

Influencia de la incorporación de residuos plásticos en la pirólisis de cáscara de maní.

Influence of the incorporation of plastic residues in the pyrolysis of peanut shells

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctorando/a:

María Victoria Rocha

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET) - Argentina
rochamvictoria@gmail.com

Director/a:

María Soledad Renzini

Codirector/a:

Liliana B. Pierella

Resumen

La co-pirólisis se considera un método prometedor para reciclar residuos y obtener energía a partir de ellos. En este trabajo se estudió la interacción que existe entre residuos de biomasa lignocelulósica y residuos plásticos cuando se pirolizaron en conjunto a elevadas temperaturas. Por análisis termogravimétrico se analizó el comportamiento de la desvolatilización individual de cáscaras de maní (B) y polietileno de baja densidad (P), y sus mezclas en proporción P/B 50/50. Se pudo observar que a elevadas temperaturas hubo una interacción sinérgica positiva entre B y P de acuerdo con la diferencia en la pérdida de peso. Al analizar la distribución de los compuestos contenidos en el bio-aceite obtenido, se pudo observar que la incorporación de una cadena rica en átomos de hidrógeno, tales como los plásticos, ocasionó una disminución considerable de compuestos fenólicos. En consecuencia, se generó un aumento en la selectividad hacia compuestos del tipo aromáticos; principalmente benceno, tolueno y xileno. Los resultados obtenidos permitieron sugerir un mecanismo de reacción en el que los compuestos fenólicos actúan como un fuerte aceptor de hidrógeno cuando se desoxigenan; generando reacciones de hidrogenación y deshidratación que conducen a la formación de hidrocarburos aromáticos.

Palabras clave: Cáscara de maní, Residuos plásticos, Análisis Termogravimétrico, Co-pirólisis.

Abstract

Co-pyrolysis is considered a promising method to recycle waste and obtain energy from it. In this work, the interaction between lignocellulosic biomass residues and plastic residues when they were pyrolyzed together at high temperatures was studied. By thermogravimetric analysis, the individual devolatilization behavior of peanut shells (B) and low-density polyethylene (P), and their mixtures in P/B 50/50 proportion, was analyzed. It was observed that at high temperatures there was a positive synergistic interaction between B and P according to the difference in weight loss. When analyzing the distribution of the compounds contained in the bio-oil obtained, it was observed that the incorporation of a chain rich in hydrogen atoms, such as plastics, caused

a considerable decrease in phenolic compounds. As a result of this situation, an increase in selectivity towards aromatic-type compounds was generated; mainly benzene, toluene and xylene. The results obtained allowed us to suggest a reaction mechanism in which phenolic compounds act as a strong acceptor of hydrogen when deoxygenated; generating hydrogenation and dehydration reactions that lead to the formation of aromatic hydrocarbons.

Keywords: Peanut shell, Plastic waste, Thermogravimetric Analysis, Co-pyrolysis.

Introducción

En la actualidad existe una problemática compleja respecto a la generación y disposición de residuos de diversas índoles con el objetivo de utilizarlos como un recurso. Por un lado, los residuos plásticos ocupan un gran volumen, tienen tiempos de degradación prolongados y un gran porcentaje no pueden ser reciclados de manera convencional. Por otra parte, la actividad agropecuaria genera grandes volúmenes de residuos del tipo lignocelulósicos. Nuestro país, principal exportador de maní, genera 250.000 t anuales de cáscara como desechos. Uno de los tratamientos prometedores para darle un valor agregado a estos tipos de desechos es la co-pirólisis; descomposición térmica en ausencia de oxígeno; utilizando dos alimentaciones, en este caso cáscara de maní (B) y polietileno de baja densidad (P). Resultado de dicha reacción se obtienen combustibles gaseosos y líquidos y compuestos sólidos. Las cáscaras de maní tienen un alto porcentaje de lignina, polímero responsable de la obtención de compuestos fenólicos en el bio-aceite obtenido durante su craqueo; al incorporar un residuo plástico le otorgamos una cadena rica en átomos de hidrógeno al medio de reacción generando un proceso de desoxigenación e incrementando el rendimiento hacia hidrocarburos aromáticos (Brebú & Spiridon, 2012). De esta manera se producen incrementos en el valor del poder calorífico del líquido obtenido.

Es necesario profundizar en el estudio del mecanismo de reacción para comprender el proceso y obtener la información necesaria para el diseño, optimización y escalado de aplicaciones industriales de conversión de biomasa (Johansson et al., 2018). Las curvas termogravimétricas permiten evaluar el comportamiento de la desvolatilización individual de cáscaras de maní y plásticos, como así también el efecto sinérgico de sus mezclas; permitiendo demostrar que el comportamiento térmico de los co-reactivos es diferente en comparación a los componentes individuales (Zhong et al., 2021). Cai et al. (Cai et al., 2008) estudiaron la interacción de mezclas carbón/plástico durante la co-pirólisis, observando que la diferencia de pérdida de peso entre mediciones experimentales y valores teóricos calculados como sumas algebraicas de cada componente por separado, daban un resultado positivo, concluyendo que hubo un efecto sinérgico entre ambas alimentaciones. Por otro lado, se conoce que el uso de polímeros disminuye principalmente los compuestos fenólicos producido en la descomposición de la lignina de la biomasa (Zhang, Lei, Zhu, Qian, et al., 2016). La deshidratación de los fenoles, en la pirólisis de biomasa sola, conduce a la formación de grandes cantidades de coque, mientras que el craqueo de estos compuestos produce bajas cantidades de compuestos aromáticos, bajo ciertas condiciones de reacción (Wang et al., 2014). La co-alimentación con P puede proporcionar átomos de hidrógeno, generando un incremento en la producción de hidrocarburos aromáticos de interés, tales como benceno, tolueno y xileno (BTX) (Kong et al., 2014).

En el presente trabajo se analizó la influencia de la incorporación de residuos plásticos a la pirólisis de la biomasa, centrándose en encontrar el mecanismo de reacción que explique la disminución de los compuestos fenólicos y su consecuente aumento de los compuestos aromáticos de interés.

Desarrollo

Caracterización de la alimentación.

Las cáscaras de maní (B) fueron proporcionadas por Lorenzatti, Ruetsch y Cia. (Tisino, Córdoba, Argentina). La biomasa se lavó con agua, se secó en estufa a 100 °C hasta peso constante para eliminar tierra y partículas minerales que pudieran adherirse. Luego, fue molido y tamizado para lograr un tamaño de partícula con un diámetro menor a 3,5 mm (ASTM E-11/95). El polímero

utilizado en este trabajo fue polietileno de baja densidad (P) comercial con un índice de fluidez de $0,7 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ y una densidad de $0,92 \text{ g/cm}^3$.

Sistema de reacción.

El sistema de reacción consistió en un reactor tubular de lecho fijo, lleno en un tercio de su volumen con partículas de cuarzo. Sobre el lecho de cuarzo se depositó una canasta de vidrio que contenía la mezcla de materias primas de plástico y biomasa. El reactor operó a presión atmosférica, con un flujo de nitrógeno de $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (controlador de flujo másico El-Flow Base, Bronkhorst). Se utilizaron mezclas de polímero/biomasa en proporción 1/1. La reacción se llevó a cabo a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min. Los productos líquidos (bio-aceite) se obtuvieron por condensación de los vapores pirolíticos a su paso por una unidad de condensación a $-15 \text{ }^\circ\text{C}$. Los productos sólidos de la reacción se contaron como residuos carbonosos. Los vapores no condensables fueron capturados en una unidad de recolección de gases. Los productos de reacción líquidos y gaseosos se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1 de 30 m de largo y $0,53 \text{ mm}$ de diámetro.

Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que mide la cantidad y la tasa de cambio en el peso de un material en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada. En este sentido y en base a diversos modelos matemáticos, es posible obtener información muy valiosa sobre la composición del material, así como las distintas etapas de transformación térmica, lo cual es fundamental para el conocimiento del comportamiento de los materiales reaccionantes. La degradación térmica de la biomasa, los plásticos y sus mezclas se estudiaron utilizando un instrumento de análisis térmico (termobalanza TGA/SDTA851e/SF/1100 $^\circ\text{C}$ Mettler Toledo). Las muestras se sometieron a un flujo de nitrógeno de 60 ml/min y una velocidad de calentamiento constante de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ desde temperatura ambiente hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Resultados.

Las curvas TG y DTG del P, B y sus mezclas, en relación P/B 50/50, se muestran en la Figura 1.a. Se pueden observar diferencias importantes entre la degradación del plástico puro, la biomasa sola y sus mezclas. Los polímeros plásticos tienen una gran estabilidad térmica hasta temperaturas cercanas a los $450 \text{ }^\circ\text{C}$; en el caso del P, la temperatura de degradación se registra en $475 \text{ }^\circ\text{C}$. Mientras que la degradación de la biomasa ocurre por etapas, como se observa en las curvas TG y DTG para la biomasa sola y sus mezclas con el polímero. Esto se debe a que la hemicelulosa, la celulosa y la lignina tienen composiciones y estructuras diversas; además, muestran importantes diferencias en el rendimiento. En las curvas TG, tanto de la biomasa sola como la mezcla analizada, se puede observar que a 100°C ocurre una pérdida de masa, efecto atribuido a la evaporación de la humedad y reordenamientos internos de la biomasa. Por encima de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ comienza la descomposición de las hemicelulosas. En la curva DTG de B y su mezcla con el polímero, existe una pérdida de masa entre $270 \text{ }^\circ\text{C}$ y $400 \text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde a la despolimerización de la celulosa (Scheirs et al., 2001). En el caso de la curva B, el pico máximo ocurre a $352 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para la mezcla P/B, este pico se desplaza a una temperatura más alta, $354 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto se puede atribuir a la presencia de plástico que inhibe la generación de materia volátil, ya que aún no alcanza su temperatura de degradación. Cabe señalar que para la curva B, a temperaturas cercanas a los 350°C , se descompone más del 60% de la biomasa, mientras que para la mezcla este porcentaje es menor debido a la mayor estabilidad térmica que existe por la presencia del material plástico. Al final, en la curva B se observa un pico a $529 \text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente a la degradación de la lignina. En el caso de la mezcla, la temperatura de degradación de la lignina se desplaza a valores más bajos junto con la degradación del polímero plástico.

El efecto sinérgico entre la biomasa y los plásticos se puede reconocer fácilmente por la diferencia en la pérdida de peso (ΔM):

$$\Delta M = M_b - (x_1 M_1 + x_2 M_2) \text{ Ecuación 1}$$

donde M_b , M_1 y M_2 son la pérdida de peso de la mezcla, de la biomasa y de los plásticos en un momento y una temperatura determinados, respectivamente. Los términos x_1 y x_2 son la fracción en peso de biomasa y plásticos en la mezcla (Aboulkas et al., 2009); es decir 0,5 para ambos casos. El término de la ecuación ($x_1 M_1 + x_2 M_2$) es el rendimiento calculado teóricamente del residuo de carbón de los plásticos y la biomasa pirolizados por separado y luego mezclados en la misma proporción de mezcla que las muestras co-pirolizadas.

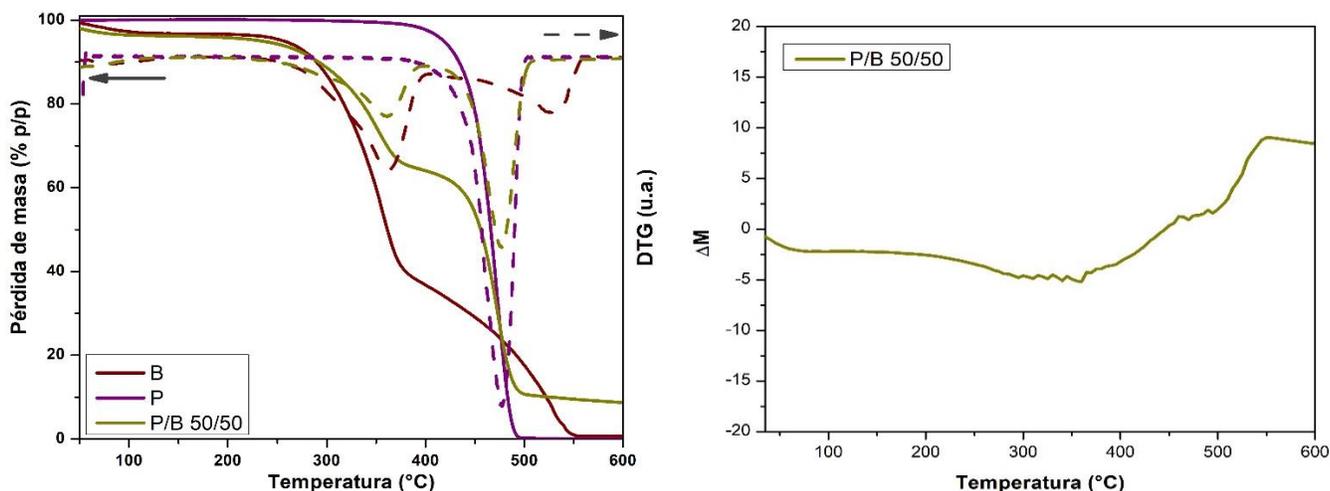


Figura 1: a) perfiles TG y DTG de las muestras analizadas. b) Variación del ΔM para la mezcla de P/B en relación 50/50.

La figura 1.b. muestra la variación de ΔM con el aumento de la temperatura para la mezcla P/B. Se puede ver que el ΔM es menor que -4% antes de los 400 °C. Eso se debe a que a esta temperatura P aún no se había descompuesto; evidentemente, no hay interacción entre la biomasa y el plástico. Sin embargo, ΔM no es igual a cero, lo que puede deberse a errores experimentales, como las condiciones de conducción térmica. ΔM es positivo a la temperatura de pirólisis superior a 450 °C, lo que indica que el efecto sinérgico ocurre principalmente en la región de mayores temperaturas. A temperaturas aproximadamente de 350 °C, se produce un estado plástico que inhibirá la evolución de la materia volátil. A partir de los 400°C y temperaturas mayores, P comienza a descomponerse rápidamente, por lo que ΔM aumenta bruscamente, demostrando una interacción entre las co-alimentaciones. Por encima de 550 °C, ΔM es estable en esta etapa. Esto se debe a que los procesos de desvolatilización de las mezclas han sido esencialmente terminados, de acuerdo con lo reportado por otros autores en la bibliografía (Zhang, Lei, Zhu, Zhu, et al., 2016).

Para evaluar el mecanismo de este efecto sinérgico, se realizó una reacción pirolítica sobre la cáscara de maní, y se observó la distribución de sus compuestos en el bio-aceite obtenido. A continuación, se analizó el perfil de compuestos cuando se añade al medio de reacción una cadena polimérica rica en hidrógeno, como el polietileno. Tal como se muestra en la tabla 1, entre los diversos compuestos analizados, los compuestos fenólicos se destacan; ya que se pudo observar una disminución considerable de estos elementos cuando al medio de reacción se agrega el material plástico. En el caso de la reacción de biomasa sola se generaron alrededor del 15% en peso de fenoles. Mientras que cuando se añade material rico en átomos de H, se genera una selectividad del 2,2 % en peso a los fenoles; es decir, una disminución del 85 % en estos productos con respecto al pirólisis de la biomasa sola. A su vez, se observa que la reacción de biomasa sola presenta una selectividad muy baja hacia compuestos aromáticos, principalmente BTX. Esta baja selectividad a hidrocarburos aromáticos puede deberse a la pequeña cantidad de átomos de hidrógeno en el medio de reacción. La relación H/C de una materia prima es un factor importante en la formación de hidrocarburos aromáticos durante la pirólisis. Como se ve en la Tabla 1, la selectividad a estos compuestos aumenta en la co-pirólisis de B + P; pasando del 0,1 % en peso de BTX en la pirólisis de biomasa sola al 3 % en peso en el bio-aceite de la reacción de co-alimentada con P.

Compuestos	B	B + P
Ácido	42,3	51,8
Alcohol	19,7	23,3
Aldehído	6,0	1,4
Cetona	7,4	3,1
Ester	0,7	4,0
Fenol	14,6	2,2
Furano	1,2	0,5
Aromáticos	0,1	3,0
Alifáticos	0,8	9,1
Otros	7,3	1,6

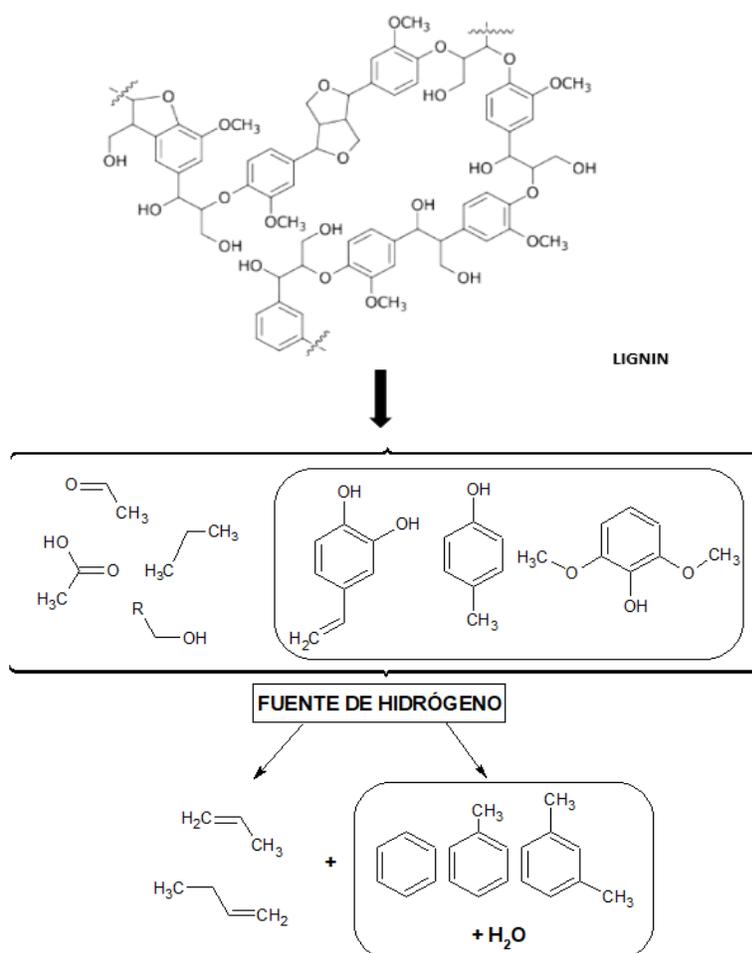
Tabla 1: Selectividades (%p/p) de los compuestos de pirólisis de Biomasa y la Co-pirólisis de Biomasa más Plásticos.

Para identificar la influencia de los compuestos fenólicos en la selectividad hacia compuestos aromáticos, la alimentación de la reacción co-pirólítica se dopó con 0,04 g de fenol puro. Es decir, se realizó en proporciones de biomasa/plástico/fenol de 10/10/1, respectivamente. Tal como era de esperar, se observó un incremento hacia compuestos aromáticos con el agregado de un compuesto fenólico al medio de reacción. Pasando del 3 % con la reacción de P+B, al 5,3 % con la adición de fenol en la alimentación (Tabla 2). Esto indicaría que el fenol se descompone efectivamente, bajo las condiciones de reacción determinadas, para producir compuestos aromáticos. A su vez, se generaron cantidades relativamente más altas de estos aromáticos debido a la alta relación H/C; es decir, debido a la mayor proporción de átomos de H libres en el medio provenientes de la escisión de las cadenas poliméricas (Zhang, Lei, Chen, et al., 2016).

Selectividad (%p/p)	Fenoles	BTX
Pirólisis de Biomasa	14,6	0,1
Co-Pirólisis de Biomasa + Plásticos	2,2	3,0
Co-Pirólisis de Biomasa + Plásticos + Fenol	6,0	5,3

Tabla 2: Selectividades hacia compuestos fenólicos y aromáticos del tipo BTX.

Los resultados obtenidos permiten sugerir que los compuestos del tipo fenólicos actúan como un fuerte aceptor de hidrógeno cuando se desoxigena (Esquema 1). Se forman así compuestos aromáticos de interés, como benceno, tolueno y xilenos.



Esquema 1. Mecanismo de reacción de compuestos fenólicos con adición de H^+ para la formación de HCA.

Conclusiones

Se pudo determinar que la temperatura de degradación del polímero en la mezcla es más baja que la temperatura de pirólisis del P puro. La diferencia en la pérdida de peso (ΔM) indica que el efecto sinérgico durante la co-pirólisis ocurre principalmente

en la región de alta temperatura. Los resultados mostraron una sinergia positiva entre biomasa y plástico, lo que significó un aumento en la selectividad a hidrocarburos aromáticos y una consecuente disminución de fenoles.

Los compuestos fenólicos tienen un papel crucial en la formación de BTX a partir de la co-pirólisis de biomasa lignocelulósica y polietileno. Esto podría explicarse porque la pirólisis del P involucra reacciones de transferencia de H, debido a la mayor proporción de átomos de H libres en el medio provenientes de la escisión de cadenas poliméricas que interfieren en la degradación de los grupos funcionales que contienen oxígeno.

Los resultados obtenidos permiten sugerir que los compuestos fenólicos actúan como un fuerte aceptor de hidrógeno cuando se desoxigenan; generando reacciones de hidrogenación y deshidratación que conducen a la formación de hidrocarburos aromáticos. De esta forma, la co-pirólisis proporciona una opción prometedora para la valorización económica de la biomasa y los residuos plásticos.

Referencias

- Aboulkas, A., el harfi, K., el bouadili, A., Nadifiyine, M., Benchanaa, M., & Mokhlisse, A. (2009). Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry. *Fuel Processing Technology*, *90*(5), 722–728. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.016>
- Brebu, M., & Spiridon, I. (2012). Co-pyrolysis of LignoBoost® lignin with synthetic polymers. *Polymer Degradation and Stability*, *97*(11), 2104–2109. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2012.08.024>
- Cai, J., Wang, Y., Zhou, L., & Huang, Q. (2008). Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere. *Fuel Processing Technology*, *89*(1), 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.006>
- Johansson, A. C., Sandström, L., Öhrman, O. G. W., & Jilvero, H. (2018). Co-pyrolysis of woody biomass and plastic waste in both analytical and pilot scale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *134*(April), 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.015>
- Kong, J., Zhao, R., Bai, Y., Li, G., Zhang, C., & Li, F. (2014). Study on the formation of phenols during coal flash pyrolysis using pyrolysis-GC/MS. *Fuel Processing Technology*, *127*, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.004>
- Scheirs, J., Camino, G., & Tumiatti, W. (2001). Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. *European Polymer Journal*, *37*(5), 933–942. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00211-1)
- Wang, K., Kim, K. H., & Brown, R. C. (2014). Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, *16*(2), 727–735. <https://doi.org/10.1039/c3gc41288a>
- Zhang, X., Lei, H., Chen, S., & Wu, J. (2016). Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: A critical review. *Green Chemistry*, *18*(15), 4145–4169. <https://doi.org/10.1039/c6gc00911e>
- Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Qian, M., Zhu, X., Wu, J., & Chen, S. (2016). Enhancement of jet fuel range alkanes from co-feeding of lignocellulosic biomass with plastics via tandem catalytic conversions. *Applied Energy*, *173*, 418–430. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.071>
- Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Zhu, X., Qian, M., Yadavalli, G., Wu, J., & Chen, S. (2016). Thermal behavior and kinetic study for catalytic co-pyrolysis of biomass with plastics. *Bioresource Technology*, *220*, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.068>
- Zhong, S., Zhang, B., Liu, C., & Shujaa aldeen, A. (2021). Mechanism of synergistic effects and kinetics analysis in catalytic co-pyrolysis of water hyacinth and HDPE. *Energy Conversion and Management*, *228*. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113717>