	1.1	1.0	0.6	0.8
O^a	15.6	14.8	14.6	13.1	2.7
PCS [MJ/kg]	28.5	30.0	29.8	30.9	35.1

^a Estimado por diferencia.

Tabla IV-35 Contenido de cenizas, análisis elemental y poder calorífico superior de los bio-chars generados en la pirólisis del aserrín de cina-cina, del almidón y de la copirólisis de sus mezclas a 500°C.

Bio-char	AC	M7	M8	M9	AM
Cenizas [%p/p, base seca]	5.8	4.2	2.9	1.7	1.0
<i>Análisis elemental [%p/p, base seca y libre de cenizas]</i>					
C	79.6	79.9	81.4	86.3	94.4
H	2.0	2.6	3.0	2.4	2.1
N	0.5	0.2	0.3	0.6	0.8
O^a	18.9	17.3	15.3	11.0	2.7
PCS [MJ/kg]	26.7	29.1	29.3	31.5	35.1

^a Estimado por diferencia.

Los bio-chars obtenidos a partir de la pirólisis de las mezclas tienen valores más altos de PCS que los que resultan de la pirólisis de las biomásas individuales. Esto se debería al mayor contenido de carbono que aporta el almidón a la mezcla y a su menor contenido de cenizas.

En la Tabla IV-36 se detallan el contenido de cenizas, el análisis elemental y el PCS de los bio-chars producidos en la pirólisis de AM y M2, a 400°C y 600°C. Comparando los valores de esta tabla con los correspondientes a 500°C (Tabla IV-33), se aprecia que el contenido de C elemental aumenta con la temperatura, mientras que los de H y O disminuyen para el bio-char

resultante de la pirólisis de M2. En el caso de AM, si bien existe esta tendencia para las temperaturas de 400°C y 500°C, el bio-char generado a 600°C no difiere mucho en sus propiedades del bio-char producido a 500°C. Esto sugiere que a 500°C se completaría la liberación de volátiles. Estos resultados están en concordancia con los rendimientos de bio-char presentados en la Figura IV-43.

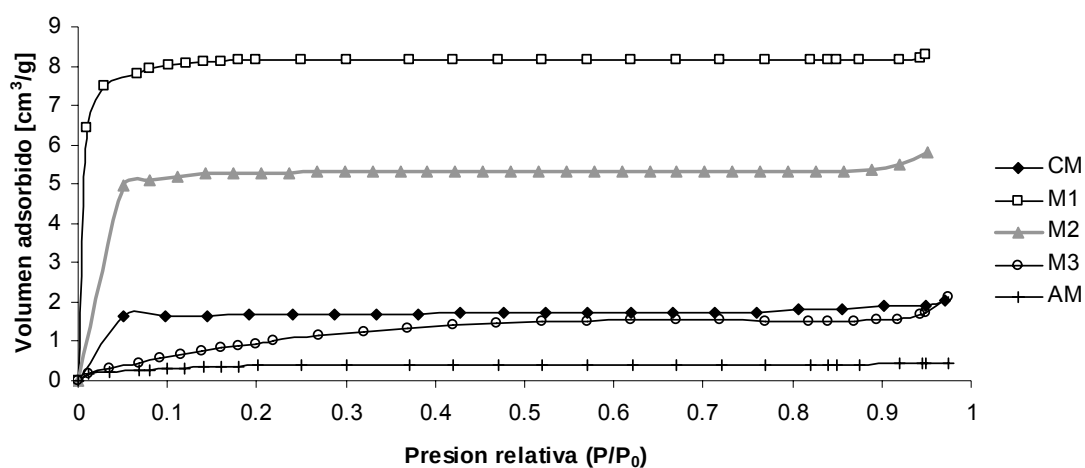
Tabla IV-36 Contenido de cenizas, análisis elemental y poder calorífico de los bio-chars generados en la pirólisis del almidón y de la mezcla de éste y cáscaras de maní, en iguales proporciones, a 400°C y 600°C.

Bio-char	AM (400°C)	AM (600°C)	M2 (400°C)	M2 (600°C)
Cenizas [%p/p, base seca]	0.8	0.9	6.0	9.6
<i>Análisis elemental [%p/p, base seca y libre de cenizas]</i>				
C	80.0	93.5	78.6	87.8
H	3.3	2.0	3.2	2.2
N	0.5	0.9	0.5	1.9
O^a	16.2	3.6	17.7	8.1
PCS [MJ/kg]	30.1	34.5	29.3	32.3

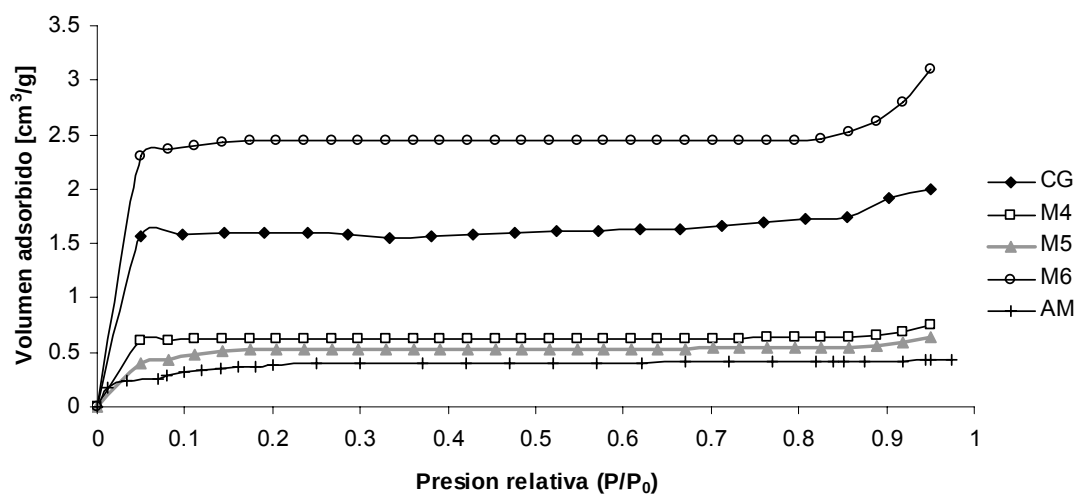
^a Estimado por diferencia.

IV.4.3.2 Características texturales

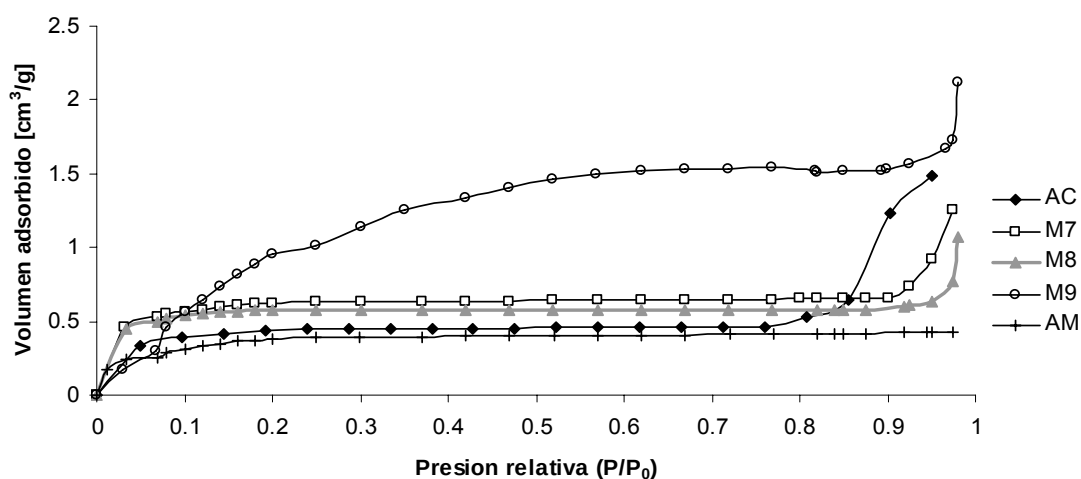
Las isothermas de adsorción de N₂ (-196°C) determinadas para los bio-chars generados a partir de la pirólisis, a 500°C, de las biomásas prístinas, del almidón y de la copirólisis de las distintas mezclas se muestran en la Figura IV-50(a-c). Asimismo, las propiedades texturales de estos bio-chars se detallan en la Tabla IV-37.



(a)



(b)



(c)

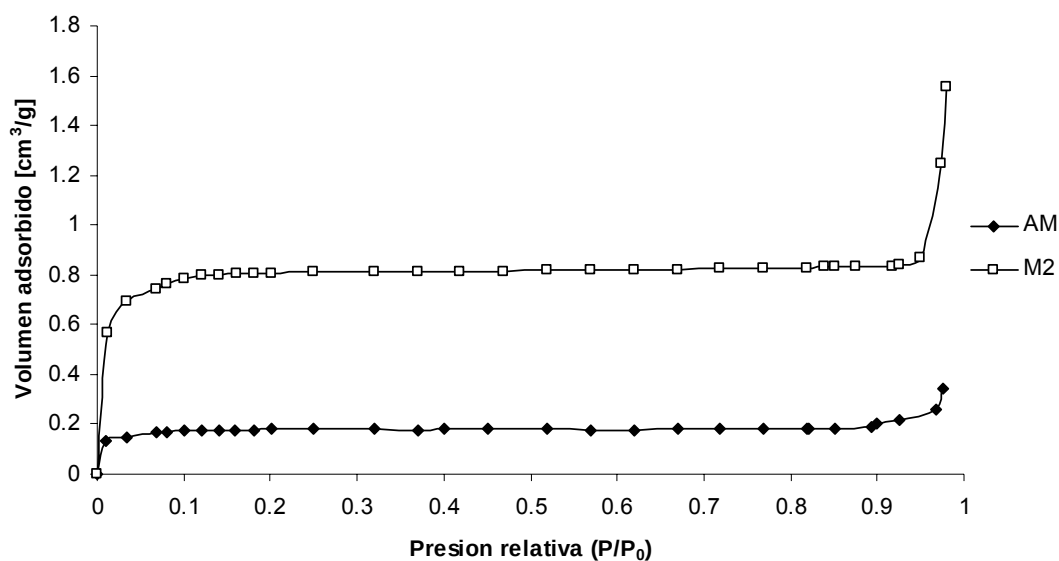
Figura IV-50 Isothermas de adsorción de N₂ (-196°C) correspondientes a los biochars generados a partir de la pirólisis, a 500°C de las biomásas lignocelulósicas (cáscaras de maní (a), cáscaras de girasol (b), aserrín de cina-cina (c)) y almidón y de sus mezclas.

Tabla IV-37 Propiedades texturales de los bio-chars generados a partir de la pirólisis del almidón y de la copirólisis de las distintas mezclas de biomasa lignocelulósica y almidón, a T = 500°C.

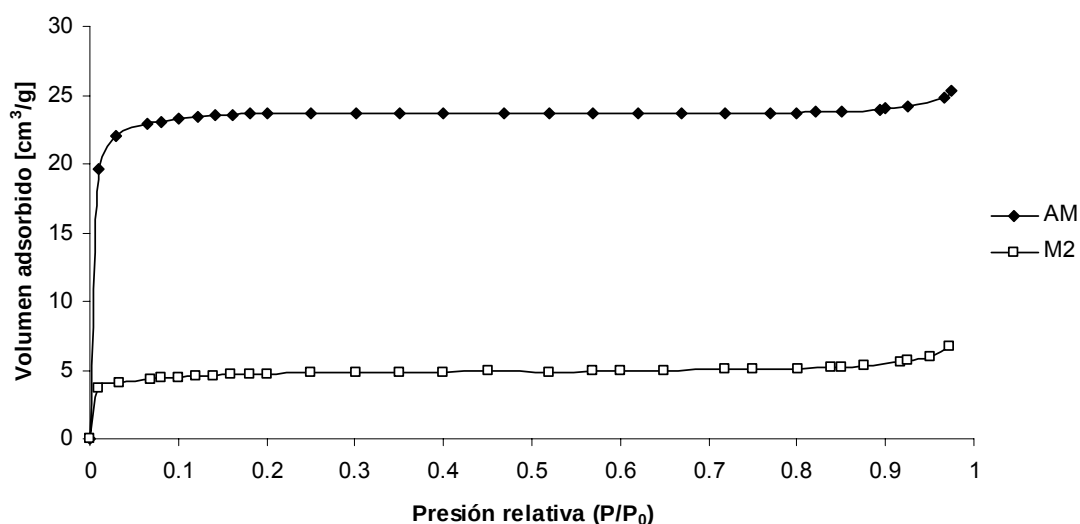
Bio-char	S _{BET} [m ² /g]	V _t [cm ³ /g]	R _m [nm]
AM	1.5	0.002	2.0
M1	28	0.014	1.0
M2	17	0.008	0.9
M3	4.8	0.005	2.1
M4	1.7	0.001	0.9
M5	1.5	0.001	1.0
M6	7.3	0.003	0.9
M7	2.2	0.001	0.7
M8	2.0	0.002	1.4
M9	20	0.006	0.6

Si bien los bio-chars no presentaron, en general, un importante desarrollo de área BET, los obtenidos a partir de algunas mezclas (M1, M2 y M9) tienen una superficie específica mayor a la de las biomásas vírgenes y al resto de los bio-chars. Esta podría deberse a la gasificación de los sólidos causada por la desorción del H₂O contenida en el almidón o por el CO₂ generados en la pirólisis de este biopolímero que contribuirían al desarrollo de porosidad en estos bio-chars (Raveendran y Ganesh, 1998).

Las isothermas de adsorción de N₂ (-196°C) determinadas para los bio-chars generados a partir de la pirólisis del AM y la mezcla M2, a 400°C y 600°C, se presentan en la Figura IV-51. Asimismo, las propiedades texturales de estos bio-chars se detallan en la Tabla IV-38. Los bio-chars generados en el proceso a 400°C, no presentaron desarrollo de porosidad. En cambio, aquellos obtenidos a partir de la pirólisis a 600°C presentan cierto desarrollo poroso que, probablemente, se deba a la gasificación de los sólidos producida por el H₂O o CO₂ liberados en la pirólisis del almidón.



(a)



(b)

Figura IV-51 Isothermas de adsorción de N_2 ($-196^\circ C$) correspondientes a los bio-chars generados a partir de la pirólisis del almidón y de la mezcla de éste y cáscaras de maní, en iguales proporciones, a $400^\circ C$ (a) y $600^\circ C$ (b).

Tabla IV-38 Propiedades texturales de los bio-chars generados a partir de la pirólisis del almidón y la mezcla de éste y cáscaras de maní, en iguales proporciones, a $400^\circ C$ y $600^\circ C$.

Bio-char	AM ($400^\circ C$)	AM ($600^\circ C$)	M2 ($400^\circ C$)	M2 ($600^\circ C$)
S_{BET} [m^2/g]	0.3	81	2.8	16
V_t [cm^3/g]	0.001	0.04	0.003	0.01
R_m [nm]	2.5	1.0	2.1	1.2

IV.4.3.3 Identificación de grupos funcionales

En la Figura IV-52 se presentan los espectros FTIR de los bio-chars generados a partir de la pirólisis de AM, CM y sus mezclas intermedias a 500°C. Los bio-chars generados a partir de mezclas con alto contenido de almidón (M3) presentan un pico de absorción a 1600 cm^{-1} (vibración de estiramiento del enlace C=C), mas intenso que a 1370 cm^{-1} (deformación del grupo CH). Para los bio-chars obtenidos a partir de mezclas con elevado contenido de biomasa, la relación se invierte. Además, se detecta una leve banda a 2900-3000 cm^{-1} propia del estiramiento C-H. Esto indicaría que la pirólisis de las CM genera un bio-char más aromático que la pirólisis de AM, y que los obtenidos a partir de las mezclas presentan un carácter intermedio.

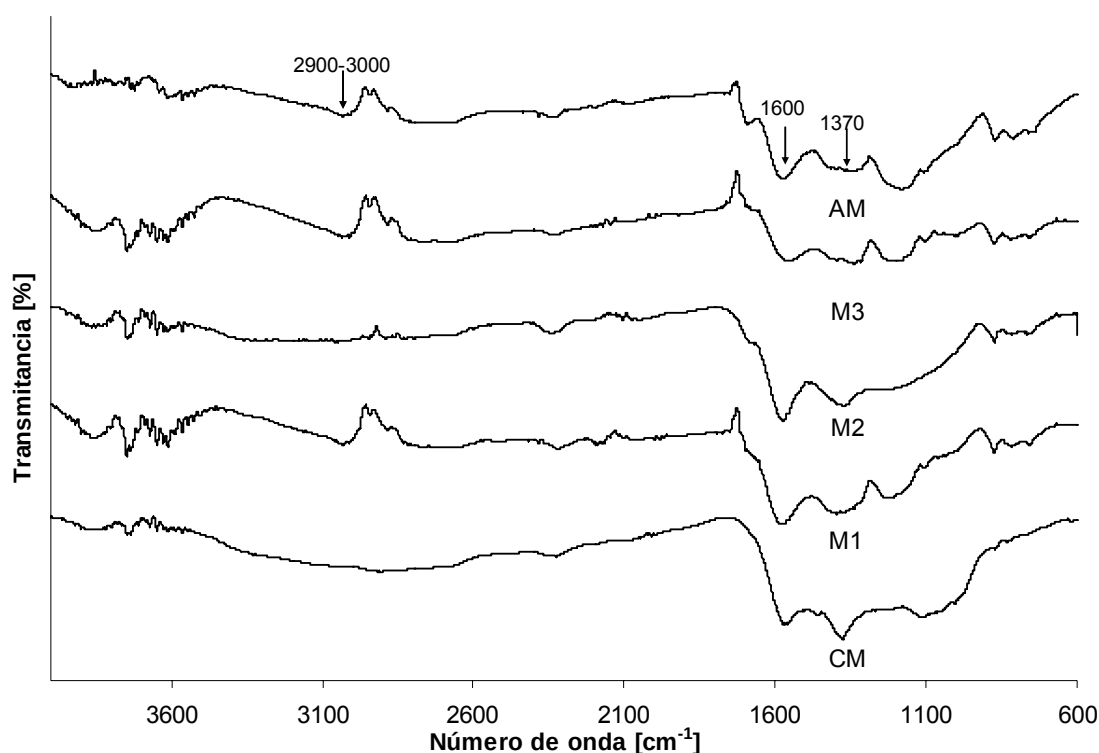
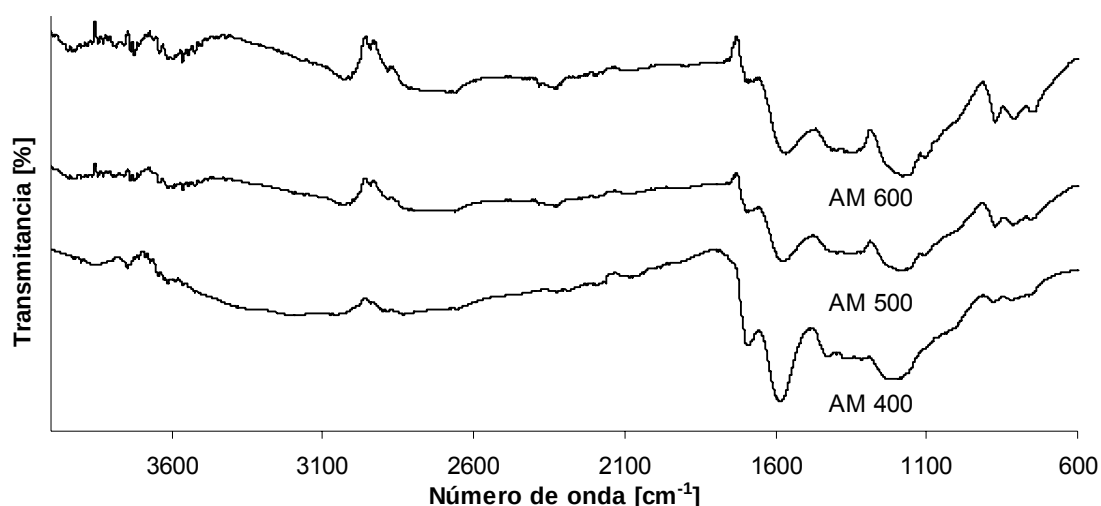
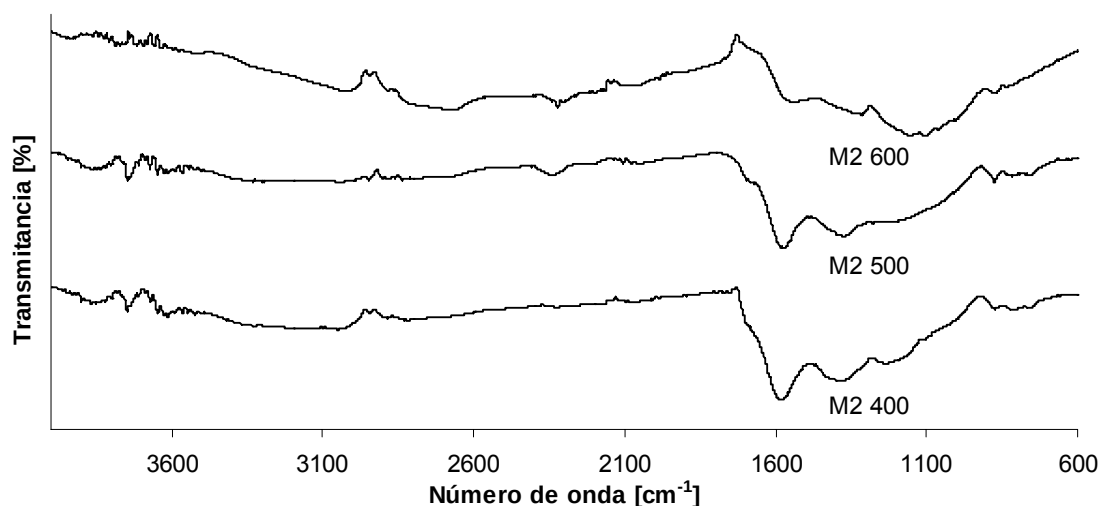


Figura IV-52 Espectros FTIR de los bio-chars generados en la pirólisis, del almidón (AM), de las cáscaras de maní (CM) y de sus mezclas (M1, M2 y M3) , a 500°C.

En la Figura IV-53 se presentan los espectros FTIR de los bio-chars generados a partir de la pirólisis del AM y la mezcla M2 a distintas temperaturas.



(a)



(b)

Figura IV-53 Espectros FTIR de los bio-chars generados a partir de la pirólisis, a distintas temperaturas, del almidón (a) y la mezcla de éste y cáscaras de maní, en iguales proporciones (b).

A medida que aumenta la temperatura la banda de adsorción del estiramiento del enlace O-H, en la región entre 3600 y 3200 cm^{-1} , se torna más tenue, como consecuencia de la volatilización. Cabe destacar que las uniones éteres en estos bio-chars serían muy resistentes a la temperatura ya que su pico de absorción, a 1110 cm^{-1} , se detecta a todas las temperaturas.

IV.4.3.4 Características morfológicas

A modo representativo, en la Figura IV-54 se muestran las micrográficas SEM de los bio-chars generados en la pirólisis, a 500°C , del AM, y la copirólisis de las mezclas M1, M2 y M3, a la misma temperatura.

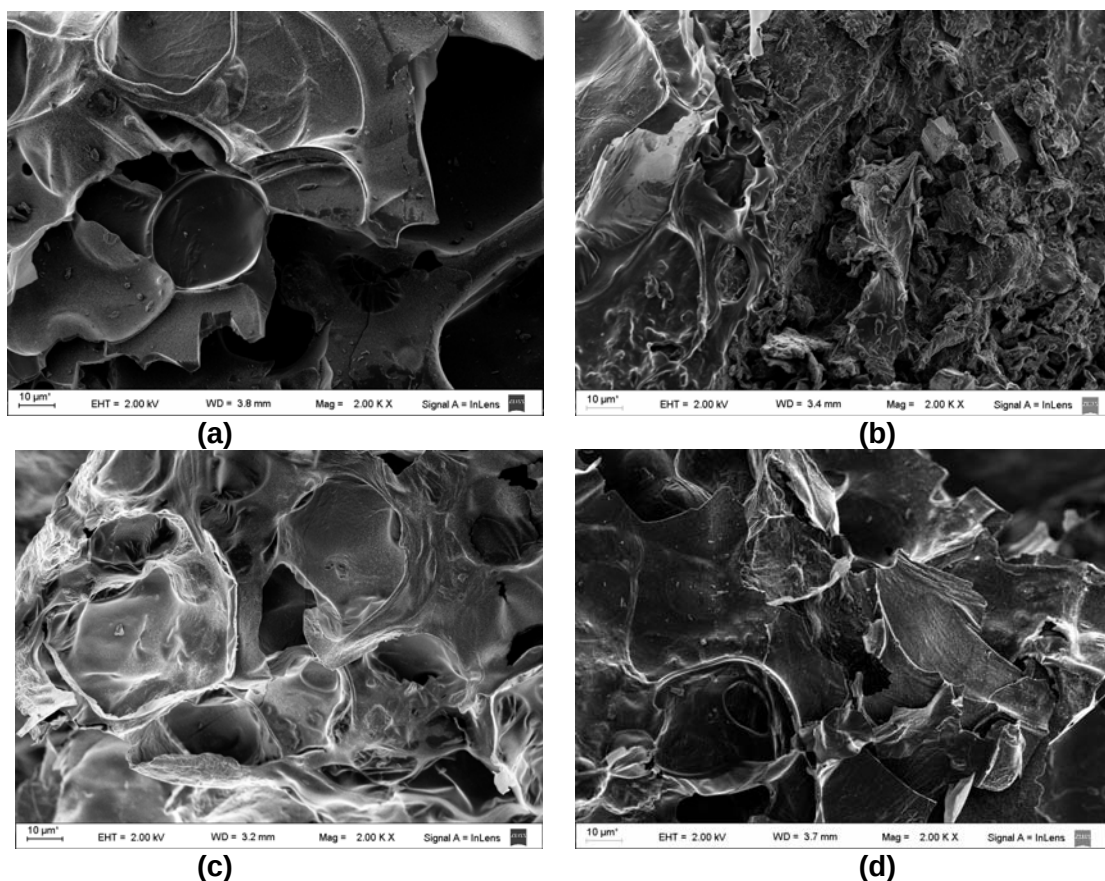


Figura IV-54 Micrografías SEM (2000x) correspondientes a los bio-chars generado por la pirólisis del almidón (a), y las mezclas M1 (b), M2 (c), y M3 (d).

A diferencia de las cáscaras de maní y del bio-char generado por la pirólisis de éstas, que tienen una geometría similar (Figuras IV-4(a) y IV-37(c)), las partículas de AM y del bio-char que resulta de la pirólisis de éste son muy diferentes. Mientras que las partículas de AM están formadas por gránulos de polvo de geometría esférica (Figura IV-6), el bio-char generado por la pirólisis de éstas presenta largas láminas con hendiduras circulares. Estas “huellas” sobre las láminas podrían haber sido causadas por la volatilización violenta de los granos esféricos. Los bio-chars generado a partir de la pirólisis de las mezclas presentan un aspecto intermedio al de los dos bio-chars discutidos: las fibras que corresponden a la estructura original de las cáscaras de maní están recubiertas por el bio-char laminar generado por la pirólisis del almidón.

IV.4.4 Características de los gases de pirólisis

En la Figura IV-55 se presenta la producción de los distintos gases con el tiempo para la pirólisis del AM, a 500°C. El gas mayoritario generado es el CO₂, seguido de CO. Este último se produciría por reacciones secundarias de

craqueo de los volátiles. Dado que la descomposición del almidón ocurre más rápidamente que la degradación de la biomasa, es menos probable que ocurran reacciones secundarias al descomponerse este biopolímero (Yang et al., 2007). Así, la generación de CO no resultaría tan favorecida.

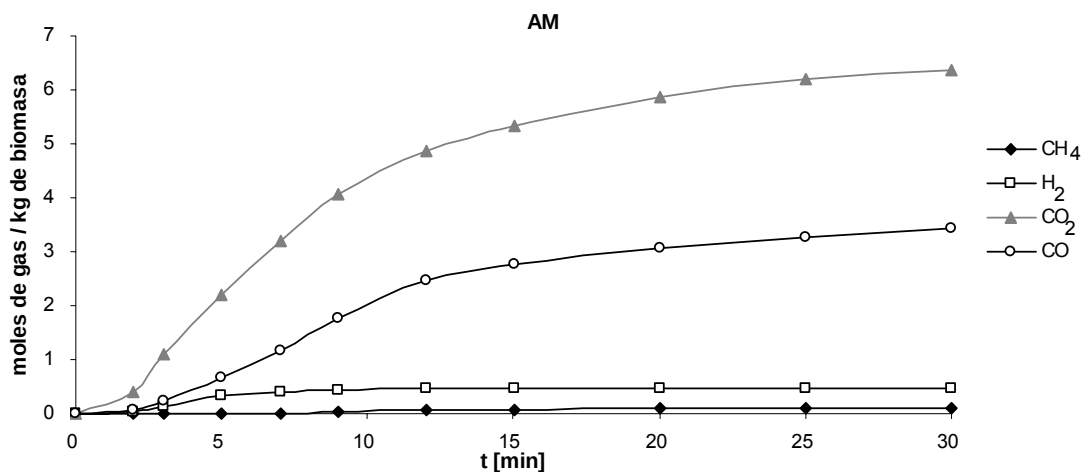


Figura IV-55 Producción de los principales gases generados a partir de la pirólisis del almidón en función del tiempo, a 500°C.

En la Figura IV-56 se muestra la producción temporal de los distintos gases para la copirólisis de mezclas de almidón y de cáscaras de maní, a 500°C.

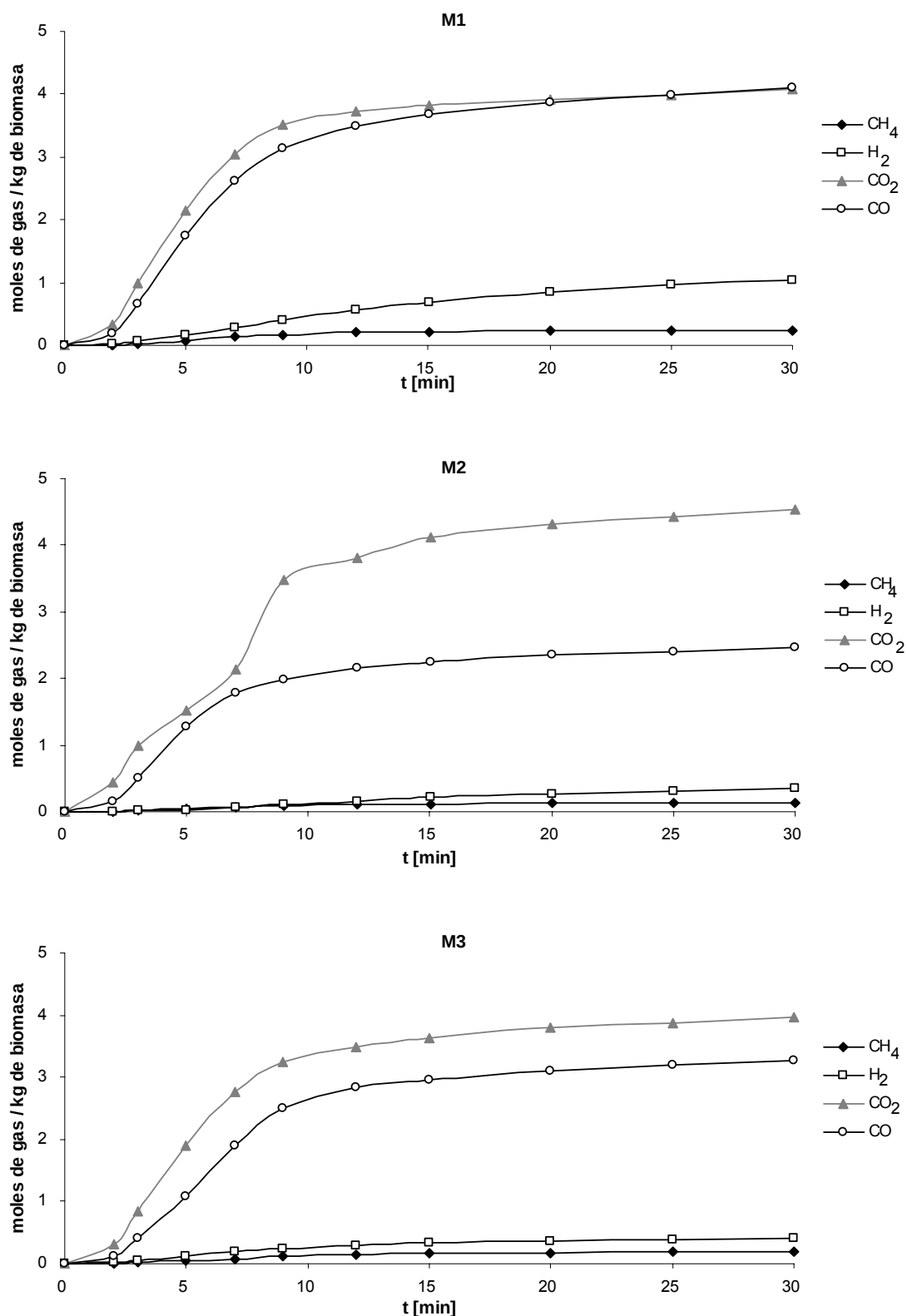


Figura IV-56 Producción de los principales gases generados en la pirólisis de las mezclas de cáscaras de maní y almidón de mandioca (M1, M2 y M3) en función del tiempo, a 500°C.

Como puede apreciarse, existe un comportamiento intermedio entre la pirólisis del AM y de las CM, para la generación de CO y CO₂. A medida que el

contenido de almidón en la muestra es más alto, se genera más CO_2 y menos CO . Por otra parte, la generación de H_2 y CH_4 disminuye con el incremento del contenido de almidón presente en la mezcla. Esto podría atribuirse a que el contenido de lignina en la mezcla es más reducido, ya que estos dos gases se producen principalmente por la degradación térmica de este biopolímero (Couhert et al., 2009).

Los PCS para los gases generados en la pirólisis de las mezclas y del AM, expresados en MJ/kg biomasa, son: 1.7 para M1, 2.1 para M2, 1.3 para M3 y 0.9 para AM.

IV.5 Pirólisis catalítica de cáscaras de maní en reactor de lecho fijo

IV.5.1 Rendimientos de los productos

En la Figura IV-57 se ilustran comparativamente los rendimientos obtenidos para los tres tipos de productos de pirólisis al emplear las cáscaras de maní individuales, y de éstas en presencia de los catalizadores en su forma sódica (Z1) y protonada (Z2). Como puede apreciarse, no ocurrieron variaciones pronunciadas en los rendimientos de los sólidos. Las pequeñas diferencias observables entre los rendimientos determinados para la pirólisis en presencia y sin catalizador no se deberían a la formación del bio-char sino a la deposición de coque en la superficie de los catalizadores. Dado que no se encontraron diferencias entre la composición elemental de los bio-chars generados a partir del proceso convencional y de los procesos catalíticos, en esta sección se examinarán únicamente las características de los líquidos y gases de pirólisis.

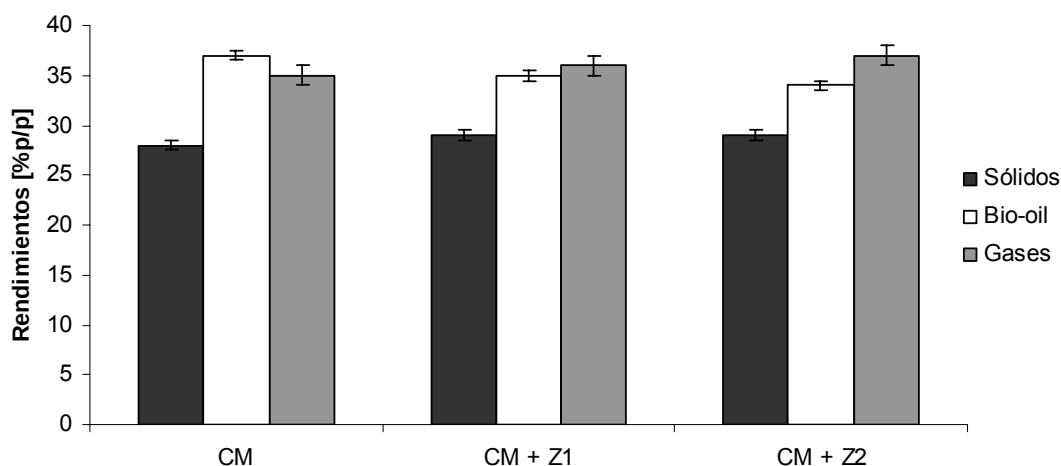


Figura IV-57 Rendimientos de los tres tipos de productos para la pirólisis de las cáscaras de maní, con y sin los catalizadores, a 500°C.

Por otra parte, para la pirólisis de las cáscaras de maní con los dos catalizadores, tuvo lugar un incremento en la generación de gases en detrimento de la formación de bio-oil, especialmente al emplear el catalizador Z2. Esto se explicaría teniendo en cuenta que la remoción de oxígeno debida al craqueo catalítico de los volátiles genera también CO y CO₂ adicionales a los producidos por la volatilización de la biomasa. De acuerdo a Corma et al. (2007), la desoxigenación mediante el craqueo con zeolitas de los bio-oils se puede representar mediante la siguiente expresión general:



Además del bio-oil mejorado se generan CO, CO₂, H₂O y coque.

IV.5.2 Características de los bio-oils

IV.5.2.1 Composición elemental, poder calorífico superior y pH

La composición elemental de los bio-oils, el PCS y el pH de los bio-oils generados a partir de la pirólisis catalítica de las cáscaras de maní, a 500°C, se presentan en la Tabla IV-39. Se evidencia que la pirólisis de la biomasa en presencia de los catalizadores resultó en bio-oils con menor contenido de oxígeno elemental respecto a la pirólisis de la biomasa sin catalizar, como consecuencia del craqueo catalítico de los volátiles. El mayor grado de desoxigenación del bio-oil se alcanzó utilizando el catalizador Z2. Su mayor cantidad de sitios ácidos y la mayor proporción de sitios de Brønsted

favorecerían las reacciones de desoxigenación de los volátiles (Pütün et al., 2006; Aho et al., 2013).

La pirólisis catalítica conduce a bio-oils con un PCS mayor que el resultante de la pirólisis sin catalizadores. Al comparar con las otras alternativas para el mejoramiento de la calidad de los bio-oils, el PCS de los líquidos obtenidos mediante el proceso catalítico es similar al de la pirólisis de la mezcla M1 (25.2 MJ/kg), y superior a los de la pirólisis de las mezclas M2 y M3 (24.1 MJ/kg y 20.9 MJ/kg, respectivamente) y de la pirólisis de CM_D (23.7 MJ/kg). Los valores de pH para estos bio-oils son similares a los bio-oils generados en la pirólisis convencional de las cáscaras de maní.

Tabla IV-39 Composición elemental, poder calorífico superior y pH de los bio-oils generados en la pirólisis convencional y catalítica de las cáscaras de maní, a 500°C.

Bio-oil	CM	CM + Z1	CM + Z2
<i>Análisis elemental [%p/p]^a</i>			
C	49.3	56.4	59.1
H	8.1	7.5	7.0
N	2.9	1.7	1.1
O^b	39.7	34.4	32.8
PCS [MJ/kg]^a	22.5	24.9	25.5
pH	3.1	3.0	3.2

^a Fase orgánica; ^b Estimado por diferencia.

IV.5.2.2 Contenido de agua, fenoles y azúcares

En la Tabla IV-40 se detallan los resultados obtenidos para los contenidos de agua, fenoles y azúcares para los bio-oils generados en la pirólisis catalítica de las cáscaras de maní, a 500°C .

Tabla IV-40 Contenidos de agua, de fenoles y de azúcares de los bio-oils generados en la pirólisis convencional y catalítica de las cáscaras de maní.

Bio-oil	CM	CM + Z1	CM + Z2
Agua [%p/p]	51.3	57.0	54.8
Fenoles [g dm⁻³]^a	16.4	18.2	21.9
Azúcares [g dm⁻³]^a	6.2	1.3	1.5

^a Fase acuosa.

Como se aprecia en la Tabla IV-40, ambos procesos catalíticos condujeron a un bio-oil con mayor contenido de agua que la pirólisis de la biomasa sin catalizador. Este incremento se debería a la generación adicional de agua debida al craqueo catalítico (Ec. IV-16). Respecto a la producción de fenoles, el probable craqueo catalítico de los vapores generados en la pirólisis resultó en una mayor generación de estos compuestos. En concordancia con los presentes resultados, otros autores también informan una tendencia similar al estudiar la pirólisis catalítica de biomasa en presencia de catalizadores (Rajić et al., 2013). Por otra parte, la pirólisis catalítica redujo considerablemente el contenido de azúcares en los bio-oils. Mihalcik et al. (2011) reportaron una disminución importante en la generación de levoglucosano para la pirólisis catalítica de madera de roble, chala de maíz y pasto varilla utilizando diversas zeolitas (HSZM-5, H-Y, H- β y H-mordenita).

IV.5.2.3 Identificación de grupos funcionales

En la Figura IV-58 se presentan los espectros FTIR de los bio-oils generados a partir de la pirólisis de las CM en presencia de Z1 y Z2. Se puede apreciar que éstos no difieren marcadamente del espectro del bio-oil generado en la pirólisis convencional de CM (Figura IV-32(a)). Dado que no hay diferencias importantes entre estos espectros, y que la generación de coque resultó pequeña, se puede inferir que el craqueo catalítico fue suave.

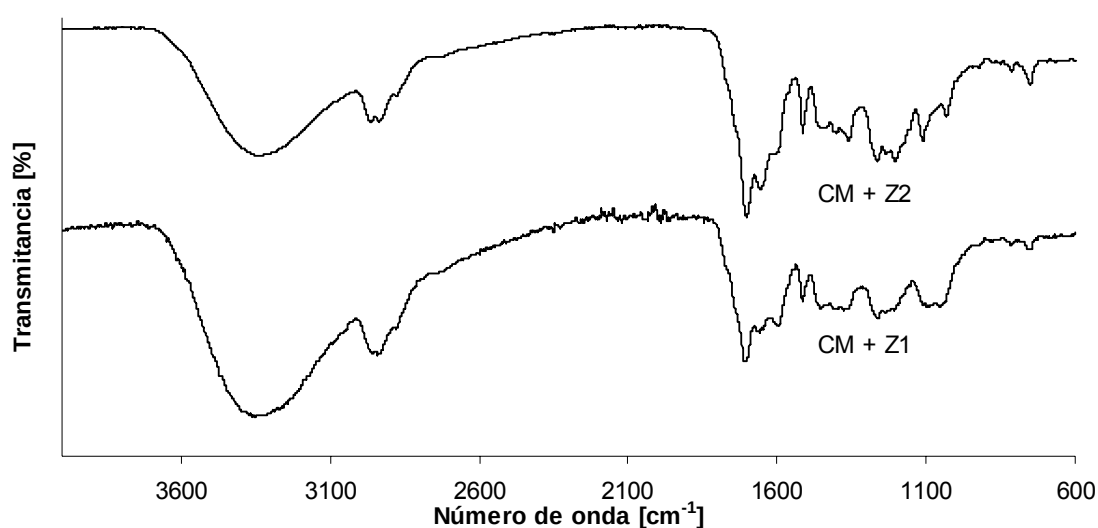


Figura IV-58 Espectros FTIR de los bio-oils generados en la pirólisis de las cáscaras de maní en presencia de los catalizadores (Z1 y Z2), a 500°C.

IV.5.2.4 Identificación de los componentes presentes en los bio-oils

En la Figura IV-59 se muestran los cromatogramas correspondientes a los bio-oils generados en la pirólisis catalítica de las CM a la temperatura de 500°C. Ambos cromatogramas son similares al correspondiente al bio-oil obtenido en la pirólisis convencional de las cáscaras a esa misma temperatura (Figura IV-33). La principal diferencia radica en que los bio-oils producidos mediante el proceso de pirólisis en presencia de los catalizadores muestran picos menores para el levoglucosano y su isómero, la 1,6-anhidro- β -D-glucofuranosa. Este resultado concuerda con los valores informados en la Tabla IV-41 para los azúcares totales de estos bio-oils.

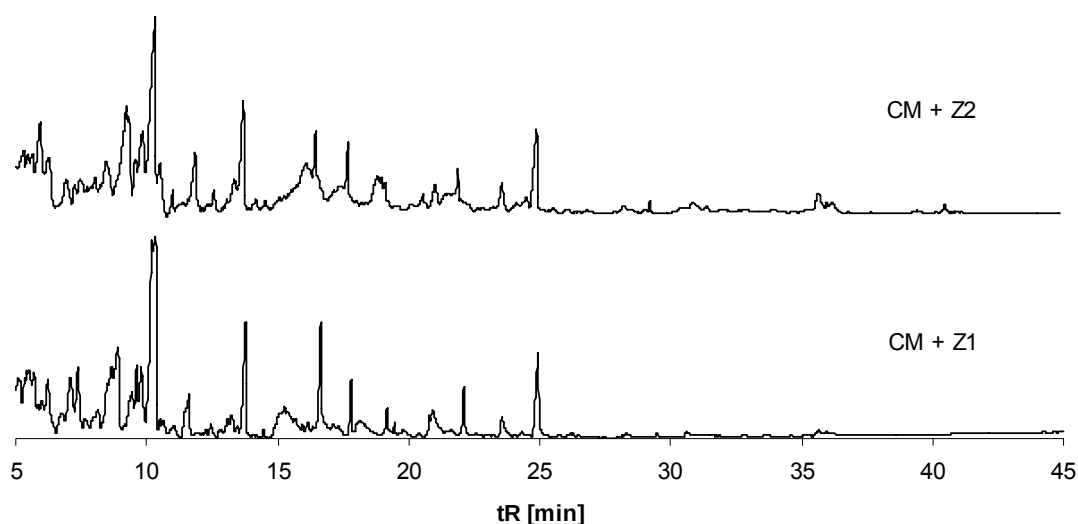


Figura IV-59 Cromatogramas de iones totales para los bio-oils generados en la pirólisis catalítica de las cáscaras de maní usando los catalizadores en su forma alcalina (Z1) y protonada (Z2).

IV.5.3 Características de los gases de pirólisis

En la Figura IV-60 se presenta la producción de los distintos gases con el tiempo para la pirólisis de las CM, a 500°C, llevada a cabo en presencia de los catalizadores Z1 y Z2.

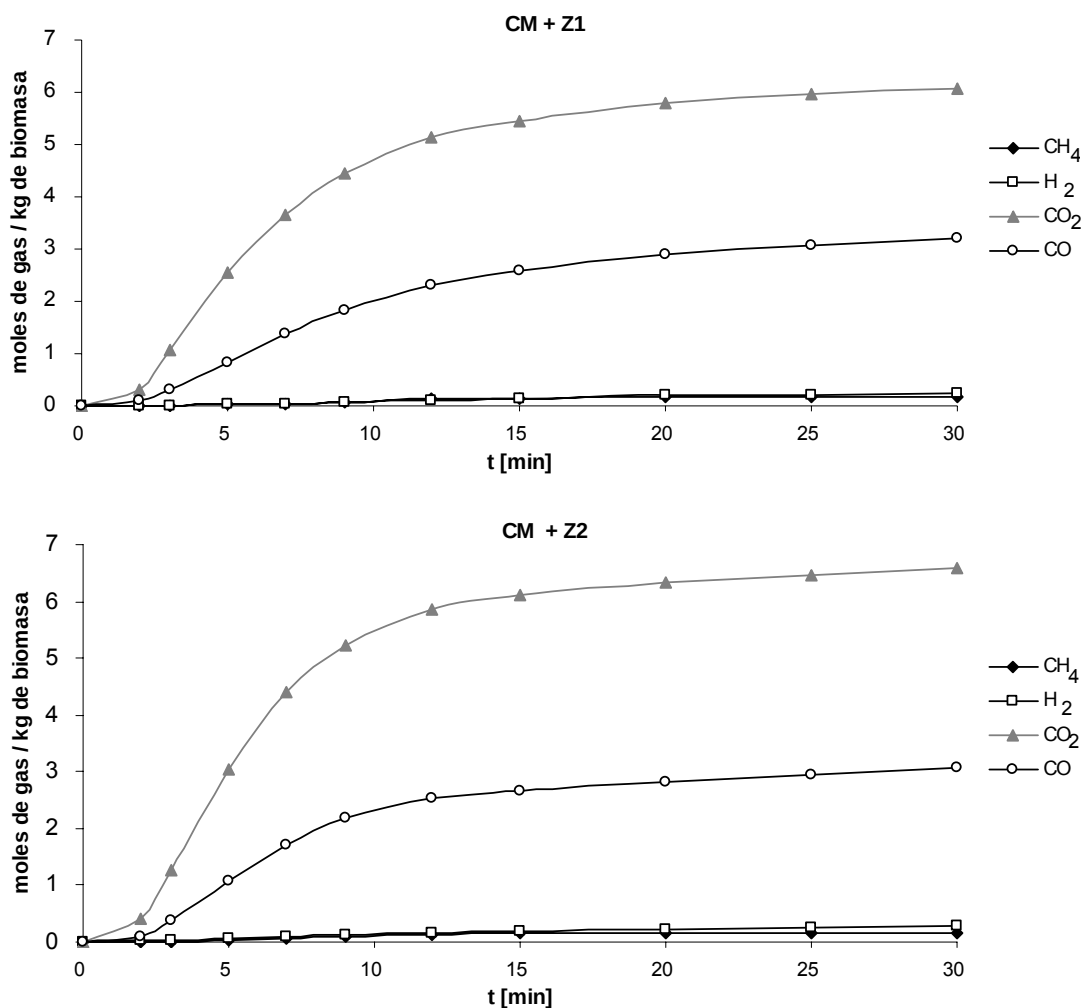


Figura IV-60 Producción de los principales gases generados en la pirólisis catalítica de las cáscaras de maní, a 500°C, en función del tiempo, para los dos catalizadores empleados.

A diferencia de la pirólisis convencional de las CM (Figura IV-38), la pirólisis catalítica genera una mayor cantidad de CO₂ que de CO. Este mayor contenido de oxígeno elemental en los gases de pirólisis está en línea con el menor contenido de oxígeno en los bio-oils. Además, se puede apreciar que la presencia de los catalizadores disminuye considerablemente la generación de CH₄ y H₂.

Los PCS para los gases generados en la pirólisis catalítica de las CM, expresados en MJ/kg biomasa, son: 1.2 para CM + Z1, y 1.1 para CM + Z2. Éstos son menores que el PCS para los gases generados en la pirólisis convencional de CM probablemente debido al menor contenido de CO, H₂ y CH₄ en los mismos.

V Conclusiones

Se estudió la pirólisis de cáscaras de maní, cáscaras de girasol y aserrín de cina-cina. Se investigó el efecto de demineralizar estas biomásas sobre las características del proceso y se abordó, además, la copirólisis de las biomásas prístinas y almidón de mandioca. Asimismo, se estudió la pirólisis catalítica de las cáscaras de maní utilizando catalizadores desarrollados a partir de una zeolita natural (clinoptilolita). Para las distintas alternativas, se determinaron la distribución de los tres tipos de productos de pirólisis, sólidos, líquidos y gaseosos, así como sus principales características y, en base a éstas, se evaluaron sus potenciales aplicaciones. Se caracterizó la cinética de los procesos de pirólisis y copirólisis en un amplio rango de temperaturas, desde ambiente hasta 600°C, a partir de mediciones mediante análisis termogravimétrico y el modelado de los datos experimentales. El análisis de los resultados obtenidos permitió alcanzar las siguientes conclusiones:

❖ *Características de las biomásas prístinas y demineralizadas*

- ✓ Las biomásas lignocelulósicas prístinas se caracterizaron por presentar, en base seca, un contenido de volátiles de 60-77%, 21-34% de carbono fijo, 1-6% de cenizas. Su composición elemental, en base seca y libre de cenizas, fue de 48-53% de carbono, 5-6% de hidrógeno, 0.2-2.0% de nitrógeno y ausencia de azufre. Los contenidos de lignina de las muestras fueron de 23-29% y los de holocelulosa de 71-77%.
- ✓ La demineralización llevada a cabo mediante tratamiento ácido, disminuyó apreciablemente el contenido de cenizas de los materiales, siendo la eficiencia de la remoción de 85-98%. La composición de las cenizas también se modificó por el tratamiento con una notable reducción del contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos. También, la demineralización aumentó el contenido de volátiles y de carbono elemental de las muestras y, en el caso de las cáscaras de maní y de girasol, disminuyó el contenido de N.
- ✓ La demineralización, además, incrementó el contenido de lignina (36-41%) en las biomásas, a expensas de una reducción del contenido de

holocelulosa (59-64%). Esto, posiblemente, resulte de la hidrólisis ácida de la celulosa y la hemicelulosa que tendrían lugar en la demineralización. Las modificaciones en los contenidos de los biopolímeros constituyentes concordaron con los cambios en los espectros FTIR de los materiales. Además, como consecuencia de la hidrólisis también se redujo la biomasa disponible, obteniéndose un rendimiento de biomasa, luego del tratamiento, del 62-64%.

- ✓ La remoción de minerales no modificó sustancialmente las propiedades texturales de las biomásas. Tanto los materiales prístinos como demineralizados presentaron bajas áreas BET ($< 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y las isothermas de adsorción de N_2 evidenciaron características típicas de materiales con una presencia limitada de poros.

❖ ***Pirólisis de las biomásas prístinas y demineralizadas***

- ✓ La degradación térmica de las biomásas prístinas ocurrió en dos etapas: la primera etapa tuvo lugar en el rango de temperaturas comprendidas entre 150°C y 380°C , mientras que la segunda se produjo entre 380°C y 600°C . En la primera etapa, empezaría la descomposición de la hemicelulosa y celulosa, y, en la segunda etapa, tendría lugar la descomposición de la lignina. La degradación térmica de las biomásas se caracterizó por presentar un máximo de velocidad de $0.04\text{-}0.07 \text{ min}^{-1}$ a temperaturas entre $310\text{-}330^\circ\text{C}$.
- ✓ La demineralización de las biomásas condujo a un incremento en el valor del máximo de velocidad de degradación térmica de 86-120%. Asimismo, este máximo ocurrió a temperaturas más altas ($370\text{-}375^\circ\text{C}$) que para la pirólisis de las biomásas prístinas, en todos los casos. Por otra parte, la fracción de sólido residual a 600°C fue menor para la pirólisis de las biomásas demineralizadas que para la de las biomásas sin tratar.
- ✓ Los datos cinéticos se representaron mediante un modelo simple, que considera al proceso de pirólisis como una única reacción de descomposición global de primer orden y a la ecuación de Arrhenius para la dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura. Para la pirólisis de las biomásas prístinas se determinaron

valores de la energía de activación menores ($53\text{-}57\text{ kJ mol}^{-1}$) a los estimados para las biomásas demineralizadas ($60\text{-}88\text{ kJ mol}^{-1}$), indicando que los minerales presentes en las biomásas ejercen efectos catalíticos. El menor aumento en la energía de activación del proceso se estimó para el aserrín de cina-cina, probablemente debido a que su bajo contenido de cenizas tiene una débil influencia catalítica en la descomposición. Los datos cinéticos también se ajustaron satisfactoriamente mediante un modelo de desactivación que considera que la energía de activación aumenta con la conversión a medida que transcurre la pirólisis y un modelo de distribución de energías de activación. Los valores de las energías de activación inicial y media para las biomásas prístinas fueron de $55\text{-}65\text{ kJ mol}^{-1}$ y $61\text{-}62\text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Estos modelos también predijeron un aumento de los valores de la energía de activación inicial y media, en el caso del proceso de pirólisis de las biomásas demineralizadas.

- ✓ Para la pirólisis de las biomásas prístinas, el rendimiento del bio-oil, a 500°C , fue de 32-36%, mientras que los correspondientes al bio-char resultaron de 25-31% y a los gases, de 35-40%, respectivamente. La pirólisis de las biomásas demineralizadas aumentó la generación de bio-oil (rendimientos: 41-46%) y disminuyó la formación de bio-char (rendimientos: 20-27%). No hubo cambios muy marcados en la producción de gases en la pirólisis de las biomásas demineralizadas (rendimientos: 30-38%)
- ✓ El rendimiento máximo de los bio-oils generados a partir la pirólisis de cáscaras de maní, tanto prístinas como demineralizadas, se alcanzó a 500°C . Esto se explica considerando que a temperaturas mayores se incrementa la producción de gases y para temperaturas menores aumenta la formación de los sólidos.
- ✓ Los bio-oils generados en la pirólisis de aserrín de cina-cina y cáscaras de maní, a 500°C , presentaron un contenido de oxígeno elemental de ~40%. La pirólisis de estas mismas muestras sometidas previamente a demineralización, dio lugar a bio-oils con un menor contenido de oxígeno elemental (35%). Los bio-oils generados a partir de la pirólisis de las

biomasas prístinas y demineralizadas, a 500°C, se caracterizaron por tener un poder calorífico superior de 20-24 MJ kg⁻¹.

- ✓ La demineralización también condujo a disminuir el contenido de agua de los bio-oils obtenidos en la pirólisis de las biomasas, a 500°C. Éste resultó de 42-48%p/p, mientras que la pirólisis de biomasas prístinas dio lugar a bio-oils con contenidos de agua del 51-57%p/p. En la misma dirección, la pirólisis de éstas resultó en bio-oils con un mayor contenido de azúcares. Por consiguiente, se puede inferir que los minerales presentes en la biomasa favorecerían las reacciones de ruptura de los azúcares que componen los biopolímeros generando agua como producto. Además, la demineralización promovió una mayor generación de fenoles, posiblemente como consecuencia del mayor contenido relativo de lignina en las biomasas demineralizadas y del menor grado de entrecruzamiento de este biopolímero en las mismas.
- ✓ El aumento de temperatura del proceso condujo a bio-oils con mayor contenido de agua, tanto en la pirólisis de las cáscaras de maní prístinas como demineralizadas. La generación de azúcares para ambos bio-oils alcanzó un máximo a 500°C. A 400°C, la volatilización de la holocelulosa no se completaría, mientras que a 600°C tendría lugar la descomposición de los azúcares que conduciría a componentes de bajo peso molecular.
- ✓ La composición de los bio-oils generados a partir de cáscaras de maní, prístinas y demineralizadas, determinada mediante GC/MS, indicó, entre los principales productos, a anhidroazúcares y furanos, que resultarían de la pirólisis de la holocelulosa. La degradación de la lignina de las cáscaras condujo a la generación de distintos derivados del guayacol y del siringol.
- ✓ La pirólisis de las biomasas demineralizadas produjo un bio-char con un mayor poder calorífico superior (30-33 MJ kg⁻¹) levemente mayor al generado a partir de las biomasas prístinas (27-32 MJ kg⁻¹). Esto se debería al mayor contenido de carbono elemental en el bio-char resultante de las biomasas demineralizadas y a una reducción en el contenido de cenizas, favoreciendo su empleo como biocombustible sólido. El menor contenido de cenizas en estos sólidos resulta particularmente beneficioso

desde el punto de vista tecnológico ya que disminuiría la corrosión en sistemas de combustión.

- ✓ El contenido de carbono elemental de los bio-chars obtenidos a partir de las cáscaras de maní prístinas y demineralizadas aumentó con la temperatura de pirólisis, como consecuencia de la liberación de los volátiles. En cambio, los contenidos de O y H en los sólidos disminuyeron al aumentar la temperatura del proceso. También se encontró que el poder calorífico superior de los bio-chars aumentó con la temperatura del proceso. Para los bio-chars generados a 400°C, se observaron grupos funcionales oxigenados que no están presentes en los bio-chars obtenidos a mayores temperaturas.
- ✓ La demineralización de las biomásas favoreció el desarrollo de las estructuras porosas en los bio-chars. El área BET de los bio-chars generados a partir de la pirólisis de las biomásas demineralizadas, a 500°C, fue muy superior ($70\text{-}300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) a los producidos a partir de las biomásas sin tratar ($2\text{-}5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), a la misma temperatura, indicando que los primeros podrían usarse como adsorbentes rudimentarios o remediadores de suelo. Respecto a la incidencia de la temperatura en el desarrollo de la porosidad, los bio-chars generados, a 400°C, a partir de las cáscaras de maní, tanto prístinas como demineralizadas presentaron escaso desarrollo de porosidad. A la temperatura de 600°C, tanto la pirólisis de la biomasa prístina como demineralizada condujo a bio-chars con un moderado desarrollo de porosidad (área BET: $48\text{-}248\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Los bio-chars podrían someterse a procesos ulteriores de activación para intensificar el desarrollo de porosidad y obtener carbones activados.
- ✓ La pirólisis de las biomásas prístinas, a 500°C, generó una mezcla gaseosa, conformada mayoritariamente por CO_2 , CO, CH_4 e H_2 , cuyo poder calorífico superior fue de 1.4-1.9 MJ/kg biomasa. En la pirólisis de las biomásas demineralizadas, a la misma temperatura, se alcanzó una mayor generación de CO, que condujo a incrementar el valor del poder calorífico superior del gas (1.9-2.2 MJ/kg biomasa), y disminuyó la producción de CO_2 . Además, en el caso de la pirólisis de las cáscaras de maní demineralizadas, también se redujo la producción de H_2 . La

generación de CO, CH₄ y H₂ aumentó con el incremento de la temperatura de proceso para las cáscaras de maní prístinas y demineralizadas. A 400°C, el gas mayoritario fue CO₂ para la pirólisis de ambas muestras, mientras que a 600°C el CO resultó predominante en ambos casos. A esta temperatura de proceso los gases de pirólisis presentan un poder calorífico superior de 2.9-3.7 MJ/kg biomasa.

❖ ***Copirólisis de las biomosas lignocelulósicas con almidón de mandioca***

- ✓ La degradación térmica del almidón de mandioca ocurrió en un rango de temperaturas mucho más acotado que el que caracterizó a la pirólisis de las biomosas prístinas. En el caso de las mezclas biomasa-almidón, el rango de descomposición de éstas resultó más restringido cuanto mayor fue la proporción de almidón en la mezcla. Respecto a la velocidad máxima de degradación, un mayor contenido de almidón en la mezcla condujo a valores más alto de esta velocidad. Por otro lado, la fracción de sólido residual a 600°C fue menor para las mezclas con mayor contenido de almidón, presumiblemente debido al menor contenido de lignina, biopolímero asociado a la formación del bio-char.
- ✓ Se evidenciaron efectos antagónicos en la velocidad máxima de degradación para todas las mezclas de biomasa-almidón estudiadas, ya que la velocidad máxima calculada fue menor que la evaluada experimentalmente.
- ✓ Los datos cinéticos obtenidos para la pirólisis de las mezclas de las biomosas y el almidón de mandioca también se representaron adecuadamente mediante los modelos de Arrhenius, de desactivación y de distribución de energías de activación. Análogamente al efecto de la demineralización, la presencia del almidón condujo a aumentos de la energía de activación (68-80 kJ mol⁻¹), energía de activación inicial (59-140 kJ mol⁻¹) y energía de activación media (62-78 kJ mol⁻¹) para la degradación térmica de mezclas con contenidos crecientes de almidón.
- ✓ La copirólisis de las mezclas de almidón y cáscaras de maní resultó en un incremento en el rendimiento de los bio-oils. Para las mezclas con un

25%p/p de cáscaras, el rendimiento de bio-oil fue de 58%; éste fue mayor al alcanzado para la pirólisis del almidón (54%) o de las cáscaras (32%), indicando una apreciable sinergia. También se evidenciaron efectos sinérgicos para la copirólisis de cáscaras de girasol y almidón, aunque, resultaron menos pronunciados. En el caso de la copirólisis con el aserrín de cina-cina, ocurrieron efectos antagónicos para dos de las mezclas estudiadas. Los resultados indican que los rendimientos de los tres tipos de productos tienen una marcada dependencia de las características y del contenido de la biomasa presente en las mezclas.

- ✓ La sinergia en el rendimiento del bio-oil para la mezcla de cáscaras de maní (50% p/p) y almidón de mandioca (50% p/p) resultó máxima a 500°C. A una temperatura menor (400°C), ésta no fue tan favorable, mientras que no se encontraron efectos sinérgicos a 600°C.
- ✓ Respecto a la composición del bio-oil, la copirólisis, a 500°C, redujo el contenido de oxígeno de los bio-oils generados a partir de dos de las tres mezclas con cáscaras de maní y a partir de todas las mezclas estudiadas con cáscaras de girasol. No se encontraron efectos sinérgicos, en relación a la disminución del contenido de oxígeno de los bio-oils para la copirólisis del almidón y aserrín de cina-cina. En todos los casos, la copirólisis condujo a líquidos con un menor contenido de N elemental que la pirólisis de las biomásas individuales. Asimismo, el pH de los bio-oils resultó menor cuanto mayor era el contenido de almidón en las mezclas empleadas.
- ✓ La copirólisis de las tres biomásas y el almidón dio lugar, para la mayoría de las mezclas estudiadas, a bio-oils con un poder calorífico superior más alto que los generados por la pirólisis de la biomasa individual o del almidón de mandioca. Se alcanzó, en el caso del bio-oil generado en la pirólisis de la mezcla de cáscaras de girasol (75%p/p) y almidón (25%p/p), un valor de poder calorífico superior de 26 MJ kg⁻¹.
- ✓ La copirólisis, a 500°C, condujo a bio-oils con menor contenido de agua en todos los casos. Se evidenciaron efectos sinérgicos respecto al contenido de agua en los bio-oils para la copirólisis de las mezclas de almidón y cáscaras de maní, es decir, el contenido de agua determinado

en el producto líquido fue menor al correspondiente al promedio ponderado de los contenidos de agua en los bio-oils generados en la pirólisis del almidón y de las cáscaras. En el caso de la mezcla con un 50% de cáscaras, en peso, el valor predicho del contenido de agua resultó 46% p/p, mientras que el experimental fue de 44% p/p. Estos efectos sinérgicos no se detectaron para las experiencias de copirólisis con cáscaras de girasol o aserrín de cina-cina ya que el contenido de agua en los bio-oils generados a partir de estas mezclas fue mayor al esperado. Así, los efectos sinérgicos/antagónicos dependen de las características de la biomasa y su contenido en la mezcla.

- ✓ La composición del bio-oil generado en la pirólisis del almidón y analizada por GC/MS resultó muy diferente a la de los que resultan de la pirólisis de las cáscaras de maní. No se detectaron compuestos fenólicos y se encontraron derivados del levoglucosano que no se registraron en los cromatogramas correspondientes a los bio-oils obtenidos a partir de las cáscaras. En cambio, los bio-oils generados en la copirólisis de cáscaras de maní y almidón, en iguales proporciones, presentaron los mismos componentes que los obtenidos empleando las cáscaras individualmente.
- ✓ Los rendimientos de bio-char disminuyeron cuanto mayor era el contenido de almidón en las mezclas. Los bio-chars generados en la copirólisis de mezclas con alto contenido de almidón presentaron un menor contenido de cenizas que aquellos que resultaron de la pirólisis de cáscaras de maní. Además, presentaron su mayor contenido de C elemental, lo que contribuiría a un mayor poder calorífico superior (hasta 35 MJ kg⁻¹). Asimismo, se infirió, mediante espectroscopia FTIR, que el grado de aromaticidad de los bio-chars generados a partir de la copirólisis de cáscaras de maní y almidón, fue menor para mezclas con mayor contenido de almidón.
- ✓ Los bio-chars generados a partir de la copirólisis, a 500°C, presentaron un escaso desarrollo poroso, evidenciado en bajos valores del área BET (<30 m² g⁻¹). A 600°C, la pirólisis del almidón dio lugar a un bio-char con un área BET de 81 m² g⁻¹, mientras que el bio-char que resultó de la

copirólisis de la mezcla de cáscaras de maní y almidón, en iguales proporciones, presentó un área BET de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

- ✓ La copirólisis de las mezclas condujo a productos gaseosos de distinta composición que la pirólisis de las cáscaras de maní. Mientras que los gases generados en esta última presentaron un mayor contenido de CO que de CO_2 , en el caso de la copirólisis de las mezclas y de la pirólisis del almidón, esta tendencia se invirtió. Al aumentar el contenido de almidón en la mezcla, se generaban gases de pirólisis con un menor contenido de CH_4 y H_2 .

❖ ***Pirólisis catalítica de las cáscaras de maní***

- ✓ La clinoptilolita empleada como precursor de los catalizadores presentó una relación molar de concentración Al/Si de 0.224. Dado que la clinoptilolita pura tiene una relación molar Al/Si = 0.2, el análisis de concentración superficial indicaría la existencia de una pequeña cantidad de impurezas. La presencia de estas impurezas quedó en evidencia al observar el difractograma del material, que presentó picos de difracción de rayos X asignados al cuarzo y a diversos aluminosilicatos.
- ✓ Los procesos térmico y de intercambio iónico llevados a cabo para el desarrollo de los catalizadores no afectaron sensiblemente las fases presentes en el mineral ni su morfología. En cambio, ambos procesos modificaron las características texturales de los catalizadores respecto de la clinoptilolita empleada, aumentando el área BET ($6.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vs. $10.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $19.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y, como consecuencia del desarrollo de microporosidad en el material. La presencia de una mayor proporción de microporos en los catalizadores se corroboró mediante el estudio de distribución de tamaño de poros mediante DFT:
- ✓ El proceso de intercambio iónico seguido de la calcinación disminuyó la concentración superficial de Na^+ , K^+ y Ca^{2+} . Estos cationes serían reemplazados por NH_4^+ , que luego se descompondría dando H^+ . Este resultado está en concordancia con una mayor cantidad de sitios de Brønsted para el catalizador en su forma protonada ($22.2 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$)

respecto de la clinoptilolita ($3.8 \mu\text{mol g}^{-1}$) y del catalizador en su forma sódica ($3.1 \mu\text{mol g}^{-1}$).

- ✓ La degradación de las cáscaras de maní en presencia de los catalizadores, examinada mediante termogravimetría, no evidenció diferencias apreciables respecto a la pirólisis de las cáscaras individuales. Esto indicaría que los catalizadores no actúan sobre la degradación primaria de la biomasa.
- ✓ La pirólisis utilizando el catalizador en su forma sódica condujo a un incremento en el rendimiento de los gases, a expensas de una disminución de la producción de los líquidos. Al emplear el catalizador protonado, esta tendencia se acentuó. Esto se debería a que este último presenta una mayor cantidad de sitios ácidos y, en particular, de sitios de Brønsted.
- ✓ El contenido de oxígeno del bio-oil generado en la pirólisis para cáscaras de maní en presencia del catalizador sódico y del catalizador protonado fue menor (33-34%) que el del bio-oil resultante de la pirólisis de las cáscaras individuales (40%). Estos resultados conjuntamente con la mayor generación de CO , CO_2 y H_2O sugieren que los catalizadores inciden en forma diferente en el craqueo y desoxigenación de los volátiles. Al utilizar el catalizador en su forma sódica, las cantidades de CO_2 generadas fueron menores a las producidas al emplear el catalizador protonado. Por otra parte, la cantidad de agua en el bio-oil fue mayor al usar el catalizador en su forma sódica que si se utiliza el catalizador en su forma protonada.
- ✓ No se encontraron diferencias significativas entre los grupos funcionales de los bio-oils generados en la pirólisis catalítica de las cáscaras de maní y de aquellos que resultan de la pirólisis convencional. Este resultado y la baja generación de coque indican que el craqueo catalítico fue suave.
- ✓ La pirólisis catalítica provocó un incremento en la concentración de fenoles en los bio-oils. En cambio, disminuyó considerablemente el contenido de azúcares en los mismos. Esto se verificó en los correspondientes cromatogramas GC/MS observando la disminución del

área de los picos asignados al levoglucosano y a la 1,6-β-D-glucofuranosa.

❖ ***En forma global, se concluye que:***

- ✓ La demineralización de las biomásas y la copirólisis de éstas y almidón favorecen la eficiencia del proceso de pirólisis de las biomásas lignocelulósicas incrementando el rendimiento de los bio-oils y su calidad al reducir el contenido de agua. Además, ambas alternativas pueden dar lugar a bio-oils con un poder calorífico superior mayor que el correspondiente a la pirólisis de las biomásas prístinas, aunque con una leve disminución del pH.
- ✓ La pirólisis catalítica resulta efectiva en disminuir el contenido de oxígeno en los bio-oils, elevando el poder calorífico superior de éstos. Como contrapartida, se incrementa levemente el contenido de agua y se reduce ligeramente el rendimiento.
- ✓ Los bio-chars y gases generados a partir de la pirólisis convencional de las biomásas prístinas o de alguna de las alternativas investigadas podrían colaborar en el sostenimiento energético de los procesos. En el caso de los bio-chars, algunos podrían también emplearse como adsorbentes rudimentarios o remediadores de suelo.

Los resultados y conclusiones alcanzados en el presente trabajo contribuyen a profundizar el conocimiento sobre la generación de combustibles líquidos mediante el proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica y sobre distintas alternativas para optimizar el rendimiento y la calidad de éstos.

VI Apéndice

Verificación del régimen de control químico para las mediciones cinéticas.

Una forma de evaluar si la transferencia de calor, interna y externa, influye sobre la cinética de pirólisis, consiste en estimar grupos adimensionales característicos, que consideran la importancia relativa de la transferencia de calor y la cinética intrínseca del proceso (Pyle y Zaror, 1984; Di Blasi, 1996).

El número de Pirólisis interna, Pi , denominado también módulo de devolatilización o número de Thiele térmico, indica la importancia relativa de la transferencia de calor por conducción en el interior del sólido reactivo y la velocidad intrínseca de la reacción. Este se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Pi = \frac{\kappa}{\rho_a c_p r_p^2 \left(\frac{dw}{dt} \right)_{\max}} \quad (\text{Ec. VI-1})$$

donde κ y ρ_a son la conductividad térmica y la densidad aparente del sólido, respectivamente, c_p , la capacidad calorífica, r_p , el radio de partícula y $(dw/dt)_{\max}$, la máxima velocidad de reacción.

Para valores de $Pi \gg 1$, la pirólisis ocurre lentamente en comparación con la transferencia interna de calor y, por consiguiente, el proceso está controlado por la cinética química. En cambio para $Pi \ll 1$, la velocidad de reacción es rápida y la transferencia de calor gobierna el proceso.

El número de Biot (Bi) tiene en cuenta la importancia relativa de las transferencias de calor interna y externa y se define según:

$$Bi = \frac{h r_p}{\kappa} \quad (\text{Ec. VI-2})$$

siendo h el coeficiente de transferencia de calor convectivo, κ la conductividad térmica y r_p el radio de partícula.

Para valores del número de Biot ($Bi > 1$), la transferencia de calor interna es relativamente lenta comparada con la transferencia externa de calor y los gradientes espaciales intraparticulares de temperatura son significativos.

En contraposición, para números de Biot pequeños ($Bi < 1$), la transferencia de calor interna es rápida y la temperatura en el interior del sólido es uniforme.

En condiciones tales que $Bi \ll 1$, se introduce un segundo número de Pirólisis, el número de Pirólisis externa, Pe ; éste considera la importancia relativa de la transferencia externa de calor al sólido con respecto a la cinética intrínseca de pirólisis. El número de Pirólisis externa se define como el producto del número de Pirólisis interna y el número de Biot:

$$Pe = PiBi = \frac{h}{\rho_a C_p r_p} \left(\frac{dw}{dt} \right)_{\max} \quad (\text{Ec. VI-3})$$

Grandes valores de Pe corresponden a control cinético puro, mientras que si éstos son pequeños indican control por transferencia externa de calor. Dependiendo de los valores que adopten estos tres números adimensionales, Pi , Bi , Pe , se pueden distinguir diferentes regímenes de pirólisis según si:

$Bi \ll 1$ y $Pe \ll 1$, la velocidad global del proceso está controlada por la transferencia externa de calor.

$Bi \ll 1$ y $Pe \gg 1$, se tiene control cinético puro.

$Bi \gg 1$ y $Pi \ll 1$, la transferencia de calor intrapartícula controla el proceso.

Para el cálculo de los números característicos de pirólisis se usaron datos experimentales y publicados en la bibliografía. La densidad de los materiales se obtuvo experimentalmente y los valores de conductividad térmica, capacidad calorífica y coeficiente de transferencia de calor convectivo se tomaron de la literatura (Pyle y Zaror, 1984; Lan et al., 2000; Bitra et al., 2010). A fin de llevar a cabo la estimación en las condiciones más desfavorables, se consideró la máxima velocidad determinada experimentalmente para cada material. Los valores de radio de partícula son los correspondientes a la muestra empleada en las experiencias.

En la Tabla VI-1 se muestran, a modo ilustrativo, los números característicos de pirólisis calculados para las cáscaras de maní prístinas (CM) y demineralizadas (CM_D) y para el almidón de mandioca (AM).

Tabla VI-1 Números característicos de pirólisis

Parámetros	Unidades	CM	CM_D	AM
Conductividad térmica	κ [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0.11	0.11	0.08
Densidad	ρ_a [kg m ⁻³]	274	207	340
Capacidad calorífica	c_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	2900	2900	330
Radio de partícula	r_p [m]	4×10^{-5}	4×10^{-5}	4×10^{-5}
Máxima velocidad de reacción	dw/dt [seg ⁻¹]	9×10^{-4}	2×10^{-3}	5×10^{-3}
Coeficiente de transferencia de calor convectivo del fluido nitrógeno	h [W m ⁻² K ⁻¹]	8.4	8.4	8.4
Módulo de devolatilización	Pi	96100	57300	87200
Número de Biot	Bi	3×10^{-3}	3×10^{-3}	2×10^{-3}
Número de pirólisis externa	Pe	288	172	174

Los valores de Pi son mayores a 1 indicando que la transferencia de calor en el interior del sólido no controla el proceso. Los valores de Bi calculados resultan menores a 1, de modo que se requiere la evaluación de Pe. Éstos resultan ser mayores a 1 en todos los casos investigados. Así, se corrobora que las mediciones cinéticas se realizaron en régimen de control químico puro.

VII Nomenclatura

A_0	Constante que afecta al factor preexponencial en el modelo DAEM [min ⁻¹]
B_i	Número de Biot
C_i	Concentración molar de la especie gaseosa i [mol L ⁻¹]
c_p	Capacidad calorífica [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
E_a	Energía de activación [kJ mol ⁻¹]
E_{a0}	Energía de activación media en el modelo DAEM [kJ mol ⁻¹]
E_{ai}	Energía de activación inicial en el modelo de desactivación [kJ mol ⁻¹]
G_i	Moles totales generados de la especie gaseosa i [mol]
h	Coeficiente de transferencia de calor convectivo [W m ⁻² K ⁻¹]
k	Constante de velocidad específica [min ⁻¹]
k_0	Factor preexponencial [min ⁻¹]
m	Masa instantánea [g]
m_{DEMI}	Masa luego del tratamiento de demineralización [g]
m_0	Masa inicial [g]
m_∞	Masa residual de sólido a la máxima temperatura investigada (600°C) [g]
n	Orden de reacción
N	Número de datos experimentales
p	Presión de equilibrio [Pa]
P	Número de parámetros estimados
p_0	Presión de saturación [Pa]
PCI	Poder calorífico inferior [MJ kg ⁻¹]
PCS	Poder calorífico superior [MJ kg ⁻¹]
Pe	Número de pirólisis externa
Pi	Número de pirólisis interna
Q	Flujo volumétrico total de gas [L min ⁻¹]
R	Constante universal de los gases [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
R_m	Radio medio de poros [nm]
r_p	Radio de partícula [mm]
S_{BET}	Área específica BET [m ² g ⁻¹]

T	Temperatura [K ; °C]
t	Tiempo [min]
t _R	Tiempo de retención [min]
V _T	Volumen total de poros [cm ³ g ⁻¹]
w	Fracción másica instantánea
w _∞	Fracción másica residual
z	Fracción másica instantánea normalizada

Letras griegas

β	Velocidad de calentamiento [K min ⁻¹]
γ	Exponente que eleva a la conversión fraccional normalizada en el modelo de desactivación
δ	Grado de desactivación [K ⁻¹]
ε	Coeficiente de extinción molar [cm μmol ⁻¹]
κ	Conductividad térmica [W m ⁻¹ K ⁻¹].
λ	Longitud de onda [m]
θ	Ángulo [radian]
ρ _a	Densidad aparente del sólido [kg m ⁻³]
σ	Desvío estándar de la energía de activación en el modelo DAEM [kJ mol ⁻¹]

VIII Referencias bibliográficas

- Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., 2014. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management* 87, 71–85.
- Adrados, A., Lopez-Uribebarrenechea, A., Solar, J., Requies, J., De Marco, I., Cambra, J.F., 2013. Upgrading of pyrolysis vapours from biomass carbonization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103, 293–299.
- Agblevor, F. A., Mante, O., Abdoulmoumine, N., McClung, R., 2010. Production of stable biomass pyrolysis oils using fractional catalytic pyrolysis. *Energy & Fuels* 24, 4087–4089.
- Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M., Murzin, D.Y., 2008. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel* 87, 2493–2501.
- Aho, A., Salmi, T., Murzin, D.Y., 2013. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass, en: Triantafyllidis, K.S., Lappas, A.A., Stöcker, M. (Eds.), *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and biochemicals*, Elsevier B.V., Amsterdam
- Akhtar, J., Saidina Amin, N., 2012. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 5101–5109.
- Ani, F.N., 2004. Renewable energy and materials from palm oil mills. *Proceedings of the Seventh Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*, Hong Kong.
- Arromdee, P., Kuprianov, V.I., 2012. Combustion of peanut shells in a cone-shaped bubbling fluidized-bed combustor using alumina as the bed material. *Applied Energy* 97, 470–482.
- Asadullah, M., Anisur Rahman, M., Mohsin Ali, M., Abdul Motin, M., Borhanus Sultan, M., Robiul Alam, M., Sahedur Rahman, M., 2008. Jute stick pyrolysis for bio-oil production in fluidized bed reactor. *Bioresource Technology* 99, 44–50.
- ASTM D5142-04. Standard test methods for proximate analysis of the analysis sample of coal and coke by instrumental procedures.
- ASTM D5865-04. Standard test method for gross calorific value of coal and coke.
- ASTM E203-08. Standard test method for water using volumetric Karl Fischer titration.

- Aysu, T., Küçük, M.M., 2014. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy* 64, 1002–1025.
- Balci, S., Dogu, T., Yucel, H., 1993. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32, 2573–2579.
- Basso, M.C., 2004. Tratamiento de aguas contaminadas mediante biosorbentes y carbones activados sintetizados a partir de un precursor lignocelulósico renovable. Tesis de Doctorado FCEyN-UBA.
- Basu, P., 2010. Biomass gasification and pyrolysis. Elsevier Inc, Oxford.
- Ben Hassen-Trabelsi, A., Kraiem, T., Naoui, S., Belayouni, H., 2014. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste Management* 34, 210–218.
- Bennett, N.M., Helle, S.S., Duff, S.J.B., 2009. Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil. *Bioresource technology* 100, 6059–6063.
- Bitra, V.S.P., Banu, S., Ramakrishna, P., Narender, G., Womac, A.R., 2010. Moisture dependent thermal properties of peanut pods, kernels, and shells. *Biosystems Engineering* 106, 503–512.
- Bonelli, P.R., Rocca, P.A. Della, Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., 2001. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. *Bioresource Technology* 76, 15–22.
- Bonelli, P.R., 2006. Estudio del proceso de pirólisis de recursos alternativos renovables. Tesis de doctorado FCEyN-UBA.
- Bonelli, P.R., Buonomo, E.L., Cukierman, A. L., 2007. Pyrolysis of sugarcane bagasse and co-pyrolysis with an argentinean subbituminous coal. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 29, 731–740.
- Botto, I.L., Canafoglia, M.E., Lick, I.D., Cabello, C.I., Schalamuk, I.B., Minelli, G., Ferraris, G., 2004. Environmental application of natural microporous aluminosilicates: NO_x reduction by propane over modified clinoptilolite zeolite. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 92, 139–153.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38, 68–94.
- Butler, E., Devlin, G., Meier, D., McDonnell, K., 2011. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 4171–4186.
- Cai, J., Liu, R., 2008. New distributed activation energy model: numerical solution and application to pyrolysis kinetics of some types of biomass. *Bioresource Technology* 99, 2795–2799.

- Cao, J.-P., Zhao, X.-Y., Morishita, K., Wei, X.-Y., Takarada, T., 2010. Fractionation and identification of organic nitrogen species from bio-oil produced by fast pyrolysis of sewage sludge. *Bioresource technology* 101, 7648–7652.
- Channiwala, S.A. and Parikh, P.P., 2002. A unified correlation for estimating HHV of solid liquid and gaseous fuels. *Fuel* 81, 1051–1063.
- Chen, D., Zhou, J., Zhang, Q., 2014. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource technology* 169, 313–319.
- Chiaramonti, D., Oasmaa, A., Solantausta, Y., 2007. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1056–1086.
- Collard, F.-X., Blin, J., 2014. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38, 594–608.
- Corma, A., Huber, G.W., Sauvinaud, L., O'Connor, P. 2007. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *Journal of Catalysis*, 247, 307–327.
- Cornelissen, T., Jans, M., Yperman, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R., 2008. Flash co-pyrolysis of biomass with polyhydroxybutyrate: Part 1. Influence on bio-oil yield, water content, heating value and the production of chemicals. *Fuel* 87, 2523–2532.
- Cornelissen, T., Yperman, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R., 2008. Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value. *Fuel* 87, 1031–1041.
- Cornelissen, T., Jans, M., Stals, M., Kuppens, T., Thewys, T., Janssens, G.K., Pastijn, H., Yperman, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R., 2009. Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85, 87–97.
- Couhert, C., Commandre, J.-M., Salvador, S., 2009. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? *Fuel* 88, 408–417.
- Crawford, N.C., Ray, A.E., Yancey, N. A., Nagle, N., 2015. Evaluating the pelletization of “pure” and blended lignocellulosic biomass feedstocks. *Fuel Processing Technology* 140, 46–56.
- Cukierman, A.L., Della Rocca, P.A., Bonelli, P.R., Cassanello, M.C. 1996. On the study of thermochemical biomass conversion. *Trends in Chemical Engineering* 3, 129–144.

- Cukierman, A.L. Bonelli, P.R. 2015. Potentialities of biochars from different biomasses for climate change abatement by carbon capture and soil amelioration, en: Daniels, J.A (Ed.), *Advances in Environmental Research*. Volume 44, Nova Publishers Inc.
- Das, P., Ganesh, A., Wangikar, P., 2004. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy* 27, 445–457.
- De Lange, W.J., Stafford, W.H.L., Forsyth, G.G., Le Maitre, D.C., 2012. Incorporating stakeholder preferences in the selection of technologies for using invasive alien plants as a bio-energy feedstock: applying the analytical hierarchy process. *Journal of Environmental Management* 99, 76–83.
- Della Rocca P.A., Cerrella, E.G, Bonelli, P.R. Cukierman, A.L., 1999. Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization. *Biomass and Bioenergy* 16, 79–88.
- Demaio, P., Karlin, U.O., Medina, M., 2002. Árboles nativos del centro de Argentina, L.O.L.A. (Literature of Latin America).
- Di Blasi, C. 1996. Kinetic and heat transfer control in the slow and flash pyrolysis of solids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35, 37–46.
- Di Blasi, C., Galgano, A., Branca, C., 2009. Influences of the chemical state of alkaline compounds and the nature of alkali metal on wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 3359–3369.
- Diebold J.P., 2000. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils. NREL/SR-570-27613, National Renewable Energy Laboratory
- Elliott, D.C., Biller, P., Ross, A.B., Schmidt, A.J., Jones, S.B., 2015. Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. *Bioresource Technology* 178, 147–156.
- Emeis, C.A., 1993. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis* 141, 347–354.
- Encinar, J.M., González, J.F., González, J., 2000. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. *Fuel Processing Technology* 68, 209–222.
- Eom, I.-Y., Kim, K.-H., Kim, J.-Y., Lee, S.-M., Yeo, H.-M., Choi, I.-G., Choi, J.-W., 2011. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. *Bioresource Technology* 102, 3437–3444.

- Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Donnison, I., Yates, N., Jones, J.M., 2008. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel* 87, 1230–1240.
- Fan, J., Kalnes, T.N., Alward, M., Klinger, J., Sadehvandi, A., Shonnard, D.R., 2011. Life cycle assessment of electricity generation using fast pyrolysis bio-oil. *Renewable Energy* 36, 632–641.
- Fele Žilnik, L., Jazbinšek, A., 2012. Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology* 86, 157–170.
- Fu, P., Hu, S., Sun, L., Xiang, J., Yang, T., Zhang, A., Zhang, J., 2009. Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis. *Bioresource Technology* 100, 4877–4883.
- González, J.D., Kim, M.R., Buonomo, E.L., Bonelli, P.R., Cukierman, A. L., 2008. Pyrolysis of Biomass from Sustainable Energy Plantations: Effect of mineral matter reduction on kinetics and charcoal pore structure. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 30, 809–817.
- Gonzalez-Salazar, M.A., Morini, M., Pinelli, M., Spina, P.R., Venturini, M., Finkenrath, M., Poganietz, W.-R., 2014. Methodology for estimating biomass energy potential and its application to Colombia. *Applied Energy* 136, 781–796.
- Gregg, S.J., Sing K.S.W., 1982. Adsorption, surface area and porosity, 2nd ed. Academic Press, London.
- Güngör, A., Önenç, S., Uçar, S., Yanik, J., 2012. Comparison between the “one-step” and “two-step” catalytic pyrolysis of pine bark. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97, 39–48.
- Guo, X., Wang, S., Wang, K., Liu, Q., Luo, Z., 2010. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 38, 42–46.
- Hashem, M., Darwish, S.M.I., 2010. Production of bioethanol and associated by-products from potato starch residue stream by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biomass and Bioenergy* 34, 953–959.
- Hayes, D.J.M., 2013. Biomass composition and its relevance to biorefining, en: Triantafyllidis, K.S., Lappas, A.A., Stöcker; M. (Eds.), *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and biochemicals*, Elsevier B.V., Amsterdam.
- Horne, P.A., Williams, P.T., 1996. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel* 75, 1051–1059.
- Isahak, W.N.R.W., Hisham, M.W.M., Yarmo, M.A., Yun Hin, T., 2012. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 5910–5923.

- ISO 6647-2:2007 Rice- Determination of amylose content – Part 2: Routine methods.
- Jenkins, B., Bakker, R., Wei, J.B., 1996. On the properties of washed straw. *Biomass and Bioenergy* 10, 177–200.
- Jiang, L., Hu, S., Sun, L., Su, S., Xu, K., He, L., Xiang, J., 2013. Influence of different demineralization treatments on physicochemical structure and thermal degradation of biomass. *Bioresource Technology* 146, 254–260.
- Jyothi, A.N., Sasikiran, K., Nambisan, B., Balagopalan, C., 2005. Optimisation of glutamic acid production from cassava starch factory residues using *Brevibacterium divaricatum*. *Process Biochemistry* 40, 3576–3579.
- Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 359–378.
- Kanaujia, P.K., Sharma, Y.K., Garg, M.O., Tripathi, D., Singh, R., 2014. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105, 55–74.
- Kaombe, D.D., Hägg, M.-B., 2014. Forward osmosis for the dewatering of pyrolysis oil aqueous phase. *Separation and Purification Technology* 138, 92–97.
- Kim, M.R., 2014. Conversión termoquímica de biomasa y plásticos post-consumo mediante el proceso de pirólisis. Tesis de doctorado FCEyN-UBA.
- Kim, T.-S., Oh, S., Kim, J.-Y., Choi, I.-G., Choi, J.W., 2014. Study on the hydrodeoxygenative upgrading of crude bio-oil produced from woody biomass by fast pyrolysis. *Energy* 68, 437–443.
- Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M., Subramanian, P., 2009. A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 179–186.
- Klang, V., Valenta, C. Matsko, N.B., 2013. Electron microscopy of pharmaceutical systems. *Micron* 44, 45–74.
- Krerkkaiwan, S., Fushimi, C., Tsutsumi, A., Kuchonthara, P., 2013. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal. *Fuel Processing Technology* 115, 11–18.
- Kumagai, S., Matsuno, R., Grause, G., Kameda, T., Yoshioka, T., 2015. Enhancement of bio-oil production via pyrolysis of wood biomass by pretreatment with H₂SO₄. *Bioresource Technology* 178, 76–82.
- Lan, Y., Fang, Q., Kocher, M.F., Hanna, M. A., 2000. Thermal properties of tapioca starch. *International Journal of Food Properties* 3, 105–116.

- Lédé, J., 2003. Comparison of contact and radiant ablative pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70, 601–618.
- 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.
- Lin, T., Goos, E., Riedel, U., 2013. A sectional approach for biomass: Modelling the pyrolysis of cellulose. *Fuel Processing Technology* 115, 246–253.
- 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, 170–177.
- Liu, X., Yu, L., Liu, H., Chen, L., Li, L., 2009. Thermal decomposition of corn starch with different amylose / amylopectin ratios in open and sealed systems. *Cereal Chemistry* 86, 383–385.
- Liu, S. 2012. *Bioprocess Engineering*, Elsevier B.V. Amsterdam
- Long, H., Li, X., Wang, H., Jia, J., 2013. Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26, 344–352.
- Lu, Q., Yang, X., Zhu, X., 2008. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82, 191–198.
- Lu, Q., Yang, X., Dong, C., Zhang, Z., Zhang, X., Zhu, X., 2011. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92, 430–438.
- McKendry, P., 2002, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* 83, 37–46.
- McKendry, P., 2002, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* 83, 47–54.
- Meng, J., Park, J., Tilotta, D., Park, S., 2012. The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil. *Bioresource technology* 111, 439–446.
- Menon, V., Rao, M., 2012. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 522–550.
- Mihalcik, D.J., Mullen, C. A., Boateng, A. A., 2011. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92, 224–232.

- Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P. A., Knudsen, K.G., Jensen, A. D., 2011. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General* 407, 1–19.
- Mourant, D., Wang, Z., He, M., Wang, X.S., Garcia-Perez, M., Ling, K., Li, C.-Z., 2011. Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil. *Fuel* 90, 2915–2922.
- Muñoz, V., Ibañez, F., Tonelli, M.L., Valetti, L., Anzuay, M.S., Fabra, A., 2011. Phenotypic and phylogenetic characterization of native peanut *Bradyrhizobium* isolates obtained from Córdoba, Argentina. *Systematic and Applied Microbiology* 34, 446–452.
- Naik, S., Goud, V.V., Rout, P.K., Jacobson, K., Dalai, A.K., 2010. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable Energy* 35, 1624–1631.
- Nartker, S., Ammerman, M., Aurandt, J., Stogsdil, M., Hayden, O., Antle, C., 2014. Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic co-digestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry. *Waste Management* 34, 2567–2571.
- 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, 611–630.
- Niemantsverdriet, J.W. 2007. *Spectroscopy in catalysis*, 3rd edition, Wiley-VHC, Weinheim.
- NIST Mass Spec Data Center, 2016. Mass Spectra en P.J. Linstrom and W.G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>
- Nunell, G.V., Fernandez, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. 2012. Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater. *Biomass and Bioenergy*. 44, 87–95.
- Nussbaumer, T. 2003. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies and primary measure for emission reductions. *Energy & Fuels* 17, 1510–1521.
- Ohra-aho, T., Linnekoski, J., 2015. Catalytic pyrolysis of lignin by using analytical pyrolysis-GC–MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113, 186–192.
- Onay, O., 2007. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology* 88, 523–531.

- Oudenhoven, S.R.G., Westerhof, R.J.M., Aldenkamp, N., Brilman, D.W.F., Kersten, S.R.A., 2013. Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103, 112–118.
- Panda, A.K., Singh, R.K., Mishra, D.K., 2010. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 233–248.
- Patwardhan, P., Satrio, J. A, Brown, R.C., Shanks, B.H., 2009. Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 323–330.
- Patwardhan, P.R., Satrio, J. A, Brown, R.C., Shanks, B.H., 2010. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource Technology* 101, 4646–4655.
- Perego, C., Bagatin, R., Tagliabue, M., Vignola, R., 2013. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. *Microporous and Mesoporous Materials* 166, 37–49.
- Postemsky, P.D., Curvetto, N.R., 2015. Solid-state fermentation of cereal grains and sunflower seed hulls by *Grifola gargar* and *Grifola sordulenta*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 100, 52–61.
- Pütün, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E., 2006. Fixed-bed catalytic pyrolysis of cottonseed cake: effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate. *Bioresource Technology* 97, 701–710.
- Pütün, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E., 2009. Rapid pyrolysis of olive residue . 2 . Effect of catalytic upgrading of pyrolysis vapors in a two-stage fixed-bed reactor. *Energy & Fuels* 23, 2248–2258.
- Puziy, A.M., Poddunbnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Castro-Muñiz, A., Suárez-García, F., Tascón, J.M.D., 2007. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material, *Carbon* 45, 1941–1950.
- Pyle, D.L., Zaror, C. A., 1984. Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids. *Chemical Engineering Science* 39, 147–158.
- Rajić, N., Logar, N.Z., Rečnik, A., El-Roz, M., Thibault-Starzyk, F., Sprenger, P., Hannevold, L., Andersen, A., Stöcker, M., 2013. Hardwood lignin pyrolysis in the presence of nano-oxide particles embedded onto natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 176, 162–167.
- Ramesh, K., Reddy, D.D., 2011. Zeolites and their potential uses in agriculture, en: D.L. Sparks, (Ed.) *Advances in Agriculture*, Elsevier.
- Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. 1995. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel* 74, 1812–1822.

- Raveendran, K., Ganesh, A., 1998. Adsorption characteristics and pore-developement of biomass- pyrolysis char. *Fuel* 77, 769–781.
- Reichel, D., Klinger, M., Krzack, S., Meyer, B., 2013. Effect of ash components on devolatilization behavior of coal in comparison with biomass – Product yields, composition, and heating values. *Fuel* 114, 64–70.
- Rhodes, M., 2008. Introduction to particle technology, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., Chichester.
- Rolland-Sabaté, A., Sánchez, T., Buléon, A., Colonna, P., Jaillais, B., Ceballos, H., Dufour, D., 2012. Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. *Food Hydrocolloids* 27, 161–174.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., 1999. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. Academic Press Ed., Londres.
- Rout, P.K., Naik, M.K., Naik, S.N., Goud, V. V., Das, L.M., Dalai, A.K., 2009. Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from mixed biomass of wheat and wood sawdust. *Energy & Fuels* 23, 6181–6188.
- Rover, M.R., Brown, R.C., 2013. Quantification of total phenols in bio-oil using the Folin–Ciocalteu method. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104, 366–371.
- Rover, M.R., Johnston, P. A., Lamsal, B.P., Brown, R.C., 2013. Total water-soluble sugars quantification in bio-oil using the phenol–sulfuric acid assay. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104, 194–201.
- Saddawi, A., Jones, J.M., Williams, A., Wójtowicz, M.A., 2010. Kinetics of the thermal decomposition of biomass. *Energy & Fuels* 24, 1274–1282.
- Saddawi, A., Jones, J.M., Williams, A., 2012. Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass. *Fuel Processing Technology* 104, 189–197.
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M.S., Mekhilef, S., 2011. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 2262–2289.
- Salas, J.J., Martínez-Force, E., Harwood, J.L., Venegas-Calderón, M., Aznar-Moreno, J.A., Moreno-Pérez, A.J., Ruíz-López, N., Serrano-Vega, M.J., Graham, I. A, Mullen, R.T., Garcés, R., 2014. Biochemistry of high stearic sunflower, a new source of saturated fats. *Progress in Lipid Research* 55, 30–42.
- Schrenk, W.G., 1986. Historical development of flame excitation sources for analytical spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 40, 19–28.

- Shi, L., Yu, S., Wang, F.-C., Wang, J., 2012. Pyrolytic characteristics of rice straw and its constituents catalyzed by internal alkali and alkali earth metals. *Fuel* 96, 586–594.
- Sin, L.T., Rahman, W. A. W. A., Rahmat, A. R., Mokhtar, M., 2011. Determination of thermal stability and activation energy of polyvinyl alcohol–cassava starch blends. *Carbohydrate Polymers* 83, 303–305.
- Skoog, D.A., Leary, J.J., 1994. *Análisis Instrumental*, 4ta edición, Mc-Graw Hill
- Smets, K., Adriaenssens, P., Vandewijngaarden, J., Stals, M., Cornelissen, T., Schreurs, S., Carleer, R., Yperman, J., 2011. Water content of pyrolysis oil: Comparison between Karl Fischer titration, GC/MS-corrected azeotropic distillation and ¹H NMR spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90, 100–105.
- Soncini, R.M., Means, N.C., Weiland, N.T., 2013. Co-pyrolysis of low rank coals and biomass: Product distributions. *Fuel* 112, 74–82.
- Stefanidis, S.D., Heracleous, E., Patiaka, D.T., Kalogiannis, K.G., Michailof, C.M., Lappas, A. a., 2015. Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass. *Biomass and Bioenergy* 83, 105–115.
- Stöcker, M., 2005. Gas phase catalysis by zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 82, 257–292.
- Tanneru, S.K., Parapati, D.R., Steele, P.H., 2014. Pretreatment of bio-oil followed by upgrading via esterification to boiler fuel. *Energy* 73, 214–220.
- Tao, Y.F., Qiu, Y., Fang, S.Y., Liu, Z.Y., Wang, Y., Zhu, J.H., 2010. Trapping the lead ion in multi-components aqueous solution by natural clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 180, 282–288.
- TAPPI test methods T 204 om-88. Solvent extractives of wood and pulp.
- TAPPI test methods T 222 om-88. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.
- Teixeira, E.D.M., Curvelo, A. A. S., Corrêa, A.C., Marconcini, J.M., Glenn, G.M., Mattoso, L.H.C., 2012. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products* 37, 61–68.
- Telmo, C., Lousada, J., 2011. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. *Biomass and Bioenergy* 35, 1663–1667.
- Thakur, V.K., Thakur, M.K., 2015. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. *International Journal of Biological Macromolecules* 72, 834–847.

- Torres, A. M., Barros, G.G., Palacios, S. A., Chulze, S.N., Battilani, P., 2014. Review on pre- and post-harvest management of peanuts to minimize aflatoxin contamination. *Food Research International* 62, 11–19.
- Ünalı, T., Mızrak, İ., Kadir, S., 2013. Physicochemical characterisation of natural K-clinoptilolite and heavy-metal forms from Gördes (Manisa, western Turkey). *Journal of Molecular Structure* 1054-1055, 349–358.
- Vamvuka, D., Troulinos, S., Kastanaki, E., 2006. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials. *Fuel* 85, 1763–1771.
- Van der Stelt, M.J.C., Gerhauser, H., Kiel, J.H. A., Ptasinski, K.J., 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy* 35, 3748–3762.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105, 40–76.
- Veses, A., Puértolas, B., Callén, M.S., García, T., 2015. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 209, 189–196.
- Wagenaar, B.M., Prins, W., Van Swaij, W.M.P., 1994. Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification. *Chemical Engineering Science* 49, 5109–5126.
- Walker, J.C.F., 1993. Primary wood processing. Chapman & Hall, London.
- Wang, S., Guo, X., Wang, K., Luo, Z., 2011. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91, 183–189.
- Wang, X., Yuan, X., Huang, H., Leng, L., Li, H., Peng, X., Wang, H., Liu, Y., Zeng, G., 2014. Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with Span80 as surfactant. *Fuel Processing Technology* 118, 141–147.
- White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B.L., 2011. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91, 1–33.
- Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J., 2009. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 10324–10334.
- Wright, M.M., Daugaard, D.E., Satrio, J.A., Brown, R.C., 2010. Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to transportation fuels. *Fuel* 89, S2–S10.

- Xiang, F., Li, J., 2012. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass. *Bioresource Technology* 104, 769–774.
- Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F., Wang, D., 2013. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy* 104, 801–809.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788.
- Yang, Z., Liu, X., Yang, Z., Zhuang, G., Bai, Z., Zhang, H., Guo, Y., 2013. Preparation and formation mechanism of levoglucosan from starch using a tubular furnace pyrolysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 102, 83–88.
- Yaşyerli, S., Ar, I., Doğu, G., Doğu, T., 2002. Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber. *Chemical Engineering and Processing* 41, 785–792.
- Yin, R., Liu, R., Mei, Y., Fei, W., Sun, X., 2013. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel* 112, 96–104.
- Zabaniotou, A.A., Kantarelis, E.K., Theodoropoulos, D.C., 2008. Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: laboratory study pyrolysis and kinetics. *Bioresource Technology* 99, 3174–3181.
- Zhang, L., Xu, C., Champagne, P., 2010. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management* 51, 969–982.
- Zhang, M., Resende, F.L.P., Moutsoglou, A., Raynie, D.E., 2012. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98, 65–71.
- Zhang, H., Liu, X., Lu, M., Hu, X., Lu, L., Tian, X., Ji, J. 2014. Role of Brønsted acid in selective production of furfural in biomass pyrolysis. *Bioresource Technology* 169, 800–803.
- Zheng, J.-L., Wei, Q., 2011. Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation. *Biomass and Bioenergy* 35, 1804–1810.
- Zhu, F., 2015. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 122, 456–480.