



Pirocatálisis de biomasa a hidrógeno

Biomass to hydrogen pyrocatalysis

López Zumaya Daniela¹, Flores Sánchez Luis Antonio¹ , Moreno Armenta María Guadalupe² , Quintana Melgoza Juan Manuel¹ 

¹Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial, CP. 22390 Tijuana, Baja California, México

²Centro de Nanociencias y Nanotecnología CNYN-UNAM, Carretera Tijuana-Ensenada km 107, Playitas, CP. 22860 Ensenada, Baja California, México.

Autor de correspondencia: Juan Manuel Quintana Melgoza, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Campus Tijuana, Baja California, México, E-mail: quintana@uabc.edu.mx, clave ORCID: 0000-0002-3738-0612.

Recibido: 1 de Junio del 2019 **Aceptado:** 1 de Septiembre del 2019 **Publicado:** 13 de Septiembre del 2019

Resumen. - *En este trabajo de investigación experimental se realiza la descomposición por pirólisis catalítica de la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia* L.) en un intervalo de 400 °C a 800 °C sobre óxido de zinc para la obtención de hidrógeno. El óxido de zinc se sintetiza a partir de nitrato de zinc hexahidratado a 500 °C en flujo de aire durante 1 hora. La reacción catalítica produce un volumen total de gases de 790 mL y el hidrógeno se cuantifica por cromatografía de gases. Las condiciones óptimas para la conversión de biomasa a hidrógeno son 15 % p/p de catalizador con 125 mg de biomasa a 800 °C; obteniéndose una producción de hidrógeno de 66.3 %, otros gases 19.7 % y carbono residual 14 %.*

Palabras clave: Hidrógeno; Pirólisis; ZnO; Cáscara de nuez nogal.

Abstract. - *In this experimental research work, is studied the decomposition by pyrolysis of walnut shell (*Juglans regia* L.) in a range from 400 °C to 800 °C over zinc oxide to obtain hydrogen. The catalyst zinc oxide is synthesized from zinc nitrate hexahydrate at 500 °C in air flow during one hour. The catalytic reaction produced a total gas volume of 790 mL and the hydrogen in mixture is quantified by gas chromatography. The optimum conditions for the conversion of biomass to hydrogen are 15 % w/w of catalyst with 125 mg of biomass at 800 °C; obtaining a hydrogen production of 66.3 %, other gases 19.7 % and residual carbon 14 %.*

Key words: Hydrogen; Pyrolysis; ZnO; Walnut shell nogal.



1. Introducción

La acumulación de residuos agropecuarios (RA) representa un problema de contaminación ambiental; su producción mundial es de 996 millones de toneladas por año [1-3]. Sin embargo, la cáscara de nuez nogal es un residuo agropecuario abundante, producido por el fruto del árbol *Juglans regia L.* Se estimó su producción en 850,500 toneladas (2016-2017) por la Dried Fruit Council Foundation [4]. La demanda de la nuez está asociada a su consumo como un alimento y además contiene propiedades anticancerígenas, antiaterogénicas, así mismo es una fuente rica de vitamina E [5, 6]. La preocupación mundial por contaminación ambiental y el aumento de la demanda energética han motivado a la búsqueda de nuevas estrategias enfocadas en la producción de energías alternativas, entre ellas se encuentra la utilización de residuos agropecuarios. Las principales fuentes de energía renovable son: eólica, solar, mareomotriz, hidráulica, geotérmica y biomasa. Una de las mejores metodologías para obtención de energía renovable a partir de biomasa es la pirólisis catalítica [7]. Por ello, el consejo mundial de energía reportó en el año 2016 que la biomasa suministra 14 % del consumo de energía mundialmente. Sin embargo, se estimó que para el año 2035 la biomasa puede contribuir con el suministro de energía en un 38 % a 45 % del consumo energético mundial [8], causando impacto en la tecnología. Por otra parte, los recursos de biomasa pueden incentivar la calidad de vida rural, creando más opciones de trabajo afectando el entorno social y favoreciendo el mantenimiento de la biodiversidad dentro de un equilibrio ecológico. El hidrógeno actualmente es una fuente de energía renovable de alto contenido energético, además es un combustible limpio debido a

que su combustión solamente produce vapor de agua [9, 10], disminuyendo las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera terrestre. El objetivo principal de este trabajo es realizar la descomposición catalítica de la cáscara de nuez nogal para la obtención de hidrógeno utilizando óxido de zinc ZnO como catalizador. El material (ZnO) se analiza por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía por dispersión de energía y la cuantificación de hidrógeno se analiza por cromatografía de gases.

2. Metodología

2.1. Síntesis de óxido de zinc

Se pesan 10.0 g (0.0336 moles) de nitrato de zinc hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (CAS 10196-18-6 Sigma-Aldrich) en balanza analítica marca A&D Weighing. Esta masa se adiciona a un matraz Erlenmeyer (250 mL), y se agrega agua desionizada hasta su disolución, enseguida a esta disolución se adiciona gota a gota y con agitación manual continua hidróxido de amonio NH_4OH 35 % (CAS 1336-21-6 Sigma-Aldrich) hasta lograr la precipitación de un sólido. El sólido se separa por filtración, se seca a 110 °C durante 1 hora, se pesa, pulveriza y envasa, el mismo que se somete a un tratamiento térmico a 500 °C en un horno eléctrico en posición horizontal marca Thermo Scientific Lindberg TF55035C-1 Blue M Mini-Mite Tube Furnace con flujo de aire a 120 mL/min durante una hora para obtener el producto.

2.2 Actividad catalítica

La cáscara de nuez nogal se pulveriza a un tamaño promedio de partícula de 0.27 mm ($\sigma \pm 0.06$) en una trituradora marca NutriBullet a 25000 rpm durante 2.05 min. Se



pesan 0.125 g de la cáscara de nuez y se mezcla en relación 15 % p/ p (peso /peso) de ZnO. La mezcla se deposita en una canoa de porcelana y se introduce en un tubo de cuarzo; ambos se colocan dentro de un horno eléctrico en posición horizontal. La temperatura del sistema se varía cada 100 °C en un intervalo desde 400 °C hasta 800 °C con flujo de helio a 20 mL/min durante 10 min en cada experimento. El volumen total de gases de la reacción catalítica se determina por desplazamiento de fluidos, utilizando una columna graduada a 1 L, aplicando un sistema de vacío conectada a una tubería de plástico con diámetro interno de 4 mm y a una bolsa recolectora de gases de 10 L. Finalmente, la cuantificación de hidrógeno se realiza por inyección al cromatógrafo de 1 mL del total de gases de reacción.

2.3 Técnicas de identificación

La técnica de difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés), se utiliza para identificar la fase cristalográfica de ZnO, así como para medir el tamaño promedio de los cristales en base al ancho medio del pico más intenso (101) usando el análisis de Scherrer [11, 12]. Para este trabajo se utilizó un difractómetro Philips con radiación $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 30 mA) con $\lambda = 0.15405$ nm,

La composición elemental de las partículas se estudió por espectroscopía por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) con un detector marca Sapphire SUTW a 10 kV y la estructura morfológica de las partículas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) en un microscopio marca JEOL 5300.

Las reacciones catalíticas se realizan utilizando un flujo de helio a 20 mL/min cromatógrafo a 99.99 % INFRA como gas

portador del producto de reacción. La cuantificación del hidrógeno se realiza en un cromatógrafo de gases marca SRI8610C, en flujo de helio a 20 mL/min utilizando una bolsa recolectora de gas de 10 L marca Tedlar PLV, Supelco. El error experimental para la producción catalítica de hidrógeno a partir de cáscara de nuez se estima en 625 ppm equivalente al 1 %.

3. Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra el difractograma obtenido experimentalmente del catalizador ZnO utilizado en este trabajo y el patrón de referencia correspondiente a la fase cristalográfica del ZnO. El material sintetizado presenta señales de difracción que corresponden al conjunto de señales reportadas en la base de datos cristalográficos JCPDS-ICDD con número de tarjeta 361451 [13]. Se confirma la síntesis de la fase cristalina ZnO a 500 °C y presenta un tamaño promedio de cristal de 86 nm.

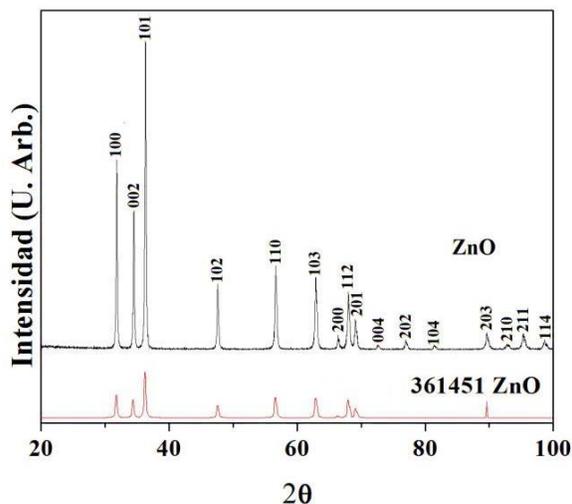


Figura 1. Patrones de difracción por rayos-X del ZnO obtenido y de referencia por la base de datos cristalográficos.

La Figura 2 muestra la celda unitaria tipo hexagonal de la estructura cristalina de óxido de zinc. La celda unitaria es simulada



utilizando el programa en línea American Mineralogist Crystal Structure Database [14].

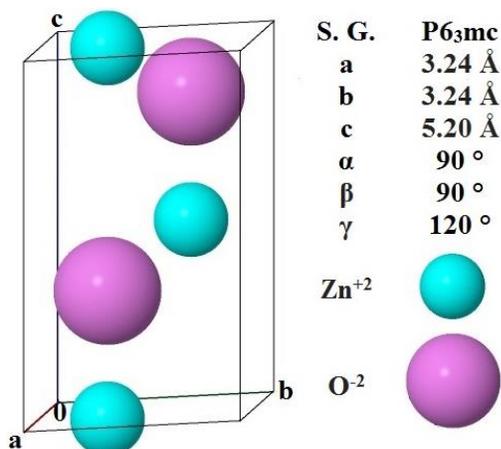


Figura 2. Sistema cristalino hexagonal del óxido de zinc con grupo espacial S.G. P6₃mc (186), [2 átomos Zn⁺², 2 átomos de O⁻²].

En la Figura 3a se presenta la imagen de superficie obtenida por SEM correspondiente al material ZnO utilizado como catalizador para la descomposición de la biomasa. Las partículas se observan con forma semiesférica y contienen un tamaño promedio de 2.14 x 1.58 μm con desviación estándar de ± 0.70 y ± 0.50 μm , en ese orden.

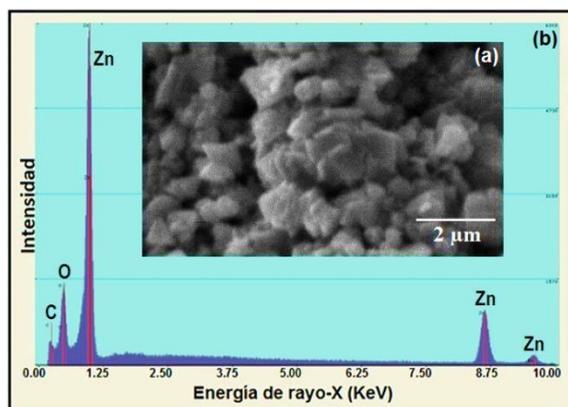


Figura 3. Patrón por EDS (b), se indican las señales de zinc (Zn), oxígeno (O), carbono (C) y micrografía por SEM (a) del catalizador sintetizado a 500 °C.

La Figura 3b presenta el patrón por EDS del ZnO preparado a 500 °C. En esta se observa las señales de zinc a 1.0 KeV, 8.6 KeV y 9.5 KeV, y las señales de oxígeno a 0.5 KeV. Estas señales están en acuerdo con los valores reportados en la literatura por J. A. Bearden [15]. Además, aparece la señal de carbono a 0.25 KeV correspondiente a la cinta de carbono utilizada para montar la muestra.

Se varió la masa catalítica de 10 % a 45 % con respecto a la biomasa (0.125 g) para evaluar la producción de hidrógeno y medir el volumen total de gases producidos en cada reacción catalítica. La actividad de ZnO en forma decreciente resulto: 15 % > 20 % > 30 % > 40 % > 10 % > 45 %, obteniendo el óptimo de masa catalítica activa (ZnO) a un 15 % p/p con la producción de hidrógeno en 7580 ppm, ver la Tabla 2. En la Figura 4 se muestra la variación de la temperatura cada 100 °C en un intervalo desde 400 °C hasta 800 °C con respecto a la producción de hidrógeno (●) y con respecto al volumen total de gases producidos en cada una de las reacciones (■). La producción óptima de hidrógeno resultó a la temperatura de 800 °C con 41122 ppm de hidrógeno (66.3 %).

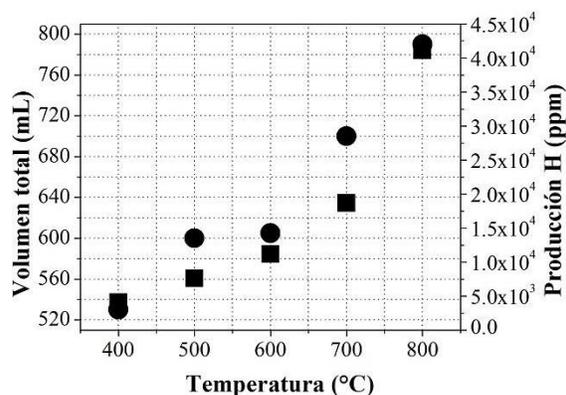


Figura 4. Producción catalítica de hidrógeno (●, lado derecho de eje Y) y volumen total de gases producidos durante la reacción (■, lado izquierdo de eje Y) en función de la variación de temperatura de reacción.



La descomposición catalítica de la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia L.*) produjo un volumen total de gases en el intervalo de 530 a 790 mL en la temperatura de 400 a 800 °C, respectivamente, ver la Tabla 2. La composición química de los elementos contenidos en la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia L.*) ha sido reportada en la literatura especializada por Vassilev S. y Demirbas A. [16, 17], ver la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química por carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre correspondiente a la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia L.*) expresada en gramos y moles [16, 17].

Elemento	g x10 ⁻³	mol x10 ⁻³
C	62.3750	5.1932
O	53.625	3.3516
H	7.7500	7.6892
N	1.7500	0.1294
S	0.1125	0.0035

Tabla 2. Actividad catalítica del óxido de zinc variando su composición porcentual a 500 °C (T_R), producción total de gases en cada reacción (V_{TG}), generación de carbono residual (RC) y rendimiento de reacción experimental (RR) en la producción de hidrógeno a partir de la cáscara de nuez nogal.

T _R °C	ZnO %	H ppm	V _{TG} mL	RC %	RR %
500	10	6931	530	34	11.1
500	15	7580	600	31	12.2
500	20	7024	580	31	11.3
500	30	7000	590	33	11.3
500	40	6954	630	28	11.2
500	45	858	590	29	1.38
400	15	4080	530	32	6.58
600	15	11150	605	26	18.0
700	15	18660	700	18	30.0
800	15	41122	790	14	66.3

La Figura 5 presenta las dimensiones promedio de la nuez nogal (*Juglans regia L.*) utilizada como biomasa en este trabajo en un total de 12 muestras, obteniéndose: peso de nuez nogal 13 g ($\sigma \pm 1.04$), cáscara 52.36 % p/p y almendra 47.64 % p/p.

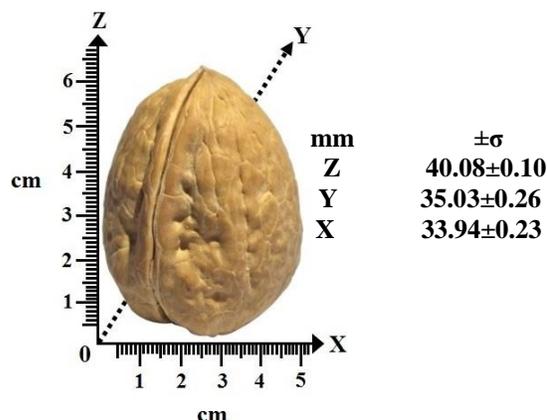


Figura 5. Dimensiones de la cáscara nuez nogal. Donde Z: longitud, Y: ancho de apertura, X: ancho de cierre y (σ) desviación estándar.

4. Conclusiones

Se confirma la producción catalítica de hidrógeno por cromatografía de gases a partir de la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia L.*) con un rendimiento experimental de 66.3 % (41122 ppm). Por la eficiencia del método, se recomienda este proceso para la producción de hidrógeno con potencial aplicación como energía alternativa. Como trabajo a futuro se pretende realizar la pirólisis catalítica de nuez nogal probando otros catalizadores como: CuO, NiO, Co₃O₄, y Fe₃O₄; así como realizar la pirólisis catalítica a hidrógeno probando otras fuentes de biomasa: Piñon (*Pinus Pinea*) y Cáscara de pistache.



5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a través de la beca compensación UABC a LZD. y la financiación de esta investigación con los proyectos 300/1377, 300/1474 y 300/6/N/84/19 de las convocatorias internas UABC. Del mismo modo también se agradece a UABC y CNYN por proporcionar soporte de laboratorio en síntesis y caracterización del material preparado en este trabajo. Estamos muy agradecidos con M.C. E. Aparicio y M.C. I. Gradilla por asistencia técnica.

Referencias

[1] F. Obi, B. Ugwuish, and J. Nwakaire, "Agricultural waste concept, generation, utilization and management," *Nigerian Journal of Technology (NIJOTECH)*, vol. 35, no.4, pp. 957-964, 2016. <https://doi.org/10.4314/njt.v35i4.34>.

[2] Z. Chen, M. Wang, E. Jiang, D. Wang, K. Zhang, Y. Ren, and Y. Jiang, "Pyrolysis of Torrefied Biomass," *Cell Press Reviews*, vol. 36, no.12, pp. 1287-1298, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.07.005>.

[3] A. Tenório, F. Ferreira, G. Lima, J. Palma, and R. Silva, "Urban solid waste challenges in the BRICS countries: a systematic literature review," *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Scienc.*, vol.13, no.2, pp. 2-19, 2018. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2157>.

[4] International Nut & Dried Frut INC. National Nutrient Database for Standard Reference Legacy Release, 2017. [En línea] Disponible en: <https://www.nutfruit.org/industry/statistics>. [Accedido: 05-junio-2019]

[5] I. Lopes, N. Toscano, R. Maciel, and R. Wolf, "Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 94, pp. 998-1023, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.042>.

[6] A. Rabadán, J. Pardo, A. Pardo, and M. Álvarez, "Effect of genotype and crop year on the nutritional value of walnut virgin oil and defatted flour," *Science*

of the Total Environment., vol. 634, no. 1, pp. 1092-1099, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.090>.

[7] B. Patel, and B. Gami, "Biomass characterization and its use as solid fuel for combustion," *Iranica Journal of Energy & Environment*, vol. 3, no. 2, pp. 123-128, 2012. <https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2012.03.02.0071>.

[8] Schiffer H. World Energy Council, World Energy Resources: Bioenergy, 2016. [En línea] Disponible en: https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-EnergyResources_SummaryReport_2016.pdf. [Accedido: 05-Junio-2019]

[9] M. Abdalla, S. Hossain, O. Nisfindy, A. Azad, M. Dawood and A. Azad, "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review," *Energy Conversion and Management*, vol. 165, no. 1, pp. 602-627, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>.

[10] A. Lopez, M. Melendez, and V. Collins, "Hydrogen production research in Mexico: A review," *International journal of hydrogen energy*, vol. 41, no. 48, pp. 23363-23379, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.004>.

[11] M. Freeda, and G Suresh, "Structural and Luminescent properties of Eu-doped CaAl₂O₄ Nanophosphor by sol-gel method," *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, no. 2, pp. 4260-4265, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.129>.

[12] I. Stabrawa, A. Kubala-Kukus, D. Banas, G. Pepponi, J. Braziewicz, M. Pajek, and M. Teodorczyk, "Characterization of the morphology of titanium and titanium (IV) oxide nanolayers deposited on different substrates by application of grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectometry techniques," *Thin Solid Films*, vol 671, no. 1, pp. 103-110, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.034>.

[13] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*. USA, Editorial: Springer, 2005. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000100>.

[14] R. Downs, and M. Hall-Wallace, "The American Mineralogist Crystal structure database," *American Mineralogist*, vol. 88, pp. 247-250, 2003. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article->



[abstract/88/1/247/43886/The-American-Mineralogist-crystal-structure?redirectedFrom=fulltext](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.78).

[15] J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths. " Review of Modern Physics., vol. 39, no. 1, pp. 78-124, 1967. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.78>.

[16] S. Vassilev, D. Baxter, L. Andersen, and C. Vassileva, "An overview of the chemical composition of biomass, " Fuel., vol. 89, no. 5, pp. 913- 933, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

[17] A. Demirbas, "Combustion characteristics of different biomass fuels, " Progress in Energy and Combustion Science., vol. 30, no. 2, pp. 219-230, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004>.



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir—copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento—remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)