

CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS SOLIDOS OBTENIDOS EN LA PIROLISIS DE UN RESIDUO AGROINDUSTRIAL A DIFERENTES TEMPERATURAS

P.A.DELLA ROCCA, P.R.BONELLI, E.G.CERRELLA, A.L.CUKIERMAN

PINMATE - Departamento de Industrias - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina. Fax: 54-1-7840208, E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN

En este trabajo se lleva a cabo, sistemáticamente, la caracterización química y textural-morfológica de los productos sólidos resultantes de la pirólisis de cáscaras de avellanas (chars) a diferentes temperaturas, 623 K, 873 K y 1123 K, mediante análisis próximo y elemental, adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 298 K, y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las características de los productos obtenidos dependen significativamente de la temperatura de pirólisis. Estos presentan menores porcentajes de volátiles, hidrógeno y oxígeno y mayores contenidos de carbono fijo, carbono y nitrógeno, cuanto más alta es la temperatura empleada. La pirólisis provoca la apertura de la compleja red de poros de distintos tamaños que conforma la matriz del residuo. El desarrollo de macro y mesoporos resulta máximo en el char obtenido a T= 873 K, mientras que el de microporos aumenta progresivamente al incrementar la temperatura de pirólisis.

INTRODUCCION

La pirólisis es la descomposición térmica de la biomasa en una atmósfera totalmente exenta de agentes oxidantes (aire u oxígeno), o con un abastecimiento limitado de los mismos. En este proceso, se obtienen productos gaseosos, líquidos y un residuo sólido, denominado char. Estos productos primarios pueden ser utilizados en diversas aplicaciones o transformados en productos de mayor valor comercial mediante tratamientos ulteriores (Bridgewater y Grassi, 1991). En particular, la obtención del char constituye la primera etapa en la preparación de carbones activados. La producción de carbones activados con alta capacidad de adsorción depende, en gran medida, de las condiciones empleadas en la pirólisis del precursor. En consecuencia, el conocimiento de las características del char en distintas condiciones de pirólisis es de importancia para la preparación de un producto final con óptimas propiedades adsorbentes y para su utilización, en general.

El objetivo de este trabajo es la caracterización química y textural-morfológica de los productos sólidos resultantes de la pirólisis de un residuo agroindustrial, chars, a diferentes temperaturas.

PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales empleados en este trabajo son cáscaras de avellanas.

PREPARACION DE LOS CHARS

Las cáscaras de avellanas vírgenes se molieron y tamizaron hasta obtener fracciones de diámetro de partícula comprendido entre 1200 y 1400 µm. La pirólisis de las mismas se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo inertizado con circulación de nitrógeno y calefaccionado mediante un horno eléctrico. Las muestras se sometieron a una velocidad de calentamiento de 15 K/min, hasta alcanzar diferentes temperaturas finales 623 K, 873 K y 1123 K, las que se mantuvieron durante 1 hora. Luego, éstas se enfriaron hasta temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno.

CARACTERIZACION QUIMICA

Las cáscaras de avellanas vírgenes y los chars obtenidos a las diferentes temperaturas se caracterizaron mediante análisis próximo, según normas ASTM, y análisis elemental empleando un analizador elemental marca Carlo Erba, modelo EA1108.

CARACTERIZACION TEXTURAL-MORFOLOGICA

Se llevó a cabo la caracterización textural-morfológica de todas las muestras a partir de la determinación de las isotermas de adsorción y la visualización de las superficies de las mismas por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para las mediciones de adsorción, se utilizaron como adsorbatos N₂ a 77 K y CO₂ a 298 K y equipos Micromeritics modelos Gemini 2360 y Accusorb 2100 E, respectivamente. Ambos sortómetros operan en base al método volumétrico. El análisis SEM se realizó empleando un microscopio marca Phillips modelo 515 y cortes transversales de las cáscaras vírgenes y los chars obtenidos a las diferentes temperaturas; con este fin, se pirolizaron muestras enteras siguiendo el procedimiento y las condiciones detalladas precedentemente.

RESULTADOS Y ANALISIS

CARACTERIZACION QUIMICA

En la Tabla I, se presentan los resultados de la caracterización química para el residuo y los chars. La pirólisis conduce a significativas modificaciones de composición respecto a la que caracteriza al residuo virgen. Los chars preparados a las temperaturas más altas presentan menor contenido de volátiles y mayor porcentaje de carbono fijo. Las cenizas muestran también una tendencia creciente con la temperatura hasta $T= 873 \text{ K}$; a la temperatura más alta ($T= 1123 \text{ K}$), éstas disminuyen probablemente debido a la descomposición de algunos minerales presentes en las cáscaras a esta temperatura. Como consecuencia de la remoción de volátiles, el porcentaje de C aumenta mientras que los correspondientes a H y O disminuyen con la temperatura de pirólisis. El incremento del porcentaje de nitrógeno con la temperatura podría atribuirse a que este elemento se halla presente, por lo general, en este tipo de residuos formando uniones de anillos heterocíclicos (uniones aromáticas C-N de hibridación sp^2) las que resultan difíciles de romper (Wornat et al, 1995).

Tabla I Análisis próximo y elemental de las cáscaras de avellanas y los chars

Muestra	Volátiles %	Carbono Fijo %	Cenizas %	% C	% H	% N	% O*
Cáscaras de avellanas	68.9	30.0	1.1	50.9	5.9	0.4	42.8
Char T = 623 K	49.0	49.6	1.4	78.7	4.5	0.5	16.3
Char T = 873 K	14.0	81.5	4.5	93.9	2.2	0.7	3.2
Char T = 1123 K	7.2	89.6	3.2	96.0	0.6	1.0	2.4

* por diferencia

CARACTERIZACION TEXTURAL-MORFOLOGICA

En la Figura 1, se presentan las isothermas de adsorción de N_2 obtenidas para las cáscaras de avellanas y los chars. Estas se representan como el volumen de nitrógeno adsorbido en CNPT por unidad de masa de muestra, V_a , en función de la presión relativa p/p_0 , siendo p la presión de equilibrio y p_0 , la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo, 77 K.

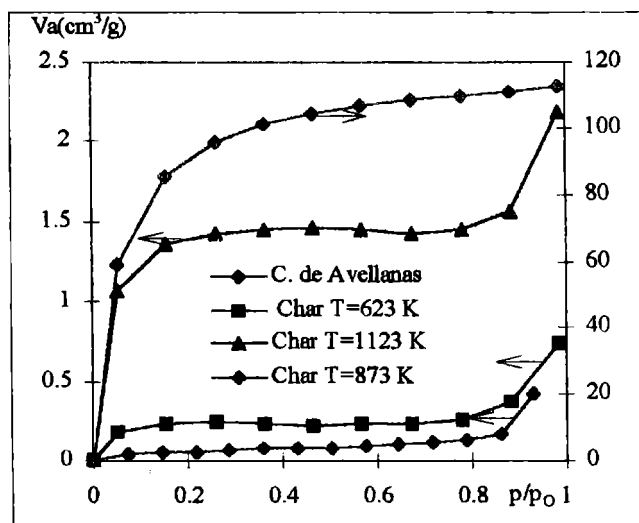


Figura 1 Isothermas de adsorción de N_2 de las cáscaras de avellanas y sus chars

La forma de las isothermas provee un indicio del tamaño y forma de los poros presentes en las muestras. Las isothermas obtenidas presentan características intermedias entre las de Tipo I y II según la clasificación de BET, sugiriendo la presencia de macroporos y microporos (Gregg y Sing, 1982). El volumen de nitrógeno adsorbido por unidad de masa de muestra, en todo el rango de presiones relativas, es mayor para los chars que para el residuo. Este resultado indica un significativo desarrollo de los poros de mayor tamaño (macroporos y mesoporos) debido al tratamiento térmico, que resulta máximo para el char a 873 K. Se aplicó el modelo de adsorción de BET para ajustar las isothermas de adsorción de

nitrógeno y evaluar las superficies específicas de las muestras. El modelo ajusta satisfactoriamente las isotermas de adsorción hasta una presión relativa de 0.3; los valores de área específica para todas las muestras se detallan en la Tabla II.

Para el ajuste de las isotermas de adsorción de CO₂, se aplicó la ecuación de Dubinin-Radushkevich que permite estimar el volumen de microporos presente en cada muestra (Gregg y Sing, 1982). Como puede apreciarse en la Figura 2, ésta ajusta satisfactoriamente los datos obtenidos. La comparación de los resultados correspondientes a las cáscaras vírgenes y los chars señala que el volumen adsorbido por unidad de masa de muestra, en todo el rango de presiones relativas, es mayor al incrementar la temperatura de pirólisis.

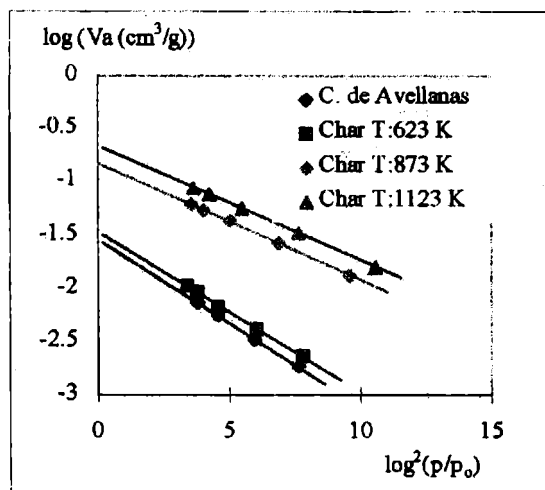


Figura 2 Ajuste de los datos de adsorción de CO₂ con la ecuación de Dubinin-Radushkevich (—)

A partir de las ordenadas al origen (Figura 2), se obtienen los volúmenes totales de microporos con los que se calculan las superficies específicas aparentes de CO₂ (Gutiérrez et al., 1988); éstas se listan en la Tabla II.

Tabla II Superficies específicas de N₂ y CO₂ de las cáscaras vírgenes y los chars

Muestra	S _{N2} (m ² /g)	S _{CO2} (m ² /g)
Cáscaras de avellanas	0.2	85
Char T:623 K	0.9	100
Char T:873 K	275	450
Char T:1123 K	4	650

La S_{N2} presenta un pronunciado máximo para el char a T = 873 K. El incremento de la S_{N2} con la temperatura, hasta 873 K, puede atribuirse a que la remoción progresiva de volátiles favorece el desarrollo de los macro y mesoporos, accesibles al nitrógeno, generando una textura más abierta. A temperaturas superiores a 873 K, el ensanchamiento de poros y/o la coalescencia entre poros vecinos se tornan predominantes y provocan la disminución de la S_{N2} que caracteriza al char a T= 1123 K.

Los valores de S_{N2} de todas las muestras son menores que los de S_{CO2}. Esto se debe a que el nitrógeno no puede penetrar en los poros de tamaño muy pequeño (microporos) debido a un proceso de difusión activada que depende de la temperatura. Otra de las razones de las diferencias entre los valores de superficies específicas es la contracción térmica que se produce en las entradas de los poros debido a la baja temperatura empleada cuando se utiliza N₂ como adsorbato (77 K). En consecuencia, estas diferencias señalan la preponderancia de microporos en el residuo y los chars resultantes. La superficie específica de CO₂ de los chars aumenta al incrementar la temperatura de pirólisis, indicando el desarrollo progresivo de microporos con la temperatura.

En la Figura 3 (a-d), se presentan las fotografías SEM para las cáscaras de avellanas y los chars obtenidos a las diferentes temperaturas. La Figura 3 (a) muestra la microfotografía correspondiente a la sección transversal de las cáscaras

de avellanas. Estas presentan una estructura celular ordenada y compacta, constituida por células irregulares de paredes onduladas, características de tejidos que han estado expuestos a las presiones ejercidas por otros adyacentes durante su crecimiento. Pueden observarse numerosas puntuaciones (pits) de forma circular y abovedada. Las células están cubiertas por una cutícula rugosa y varias de ellas poseen pigmentos en el lumen, que le confieren el color marrón rojizo que caracteriza a las superficies de estas cáscaras (Della Rocca, 1998). En la microfotografía del char preparado a 623 K (Figura 3 (b)), se aprecian numerosos poros originados probablemente en las puntuaciones que caracterizan a la estructura celular de las cáscaras, las que parecen actuar como sitios preferenciales para la liberación de volátiles. El incremento de la temperatura de pirólisis conduce a chars de apariencia progresivamente más abierta. El char a 873 K está caracterizado por una profusa cantidad de poros de diversos tamaños (Figura 3 (c)); en el char a 1123 K (Figura 3 (d)), se observan poros muy grandes y puede apreciarse, además, la destrucción de algunas paredes celulares. Estas observaciones son consistentes con los resultados obtenidos mediante la adsorción de N_2 .

Cáscaras de avellanas y sus chars

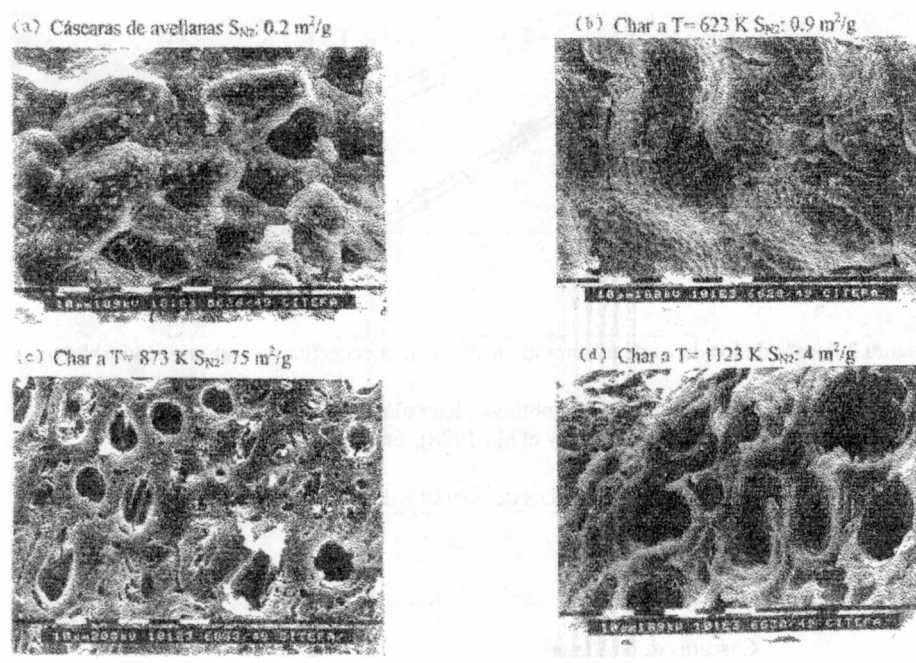


Figura 3 (a) sección transversal de las cáscaras de avellanas ($\times 1000$), (b) sección transversal del char a $T=623$ K ($\times 1000$), (c) sección transversal del char a $T=873$ K ($\times 1000$) y (d) sección transversal del char a $T=1123$ K ($\times 1000$).

CONCLUSIONES

La pirólisis de las cáscaras de avellanas conduce a productos sólidos (chars) cuya composición y características texturales-morfológicas dependen marcadamente de la temperatura. Estos se caracterizan por menores porcentajes de volátiles, hidrógeno y oxígeno y mayores contenidos de carbono fijo, carbono y nitrógeno, cuanto más alta es la temperatura de pirólisis empleada en su obtención. La remoción de volátiles provoca una apertura de la compleja red de poros de distintos tamaños que conforma la matriz del residuo. La presencia de microporos es predominante para todas las muestras. El desarrollo de macroporos y mesoporos es máximo en el char a $T=873$ K, mientras que el de microporos aumenta progresivamente al incrementar la temperatura de pirólisis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UBA y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por su apoyo financiero.

REFERENCIAS

1. Bridgewater A.V. and Grassi. G. (1991) Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, Bridgewater A.V. & Grassi G. ed, Elsevier Applied Science, London and New York.
2. Della Rocca P.A. (1998) Estudio de Procesos de Conversión Térmica de Biomasa, Tesis de doctorado, UBA, FCEyN.
3. Gregg S.J. and Sing K.S.W. (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edition, Academic Press Inc.
4. Gutiérrez M.C., Cukierman A.L. and Lemcoff N.O. (1988) Study of Subbituminous Coal Chars: Effect of Heat Treatment Temperature on Their Structural Characteristics. J. Chem. Tech. Biotechnol., 41,85-93.
5. Wornat M.J., Hurt R.H., Yang N.Y.C. and Headley T.J. (1995) Structural and Compositional Transformations of Biomass Chars during Combustion, Comb. and Flame, 100, 131-143.