

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE SUBPRODUCTOS AGROINDUSTRIALES

Paula Saires, Melisa Bertero, Ulises Sedran

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “José Miguel Parera” INCAPE (CONICET-UNL). Colectora Ruta Nacional N° 168 Km 0, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina.
Tel (54) (342) 4511370, interno 6112. E mail: psaires@fiq.unl.edu.ar

RESUMEN: Se estudió la pirólisis de subproductos lignocelulósicos agroindustriales (cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar) y se caracterizaron los productos obtenidos en cuanto a su composición y sus propiedades fisicoquímicas, con el objetivo de verificar su potencial de utilización en diversas aplicaciones. En los tars se observaron altos contenidos de C (entre 60 y 70 %p) y de O (entre 20 y 30 %p) y se confirmó la presencia de gran cantidad de compuestos aromáticos y de protones alifáticos (RMN), de alcoholes y fenoles (FTIR). El contenido de O en el material sólido se redujo alrededor de 75 % (chars respecto de la biomasa), y en él se concentraron los componentes inorgánicos; particularmente, el char de cáscara de arroz contenía 51 % de cenizas cuyo componente principal fue la sílice (90 %). La fracción acuosa de ambos bio-oils estuvo compuesta principalmente por ácidos, fenoles, cetonas y furanos, y los gases presentaron poderes caloríficos tales que permiten su uso como combustible. En base a estos resultados es posible establecer opciones de uso y valorización para todos productos generados en la pirólisis de los subproductos agroindustriales estudiados.

Palabras clave: biomasa, pirólisis, tar, char, energía, productos químicos.

INTRODUCCIÓN

La generación de energía en Argentina depende fundamentalmente de combustibles fósiles (especialmente gas natural y petróleo). La disminución de la producción de estos recursos y el aumento de la conciencia ambiental, propician un escenario donde las energías renovables juegan un rol esencial. La biomasa lignocelulósica es uno de los recursos a considerar, que resulta prometedor debido a su neutralidad en el ciclo del dióxido de carbono, su amplia disponibilidad y abundancia, distribución, renovabilidad, sostenibilidad y versatilidad. En los últimos años, la utilización de residuos lignocelulósicos urbanos, forestales y agroindustriales para la generación de energía, combustibles y materia prima para la industria química, ha recibido mucha atención, ya que este tipo de biomasa no compromete el suministro de alimentos (Lim et al., 2012). Esto puede lograrse vía procesos termoquímicos, como la pirólisis y la gasificación, entre otros.

En la pirólisis se generan tres corrientes de productos útiles mediante la degradación térmica de la biomasa en ausencia o con cantidades limitadas de oxígeno: líquidos, denominados bio-oils, compuestos por dos fracciones (acuosa y alquitranosa; esta última denominada tar), gaseosos y sólidos (char, compuesto básicamente por carbón y cenizas). La producción y composición de tales corrientes dependen, principalmente, de los parámetros operativos del proceso y de la biomasa utilizada como materia prima. La pirólisis rápida (con tiempos de contacto de pocos segundos) maximiza gases o líquidos (Mohan et al., 2006): a 425-500°C se puede alcanzar 75 % de líquidos, mientras a 700 °C se maximizan gases.

La pirólisis convencional, a 500-600°C, con tiempos de contacto más prolongados, brinda proporciones similares de gases, líquidos y char.

Los bio-oils y sus fracciones encuentran numerosos usos y posibilidades de valorización: son combustibles potenciales para motores diesel, turbinas y calderas, y materias primas para obtener hidrocarburos en el rango de la gasolina por medio de procesos propios de las refinerías de petróleo (Pujro et al., 2021). El tar resulta más apropiado para su aprovechamiento que la fracción acuosa, debido a su notablemente más bajo contenido de agua y su menor acidez; podría emplearse en reemplazo de polímeros para la obtención de microesferas soporte de agroquímicos y biocidas (Taverna et al., 2022), como fuente alternativa de fenol para resinas de fenol-formaldehído, en la preparación de mezclas asfálticas más resistentes al envejecimiento y a la deformación elástica, o para la producción de fibras de carbono (Park et al., 2022). Sin embargo, la complejidad de la mezcla dificulta mucho su caracterización, por lo que las opciones de valorización del mismo no han sido exploradas aún de manera exhaustiva (Wang et al., 2014).

Los chars de pirólisis está compuesto principalmente por carbono y oxígeno, por lo que tienen alto contenido de energía y pueden usarse en diversas aplicaciones, tales como generación de energía térmica (para el propio proceso de pirólisis o para otros), preparación de carbón activado (con numerosas aplicaciones), en la mejora de la fertilidad del suelo y en filtración y adsorción de contaminantes, entre otros (Cha et al., 2016). Considerar apropiadamente todas estas aplicaciones requiere la comprensión de los recientes avances en el conocimiento de las estructuras moleculares del biochar (Xiao et al., 2018).

En este sentido, resulta imprescindible desarrollar metodologías adecuadas que permitan conocer la composición y propiedades de los productos de pirólisis, de modo de optimizar opciones de valorización dentro de un esquema de biorrefinería, así como evaluar sus rendimientos y la variación en su composición en función de la biomasa materia prima y las relaciones estructura-aplicación. Bajo dicho enfoque, en este trabajo se obtuvieron y caracterizaron todas las corrientes de productos obtenidas en la pirólisis de dos biomásas diferentes (cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar), utilizando diversas técnicas analíticas.

METODOLOGÍA

La cáscara de arroz (CA) (*Oryza sativa L.*) y el bagazo de caña de azúcar (BCA) (*Saccharum officinarum L.*), ambos supproductos lignocelulósicos agroindustriales, fueron provistos por un molino arrocero de la provincia de Santa Fe y un ingenio azucarero de la provincia de Tucumán, respectivamente. La CA presentó tamaños efectivos de partículas entre 1,7 y 2,4 mm y el BCA fue molido y tamizado a tamaños de partícula entre 0,60 y 0,85 mm. Ambas fueron secadas en estufa a 100 °C por 18 hs.

Los experimentos de pirólisis rápida se llevaron a cabo en un reactor batch de lecho fijo a 500 °C, con flujo de nitrógeno de 90 ml min⁻¹ y una duración de 30 min, de acuerdo a la metodología reportada en Rada Arias et al. (2019). Los líquidos se colectaron en un condensador y fueron separados por centrifugación en sus fases acuosa y alquitranosa (tar); los gases fueron muestreados utilizando una bolsa Tedlar, y los sólidos (char) quedaron contenidos dentro del reactor al finalizar el experimento.

La composición de las biomásas fue determinada en cuanto a su material lignocelulósico a partir de los valores Fibra Detergente Neutro (FDNa) (ISO 16472:2006), Fibra Detergente Ácido (FDAs) (ISO 13906:2008), y de Lignina Detergente Ácido (LDA). El contenido de humedad, material volátil y cenizas de las biomásas y de los chars se determinó bajo normas ASTM D3173, D3175 y D3174, respectivamente. El contenido de carbón fijo fue calculado por diferencia. Todas las composiciones elementales se determinaron en un equipo CHN628 (LECO) y el poder calorífico superior (PCS) de sólidos y líquidos con la fórmula de Dulong. La composición de gases se determinó por GC en un equipo HP 6890N con detector TCD con columna GS CarbonPlot, y el poder calorífico inferior (PCI) fue calculado a partir de dichos datos. El contenido de agua en los productos líquidos se determinó con titulación Karl-Fischer (IRAM 21320) y las densidades mediante medición volumen-masa.

La composición de los chars se estudió utilizando un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía, Modelo EDX-720, marca Shimadzu, donde las muestras sólidas fueron

montadas en un portamuestra con ventana de polipropileno y recibieron tratamiento de secado en vacío, realizándose scannings en el rango Sodio (Na) – Uranio (U).

Los tars fueron analizados mediante RMN, para lo que se utilizó un espectrómetro Multinuclear Bruker Avance de 300 MHz, donde se midió ^1H RMN a 25 °C en CDCl_3 . También se realizaron ensayos de FTIR, en un espectrómetro Shimadzu FTIR Prestige-21 equipado con un detector de alta sensibilidad (400-4000 cm^{-1} , 80 scans). Las muestras se prepararon como pastillas (aproximadamente 1% de muestra en KBr).

Todos los experimentos se realizaron por duplicado, con una variación máxima de cinco puntos porcentuales. En cuanto a las determinaciones analíticas, la variación fue mucho menor (menos de 2 puntos porcentuales).

RESULTADOS

Composición de las biomásas

En la Tabla 1 se presentan las composiciones de las biomásas; ambas presentaron contenidos de humedad adecuados para su uso en procesos termoquímicos. La composición elemental y el contenido de material lignocelulósico están en rangos típicos (Alvarez et al., 2014; Al Arni, 2018). Asimismo, se observaron algunas diferencias significativas entre los materiales: el BCA presentó mayor proporción de sólidos volátiles y de holocelulosa (celulosa más hemicelulosa) que la CA, que muestra un alto contenido de cenizas. Ambas biomásas presentaron bajos contenidos de lignina respecto de los típicos aserrines de madera utilizados como materia prima en la pirólisis (lignina entre 20 y 28 %p/p, (Al Arni, 2018)).

Tabla 1: Composición de las biomásas

	Bagazo de Caña de Azúcar	Cáscara de Arroz
Humedad (%p)	7,4	8,6
Análisis proximal (%p, base seca)		
Cenizas	3,5	23,1
Sólidos volátiles	79,9	60,9
Carbón fijo	16,6	15,9
Composición lignocelulósica (%p, base seca)		
Celulosa	44,4	37,9
Hemicelulosa	32,7	18,0
Lignina	11,1	17,3
Otros	8,3	3,8
Análisis elemental (%p, base seca)		
C	46,8	39,2
H	5,3	4,4
O	44,1	32,9
N	0,3	0,3
PCS (MJ kg^{-1})	15,5	13,7

Rendimientos de la pirólisis

En la pirólisis de las biomásas estudiadas se obtuvieron tres tipos de productos: sólidos, gaseosos y líquidos; estos últimos compuestos por dos fracciones, una acuosa y otra alquitranosa (denominada tar). En la Tabla 2 se presentan los rendimientos para ambas biomásas, donde se observa que la CA produjo un mayor porcentaje de char que el BCA, en consistencia con su alto contenido de cenizas.

Tabla 2: Rendimientos en la pirólisis y composición de los gases

	Bagazo de Caña de Azúcar	Cáscara de Arroz
Rendimientos (%p)		
Char	25,6	42,9
Líquidos	44,2	35,4
Tar	5,1	4,6
F. Acuosa	39,1	30,9
Gases	30,2	21,6
Composición de los gases (%p)		
H₂	2,1	1,2
CO	19,4	23,1
CH₄	19,6	15,0
CO₂	23,4	26,6
N₂	35,5	34,1
PCI (MJ m⁻³)	8,9	7,7

Asimismo, en ambos casos el rendimiento a char fueron superiores a los obtenidos con residuos madereros (Bertero et al., 2012), lo cual es atribuido principalmente al mayor contenido de iones inorgánicos en estos materiales, favoreciendo las reacciones de carbonización (Di Blasi et al., 1999). El BCA generó más líquidos (siendo más del 80% correspondiente a fase acuosa) que la CA, lo que es acorde a su alto contenido de holocelulosa.

Otros autores reportaron diferentes rendimientos de la pirólisis de estas biomásas en función del tipo de reactor utilizado y las condiciones operativas. Por ejemplo, Alvarez et al., (2014) estudiaron la pirólisis rápida de cáscara de arroz a temperaturas entre 400 y 600 °C en un equipo continuo a escala banco equipado con un reactor de lecho cónico con remoción continua del char, y obtuvieron rendimientos de líquidos entre 67 y 71 %p/p, de gases entre 1 y 9 %p/p, y char entre 24 y 32 %p/p.

La fracción gaseosa estuvo compuesta principalmente por óxidos de carbono (CO y CO₂) y metano (Tabla 2), además del nitrógeno utilizado para inertizar los experimentos de pirólisis. Se obtuvieron valores bajos de hidrógeno, aproximados a los informados por otros autores en la pirólisis de las mismas biomásas (Alvarez et al., 2014). Las proporciones de CO y CO₂ fueron similares para ambas biomásas, lo que sugiere que las vías de desoxigenación mediante reacciones de decarbonilación y descarboxilación presentan cierta equivalencia. Algunos autores concluyeron que por debajo de 450°C prevalecen las reacciones de descarboxilación (dando mayor concentración de CO₂ en los gases), mientras que, por encima de dicha temperatura, prevalecen las de decarbonilación (dando mayor concentración de CO). Sin embargo, estas observaciones fueron realizadas en reactores con diferente metodología de operación (con remoción continua del char durante la pirólisis (Alvarez et al., 2014) y de lecho fluidizado (Chen et al., 2011)), que la utilizada en el presente trabajo. El char actúa como catalizador de reacciones secundarias de craqueo de los compuestos volátiles que se generan durante la pirólisis, para producir otros más livianos, entre ellos, metano, cuya concentración en los gases en estos experimentos fue mucho más alta que las observadas por Alvarez et al. (2014), quienes reportaron menos de 5 %v/v. Adicionalmente, el char cataliza reacciones secundarias de condensación y polimerización de los compuestos volátiles para producir compuestos de alto peso molecular.

El gas producido durante la pirólisis de ambas biomásas presentó un bajo poder calorífico (Tabla 2) debido a dilución con el nitrógeno del experimento.

Composición y propiedades de la fracción acuosa del bio-oil

Los compuestos de la fracción acuosa del bio-oil se agruparon en la Tabla 3 de acuerdo a los grupos funcionales de mayor relevancia. La presencia de muchos de estos compuestos oxigenados (como

fenoles, ciclopentenonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y monosacáridos; en particular los heterocíclicos (furanos y piranos)) hacen que el bio-oil sea inestable durante el almacenamiento, y su alto contenido de agua es responsable de la inmiscibilidad con hidrocarburos y del bajo poder calorífico (Bridgwater, 2012). El pH de las fracciones acuosas fue bajo debido al alto contenido de ácidos.

Tabla 3: Composición y propiedades de la fracción acuosa del bio-oil

	Bagazo de caña de azúcar	Cáscara de arroz
Composición química (%p, base seca)		
Ácidos	43,2	30,1
Ésteres	1,0	0,9
Aldehídos	7,7	8,3
Cetonas	19,1	17,2
Éteres	0,9	0,9
Compuestos heterocíclicos	2,9	6,6
Alcoholes y monosacáridos	4,2	3,7
Fenoles	12,6	15,0
Hidrocarburos	0,3	0,2
Desconocidos	8,2	16,9
Propiedades fisicoquímicas		
Agua (%p)	52,9	77,7
pH	3	3
Densidad (g mL⁻¹)	1,06	1,05

La fracción acuosa del BCA presentó mayor contenido de ácidos y monosacáridos (levoglucosano) que la CA, en consistencia con su mayor contenido de holocelulosa. Mientras, la fracción de CA presentó mayor proporción de furanos, aldehídos y fenoles (esto último, debido a su mayor contenido de lignina). El ácido mayoritario fue el acético (36,5 %p/p en BCA y 24,3 %p/p en CA), seguido por el fórmico, el 2-metil-propanoico, el propilglutárico y el 4-hidroxi-3-metoxi-benzoico. El principal aldehído fue cinamaldehído (5,0 %p/p en BCA y 6,8 %p/p en CA); el éster predominante fue 2-butanoato de vinilo en ambos casos. Las cetonas más importantes fueron 2-pentanona (7,4 %p/p en BCA y 4,8 %p/p en CA), y dentro de las cetonas cíclicas, la 2-ciclopentenona y la 2-hidroxi-3-metil-ciclopentenona (representando alrededor de 4 %p/p en conjunto en ambas fracciones acuosas). Los heterocíclicos estuvieron representados por furanos (furfural, 2-furanmetanol, 2-acetilfuran, y 5-(hidroximetil)-furfural) y piranos (3,4-dihidro-2H-pirano). Los fenoles más importantes fueron fenol, fenoles alquilados (metil, dimetil y trimetilfenoles) y catecoles, todos ellos representando 5,2 %p/p en BCA y 6,0 %p/p en CA; y guaiacoles (6,0 %p/p en BCA y 8,8 %p/p en CA), y siríngoles (1,3 %p/p en BCA y 0,3 %p/p en CA).

Estas diferencias pueden explicarse en función de la composición de las ligninas de ambas biomásas, las cuales están compuestas por unidades G (guaiacilo), H (cumarilo) y S (siríngilo); en la CA predominan las unidades G, con relación H:G:S de 7:81:12 (Rosado et al., 2021), mientras que la lignina de BCA está formada principalmente por unidades S, con relación H:G:S de 2:38:60 (Bezerra y Ragauskas, 2016), impactando en la proporción de guaiacoles y siríngoles de la fracción acuosa. El único alcohol observado fue metanol (4,2 %p/p en BCA y 2,2 %p/p en CA). La mayoría de los compuestos no identificados presentaron pesos moleculares inferiores a 130 g mol⁻¹ (63 %p/p en BCA y 77 %p/p en CA).

Composición y propiedades del tar

En la Tabla 4 se presentan las composiciones de los tars obtenidos en la pirólisis de ambas biomásas; estas fracciones líquidas presentaron un mayor contenido de C y menor O en comparación con las

respectivas biomásas de origen, por lo que su PCS también fue superior (Tabla 1). Generalmente, los PCS de los bio-oils son 50 % más bajos que los de los combustibles fósiles (por ejemplo, el PCS del fuel oil, que habitualmente se utiliza como combustible en calderas y hornos industriales, es 40 MJ kg⁻¹). Los tars fueron ligeramente más densos que las respectivas fracciones acuosas del bio-oil (Tabla 3), debido a su bajo contenido de agua y al mayor peso molecular de sus componentes.

Tabla 4: Composición y propiedades de los tars

	Bagazo de Caña de Azúcar	Cáscara de Arroz
Humedad (%p)	18,5	12,1
Análisis elemental (%p, base seca)		
C	59,9	71,2
H	6,3	5,6
O	33,2	20,5
N	0,6	2,6
PCS (MJ kg⁻¹)	23,4	28,6
Densidad (g mL⁻¹)	1,2	1,2

En la Figura 1 se presentan los espectros ¹H RMN de los tars obtenidos en la pirólisis de las biomásas y en la Tabla 5 los valores integrales de las regiones seleccionadas de los espectros en forma de porcentaje. Los límites de integración para cada tipo de hidrógeno en el espectro fueron seleccionados utilizando la clasificación realizada por Mullen et al. (2009).

Ambos tars mostraron composiciones similares, presentando la mayor resonancia de átomos de hidrógeno en el rango de 1,5 a 3,0 ppm, la cual representa protones en átomos de carbono alifáticos que pueden estar unidos a un doble enlace C=C (aromático u olefínico) o a dos enlaces de un heteroátomo. En el caso del tar de CA, se considera que estos carbonos α están unidos a aromáticos dada la notable cantidad de hidrógeno en la región de 6,0 a 8,5 ppm, lo cual sugiere que las sustituciones en los anillos aromáticos ocurren principalmente a través de enlaces C-C (por ejemplo, grupos metilos) y que este tar contiene mayor proporción de anillos de benceno o menos sustituyentes en los anillos bencénicos que el tar de BCA. Este último tar presentó mayor contenido de hidrógeno formando parte de grupos funcionales alifáticos que están unidos a átomos de carbono en posición β o γ de un anillo aromático o de un doble o triple enlace (región más alta del espectro, de 0,5 a 1,5 ppm); por lo tanto, contiene mayor proporción de enlaces alifáticos largos entre anillos de benceno o grupos terminales de cadena alifáticos, etilo o más largos, fuera de un anillo aromático (Mullen y Boateng, 2011) que el tar de CA.

Tabla 5: Distribución porcentual de H (a partir de ¹H RMN) en los tar de pirólisis

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	BCA	CA
8,5 – 6,0	Protones enlazados directamente a un anillo aromático (bencénico o con heteroátomos O y N)	14,2	29,4
6,0 – 4,4	Protones en átomos de carbono de grupos metoxilo y protones en moléculas similares a los carbohidratos	2,6	1,9
4,4 – 3,0	Protones en átomos de carbono junto a un alcohol alifático o éter, o un grupo metileno que une dos anillos aromáticos	11,9	10,3
3,0 – 1,5	Protones alifáticos en carbono α a un anillo aromático o insaturación o heteroátomo	52,9	43,3
1,5 – 0,5	Protones alifáticos en grupos metilo o metileno β o γ a un anillo aromático o insaturación	18,5	15,1

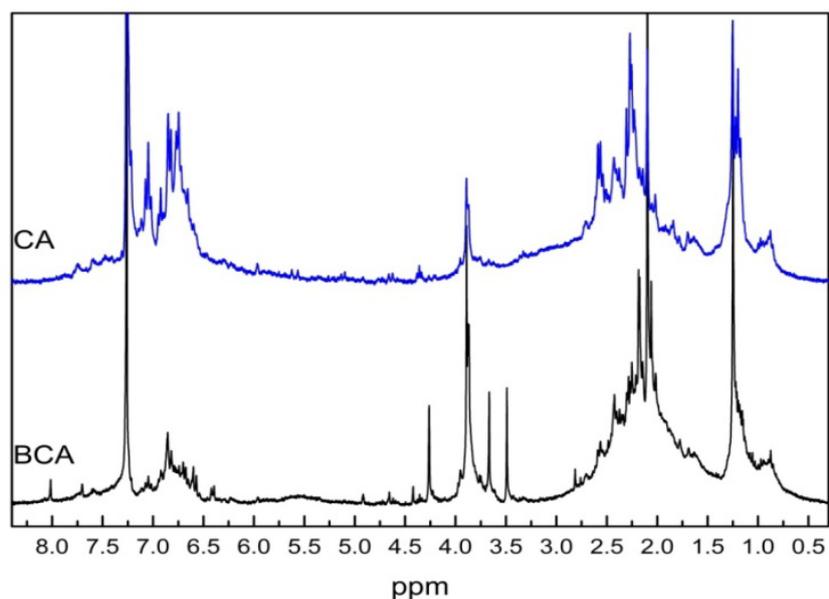


Figura 1: Espectro RMN H^+ del tar de cáscara de arroz (CA) y de bagazo de caña de azúcar (BCA)

Por último, ambos tars presentaron alrededor del 11 % de hidrógeno de éteres aromáticos (región del espectro entre 4,4 y 6,0 ppm), correspondiente principalmente a metoxifenoles derivados de la lignina, tales como guaiacol, siringol y sus derivados. También puede corresponder a átomos de hidrógeno de moléculas similares a los carbohidratos u olefinas (Varma y Mondal, 2017), lo que podría representar a moléculas como levoglucosano, en consistencia con lo observado en FTIR.

En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR correspondientes a los tars de pirólisis de las biomásas estudiadas. Este análisis permite observar los principales grupos funcionales presentes asociados a los componentes del tar. En ambos casos se observó una amplia señal alrededor de 3750 y 3250 cm^{-1} relacionada con el estiramiento del enlace O–H unido a un carbono en grupos alcoholes (alcoholes alifáticos y fenoles) (Vitolo et al., 2001), así como también al aporte de los grupos OH de los ácidos carboxílicos (Kanaujia et al., 2013).

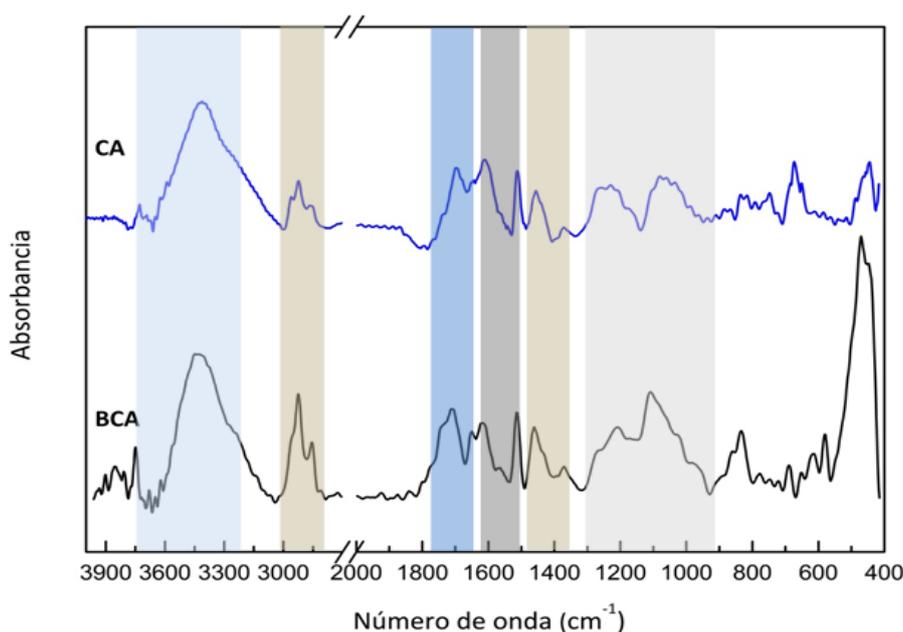


Figura 2: Espectros FTIR del tar de cáscara de arroz (CA) y de bagazo de caña de azúcar (BCA)

Se observó la presencia de alcanos, indicada por el pico de absorbancia de las vibraciones de C–H entre 3000 y 2800 cm^{-1} y por las bandas de 1470 y 1350 cm^{-1} debidas a la flexión de C–H (Biswas et al., 2017). También se encontraron señales destacables en las bandas a 1750-1650 cm^{-1} que se atribuyen al estiramiento del grupo carbonilo C=O, indicando la presencia de cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Estas señales son consistentes con las observadas en RMN en la región de 1,5 a 3,0 ppm, indicadoras de protones alifáticos en carbonos α de un anillo aromático o de un doble o triple enlace. La región alrededor de 1606-1515 cm^{-1} corresponde a vibración del esqueleto aromático (Wang et al., 2014) y en ambos tars se presentan marcadas señales en esta zona.

Los picos que se observan entre 1300 y 900 cm^{-1} corresponden a absorciones debidas a las vibraciones C–O de componentes carbonílicos (es decir, alcoholes, ésteres, ácidos carboxílicos o éteres). Además, ambos tars mostraron la vibración de estiramiento del enlace C–O alrededor de 1033 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de alcoholes alifáticos y alicíclicos de anillos de ocho miembros, puntualmente levoglucosano; este compuesto es un indicador del grado de avance global de la pirólisis, debido a que es un producto intermedio de las reacciones primarias de pirólisis de celulosa y hemicelulosa (Huber et al., 2006; Mante y Agblevor, 2010). La región entre 900 y 700 cm^{-1} contiene picos débiles relacionados con compuestos aromáticos con flexión C–H.

Las señales en los rangos 924-870 cm^{-1} y 850 a 700 cm^{-1} son características del furfural y de los furanos (Kwiothowski et al., 1997), y fueron más intensas en el espectro generado por el tar de BCA, en concordancia con el mayor contenido de holocelulosa de esta biomasa.

Este análisis FTIR confirma la presencia de varios componentes químicos como alcanos, alquenos, compuestos aromáticos y varios compuestos que contienen oxígeno, como fenoles, cetonas, ácidos carboxílicos o aldehídos, etc., coincidente con los resultados del análisis ^1H RMN. De ambos análisis, se puede concluir que muchas de las moléculas de los tars contienen múltiples unidades aromáticas unidas por unidades alifáticas.

Composición y propiedades del char

La caracterización de los chars se presenta en la Tabla 6, donde se observan bajos contenidos de humedad en ambas muestras (valor obtenido luego de conservar el char durante más de una semana bajo condiciones ambientales normales). El char de BCA presentó un elevado contenido en carbón fijo, carbono y oxígeno en comparación a su biomasa de origen (Tabla 1), y por lo tanto un mayor PCS. Esta evidente concentración de energía hace factible la utilización de este producto como combustible. El alto contenido en cenizas del char de CA fue consistente con las cenizas en su biomasa de origen. En términos generales, el contenido de carbono (y, en consecuencia, el PCS) del char aumenta cuando es menor el contenido de cenizas de la biomasa de origen.

Tabla 6: Composición y propiedades de los chars

	Bagazo de Caña de Azúcar	Cáscara de Arroz
Humedad (%p)	5,1	5,2
Análisis proximal (%p, base seca)		
Cenizas	9,1	51,0
Sólidos volátiles	23,6	13,3
Carbón fijo	67,3	35,7
Análisis elemental (%p, base seca)		
C	75,0	38,7
H	3,1	1,7
O	12,3	8,1
N	0,6	0,5
PCS (MJ kg^{-1})	27,6	14,0

En la Tabla 7 se presentan las composiciones de las cenizas contenidas en el char obtenido en la pirólisis de ambas biomásas, donde se observa que la SiO_2 fue el principal componente en ambos casos. Particularmente, en el caso de la CA, la sílice (SiO_2), la alúmina (Al_2O_3) y el K_2O representaron el 97 % de las cenizas, lo que otorga a este char la posibilidad de utilizarse en la obtención de sílice (Azat et al., 2019). Por su parte, las cenizas del char de BCA presentaron una cantidad relativamente importante de CaO , y cantidades menores de alúmina (Al_2O_3), Fe_2O_3 , K_2O y Cl , además de la sílice.

Tabla 7: Composición de las cenizas de los chars (%)

	Bagazo de Caña de Azúcar	Cáscara de Arroz
SiO_2	65,01	90,20
Al_2O_3	4,40	3,91
K_2O	3,15	2,95
CaO	17,78	1,21
P_2O_5	0,51	0,51
Cl	2,27	0,36
MnO	0,21	0,33
Fe_2O_3	3,92	0,30
SO_3	1,94	0,17
CuO	0,19	0,02
Br	-	0,02
ZnO	0,11	0,02
TiO_2	0,44	-
SrO	0,07	-

Se observó en la composición elemental de los chars de pirólisis que son factibles a ser utilizados en la preparación de carbón activado (Fadhil y Kareem, 2021), o en la mejora de la fertilidad del suelo (Yang et al., 2019). Además, debido a que poseen una gran superficie, estos materiales se pueden utilizar para filtración y adsorción de contaminantes y con procesos de activación física o química se puede mejorar esta característica. Algunos estudios demuestran que los char de pirólisis tienen superficies hidrófilas, resultando adecuados para eliminar iones metálicos y otros contaminantes del agua (Wang y col., 2019).

En la fase inorgánica de los chars, las especies de carbono se pueden clasificar como carbonato y bicarbonato, mientras que el oxígeno existe principalmente en forma de óxidos metálicos, hidróxidos o grupos como carbonato, bicarbonato y sulfato, siendo generalmente estable y contribuyendo a la alcalinidad de los mismos. El fósforo en la biomasa se transforma de orgánico a inorgánico a través de la carbonización y luego puede servir como nutriente para el suelo o como sitio de absorción de metales pesados. Otros elementos nutrientes como Na, K, Ca, Mg y Mn pueden constituir fracciones importantes en los chars, u otras veces se agregan para funcionalizarlos (Xiao et al., 2018).

CONCLUSIONES

Se caracterizaron los productos líquidos, sólidos y gaseosos de la pirólisis de bagazo de caña de azúcar y de cáscara de arroz, para generar información útil al considerar las distintas aplicaciones factibles para su valorización. Con el análisis de las propiedades de las biomásas y los rendimientos de pirólisis, se observó que estos subproductos agroindustriales dan buenos rendimientos a bio-oil (caso del BCA) y a char (caso de la CA). Los bio-oils estuvieron compuestos por dos fracciones, una acuosa, compuesta principalmente por ácidos, fenoles y cetonas, y la otra alquitranosa (tar), rica en compuestos aromáticos, alcoholes y fenoles. Esto muestra la viabilidad de la utilización del tar en numerosas aplicaciones, tales como fuente alternativa de fenol para resinas de fenol-formaldehído, reemplazo parcial de recursos fósiles en mezclas asfálticas (cumpliendo, además, el rol de antioxidantes) y reemplazo de polímeros para la obtención de microesferas soporte de agroquímicos y

biocidas, entre otras. Biomásas residuales con bajo contenido de cenizas, como es el BCA, generan chars con mayor contenido de carbono, lo que los hace factibles de ser utilizados como combustible, en la preparación de carbón activado, o para mejorar la fertilidad del suelo. Las biomásas con mayor contenido de cenizas, como la CA, generan chars de menor poder calorífico, pero pueden tener otras rutas de valorización como, por ejemplo, la obtención de sílice pura.

REFERENCIAS

- Al Arni S. (2018). Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: a review. *Industrial Crops and Products*, 115, 330-339. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.012>
- Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Bilbao J. y Olazar M. (2014). Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 128, 162-169. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.074>
- Azat S., Korobeinyk A. V., Moustakas K. y Inglezakis V. J. (2019). Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. *Journal of cleaner production*, 217, 352-359. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.142>
- Bertero M., De la Puente G. y Sedran U. (2012). Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel*, 95, 263-271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.041>
- Bezerra T. L. y Ragauskas A. J. (2016). A review of sugarcane bagasse for second-generation bioethanol and biopower production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10 (5), 634-647. <https://doi.org/10.1002/bbb.1662>
- Biswas B., Pandey N., Bisht Y., Singh R., Kumar J. y Bhaskar T. (2017). Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource technology*, 237, 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.046>
- Bridgwater A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Cha J. S., Park S. H., Jung S. C., Ryu C., Jeon J. K., Shin M. C. y Park Y. K. (2016). Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
- Chen T., Wu C., Liu R., Fei W. y Liu S. (2011). Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor. *Bioresource Technology*, 102 (10), 6178-6185. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.023>
- Di Blasi C., Signorelli G., Di Russo C. y Rea, G. (1999). Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (6), 2216-2224. <https://doi.org/10.1021/ie980711u>
- Fadhil A. B. y Kareem B. A. (2021). Co-pyrolysis of mixed date pits and olive stones: Identification of bio-oil and the production of activated carbon from bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105249. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105249>
- Huber G. W., Iborra S. y Corma A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106 (9), 4044-4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- Kanaujia P. K., Sharma Y. K., Agrawal U. C. y Garg M. O. (2013). Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 42, 125-136. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.009>
- Kwiatkowski J. S., Leszczyński J. y Teca I. (1997). Molecular structure and infrared spectra of furan, thiophene, selenophene and their 2, 5-N and 3, 4-N derivatives: density functional theory and conventional post-Hartree-Fock MP2 studies. *Journal of molecular structure*, 436, 451-480. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00125-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00125-7)
- Lim J. S., Manan Z. A., Alwi S. R. W. y Hashim H. (2012). A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16 (5), 3084-3094. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.051>
- Mante O. D. y Agblevor F. A. (2010). Influence of pine wood shavings on the pyrolysis of poultry litter. *Waste Management*, 30 (12), 2537-2547. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.07.007>
- Mohan D., Pittman Jr C. U. y Steele P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20 (3), 848-889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>

- Mullen C. A. y Boateng A. A. (2011). Characterization of water insoluble solids isolated from various biomass fast pyrolysis oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90 (2), 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.004>
- Mullen C. A., Strahan G. D. y Boateng A. A. (2009). Characterization of various fast-pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy. *Energy & Fuels*, 23 (5), 2707-2718. <https://doi.org/10.1021/ef801048b>
- Nsubuga H., Basheer C., Al-Muallem H. A. S. y Kalanthoden A. N. (2016). Isolation, characterization and evaluation of photochemical potential of rice husk-based furfural via continuous flow reactor. *Journal of environmental chemical engineering*, 4 (1), 857-863. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.026>
- Park K. B., Kim J. S., Pahlavan F. y Fini E. H. (2022). Biomass Waste to Produce Phenolic Compounds as Antiaging Additives for Asphalt. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10 (12), 3892-3908. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07870>
- Pujro R., García J. R., Bertero M., Falco M. y Sedran U. (2021). Review on reaction pathways in the catalytic upgrading of biomass pyrolysis liquids. *Energy & Fuels*, 35 (21), 16943-16964. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01931>
- Rada Arias E., Bertero M., Sedran U., Falco M. (2019). Obtención de productos químicos a partir de pirólisis de biomasa. *Actas del II Congreso de Química del Caribe*. Baranquilla, Colombia.
- Rosado M. J., Rencoret J., Marques G., Gutiérrez A. y Del Río J. C. (2021). Structural characteristics of the guaiacyl-rich lignins from rice (*Oryza sativa* L.) husks and straw. *Frontiers in Plant Science*, 12, 640475. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.640475>
- Taverna M. E., Busatto C. A., Saires P. J., Bertero M. P., Sedran U. A. y Estenoz D. A. (2022). Bio-Composite Films Based on Alginate and Rice Husk Tar Microparticles Loaded with Eugenol for Active Packaging. *Waste and Biomass Valorization*, 13 (6), 3061-3070. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01679-z>
- Varma A. K. y Mondal P. (2017). Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products*, 95, 704-717. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.039>
- Vitolo S., Bresci B., Seggiani M. y Gallo M. G. (2001). Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. *Fuel*, 80 (1), 17-26. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00063-6)
- Wang L., Wang Y., Ma F., Tankpa V., Bai S., Guo X. y Wang X. (2019). Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: a review. *Science of the total environment*, 668, 1298-1309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.011>
- Wang S., Wang Y., Cai Q., Wang X., Jin H. y Luo Z. (2014). Multi-step separation of monophenols and pyrolytic lignins from the water-insoluble phase of bio-oil. *Separation and Purification Technology*, 122, 248-255. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.017>
- Xiao X., Chen B., Chen Z., Zhu L., Schnoor J. (2018). Insight into Multiple and Multilevel Structures of Biochars and Their Potential Environmental Applications: A Critical Review. *Environmental science & technology*, 52 (9), 5027-5047. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06487>
- Yang X., Zhang S., Ju M. y Liu L. (2019). Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation. *Applied Sciences*, 9 (7), 1365. <https://doi.org/10.3390/app9071365>

CHARACTERIZATION OF PYROLYSIS PRODUCTS OF AGRO-INDUSTRIAL BYPRODUCTS

ABSTRACT: The pyrolysis of lignocellulosic agro-industrial byproducts (rice husk and sugarcane bagasse) was studied and the products obtained were characterized in terms of their composition and physicochemical properties, with the aim of evaluating their suitability to various applications. High contents of C (between 60 and 70 %w) and O (between 20 and 30 %w) were observed in the tars, the occurrence of large amounts of aromatic compounds and aliphatic protons (NMR), alcohols and phenols (FTIR) being detected. The O content in the solid materials was reduced by around 75 % (the chars as compared with the raw biomass), inorganic components being concentrated in them. Particularly, the rice husk char contained 51 % of ash, the main component being silica (90 %). The aqueous fraction of both bio-oils was mainly composed of acids, phenols, ketones and furans, and the gases had heating values such that they can be used as fuel. Based on these results, it is possible to define the use and valorization options for all the products generated in the pyrolysis of the agro-industrial byproducts studied.

Keywords: biomass, pyrolysis, tar, char, energy, chemicals.