

REVALORIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE MANÍ: IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA PIROLÍTICO PARA GENERAR PRODUCTOS QUÍMICOS DE INTERÉS

Fermanelli, C.S.; Saux, C.; Pierella, L.B.
CITeQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), CONICET UTN-FRC
cfermanelli@frc.utn.edu.ar

Introducción

Siendo la actividad agropecuaria una de las principales bases de la economía de nuestro país, surge el interés por dotar de valor agregado a algunos de los residuos que genera este sector productivo. Entre los desechos de la industrialización del maní, se encuentra la cáscara, que representa alrededor del 25% de lo cosechado. Actualmente, este residuo no posee un uso alternativo económicamente rentable en Argentina, y resulta para la industria manisera un verdadero inconveniente por el extraordinario volumen que ocupa - densidad= $0,10 \text{ kg/dm}^3$ - y los problemas asociados al acopio en silos derivados del peligro de autoignición generado por sus características fisicoquímicas.

Una alternativa para la revalorización de este residuo es la generación de productos químicos de interés tales como moléculas plataforma para las industrias alimenticia, cosmética, farmacéutica a partir del tratamiento pirolítico del mismo. La pirólisis de la biomasa genera tres líneas de productos: bio-gas, bio-carbón y bio-líquido (bio-oil). Mediante el empleo de catalizadores sólidos (zeolitas microporosas ZSM-5 en forma protónica y modificadas por la incorporación de metales de transición: Co y Fe) se buscó mejorar el rendimiento y la composición del bio-oil producido en la reacción, con respecto a la pirólisis puramente térmica.

Materiales y métodos

Se trabajó con cáscaras de maní provistas por la empresa Lorenzatti, Ruetsch y Cia., de Ticino, Córdoba, Argentina, las que luego de lavadas y secadas en estufa hasta peso constante, se molieron hasta lograr un tamaño de partícula menor a 3.35 mm (ASTM E-11/95). Se realizó el análisis termogravimétrico de la biomasa con el fin de estudiar su evolución frente a la temperatura.

Los materiales catalíticos se prepararon por síntesis hidrotérmica empleando aluminato de sodio, sílice, hidróxido de tetrapropilamonio como agente director de estructura y agua destilada en autoclave a 150°C y presión autogenerada. Posteriormente se realizó un intercambio con cloruro de amonio sobre este material, obteniendo la forma NH_4 -zeolita. A partir de esta expresión se desorbió en una corriente de N_2 para obtener la forma HZSM-5 o se impregnó por vía húmeda con Hierro y Cobalto para la obtención de las formas metal-zeolita. Finalmente se desorbieron en corriente de N_2 y calcinaron a 500°C durante 10 h.

Los experimentos se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio de 29 cm de largo y 2.5 cm de diámetro, colocado en un horno eléctrico con controlador de temperatura (Figura 1). Se utilizó una trampa de líquidos conectada a la salida del reactor, sumergida en una mezcla refrigerante a -15°C para coleccionar los vapores condensables generados durante la pirólisis y el craqueo catalítico inmediato posterior. Los gases se recolectaron en una trampa para productos no condensables.

Se usó como lecho para todas las reacciones una mezcla de cuarzo molido y catalizador. La biomasa se colocó en una canasta de vidrio de base porosa. Los experimentos se realizaron a 500°C durante 10 minutos. El análisis de los compuestos generados se realizó por Cromatografía Gaseosa acoplada a espectrometría de masa.

Resultados y discusión

Las curvas TGA-DTG (Figura 2) muestran una pérdida de peso inicial del 3% hasta los 100°C , correspondiente al contenido de humedad del material. Este valor se mantiene ligeramente constante hasta los 230°C , punto en el cual la velocidad de pérdida de masa aumenta llegando a una disminución de casi el 50% de la masa total a los 358°C . A esta temperatura se registra la máxima velocidad de descomposición, atribuible a la descomposición de celulosa y lignina. Como se observa en la figura, hay otro pico de descomposición a los 530°C coincidente con la pérdida del 97% de la masa total, que correspondería a la descomposición de la lignina del material de partida.

Los rendimientos en producto líquido, sólido y gaseoso (%p/p en base a biomasa) obtenidos por pirólisis térmica y catalítica de biomasa lignocelulósica se muestran en la Tabla 1. El mayor rendimiento a bio-oil se observa para la forma protónica de la zeolita, y el menor para el catalizador impregnado con cobalto, presumiblemente debido a un mayor craqueo de los vapores pirolíticos, aumentando la selectividad hacia gases. Resultados similares se obtuvieron al emplear Fe-HZSM-5, mientras que con la dupla CoFe-HZSM-5 el rendimiento a bio-oil fue semejante al de la reacción no catalizada.

Cabe aclarar que el producto sólido incluye tanto el bio-carbón como el coque depositado sobre el catalizador.

Figura 1: Sistema de reacción.

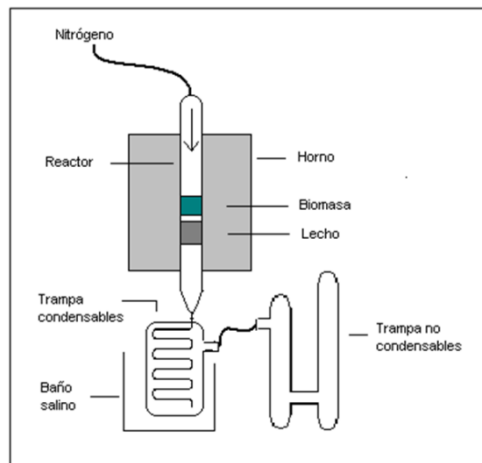


Figura 2: Curvas TGA-DTG de cáscara de maní.

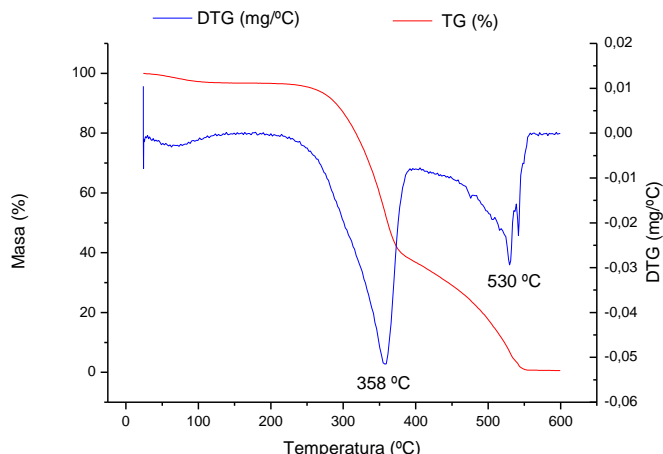


Tabla 1: Rendimiento de productos de pirólisis térmica y catalítica (%p/p de biomasa).

	Térmica	H-ZSM-5	Fe-HZSM-5	Co-HZSM-5	CoFe-HZSM-5
%p/p bio-carbón	28,559	27,237	31,111	30,120	29,257
%p/p bio-oil	50,551	51,229	48,889	46,386	49,264
%p/p bio-gas	20,891	21,534	20,000	23,494	21,480

Tabla 2: Productos químicos generados por pirólisis catalizada por zeolitas modificadas.

Producto	HZSM-5	Co(2)-HZSM-5	Fe(2)-HZSM-5	Co(2)Fe(1)-HZSM-5
P-xileno		x	x	x
O-xileno	x			x
Cumeno	x	x		x
TMB			x	x
Catecol			x	x
Indeno	x			x

Cuando se empleó como catalizador la zeolita impregnada con ambos metales se observó un considerable incremento en la concentración de xilenos, cumeno, trimetilbenceno, catecol e indeno, los cuales dotan a este producto líquido de características muy interesantes para su análisis como bio-combustible, y puede observarse en la Tabla 2.

Conclusiones

Se estudió el craqueo catalítico de los vapores producto de la pirólisis térmica de biomasa lignocelulósica sobre zeolitas ZSM-5, tanto en forma protónica como impregnadas con cobalto y hierro. Los resultados indicaron que el rendimiento en producto líquido no difiere del obtenido en el proceso puramente térmico; por el contrario, se observaron diferencias significativas en la composición química del bio-oil, que al usar la cupla hierro-cobalto, mostró la mayor eficacia en generar productos, no encontrados cuando se utilizaron las zeolitas monometálicas.

Agradecimientos

Este proyecto fue parcialmente financiado por: UTN-PID 25E129 y 2099. Agradecemos a CONICET: L.B. Pierella; C. Saux; Nelson R. Grosso (investigadores) y Mariana Larrauri (becaria).