

# Catalizadores basados en zirconia impregnados con TPA para la pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica

José L. Buitrago<sup>1</sup>, María L. Barbelli<sup>1</sup>, Mónica L. Casella<sup>1</sup>, Ileana Daniela Lick,<sup>1</sup> Luis R. Pizzio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), (CCT La Plata-CONICET, UNLP, CIC), 47 N° 257, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

## Resumen

En este trabajo se estudió la pirólisis catalítica de residuos agroindustriales de tomate usando catalizadores basados en  $ZrO_2$  modificada con TPA en diferentes concentraciones. A medida que aumenta el porcentaje de TPA incorporado por impregnación, el área superficial disminuye mientras que los sitios ácidos aumentan, modificando las propiedades catalíticas del material. En términos de eficiencia, la producción de productos condensables (biolíquido y cera) fue mayor cuando se utilizó el catalizador ZS30T20. Finalmente, los biolíquidos obtenidos en presencia de los catalizadores ácidos mostraron un incremento en la concentración de ácido acético, a expensas de otros productos de mayor número de átomos de carbono.

## Introducción

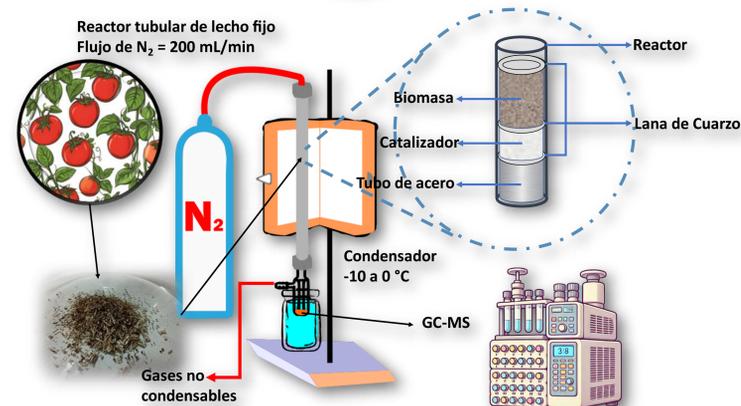
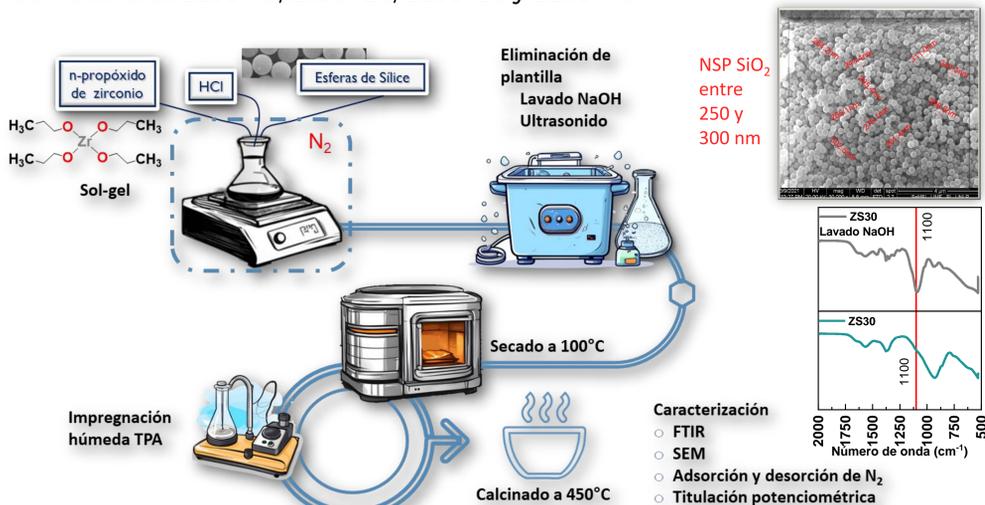
El uso de biomasa lignocelulósica como fuente de energía se basa en procesos termoquímicos y bioquímicos. Los procesos termoquímicos, como la pirólisis, descomponen la biomasa en ausencia de oxígeno, generando un bio-líquido con aplicaciones industriales limitadas por su baja selectividad y eficiencia [1,2]. Para mejorar estos aspectos, se utiliza la pirólisis catalítica, que emplea catalizadores como la zirconia ( $ZrO_2$ ), cuya eficiencia puede incrementarse mediante cambios en sus propiedades químicas y físicas [3]. Esta técnica puede incrementar la selectividad, facilitando la obtención de productos de mayor valor añadido y ampliando las aplicaciones industriales.

En este trabajo se emplearon residuos agroindustriales de tomate como biomasa, ya que este cultivo es muy relevante en Argentina. La disposición de estos residuos tradicionalmente se realiza a través de la quema a cielo abierto, contribuyendo negativamente al cambio climático y a la contaminación de efluentes cercanos [4].



## Metodología

Se sintetizaron materiales basados en  $ZrO_2$  mediante la técnica de sol-gel, con la adición de nano-esferas uniformes de  $SiO_2$  (30% p/p) preparadas con el método Stöber como formador de poros. La plantilla de  $SiO_2$  se retiró mediante lavados con NaOH y ultrasonido, para luego proceder a la impregnación del soporte (denominado ZS30) con diferentes porcentajes de ácido tungstosfórico (TPA) 10, 20, 30 y 40% p/p y su posterior calcinación a 450 °C durante 2 h, generando los materiales ZS30T10, ZS30T20, ZS30T30 y ZS30T40.

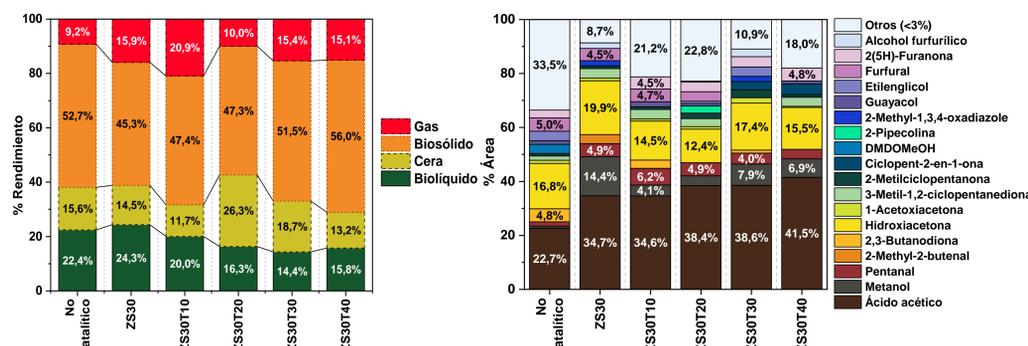


Se llevó a cabo la pirólisis catalítica y no catalítica de hojas y tallos secos de tomate durante 5 minutos a 450 °C, evaluando el rendimiento y la composición del biolíquido mediante pesaje y GC-MS respectivamente.

## Resultados

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)	Área de mesoporos (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro promedio (nm)	Ei (mV)	Ns (U/mV)
ZS30	99,2	62,9	36,3	3,5	-82,4	2,4
ZS30T10	36,2	13,3	22,9	5,2	-81,5	2,4
ZS30T20	16,3	4,7	11,6	7,5	-64,1	6,3
ZS30T30	9,4	4,1	5,3	6,6	-8,6	15,1
ZS30T40	6,1	5,3	0,8	4,5	32,8	17,4

El aumento del porcentaje de TPA incorporado por impregnación reduce paulatinamente el área superficial total y de microporos. La fuerza ácida (Ei) y el número total de sitios ácidos (Ns) aumentan significativamente al crecer el contenido de heteropoliácido.



El uso de catalizadores aumenta la producción de gases y en algunos casos también mejora el rendimiento de productos condensables (ceras + biolíquido), adicionalmente es de resaltar que a mayor cantidad de TPA, se favorece la formación de moléculas tales como el ácido acético, metanol y pentanal, valiosas para la denominada biorrefinería.

## Conclusión

El aumento de la concentración de TPA genera una reducción del área superficial y bloquea los microporos. Además, incrementa la acidez modificando las propiedades ácido-base del material, lo que influye en sus aplicaciones catalíticas.

La producción de compuestos condensables fue mayor con el catalizador ZS30T20, aumentando casi en un 5% respecto al ensayo sin catalizador. Finalmente, el uso de catalizadores genera un aumento de la producción de ácido acético, además de la generación de productos como el pentanal y el metanol a expensas de compuestos con mayor número de átomos de carbono.

## Referencias

- [1] Y. Zhang, W.T. Wong, K.F. Yung, Appl Energy 116 (2014) 191–198.
- [2] F.-X. Collard, J. Blin, Renewable and Sustainable Energy Reviews 38 (2014) 594–608.
- [3] Y. Zhang, Y. Liang, S. Li, Y. Yuan, D. Zhang, Y. Wu, H. Xie, K. Brindhadevi, A. Pugazhendhi, C. Xia, Fuel 347 (2023).
- [4] M.J. Fernández-Gómez, M. Díaz-Raviña, E. Romero, R. Nogales, International Journal of Environmental Science and Technology (2013).