

Valorización de residuos proveniente del sector frutihortícola para la producción de productos químicos intermedios y biocombustibles

Recovery of waste from the fruit and vegetable sector for the production of intermediate chemical products and biofuels

Presentación: 4 y 5 de octubre de 2022

Doctorando:

Orlando Nicolás Guiñazú

Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba, Argentina
nicolas.guiazu@gmail.com

Director/a:

Horacio Falcón

Codirector/a: (si corresponde)

Soledad Renzini

José Antonio Alonso

Resumen

En este estudio se realizó un análisis de la composición elemental y se determinaron los componentes celulósicos de la fibra de batata para su posterior pirólisis sobre un sistema catalítico compuesto por un material zeolítico del tipo HZSM-11. Las propiedades más relevantes del material catalítico para el proceso serán estudiadas por XRD, FTIR y SEM.

La biomasa se caracterizó utilizando un analizador elemental perteneciente al Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid. Por otro lado, se determinó la presencia material soluble (extractivos) (con agua según TAPPI 207 y con etanol según TAPPI 264), la lignina con el método Klason (TAPPI 222), la celulosa con el método Kurschner-Hoffer y por último la hemicelulosa se obtuvo por diferencia entre las anteriores. Para completar se determinaron la humedad (TAPPI 210) y el contenido de cenizas (TAPPI 211) de las muestras estudiadas.

Se pudieron conocer la composición elemental y estructural de la fibra de batata (C:41.34%, H:5.82%, N:0.51%, S:0.12%, cenizas:4.44% humedad:6.683%, extractivos:59.058%, celulosa:10.582%, hemicelulosa:23.379%, lignina:0.298%)

Palabras clave: Biomasa; Residuos frutihortícolas; Composición; Análisis Elemental

Abstract

In this study, an analysis of the elemental composition was carried out and the cellulosic components of the sweet potato fiber were determined for its subsequent pyrolysis on a catalytic system composed of a zeolitic material of the HZSM-11 type. The most relevant properties of the catalytic material for the process will be studied by XRD, FTIR and SEM.

Biomass was characterized using an elemental analyzer belonging to the Institute of Materials Sciences of Madrid. On the other hand, the presence of soluble material (extractives) was determined (with water according to TAPPI 207 and with ethanol according to TAPPI 264), lignin with the Klason method (TAPPI 222), cellulose with the Kurschner-Hoffer method and finally hemicellulose was obtained by difference between the previous ones. To complete, the humidity (TAPPI 210) and the ash content (TAPPI 211) of the studied samples were determined.

It was possible to know the elemental and structural composition of the sweet potato fiber (C: 41.34%, H: 5.82%, N: 0.51%, S: 0.12%, ash: 4.44% humidity: 6.683%, extractives: 59.058%, cellulose: 10.582%, hemicellulose: 23.379%, lignin: 0.298%)

Keywords: Biomass; Fruit waste; Composition; Elemental Analysis

Introducción

La utilización de la biomasa constituye una alternativa beneficiosa desde el punto de vista medioambiental; esta presenta la ventaja de ser renovable a corto plazo y su empleo reduce las emisiones de contaminantes nocivos a la atmósfera. Los recursos de biomasa son diversos y abarcan desde los residuos generados en actividades industriales como aquellos originados por el sector de producción primaria.

Una tecnología para la producción de combustibles líquidos, compuestos químicos de mayor valor agregado y biocarbón, es la pirólisis de biomasa. La pirólisis es un proceso termoquímico mediante el cual se convierte la biomasa de residuos sólidos en tres productos: un líquido, coque y un gas de efecto invernadero neutro. La pirólisis es una descomposición que ocurre en ausencia de oxígeno. El proceso tiene tres etapas: la dosificación y alimentación de la materia prima, la transformación de la masa orgánica y, finalmente, la obtención y separación de los productos (coque, bioaceite y gas).

En la tesis se propone introducir una variante a esta tecnología térmica mediante la incorporación de materiales catalíticos que permitan la obtención de un bioaceite con una mayor densidad energética, productos químicos plataformas y biocarbón a partir de residuos de la industria frutihortícola.

Desarrollo

Síntesis y caracterización de catalizadores

El catalizador que se empleará en este estudio será la zeolita ZSM-11 en forma protónica (H-ZSM-11). La zeolita con relación Si/Al=17 se obtuvo por síntesis hidrotérmica utilizando sílice como fuente de silicio, aluminato de sodio como fuente de aluminio y TBAOH (hidróxido de tetrabutilamonio) como agente plantilla. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y secó a 100 °C. Luego se desorbió en flujo de N₂ (20 ml/min) a temperatura programada (10 °C/min) hasta 500 °C durante 8 h. Posteriormente se calcinó en atmósfera oxidante a 500 °C por 12 h para obtener la expresión Na-ZSM-11. La forma amonio del catalizador (NH₄-zeolita) se preparó por intercambio iónico con una solución de cloruro de amonio 1M a 80 °C durante 40 h. A partir de esta expresión se desorbió en corriente de N₂ y calcinó a 500 °C por 8 h para obtener la forma protónica H-ZSM-11.

La zeolita fue caracterizada por medio de Difracción de Rayos X de polvos (Difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación CuK α de longitud de onda 0.15418 nm) para la confirmación de estructura y la determinación de cristalinidad. Los datos de difracción se recogieron entre 2 θ = 5-60°, a intervalos de 0,1° y velocidad de 2°/min. El área superficial se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb 270 de Micromeritics con absorción de N₂ a 77 K. Los

análisis de infrarrojo (FTIR) se realizaron en un espectrómetro JASCO 5300 a los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos del material zeolítico, para tal fin se le adsorbió a la muestra piridina al vacío a temperatura ambiente y desorbió a 400 °C y 10-4 Torr, empleando una celda termostatzada con una ventana de CaF2 conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brönsted y Lewis fue calculado con la máxima intensidad de las bandas de absorción a 1545 cm-1 y 1450-1460 cm-1. La relación molar Si/Al de la zeolita ZSM-11 se determinó por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) en un equipo Varian 715ES.

Caracterización de los residuos frutihortícolas

Se determinó el contenido de humedad de la muestra según el procedimiento establecido en la norma TAPPI210. Se sometió la muestra a un proceso de extracción en un equipo tipo Soxhket según normas TAPPI 207 y TAPPI 264, primero con agua durante 6,5 horas y luego con etanol durante 16 horas para dejarla libre de extractivos. Posteriormente se determinó la composición relativa de la biomasa: lignina por el método Klason (TAPPI 222), celulosa por el método Kurschner-Hoffer y hemicelulosa por diferencia. Para completar se determinó el contenido de cenizas (TAPPI 211) de las muestras.



Figura 1: Sistema de extracción



Figura 2: Esquema del sistema de extracción

Determinación de lignina por el método Klason

Se coloca aproximadamente 1g de muestra libre de extractos en un vaso de precipitados de 50ml, se agrega 15ml de H₂SO₄ al 72% p/p. Se agrega el ácido de forma gradual, manteniendo el beaker en un baño a 2+-1°C durante la dispersión del material. Después de la dispersión cubrir el beaker con un vidrio de reloj y manteniendo en un baño a 20+-1°C por 2hs, se agita la muestra con frecuencia. Se agrega 400ml de agua en un matraz y trasvasa el contenido del beaker, se enjuaga y diluye con agua hasta una concentración de 3% de H₂SO₄, 575ml. Se hierve la solución por 4hs, para permitir que toda la lignina se asiente manteniendo el matraz en posición inclinada. Se decanta la solución sobrenadante a través de un crisol filtrante, luego se transfiere la lignina al filtro usando agua caliente y una varilla. Se lava la lignina libre de ácido con agua caliente, se seca el crisol con la lignina en un horno a 105+-3°C, se deja enfriar en un desecador y se pesa.



a)



b)



c)

Figura 3. a) Primera digestión b) Segunda digestión c) Pos segunda digestión

Determinación de celulosa por el método Kurschner-Hoffer

Para la determinación de celulosa se toma 1g de biomasa anhidra libre de extractos, se coloca en un matraz, se agregan 20 ml de etanol y 5ml de ácido nítrico concentrado. Se hierve en baño maría a reflujo durante 30 minutos. Se pasa la solución por un filtro Gooch o un embudo Buchner. Se desecha el líquido y se somete el sólido a una segunda digestión con 20 ml de etanol y 5ml de ácido nítrico concentrado durante 30 minutos. Se filtra la solución y se hace una tercera digestión con 100ml de agua destilada durante 1h. La muestra se filtra, se lava con agua destilada caliente, luego con 100ml de solución saturada de acetato de sodio (se prepara con agua miliq caliente) y por último con 500ml de agua destilada caliente. Se seca el sólido a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, se deja enfriar en un desecador y se pesa.



a)



b)



c)



d)

Figura 4. a) Primera digestión b) Pos primera digestión c) Pos segunda digestión d) Tercera digestión

Sistema de pirólisis

La pirólisis de los residuos se llevará a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo horizontal a escala de laboratorio, ubicado en el interior de un horno, como se esquematiza en la Figura 5.

La muestra sólida se colocará en un reactor de vidrio y se introducirá en el reactor tubular de cuarzo por medio de una varilla de vidrio móvil.

La introducción del reactor de vidrio a la zona de pirólisis se realizará una vez logradas todas las condiciones de reacción como presión, temperatura y caudal de gas transportador. El extremo opuesto al ingreso de la muestra el reactor estará conectado a una bomba de vacío, logrando tiempos de residencia muy cortos ($< 1\text{s}$) de los productos formados a altas temperaturas. Una vez que los productos primarios emerjan de la zona de pirólisis, serán atrapados a temperaturas criogénicas (-200 a -170°C) evitando reacciones secundarias indeseables. El flujo de gas transportador en el sistema, generalmente nitrógeno ultra seco gaseoso, ayudará a la transferencia de los productos formados a altas temperaturas hacia la zona de condensación favoreciendo los procesos unimoleculares.



Figura 5: Sistema de pirólisis catalítica

En primer lugar se pesará una determinada cantidad de catalizador ácido (10, 20 o 30 %P/P) dentro de un reactor de vidrio horizontal, se añadirá lana de vidrio para separarlo de la biomasa y se adicionará aproximadamente 3 g de biomasa seca. Se trabajará a temperaturas entre 300 y 350 °C, presiones de 50 mTorr y flujo de N₂ de 0,2 mL/s. En estas condiciones, se introducirá el reactor de vidrio dentro de la zona de calentamiento del reactor de cuarzo y el tiempo de reacción será de 10 minutos. Transcurrido ese tiempo, se retirarán el reactor de vidrio y la trampa colectora de líquido.

El biolíquido se extraerá de la trampa de condensación con acetona y se utilizará un evaporador rotatorio para separar el solvente de la muestra. La composición química de los biolíquidos se determinará mediante cromatografía gaseosa en un equipo Varian 3800 acoplado con un espectrómetro de masas. La caracterización de los productos se realizará por comparación con la biblioteca NIST considerando un match superior a 80 %. Para cada reacción, se establecerán las cantidades de fracción líquida y sólida por peso directo y se calculará la fracción gaseosa por diferencia.

Al residuo carbonoso, obtenido a mayores temperaturas, más rico en carbón se lo tratará adecuadamente para generar carbón activado que podrá ser utilizado para remediación de aguas residuales y como enmienda de suelos de las huertas que proveen los frutos destinados a la manufactura de mermeladas y derivados.

Resultados

Caracterización del catalizador

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados sobre el material catalítico utilizados en este trabajo.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

Catalizador	Si/Al ICP	Á. Sup.a (m ² /g) BET	Crist.b (%) XRD	B/Lc (mmol/g) FTIR
HZSM-11	18,0	392	>98	2,58

a Área Superficial, b Cristalinidad, cBrönsted/Lewis.

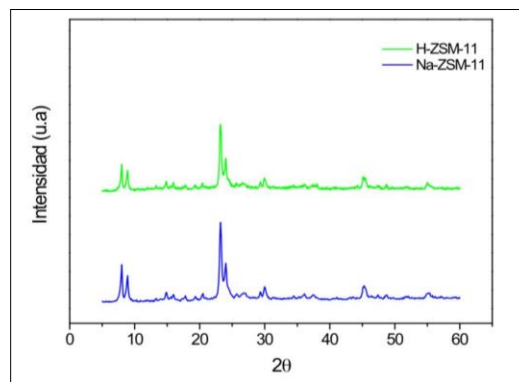


Figura 6: Patrón de difracción de rayos

Por XRD y FTIR se pudo determinar que no se produjeron modificaciones estructurales de la matriz ZSM-11 luego de los diferentes tratamientos térmicos y químicos realizados con la finalidad de incorporar el catión H⁺ (Figura 6 y Tabla 1).

El porcentaje de cristalinidad se determinó comparando las intensidades más fuertes del difractograma ($2\theta = 7-9^\circ$ y $2\theta = 23-24^\circ$) de la muestra Na-ZSM-11 con un patrón al cual se le adjudicó un 100% de cristalinidad. De esta manera se obtuvo un porcentaje superior al 98%.

Caracterización de la biomasa

Se pudieron conocer la composición elemental y estructural de la fibra de batata (C:41.34%, H:5.82%, N:0.51%, S:0.12%, cenizas:4.44% humedad:6.683%, extractivos:59.058%, celulosa:10.582%, hemicelulosa:23.379%, lignina:0.298%).

Conclusiones

Se realizarán reacciones de pirólisis de la fibra de batata utilizando un sistema catalítico compuesto por un material zeolítico del tipo HZSM-11. Se buscará, a lo largo del desarrollo de mi tesis doctoral, desarrollar una tecnología que contribuya a mejorar la sustentabilidad económica y ambiental de la agroindustria frutihortícola mediante la valorización de los residuos que generan, focalizando las acciones hacia el desarrollo de soluciones tecnológicas factibles de ser adoptadas por el sector empresarial. Las empresas del sector tendrán una herramienta estratégica que les permitirá un mejor posicionamiento competitivo en el mercado, influyendo en la capacidad de generar empleo.

Referencias

1. Soosan, K., Younghyun, L., Kun-Yi, A.L., Eunmi, H., Eilhann, E.K., Jechan, L. (2020). "The valorization of food waste via pyrolysis", *Journal of Cleaner Production* 259
2. Yogalakshmi K N, Poornima Devi T, Sivashanmugam P, Kavitha S, Yukesh Kannah R, Sunita Varjani, S. AdishKumar, Gopalakrishnan Kumar, Rajesh Banu J (2022). "Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review", *Chemosphere* 286
3. Romero-Uscanga Erick, Montero-Alpírez Gisela, Toscano-Palomar Lydia, Pérez-Pelayo Laura, Torres-Ramos Ricardo, Beleño-Cabarcas Mary Triny. (2014). "Determinación de los principales componentes de la biomasa lignocelulosa; celulosa, hemicelulosa y lignina de la paja de trigo para su posterior pretratamiento biológico", *Actas del XVII Congreso Internacional en Ciencias Agrícolas Agricultura sustentable: Uso eficiente del agua, suelo y fertilizantes*, Mexicalli, México, 9 al 10 de octubre, 114-118
4. Beatriz Luna-Murillo, Mehmet Pala, Alessandra Lucini Paioni, Marc Baldus, Frederik Ronsse, Wolter Prins, Pieter C. A. Bruijninx, and Bert M. Weckhuysen. (2021). "Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: Catalyst Characterization Reveals the Feed-Dependent Deactivation of a Technical ZSM-5-Based Catalyst", *ACS Sustainable Chem. Eng.* 291–304