

Bioaceite obtenido mediante pirólisis de bagazo de caña con clinoptilolita: análisis de su poder calorífico¹

Lorena Santa Taborda², Nancy Montes³, Omar D. Gutiérrez⁴

Resumen

Introducción. En Colombia, donde la generación de bagazo de caña de azúcar (BCA) asciende a 10,86 megatoneladas por año —con un poder calorífico superior (PCS) de 13,0 MJ/kg— proponer tecnologías de reciclaje como la pirólisis, representa una oportunidad simultánea de recuperación energética y de mitigación de su impacto ambiental. **Objetivo.** Evaluar la factibilidad de obtener bioaceite pirolizando BCA con clinoptilolita natural acidificada con ácido sulfúrico, ácido fosfórico

y cloruro de amonio. **Materiales y métodos.** El BCA fue desinfectado con H₂O₂ 2 % v/v durante 12 h a 25 °C. La clinoptilolita natural (CLI) fue expuesta a intercambio iónico en H₂SO₄ 0,5 M (CLI-AS), H₃PO₄ 0,33 M (CLI-AF) por 24 h a 25 °C, y en NH₄Cl 1,0 M (CLI-CA) a reflujo por tres horas. Las pirólisis se realizaron en atmósfera de N₂ (60 mL/min) a 475 °C durante cinco minutos con una carga de zeolita de 5 % p/p. La acidez de cada zeolita se determinó mediante titulación indirecta y los bioaceites se caracterizaron mediante cromatografía gaseosa y espectrometría de masas, calculando

- 1 Artículo original derivado del proyecto de investigación Efecto de diferentes sistemas zeolíticos sobre los productos obtenidos en la pirólisis rápida de bagazo de caña de azúcar, del Instituto Tecnológico Metropolitano, ejecutado entre febrero 01 de 2018 y noviembre 30 de 2019 por el Grupo de Química Básica, Aplicada y Ambiente y Grupo de Investigación e Innovación en Energía. Financiado por el Instituto Tecnológico Metropolitano y la Institución Universitaria Pascual Bravo.
- 2 Magíster en Desarrollo Sostenible del Instituto Tecnológico Metropolitano, ingeniera ambiental de la Universidad de Antioquia, docente investigadora y miembro del Grupo de Investigación en Química Básica, Aplicada y Ambiente del Instituto Tecnológico Metropolitano. Correo: lorenasanta248695@correo.itm.edu.co
Orcid: 0000-0002-2714-3824.
- 3 Magíster en Ciencias-Química de la Universidad Nacional, sede Medellín, ingeniera química de la Universidad Nacional, sede Medellín, docente investigadora y miembro del Grupo de Investigación e Innovación en Energía de la Institución Universitaria Pascual Bravo. Correo: nmontes@pascualbravo.edu.co. Orcid: 0000-0003-1680-1251.
- 4 Magíster en Ciencias-Química de la Universidad Nacional, sede Medellín, ingeniero químico de la Universidad Nacional, sede Medellín, docente investigador y miembro del Grupo de Investigación en Química Básica, Aplicada y Ambiente del Instituto Tecnológico Metropolitano. Correo: omargutierrez@itm.edu.co
Orcid: 0000-0003-2955-6224.

Autor para Correspondencia: Lorena Santa Taborda. Correo: lorenasanta248695@correo.itm.edu.co
Recibido: 16/05/2022 Aceptado: 13/06/2023

*Los autores declaran que no tienen conflicto de interés

su PCS partiendo del contenido de C, H, O y N. **Resultados.** La acidez de las clinoptilolitas fue de 188 (CLI), 193 (CLI-AS), 191 (CLI-AF) y 170 (CLI-CA) molg⁻¹. Los resultados indican que la CLI-AF fue la mejor opción, generando un rendimiento (R) de bioaceite de 65,1 % con un PCS de 20,5 MJ/kg, superando la

zeolita sintética ZSM5 (R=46,5 %, PCS=16,8 MJ/kg). **Conclusiones.** La pirólisis de BCA con CLI-AF incrementó (respecto a ZSM5), el rendimiento y PCS del bioaceite.

Palabras clave: valorización de bagazo de caña de azúcar, clinoptilolita, recuperación de bioaceite.

Bio-oil obtained by pyrolysis of sugarcane bagasse with clinoptilolite: Analysis of its calorific value

Abstract

Introduction. In Colombia, where the generation of sugarcane bagasse (SCB) amounts to 10.86 Mton/year with a higher heating value (HHV) of 13.0 MJ/kg, proposing recycling technologies such as pyrolysis represents a simultaneous opportunity for energy recovery and mitigation of its environmental impact. **Objective.** To evaluate the feasibility of obtaining bio-oil by pyrolyzing SCB with natural clinoptilolite acidified with sulfuric acid, phosphoric acid and ammonium chloride. **Materials and Methods.** The SCB was disinfected with H₂O₂ 2 vol. % for 12 h at 25 °C. Natural clinoptilolite (CLI) was exposed to ion exchange in H₂SO₄ 0.5 M

(CLI-SA), H₃PO₄ 0.33 M (CLI-PA) for 24 h at 25 °C, and in NH₄Cl 1.0 M (CLI-AC) at reflux for 3 h. Pyrolysis was carried out in N₂ atmosphere (60 mL/min) at 475 °C for 5 min with 5 wt. % zeolite loading. The acidity of each zeolite was determined by indirect titration and the bio-oils were characterized by gas chromatography-mass spectrometry, calculating their HHV from C, H, O and N. **Results.** The acidity of the clinoptilolites was 188 (CLI), 193 (CLI-SA), 191 (CLI-PA) and 170 (CLI-AC) molg⁻¹. The results indicate that CLI-AF was the best option, generating a bio-oil yield (Y) of 65.1 % with a HHV of 20.5 MJ/kg, surpassing the synthetic zeolite ZSM5 (Y=46.5 %, HHV=16.8 MJ/kg). **Conclusions.** Pyrolysis of SCB with CLI-PA increased (with respect to ZSM5) the yield and HHV of the bio-oil.

Key words: Valorization of Sugarcane Bagasse, Clinoptilolite, Bio-Oil Recovery.

Bio-óleo obtido por pirólise do bagaço de cana de açúcar com clinoptilolite: análise de seu poder calórico

Resumo

Introdução. Na Colômbia, onde a geração de bagaço de cana de açúcar (BCA) atinge 10,86 Mton/ano com um valor calorífico bruto (VCB) de 13,0 MJ/kg, propondo tecnologias de reciclagem como a pirólise representa uma oportunidade simultânea de recuperação de energia e mitigação de seu impacto ambiental. **Objetivo.** Avaliar a viabilidade da obtenção de bio-óleo por pirólise de BCA com clinoptilolita natural acidificada com ácido sulfúrico, ácido fosfórico e cloreto de amônio. **Materiais e Métodos.** O BCA foi desinfetado com H₂O₂ 2 % v/v durante 12 h a 25 °C. A clinoptilolite natural (CLI) foi exposta à troca iônica em H₂SO₄ 0,5 M (CLI-AS), H₃PO₄ 0,33 M (CLI-AF) por 24 h a 25 °C,

e em NH₄Cl 1,0 M (CLI-CA) em refluxo por 3 h. A pirólise foi realizada em atmosfera N₂ (60 mL/min) a 475 °C durante 5 minutos com 5 % p/p de carga de zeólito. A acidez de cada zeólito foi determinada por titulação indireta e os bio-óleos foram caracterizados por cromatografia gasosa-espectrometria de massa, calculando seu VCB a partir de C, H, O e N. **Resultados.** A acidez dos clinoptilolitos foi de 188 (CLI), 193 (CLI-AS), 191 (CLI-AF) e 170 (CLI-CA) molg⁻¹. Os resultados indicam que a CLI-AF foi a melhor escolha, gerando um rendimento de óleo biológico (R) de 65,1 % com um VCB de 20,5 MJ/kg, superando o zeólito sintético ZSM5 (R=46,5 %, VCB=16,8 MJ/kg). **Conclusões.** A pirólise do BCA com CLI-AF aumentou (em relação ao ZSM5), o rendimento e o VCB do bio-óleo.

Palavras-chave: valorização do bagaço de cana de açúcar, clinoptilolite, recuperação do bio-óleo.

Introducción

El crecimiento de la población mundial y el agotamiento de los recursos naturales y el aumento en el consumo de energía—estimado en 1,8 % por persona para la última década (Santa Taborda, 2021)—exigen la búsqueda de alternativas de abastecimiento energético que permitan, además de suplir estas necesidades, disminuir los impactos ambientales, económicos y sociales derivados de estos procesos. Entre las alternativas actualmente exploradas, la valorización de residuos agroindustriales ha adquirido un gran interés, máxime en países como Colombia, en el que las características

climáticas permiten la producción de abundantes y diferentes productos agrícolas con la consecuente generación de sus residuos asociados. De estos últimos, el bagaço de caña de azúcar (BCA) representa el 68 % del total de residuos agrícolas y es un gran candidato de recuperación y valorización energética por ser el residuo con mayor capacidad calorífica (Santa Taborda, 2021). Dado esto, resulta de vital importancia y vigencia perfeccionar las tecnologías de transformación y recuperación energética en torno a este insumo, y en este sentido, la pirólisis asistida con un catalizador ofrece grandes ventajas sobre el control en el rendimiento y selectividad de los productos

obtenidos (Kadja *et al.*, 2022). Sin embargo, para que los altos costos de los catalizadores sintéticos empleados (por ejemplo, zeolitas y óxidos metálicos) no afecten la sostenibilidad del proceso de pirólisis catalítica como estrategia de valorización de la biomasa residual, es imperativo proponer catalizadores de bajo costo.

En este marco, el objetivo principal de este trabajo consiste en evaluar el uso de clinoptilolita una zeolita natural de bajo costo que, con procesos de acidificación mejore su actividad catalítica y permita la obtención de bioaceite mediante pirólisis del BCA. Para realizar esta evaluación, se comparan el rendimiento, composición y poder calorífico superior de los bioaceites obtenidos con la clinoptilolita y sus versiones acidificadas, respecto a los obtenidos con una pirólisis netamente térmica y una pirólisis asistida con la zeolita sintética ZSM5.

Materiales y métodos

Acondicionamiento del bagazo de caña de azúcar

El BCA fue adquirido en la ciudad de Medellín (latitud: 6,2589; longitud -75,5800), proveniente de residuos de venta ambulante de jugo de caña de azúcar (guarapo). El BCA se lavó con agua, luego se desinfectó con H₂O₂ (2 % v/v) durante 12 h a 25 °C (Cueva-Orjuela *et al.*, 2017). Posteriormente, se secó a 100 °C por 48 h, se molió y tamizó, se seleccionaron tamaños de partícula inferiores a 75 μm ya que tamaños del orden de cientos de micras aumentan el rendimiento y calidad del bioaceite obtenido (Rahman *et al.*, 2018)

gracias a la ausencia del control difusional en los transportes de masa y calor durante las reacciones de pirólisis.

Acondicionamiento y caracterización de la clinoptilolita

Para la clinoptilolita (Zeocol SAS, área BET: 40 m²/g, tamaño de poro: 4,0 Å), se seleccionaron tamaños menores a 75 μm para favorecer su contacto con el BCA en la pirólisis. Esta se caracterizó con análisis microquímico (SEM-EDS, JEOL JSM-7100) y con espectroscopía infrarroja, FTIR, (Shimadzu IRTracer-100, 400-4000 cm⁻¹, resolución: 4 cm⁻¹, barridos: 16).

Acidificación de la clinoptilolita

En pro de modificar la acidez de la clinoptilolita natural (CLI) y así su capacidad catalítica, se emplearon los siguientes procedimientos: i) inmersión de la clinoptilolita en dos soluciones: ácido fosfórico 0,33 M (CLI-AF) y ácido sulfúrico 0,5 M (CLI-AS), en ambos casos durante 24 h a 25 °C. El volumen de ácido agregado mantuvo la proporción de 100 mL por cada gramo de zeolita a acidificar. Después de llevarse a cabo el intercambio catiónico, las zeolitas fueron lavadas, filtradas y secadas (120 °C-24 h); ii) en el segundo procedimiento la inmersión se hizo en una solución de cloruro de amonio 1 M (CLI-CA) a reflujo durante 3 h. Las concentraciones de los ácidos y del cloruro de amonio se seleccionaron para garantizar los mismos eq-g en los tres tratamientos. Las acideces se determinaron con el método de Vanoy *et al.* (Santa Taborda, 2021).

Ensayos de pirólisis isotérmica

Las pirólisis se realizaron a 475 °C por 5 min —condiciones establecidas previamente en Santa Taborda (2021)—, en un reactor de lecho fijo tipo U (diámetro interno: 1 cm; largo: 20 cm), inmerso en un horno tubular (Naberthem P330). La masa de BCA+zeolita en el reactor fue de 0,5 g con 5 % p/p de zeolita y N₂ (60 mL/min) como *carrier*. Los sólidos quedaban en el reactor, la fracción líquida era arrastrada por el N₂ fuera del horno para condensarla en un balón a 25 °C, y los gases continuaban hacia una campana de extracción. El efecto de las zeolitas se evaluó realizando pirólisis sin catalizador, con las clinoptilolitas y con la zeolita sintética ZSM5 (Alfa-Aesar, área BET: 425 m²/g, relación SiO₂/Al₂O₃: 23:1) para tener otro punto de comparación.

Cálculo del rendimiento y caracterización del bioaceite obtenido

El rendimiento de la fracción sólida se determinó con la masa de sólido presente en

el tubo en U al finalizar cada ensayo y con la masa inicialmente cargada de BCA : .

La fracción de bioaceite se obtuvo con la masa ganada en el balón: .

La fracción gaseosa se calculó por diferencia entre las fracciones anteriores y la masa de BCA inicial: .

Los bioaceites obtenidos se analizaron con un cromatógrafo de gases (GC, Agilent 7890A, columna Rxi-5ms-Restek) acoplado a un espectrómetro de masas (MS, Agilent 5975C). El GC/MS ionizó la muestra con electrones a 70 eV. El horno iniciaba a 60 °C durante 4 min siguiendo una rampa de 10 °C/min hasta 300 °C, manteniéndose a esta temperatura por 4 min. Antes de reiniciar el anterior programa, el horno permanecía a 305 °C durante 3 min. La muestra inyectada fue de 1 µL a 0 psi. Se utilizó helio como gas portador (1,2 mL/min, 10,42 psi) y la línea de transferencia se mantuvo a 280 °C.

Para los compuestos identificados con GC-MS se determinaron los porcentajes máxicos de C, H, O, N y S; y se calculó su PCS con las correlaciones en la **tabla 1**.

Tabla 1. Correlaciones empleadas para calcular el poder calorífico superior PCS del bioaceite

Autor	Correlación (PCS, MJ/kg)
Tillman	$PCS = 0,4373C - 1,6701$
Sheng y Azevedo	$PCS = 0,3259C + 3,4597$
Boie	$PCS = 0,3516C + 1,16225H - 0,1109O + 0,0628N + 0,10465S$
Demirbas	$PCS = 0,335C + 1,423H - 0,154O - 0,145N$
Jenkins	$PCS = -0,763 + 0,301C + 0,525H + 0,064O$
Sheng y Azevedo	$PCS = -1,3675 + 0,3137C + 0,7009H + 0,0318(O + S + N + Cl + \dots)$

Nota: adaptada de Canales Izquierdo (2017) y de Han *et al.* (2017).

Resultados

Análisis composicional del bagazo de caña de azúcar

El análisis composicional (norma ASTM E1131-20) reportó para el BCA un contenido

de materia alta y medianamente volátil de 5,9 % y 79,9 % respectivamente, y de materia combustible y de cenizas de 10,2 % y 4,0 % respectivamente. La termodegradación del BCA mostrada en la **figura 1** se registró con un equipo SDT-Q600 a 10 °C/min con N₂ (100 mL/min) entre 30 °C y 700 °C.

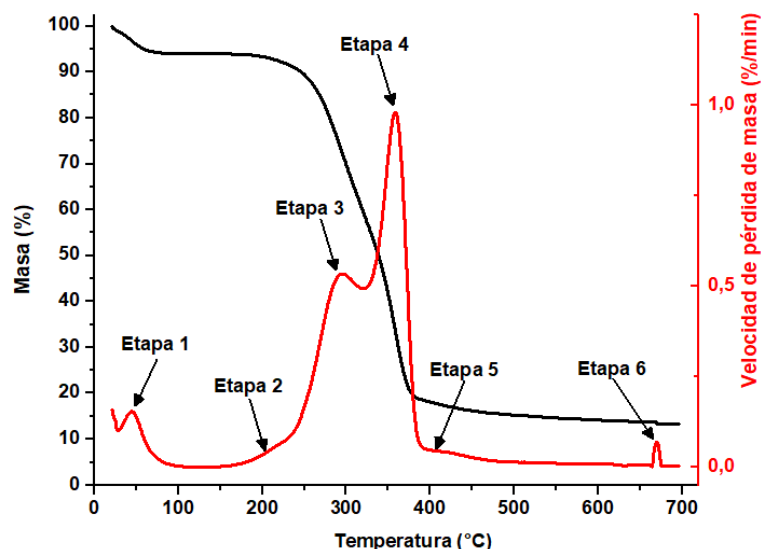


Figura 1. Comportamiento obtenido durante la pirólisis no-isotérmica del BCA

Nota: elaboración del autor.

Caracterización composicional y espectroscópica de la clinoptilolita natural

El análisis SEM-EDS arrojó la composición para CLI destacándose la presencia de Fe. La fracción másica significativa de Fe (~ 15 %), indica que la CLI proviene de suelos arcillosos. El análisis FTIR mostró señales en 3680 y 1760 cm⁻¹, asociadas respectivamente, a tensión y flexión del enlace O-H. En 1000 cm⁻¹ se registró una señal intensa por el

estiramiento asimétrico del Si-O, además de las bandas en 785 y 500 cm⁻¹ asignadas respectivamente al estiramiento y la flexión de los grupos O-Si-O (Santa Taborda, 2021).

Resultados de la acidificación de clinoptilolita

La acidez de la clinoptilolita natural (CLI) y sus versiones acidificadas se reportan en la **tabla 2**.

Tabla 2. Acidez de los sistemas zeolíticos obtenidos a partir de la clinoptilolita natural

Sistema zeolítico	Acidez, μmolg^{-1}
Clinoptilolita natural (CLI)	188
Clinoptilolita acidificada con ácido sulfúrico (CLI-AS)	193
Clinoptilolita acidificada con ácido fosfórico (CLI-AF)	191
Clinoptilolita acidificada con cloruro de amonio (CLI-CA)	170

Nota: elaboración del autor.

Rendimiento y caracterización del bioaceite obtenido

Los rendimientos de las fracciones sólida, líquida y gaseosa obtenidos con cada zeolita se presentan en la **figura 2**.

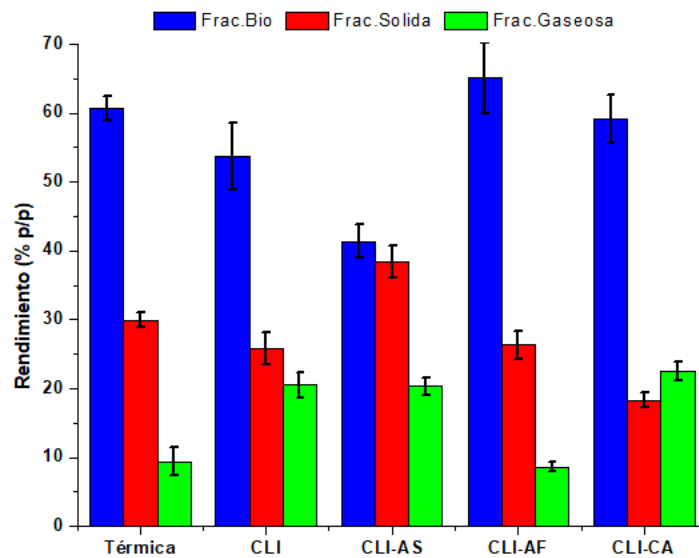


Figura 2. Rendimiento de las fracciones obtenidas con las pirólisis

Nota: elaboración del autor.

En la **figura 3** se reporta la identificación de los componentes mayoritarios y su composición relativa.

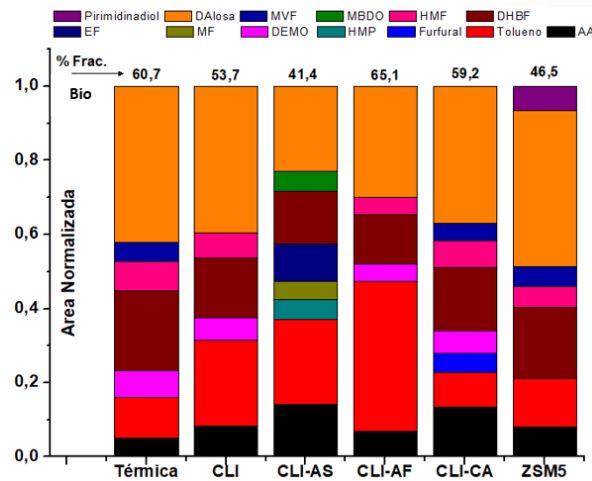


Figura 3. Contribución normalizada de los principales compuestos y rendimiento de bioaceite obtenido con cada pirólisis. AA: ácido acético, HMP: 4-hidroxi-4-metil 2-pentanona, DEMO: 2,2-dietil-3-metil oxazolidina, MF: 3-metilo fenol, EF: 4-etil fenol, DHBF: 2,3-dihidro-benzofurano, HMF: 5-Hidroximetilfurfural, MBDO: 4-metil 1,2-Bencenodiol, MVF: 2-Metoxi-4-vinilfenol

Nota: elaboración del autor.

En la **figura 4** se muestran los poderes caloríficos superiores (PCS) calculados para los bioaceites, empleando todas las correlaciones en la **tabla 1**.

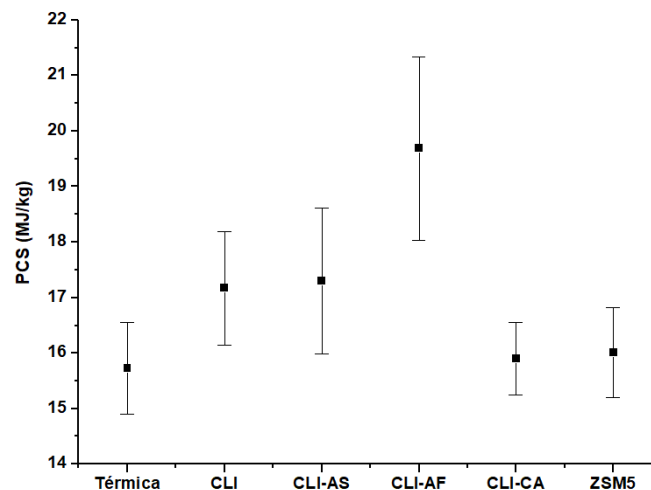


Figura 4. PCS promedio calculado con las diferentes correlaciones de la tabla 1 para los bioaceites obtenidos mediante pirólisis térmica y catalítica

Nota: elaboración del autor.

Discusión

En la **figura 1** se muestran seis etapas de pérdida de masa. La primera, antes de los 100 °C debida a la pérdida de agua (Phinichka y Kaenthong, 2018) en el BCA. Las etapas 2 a 4, asociadas a la termodegradación de lignina, hemicelulosa y celulosa respectivamente (Sun *et al.*, 2011). La etapa 5, relacionada con los procesos de aromatización en los sólidos que causa una leve pérdida de masa (Santa Taborda, 2021). En la etapa 6 la fracción sólida remanente gasifica, esta etapa actualmente se investiga por la oportunidad que ofrece de obtener gas de síntesis (Jayaraman *et al.*, 2018). En la **figura 1** pudo calcularse un contenido inicial de lignina, hemicelulosa y celulosa de 21 %, 34 % y 45 % p/p respectivamente, coincidente con la composición característica de este tipo de biomasa (Cueva-Orjuela *et al.*, 2017).

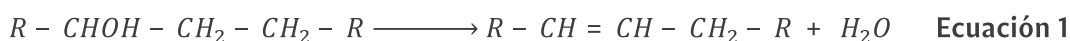
Respecto a los resultados de acidez en la **tabla 2**, el valor hallado para la CLI está acorde con lo reportado por otros estudios (Pavlovic *et al.*, 2019). Aunque los métodos no generaron un cambio significativo en la acidez, siendo el mayor el correspondiente a CLI-AS (3 % respecto a la CLI), este parámetro indica un aumento en la relación Si/Al y por tanto, un aumento en su fuerza ácida (Santa Taborda, 2021). Las acideces en la **tabla 2** indican que la fuerza ácida de cada clinoptilolita es diferente, haciendo que cada una direcciona de manera distinta el conjunto de reacciones que tienen lugar durante la pirólisis del BCA. En efecto, como se podrá observar en las **figuras 2, 3 y 4**, las composiciones de los bioaceites obtenidos con cada sistema

zeolítico presentaron diferencias aun cuando su acidez global fue similar.

En la **figura 2** puede observarse el efecto selectivo hacia el rendimiento de bioaceite en comparación con los rendimientos obtenidos para los sólidos y gases, permitiendo validar las condiciones de reacción (flujo de N₂ de 60 mL/min, 475 °C y 5 min de reacción) establecidas para maximizar su producción. La CLI-AF destaca con un rendimiento de 65,1 % de bioaceite, valor superior a los reportados en otros estudios (Sohaib *et al.*, 2017). Cambios en las condiciones de reacción, tales como un incremento en la temperatura o una disminución del flujo de N₂ aumentarían el rendimiento hacia los gases, por ejemplo. La CLI-AS generó la mayor cantidad de sólidos (38,4 %) y la menor cantidad de bioaceite (41,4 %), sugiriendo ambos resultados un favorecimiento hacia la pirólisis de hemicelulosa (Liu *et al.*, 2017). La CLI-CA presentó la mayor fracción gaseosa y la menor fracción sólida, indicando una mayor tendencia hacia la gasificación respecto a las demás zeolitas. En la **figura 3** se pueden observar los mismos compuestos mayoritarios en todas las muestras de bioaceite. Los más representativos son el ácido acético, D-alosa y los compuestos aromáticos, que han sido reportados como productos de pirólisis de celulosa y hemicelulosa, en el caso de los dos primeros y pirólisis de lignina para el último (Guedes *et al.*, 2018). Sin embargo, la fracción de área total que representan los compuestos mayoritarios, difieren entre sí, sugiriendo un efecto selectivo de las zeolitas respecto a la pirólisis térmica (PT). En cuanto a la presencia de ácido

acético asociado a la descomposición de celulosa y hemicelulosa (K N *et al.*, 2022) la PT reporta el menor rendimiento aumentando este al emplear las diferentes zeolitas, resultado contrario a lo reportado con zeolitas sintéticas acidificadas como la HZSM5 en la pirólisis del BCA, en la que esta mejoró la composición del bioaceite al disminuir la cantidad de ácidos (Rabiu *et al.*, 2018). Sin embargo, los bioaceites presentaron una disminución de la fracción másica de oxígeno presente en las pirólisis catalizadas con CLI, CLI-AS y CLI-AF respecto a la térmica, evidenciando el favorecimiento de la desoxigenación con el empleo de estas zeolitas (Liu *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017) such as combustion and gasification. Understanding the reaction mechanisms

of biomass pyrolysis will facilitate the process optimization and reactor design of commercial-scale biorefineries. However, the multiscale complexity of the biomass structures and reactions involved in pyrolysis make it challenging to elucidate the mechanism. This article provides a broad review of the state-of-art biomass pyrolysis research. Considering the complexity of the biomass structure, the pyrolysis characteristics of its three major individual components (cellulose, hemicellulose and lignin). Este proceso pudo darse mediante deshidratación (formación de H₂O, **ecuación 1**), descarboxilación (formación de CO₂, **ecuación 2**) o descarbonización (formación de CO, **ecuación 3**) de las fracciones pirolíticas del BCA:



Igual que se ha reportado para las zeolitas sintéticas, la clinoptilolita mejoró la selectividad hacia los compuestos aromáticos benceno, tolueno y xilenos (BTX) (Simanjuntak *et al.*, 2017). En el caso específico del tolueno, se evidencia un aumento superior al doble con CLI respecto a la PT. Para CLI-AF, este incremento asciende al cuádruple, el aumento en la fracción de este compuesto, sumado a la disminución de la fracción de oxígeno en ambos bioaceites (respecto a la PT), sugiere el favorecimiento de la desoxigenación mediante la **ecuación**

3, la cual constituye la eliminación más eficiente de oxígeno (debido al aumento directo de la relación H/C en el bioaceite) (Wang *et al.*, 2017). En adelante, se empleará el término *compuesto aromático* para hacer referencia únicamente a los compuestos BTX y sus derivados, considerando que son estos los reportados como productos directos de la pirólisis de la lignina (Guedes *et al.*, 2018). Adicionalmente, los ácidos al igual que otros compuestos alifáticos oxigenados, han sido considerados como posibles compuestos intermedios para la producción

de aromáticos (Liu *et al.*, 2017) por lo que, en conjunto, el cambio en la fracción de ácidos y de compuestos aromáticos evidencia el efecto selectivo de los sistemas zeolíticos empleados. Para el caso de la PT, aunque la fracción de ácido es menor, también lo es la fracción de aromáticos, mientras que en los montajes con CLI, particularmente la CLI-AF, la fracción de aromáticos presenta el mayor incremento (aproximadamente 12 %) sugiriendo su selectividad hacia la formación de estos. Aunque la CLI-AS generó una mayor variedad de compuestos aromáticos, la fracción alcanzada con CLI-AF es ligeramente superior (57,7 % y 58,3 % respectivamente), ambas son las más selectivas hacia aromáticos respecto a la PT. Este comportamiento es semejante al reportado para zeolitas sintéticas como HZSM5 (Hu *et al.*, 2020), asociado a un menor tamaño de poro en la zeolita, 5,1-5,6 Å para HZSM5 y 4,0 Å para CLI, lo que favorece la entrada de compuestos de bajo peso molecular (derivados principalmente de la descomposición de la celulosa y hemicelulosa) y su consecuente plegamiento, dando lugar a la formación de hidrocarburos aromáticos (Rahman *et al.*, 2018). Este proceso de aromatización (Wang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2021) puede también asociarse a la pirólisis de la lignina y la transformación de sus cadenas laterales, principalmente craqueo catalítico de enlaces O-C-Ar o O-R (Wang *et al.*, 2017). Por otro lado, se ha reportado como mecanismo de formación de anhidroazúcares y furanos la **ecuación 1**, experimentada por los componentes primarios provenientes de la descomposición de celulosa y la hemicelulosa, los cuales se forman como primer paso de descomposición

de las mismas durante la pirólisis (Liu *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017). En las muestras de bioaceite se encontró D-alosa, furfural y 5-hidroximetilfurfural como principales representantes de este proceso, las mayores fracciones corresponden a CLI-CA y a la PT, que también corresponden a las menores fracciones de aromáticos y mayores contenidos de oxígeno, ratificando el favorecimiento de la ruta de deshidratación de las fracciones pirolíticas del BCA. Al corresponder a compuestos oxigenados, al igual que los ácidos orgánicos, estos compuestos son indeseados en los bioaceites debido a que también aumentan su acidez (K N *et al.*, 2022). Particularmente, el sistema zeolítico CLI-CA corresponde al menor valor de acidez obtenido ($170 \mu\text{m olg}^{-1}$, **tabla 2**), incluso menor que el obtenido para CLI ($188 \mu\text{m olg}^{-1}$), por lo que, en términos de la acidez, la fracción obtenida de D-alosa, furfural y 5-hidroximetilfurfural, sugieren que la ruta de deshidratación se ve favorecida a menor acidez, mientras que la ruta de descarbonización se ve favorecida a mayores valores de acidez. Al considerar además, que para las pirólisis catalíticas de compuestos lignocelulósicos tanto la estructura de los poros, la acidez y el tipo de sitios ácidos influyen en la selectividad del proceso, para el caso de la obtención de compuestos aromáticos ha sido reportado que su aumento está ligado a la presencia de sitios ácidos Brønsted (Santa Taborda, 2021). Esto sugiere que los tratamientos de intercambio iónico con ácido sulfúrico y ácido fosfórico ocasionaron un aumento de estos sitios ácidos, contrario al tratamiento con cloruro de amonio, en el que el amonio podría haber neutralizado estos sitios.

La pirólisis de BCA con ZSM5 generó un rendimiento hacia bioaceite de 46,5 %, de 23,8 % hacia la fracción sólida y de 29,7 % hacia la fracción gaseosa. Comparando con el rendimiento del bioaceite obtenido en la PT y con la zeolita CLI-AF, 60,7 % y 65,1 % respectivamente, la ZSM5 presentó un rendimiento aproximadamente 20 % menor. Adicionalmente, de todas las fracciones gaseosas obtenidas, la correspondiente a ZSM5 constituye el mayor valor (20 % mayor respecto a la PT), que de acuerdo con otros autores (Rabiu et al., 2018), ocurre al emplear altas relaciones másicas de catalizador (alrededor de 5 %), sumado al efecto ocasionado por la alta acidez de ésta zeolita ($1320 \mu\text{m olg}^{-1}$), alrededor de 6 veces mayor que la acidez de las clinoptilolitas empleadas. La composición del bioaceite térmico y el obtenido mediante pirólisis catalítica con ZSM5 es similar, presenta pequeñas variaciones en la cantidad de tolueno y ácido acético, ambos mayores en el bioaceite catalítico. Este comportamiento podría estar ligado al aumento de la fracción gaseosa, si bien la composición no varió del proceso no catalítico, esta zeolita aumentó la fracción gaseosa indicando un mayor craqueo de la biomasa bajo las condiciones de operación empleadas, inclusive, el empleo de clinoptilolita natural presenta un aumento más notable en la producción de compuestos aromáticos.

En la **figura 4** los valores promedio de PCS oscilan entre 15 y 20 MJ/kg y se encuentran en el intervalo de los reportados para bioaceites (Ahmed Baloch *et al.*, 2018; Canales Izquierdo, 2017), siendo el valor más bajo el hallado en el bioaceite obtenido mediante PT y el más alto

en la pirólisis catalizada con CLI-AF (25 % mayor que la PT), lo que evidencia el efecto de los catalizadores sobre las características del bioaceite obtenido, exceptuando la CLI-CA, en la cual inclusive el valor del PCS fue menor que el hallado en la pirólisis con CLI. Esto indica que el método de acidificación con cloruro de amonio no es el adecuado para mejorar las características del bioaceite bajo las condiciones de operación empleadas. La CLI generó un aumento de 9 % en el PCS respecto al proceso térmico, indicando la aplicabilidad de este mineral como catalizador en la pirólisis del BCA con miras a mejorar las características del bioaceite obtenido. Los PCS obtenidos, articulados con las acideces de las clinoptilolitas y la ZSM5, muestran que no es posible establecer una tendencia clara entre estos, solo puede afirmarse que valores distintos de acidez efectivamente producen una composición del bioaceite diferente. Si bien, la ZSM5 incrementó un 2 % (respecto a la PT) el PCS, este incremento resulta bajo comparado con el incremento del 25 % logrado al emplear CLI-AF. En ambas muestras de bioaceite, la cantidad de ácido acético detectado fue similar, pero al comparar la composición de BTX, particularmente el tolueno, nuevamente la CLI-AF presenta efectos más deseables, generando una cantidad tres veces mayor que la ZSM5. Al generar el mayor rendimiento de bioaceite (65,1 %), el mayor PCS, un incremento del 25 % en la cantidad de tolueno y menor cantidad de oxígeno, la CLI-AF se establece como el catalizador más idóneo para llevar a cabo la pirólisis de BCA para la obtención de bioaceite bajo las condiciones de operación empleadas.

Conclusiones

Los procesos de acidificación generaron pequeños cambios en la acidez de la clinoptilolita, sin embargo, las diferencias en el rendimiento y composición de los bioaceites obtenidos permiten concluir que las acidificaciones modificaron la actividad catalítica de la clinoptilolita.

La pirólisis del bagazo de caña de azúcar catalizada con clinoptilolita acidificada con ácido fosfórico permitió no solo obtener un rendimiento de bioaceite mayor al obtenido al emplear ZSM5, sino que además, esta fracción presentó mejoramiento en características deseables en los bioaceites, como menor cantidad de ácidos orgánicos, mayor cantidad de BTX, particularmente tolueno, y mayor poder calorífico.

Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico Metropolitano y la Institución Universitaria Pascual Bravo por el soporte y apoyo a través del proyecto de investigación *Efecto de diferentes sistemas zeolíticos sobre los productos obtenidos en la pirólisis rápida de bagazo de caña de azúcar* (P17212).

Referencias

Ahmed Baloch, H., Nizamuddin, S., Siddiqui, M. T. H., Mubarak, N. M., Dumbre, D. K., Srinivasan, M. P. and Griffin, G. J. (2018). Sub-supercritical liquefaction of sugarcane bagasse for production of bio-oil and char: Effect of two solvents. *Journal of Environmental*

Chemical Engineering, 6(5), 6589-6601. <https://onx.la/a190a>.

Canales Izquierdo, I. (2017). *Valorización de biocarbones obtenidos mediante pirólisis de residuos orgánicos* [Tesis de Maestría]. Universidad Politécnica de Cartagena.

Cueva-Orjuela, J. C., Hormaza-Anaguano, A. and Merino-Restrepo, A. (2017). Sugarcane bagasse and its potential use for the textile effluent treatment. *DYNA*, 84(203), 291-297. <https://doi.org/10.15446/dyna.v84n203.61723>.

Guedes, R. E., Luna, A. S. and Torres, A. R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis : A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134-149. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>.

Han, J., Yao, X., Zhan, Y., Oh, S. Y., Kim, L. H. and Kim, H. J. (2017). A method for estimating higher heating value of biomass-plastic fuel. *Journal of the Energy Institute*, 90(2), 331-335. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.01.001>.

Hu, C., Zhang, H., Wu, S. and Xiao, R. (2020). Molecular shape selectivity of HZSM-5 in catalytic conversion of biomass pyrolysis vapors: The effective pore size. *Energy Conversion and Management*, 210. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112678>.

Jayaraman, K., Gokalp, I., Petrus, S., Belandria, V. and Bostyn, S. (2018). Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification

- using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132, 225-236. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.003>.
- K N, Y., T, P., P, S., S, K., R, Y., Varjani, S., AdishKumar, S., Kumar, G. and J, R. B. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, 286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>.
- Kadja, G. T. M., Ilmi, M. M., Azhari, N. J., Khalil, M., Fajar, A. T. N., Subagjo, Makertihartha, I. G. B. N., Gunawan, M. L., Rasrendra, C. B. and Wenten, I. G. (2022). Recent advances on the nanoporous catalysts for the generation of renewable fuels. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 3277-3336. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.033>.
- Liu, S., Zhang, Y., Fan, L., Zhou, N., Tian, G., Zhu, X., Cheng, Y., Wang, Y., Liu, Y., Chen, P. and Ruan, R. (2017). Bio-oil production from sequential two-step catalytic fast microwave-assisted biomass pyrolysis. *Fuel*, 196, 261-268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.116>.
- Pavlovic, J., Popova, M., Mihalyi, R. M., Mazaj, M., Mali, G., Kovač, J., Lazarova, H. and Rajic, N. (2019). Catalytic activity of SnO₂-and SO₄/SnO₂-containing clinoptilolite in the esterification of levulinic acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 10-18. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.009>.
- Phinichka, N. and Kaenthong, S. (2018). Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse. *Journal of Materials Research and Technology*, 7(1), 55-65. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.04.003>.
- Rabiu, S. D., Auta, M. and Kovo, A. S. (2018). An upgraded bio-oil produced from sugarcane bagasse via the use of HZSM-5 zeolite catalyst. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 589-594. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.09.001>.
- Rahman, M. M., Liu, R. and Cai, J. (2018). Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil—A review. *Fuel Processing Technology*, 180, 32-46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>.
- Santa Taborda, L. (2021). *Evaluación del uso de una zeolita natural en el aprovechamiento del bagazo de caña de azúcar mediante pirólisis catalítica para la producción sostenible de bioaceite* [Tesis de Maestría]. Instituto Tecnológico Metropolitano.
- Simanjuntak, W., Sembiring, S., Pandiangan, K. D., Pratiwi, E. and Syani, F. (2017). Hydrocarbon Rich Liquid Fuel Produced by Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse and Rubber Seed Oil Using Aluminosilicates Derived from Rice Husk Silica and Aluminum

Metal as Catalyst. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(6), 3218-3224.

Sohaib, Q., Muhammad, A. and Younas, M. (2017). Environmental Effects Fast pyrolysis of sugarcane bagasse : Effect of pyrolysis conditions on final product distribution and properties. *Energy Sources Part A*, 39(2), 184-190. <https://onx.la/Oc3e1>.

Sun, L., Chen, J. Y., Negulescu, I. I., Moore, M. A. and Collier, B. J. (2011). Kinetics modeling of dynamic pyrolysis of bagasse fibers. *Bioresource Technology*, 102(2), 1951-1958. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.109>.

Wang, S., Dai, G., Yang, H. and Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33-86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.

Zhang, L., Wang, S., Qin, Z., Wang, P., Wang, G., Dong, M., Fan, W. and Wang, J. (2021). Probing into the building and evolution of primary hydrocarbon pool species in the process of methanol to olefins over H-ZSM-5 zeolite. *Molecular Catalysis*, 516. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111968>.