

PIROLISIS DE BIOMASA GENERADA EN EL PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DE ACEITE DE GIRASOL: INFLUENCIA DE LA DEMINERALIZACION

L. Gurevich Messina^{1,2}, P.R. Bonelli^{1,2}, A.L. Cukierman^{1,2,3}

1 Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) - Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (1428) Buenos Aires, Argentina.

2 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917. (C1033AAJ) Buenos Aires, Argentina

3 Cátedra de Farmacotecnia II–Tecnología Especial, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, (C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.
Tel. 45763383. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar; anacuki@ffyb.uba.ar

RESUMEN: Se estudia comparativamente el rendimiento de los productos líquidos (bio-oils), gaseosos y sólidos (bio-char) generados en la pirólisis de cáscaras de semillas de girasol, prístinas y demineralizadas mediante un tratamiento ácido suave, y la cinética del proceso, para examinar la influencia de los minerales naturalmente presentes en este recurso. Se obtienen los tres tipos de productos de pirólisis en condiciones pre-establecidas de operación y se determinan sus rendimientos. La demineralización conduce a incrementar un 29% el rendimiento de los bio-oils, a expensas de la disminución en los rendimientos del bio-char en un 20% y de los gases en un 10%. La cinética del proceso se caracteriza mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico (20°C-500°C), y el modelado de los datos experimentales. La demineralización desplaza el inicio del proceso y la máxima velocidad de degradación hacia temperaturas mayores, y produce un aumento en la energía de activación, atribuible al efecto catalítico de los minerales.

Palabras clave: bio-energía, pirólisis, bio-oils, cáscaras de girasol

INTRODUCCION

El girasol (*Helianthus annuus*) es una planta herbácea ampliamente cultivada como oleaginosa en todo el mundo. En la industrialización del aceite de girasol, se generan abundantes cáscaras en la etapa de descascarado de las semillas, previa a las de extracción del aceite por prensado y con solvente. Estas constituyen una fuente de biomasa atractiva para generar bio-energía mediante procesos de conversión termoquímica, por su naturaleza renovable y por presentar ventajas comparativas respecto a los combustibles fósiles, que contribuyen a reducir las emisiones de contaminantes nocivos a la atmósfera (Naik et al., 2010).

Entre los procesos de conversión termoquímica, la pirólisis de biomasa, que involucra la degradación térmica en una atmósfera exenta de oxígeno o con un suministro restringido de éste, resulta de especial interés por la variedad de productos resultantes. El proceso de pirólisis involucra una compleja red de reacciones asociadas a la descomposición de los principales constituyentes de este tipo de biomasa, celulosa, hemicelulosa y lignina, que se caracterizan por su diferente reactividad. La naturaleza y extensión de estas reacciones no se hallan aún suficientemente establecidas, aunque se sabe que dependen de la temperatura, velocidad de calentamiento, atmósfera, propiedades físicas y composición del sustrato, que también controlan las proporciones relativas de los tres tipos de productos de pirólisis, sólido, líquidos y gases (Bonelli et al., 2001; Onay, 2007). La presencia de minerales, en especial sales u óxidos de metales alcalinos, afecta el mecanismo de descomposición térmica de la biomasa (Das et al., 2004; Di Blasi et al., 2009). Para algunas biomásas lignocelulósicas, se ha demostrado que su remoción genera un incremento en el rendimiento de los productos fluidos de la pirólisis, de reconocido valor energético y fuentes potenciales de productos químicos de interés comercial (Gonzalez et al., 2008).

Los criterios de diseño y operación de unidades comerciales basadas en este proceso de conversión dependen significativamente de la reactividad de cada recurso en particular y, en consecuencia, el conocimiento de la cinética de pirólisis resulta de fundamental importancia. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la remoción de los minerales de las cáscaras de semillas de girasol generadas en la industrialización del aceite sobre el rendimiento de los productos de pirólisis, las características de los bio-oils y los bio-chars, y la cinética del proceso.

MATERIALES Y METODOS

Se emplearon cáscaras de semillas de girasol (*Helianthus annuus*), provenientes de Aceitera Nidera S.A. Las mismas se lavaron, secaron, molieron y tamizaron, reservándose las fracciones de diámetro de partícula inferior a 500 µm para llevar a cabo los análisis próximo y elemental. Para las mediciones cinéticas mediante análisis termogravimétrico, se realizó un tamizado adicional, seleccionándose la fracción de tamaño de partícula inferior a 74 µm, a fin de minimizar efectos difusionales.

La demineralización de las cáscaras 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 cáscaras 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. Se realizó la caracterización química de las cáscaras sin tratar y demineralizadas mediante análisis próximo, siguiendo normas ASTM convencionales, a fin de determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo, y análisis elemental empleando un analizador elemental automático Carlo Erba Fisons EA1108 CHNS-O, para la determinación de la composición elemental (%C, %H, %N, %S, %O).

Para la obtención y la determinación del rendimiento de los productos de pirólisis, se realizaron ensayos de pirólisis, en condiciones de operación pre-establecidas (T = 500 °C, caudal de nitrógeno = 100 ml/min). El equipo empleado consistió en un reactor de lecho fijo calefaccionado por un horno eléctrico con control y programación de temperatura, sistemas de alimentación y control de flujo gaseoso. A la salida del reactor, se utilizó un tren de condensación usando isopropanol a -10°C como solvente. Los rendimientos de los bio-oils y del bio-char se evaluaron como las relaciones entre las masas totales determinadas experimentalmente y las masas iniciales de muestra libre de humedad, mientras que los correspondientes a los productos gaseosos se estimaron por diferencia.

Se determinó el poder calorífico superior (HHV) de los bio-oils y bio-chars empleando una bomba calorimétrica Parr 1341. La composición elemental de los mismos se determinó con el mismo instrumento empleado para caracterizar las cáscaras de las semillas.

Las mediciones de la cinética de pirólisis de las cáscaras, sin tratar y demineralizadas, se llevaron a cabo mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico, desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Se empleó un analizador térmico simultáneo TG-DSC/DTA TA Instruments SDT Q600. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando masas de muestra de 10 mg, caudal de nitrógeno de 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis próximo y elemental para las cáscaras de girasol prístinas (CGP) y demineralizadas (CGD) se presentan en la Tabla 1. La comparación del contenido de cenizas permite corroborar la efectividad del tratamiento ácido aplicado para la remoción de los minerales, como así también evaluar posibles cambios en las características químicas del material inducidos por dicho tratamiento.

Muestra	CGP	CGD
<u>Análisis próximo</u> ^(a)		
Volátiles (%)	60.3	76.6
Cenizas (%)	6.0	0.1
Carbono fijo (%) ^(b)	33.7	23.3
<u>Análisis elemental</u> ^(c)		
%C	53.6	51.9
%H	5.8	6.1
%N	2.0	0.5
%S	0.5	0.3
%O ^(b)	38.1	41.2

(a) Base seca; (b) Estimado por diferencia; (c) Base seca y libre de cenizas

Tabla 1: Caracterización química de las cáscaras de girasol prístinas (CGP) y demineralizadas (CGD).

Los resultados del análisis próximo y la composición elemental de las cáscaras sin tratar son similares a otros informados en la bibliografía (Zabaniotou et al., 2008; Sánchez et al., 2009). Asimismo, los resultados de la Tabla 1 indican que el tratamiento ácido aplicado resulta efectivo para remover más del 98% del contenido de cenizas de las cáscaras de girasol y conduce a incrementar el contenido de los materiales volátiles, %H y %O, mientras que el %C disminuye. La tendencia concuerda con resultados de la literatura publicados para otros recursos lignocelulósicos (Di Blasi et al., 2000; Ren et al., 2009).

En la Figura 1, se ilustran comparativamente los rendimientos obtenidos para los tres tipos de productos de pirólisis al emplear las cáscaras de girasol prístinas y demineralizadas. Como puede apreciarse, la demineralización conduce a incrementar los rendimientos de los bio-oils, a expensas de la disminución del rendimiento del bio-char y de los productos

gaseosos. En concordancia con los presentes resultados, otros autores también informan un aumento en la fracción de productos líquidos al demineralizar materiales lignocelulósicos y someterlos a pirólisis (Das et al., 2004).

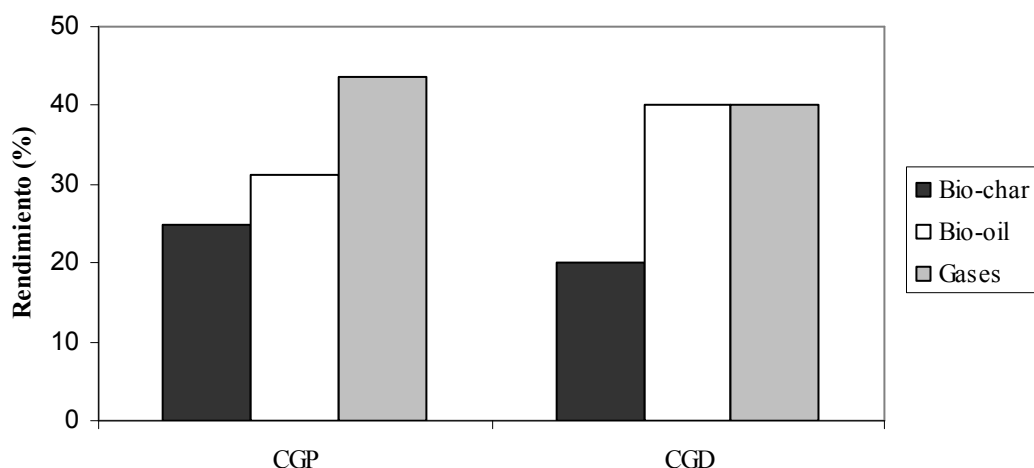


Figura 1: Efecto de la demineralización de las cáscaras de girasol sobre los rendimientos de los tres tipos de productos de pirólisis de las cáscaras prístinas (CGP) y demineralizadas (CGD).

El poder calorífico superior y la composición elemental de las muestras de los bio-oils y del bio-char que resultan de la pirólisis de las cáscaras de girasol sin tratar y demineralizadas se presentan en la Tabla 2. Como puede apreciarse, la demineralización no modifica sustancialmente el poder calorífico de estos productos de pirólisis.

Muestra	%C	%H	%N	%S	%O ^(c)	HHV (MJ/kg)
Bio-oil CGP ^(a)	45.8	8.2	1.1	0.2	44.7	20.7
Bio-oil CGD ^(a)	47.9	6.9	0.8	0.3	44.1	20.1
Bio-char CGP ^(b)	93.3	3.0	1.1	0	2.6	32.7
Bio-char CGD ^(b)	87.0	2.3	0.9	0.4	9.4	29.8

(a) Fase orgánica; (b) Base seca y sin cenizas; (c) Estimado por diferencia

Tabla 2: Caracterización de los bio-oils y bio-char generados en la pirólisis de las cáscaras prístinas (CGP) y demineralizadas (CGD.)

La Figura 2 muestra las curvas termogravimétricas obtenidas para la pirólisis de las cáscaras de girasol sin tratar y demineralizadas. En esta figura se representa la fracción másica instantánea (libre de cenizas), $W=m/m_0$, siendo m la masa instantánea y m_0 la masa inicial, en función de la temperatura.

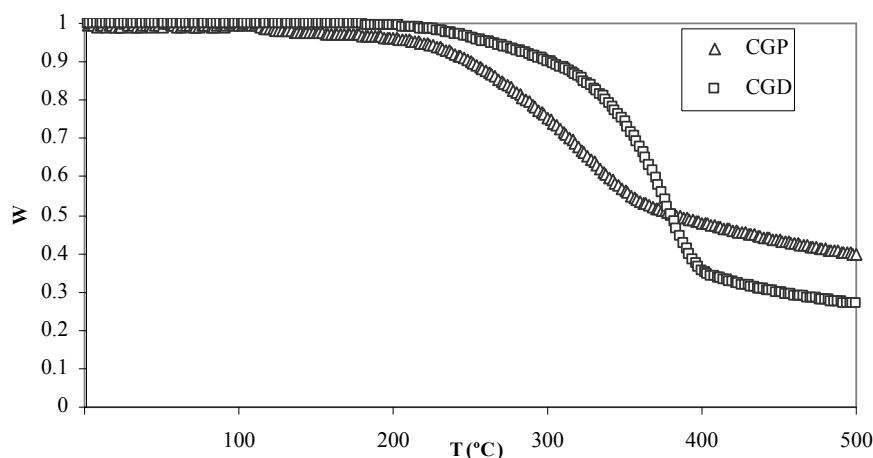


Figura 2: Curvas termogravimétricas para la pirólisis de las cáscaras de girasol prístinas (CGP) y demineralizadas (CGD).

Los perfiles de velocidad de degradación de las cáscaras sin tratar y demineralizadas en función de la temperatura se obtienen a partir de la diferenciación de las curvas de fracción másica en función del tiempo. Estos se ilustran en la Figura 3. En la Tabla 3, se presentan los principales parámetros que caracterizan a los termogramas y perfiles de velocidad de degradación. Como puede apreciarse en las Figuras 2 y 3, la demineralización de las cáscaras promueve cambios en su comportamiento pirolítico. Se observa un aumento en la estabilidad térmica del material demineralizado respecto del recurso sin tratar, que se evidencia en un incremento de la temperatura de inicio de su descomposición.

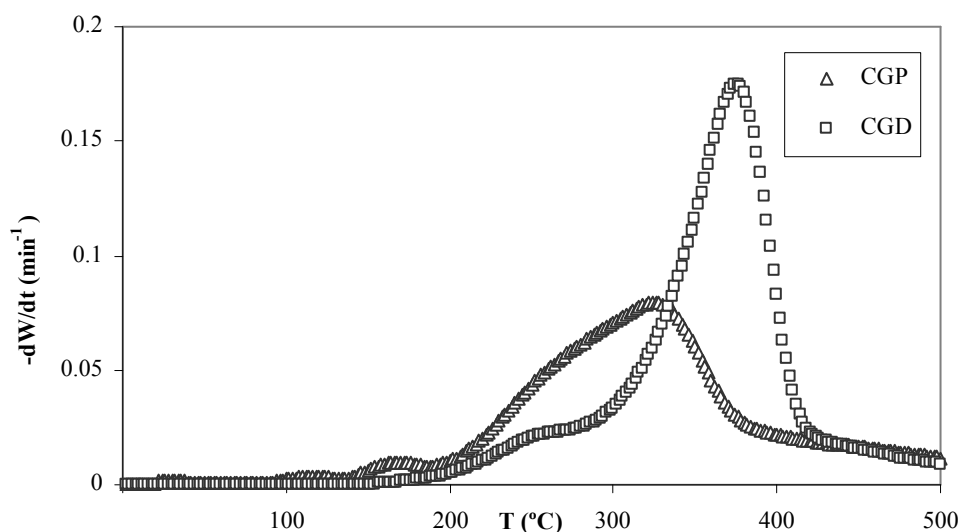


Figura 3: Efecto de la temperatura sobre las velocidades de degradación térmica de las cáscaras de girasol prístinas (CGP) y demineralizadas (CGD).

Parámetro / Muestra	CGP	CGD
$T_{\text{inicio}}, ^\circ\text{C}$	150	180
$T_{\text{pico}}, ^\circ\text{C}$	326	376
$W_r (T= 500 ^\circ\text{C})$	0.40	0.27
$(-dW/dt)_{\text{pico}}, \text{min}^{-1}$	0.079	0.175

Tabla 3: Parámetros característicos de las curvas termogravimétricas y de los perfiles de velocidad de pirólisis para las cáscaras de girasol prístinas (CGP) y demineralizadas (CGD).

También se puede apreciar que la máxima velocidad de degradación se desplaza hacia una mayor temperatura (de 326 °C a 376 °C, aproximadamente) por efecto del tratamiento aplicado, mientras que la magnitud de dicha velocidad se incrementa en un 120%, y el rango de temperaturas para el cual se produce la principal pérdida de masa resulta más reducido. Por otro lado, la fracción másica residual de las cáscaras demineralizadas resulta menor que la observada para las cáscaras sin tratar (0.40 y 0.27, respectivamente) a la máxima temperatura del rango investigado. Asimismo, el mayor contenido de volátiles de las cáscaras de girasol demineralizadas (Tabla 1) resulta consistente con la menor fracción de residuo sólido que alcanza este material a la máxima temperatura de degradación, en comparación con los resultados correspondientes al recurso sin tratar (Figura 1). Este comportamiento podría deberse al efecto catalítico que ejercerían los minerales presentes en las cáscaras de girasol 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; Di Blasi et al., 2000).

A fin de estimar los parámetros cinéticos que caracterizan la degradación térmica del girasol sin tratar y de este recurso demineralizado, se llevó a cabo el modelado de las curvas termogravimétricas (W vs. T). 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:

$$-dW/dt = k (W - W_{\infty})$$

donde:

$W = m / m_0$, fracción másica instantánea;

$W_{\infty} = m_{\infty} / m_0$, fracción másica residual; m_{∞} , masa a tiempo infinito, y

k = constante de velocidad específica, cuya dependencia con la temperatura esta dada por:

$$k = k_0 \exp (- E_A / RT)$$

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

Este modelo de tres parámetros característicos, k_0 , E_A , y W_∞ , de sencilla aplicación, puede considerarse, en general, como una aproximación adecuada, aunque sólo permite describir los datos cinéticos satisfactoriamente para rangos de temperatura restringidos (Gonzalez et al., 2008). Para ambas muestras, el modelo permitió representar en forma adecuada los resultados experimentales hasta 450 °C, aproximadamente. Hasta estas temperaturas, la degradación del material se debería principalmente a la descomposición térmica de la celulosa y hemicelulosa que componen las cáscaras del girasol. (Bonelli et al., 2001).

Los parámetros característicos del modelo, estimados mediante análisis de regresión no lineal para las cáscaras de girasol sin tratar y demineralizadas, se detallan comparativamente en la Tabla 4. En la tabla se incluyen también los valores correspondientes a la desviación estándar (s) que caracterizan al proceso de pirólisis de las muestras tratadas y demineralizadas.

Rango de Temperatura (°C)	Parámetro	CGP	CGD
20 – 450	k_0 (min^{-1})	1.7×10^4	1.5×10^6
	E_A (kJ mol^{-1})	53	79
	W_∞	0.43	0.30
	s (%)	1.6	1.0

Tabla 4: Parámetros cinéticos estimados para la degradación de las cáscaras sin tratar (CGP) y demineralizadas (CGD).

Se observa un aumento en el valor de la energía de activación, para la pirólisis de las cáscaras demineralizadas respecto de aquellos determinados para el material sin tratar, atribuible al efecto catalítico que ejercerían los minerales sobre la degradación térmica del recurso virgen.

En la Figura 4 se ilustra el ajuste del modelo a los datos experimentales para la degradación térmica de las cáscaras de girasol sin tratar y demineralizadas, respectivamente. Como se aprecia en esta figura, el modelo aplicado representa satisfactoriamente la degradación del material.

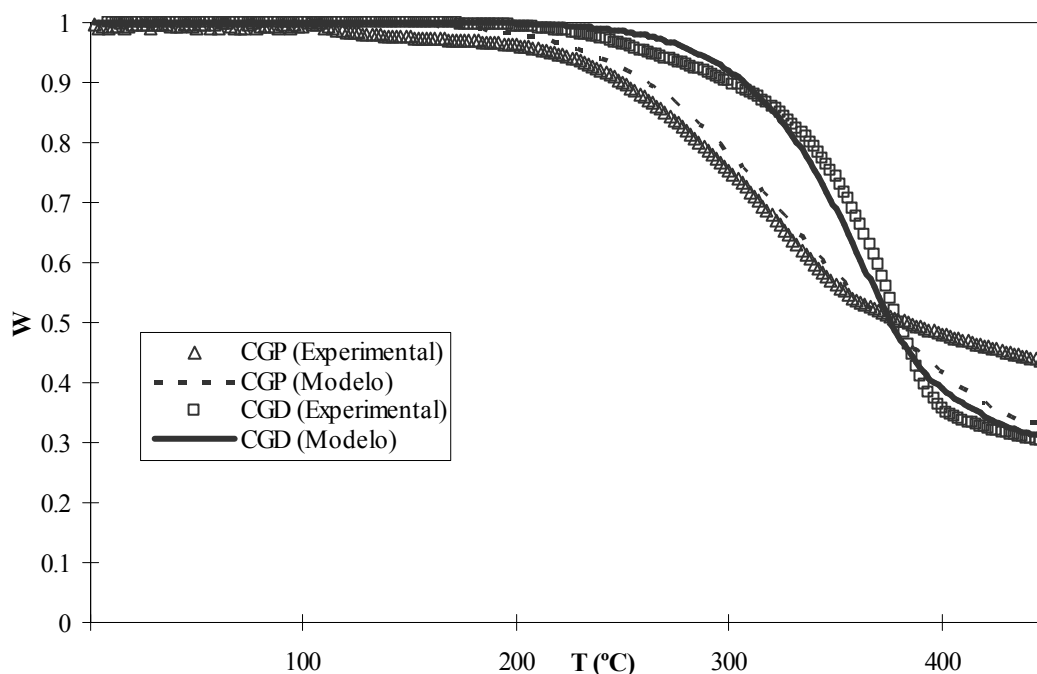


Figura 4: Comparación entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo, para la pirólisis de las cáscaras de girasol pristinas (CGP) y demineralizadas (CGD).

CONCLUSIONES

Se estudió en forma comparativa el rendimiento de los bio-oils, bio-char y gases generados en la pirólisis de cáscaras de girasol prístinas y demineralizadas en condiciones pre-establecidas de operación. La demineralización conduce a incrementar un 29% el rendimiento de los bio-oils, a expensas de la disminución en los rendimientos del bio-char en un 20% y de los productos gaseosos en un 10%. No obstante, la demineralización no afectó sustancialmente el poder calorífico superior ni la composición elemental de los bio-oils o del bio-char.

Los datos cinéticos para la pirólisis las de cáscaras de girasol sin tratar y previamente sometidas a un tratamiento de demineralización, obtenidos a través de análisis termogravimétrico, se ajustaron satisfactoriamente en ambos casos mediante un modelo convencional, notándose un aumento en la energía de activación para la degradación de las cáscaras de girasol demineralizadas respecto a aquellas sin tratar.

El análisis termogravimétrico, en conjunto con la caracterización química del recurso virgen y demineralizado, indican que la remoción del contenido mineral afecta el curso de la pirólisis, incrementando las temperaturas de inicio y de máxima velocidad de la degradación térmica, al tiempo que promueve una mayor evolución de materiales volátiles y una consecuente disminución en la proporción del residuo sólido. El tratamiento ácido aplicado resulta una vía efectiva para la remoción del material inorgánico de este tipo de subproducto lignocelulósico, que favorecería su conversión termoquímica en productos líquidos sin afectar su potencial, de reconocido valor para aplicaciones energéticas y fuentes potenciales de productos químicos de interés comercial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET (PIP 11220090100183) y la Universidad de Buenos Aires (B041, X374 y 20020100100785).

REFERENCIAS

- Bonelli P., Della Rocca P.A., 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.
- Das P., Ganesh A., Wangikar P. (2004). Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy* 27, 445-457.
- Di Blasi C., Branca C., D'Errico G. (2000). Degradation characteristics of straw and washed straw. *Thermochimica acta*. 364, 133-142.
- 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, 7, 3359-3369
- Gonzalez, 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.
- Naik, S., Goud, V. Rout, P., Jacobson, K., Dalai, A. (2010). Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable Energy*, 35, 1624-1631.
- 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. *Fuel Processing Technology*, 88, 5, 523-531
- Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. (1995). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel* 74, 12, 1812-1822.
- Ren Q., Zhao C., Wu X., Liang C., Chen X., Shen J., (2009). Effect of mineral matter on the formation of NOX precursors during biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 1-2, 447-453.
- Sánchez M.E., Lindao E., Margaleff D., Martínez O., Morán A. (2009). Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 1-2, 142-144
- 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, 8, 3174-3181.

ABSTRACT

Yields of the liquid products (bio-oils), gases and solids (bio-char) generated in the pyrolysis of sunflower shells as well as the process kinetics are comparatively studied for pristine and demineralized samples, in order to examine the influence of the minerals naturally present in this bio-resource. Demineralization of the shells is carried out by a mild acid treatment. The three kinds of pyrolysis products are obtained in pre-established operating conditions and their yields are determined. Demineralization leads to an increment of 29% in bio-oil yield, at the expenses of decreases of 20% and 10% in the yields of the bio-char and gases, respectively. The process kinetics is characterized from measurements performed by non-isothermal thermogravimetric analysis in the range 20-500°C, and modelling of the experimental data. Removal of the minerals leads to shift the process beginning and the maximum degradation rate towards higher temperatures. Besides, it induces to enhance the activation energy. The behavior may be attributed to catalytic effects exerted by the inorganic material on sunflower shells degradation.

Keywords: bio-energy, pyrolysis, bio-oils, sunflower shells.