

## ESTUDIO INTEGRAL SOBRE LA PIROLISIS DE ASERRIN

P. A. Della Rocca, E.G. Cerrella, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman  
PINMATE-Departamentode Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales UBA  
1428 Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina. Tel-Fax 54-1-7840208, E-mail analea@di.fcen.uba.ar

### RESUMEN

Se llevó a cabo la caracterización cinética de la pirólisis de aserrín de una madera dura nativa, Guatambú Amarillo, en un amplio rango de temperaturas (300 K a 1200 K) y de los productos sólidos resultantes de este proceso en diferentes condiciones de pirólisis. Los datos cinéticos, obtenidos mediante análisis termogravimétrico no isotérmico, se representaron satisfactoriamente en todo el rango de temperaturas de degradación aplicando un modelo de desactivación que considera la variación de la energía de activación con el transcurso de la pirólisis. La caracterización química y textural de los residuos y de los productos sólidos, mediante análisis próximo, elemental y mediciones de adsorción de  $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 298 K, evidencia cambios significativos de composición y textura; las características de los productos dependen marcadamente de las condiciones de pirólisis empleadas, con especial preponderancia de la temperatura.

### INTRODUCCION

La transformación de las abundantes cantidades de aserrín que se generan en la industria maderera, mediante procesos de conversión térmica, constituye una alternativa atractiva para la generación de energía y/o la obtención de productos químicos. Además, la conversión de estos residuos contribuye simultáneamente a solucionar el problema de su disposición y su consecuente impacto sobre el medio ambiente. En particular, el proceso de pirólisis es de interés por la diversidad de productos resultantes, gaseosos, líquidos, y sólidos (char). Los productos sólidos de la pirólisis (chars) pueden emplearse directamente como combustibles, o se procesan para obtener productos químicos de mayor valor (Bridgewater y Grassi, 1991). El creciente interés en la utilización de los chars hace necesaria su caracterización para diferentes condiciones de operación. Asimismo, el conocimiento de la cinética de la pirólisis de residuos de maderas es de gran importancia para el diseño adecuado de equipos basados en este proceso (Cukierman et al., 1996).

Los objetivos de este trabajo son la caracterización cinética de la pirólisis de aserrín de Guatambú Amarillo y de los productos sólidos resultantes de la misma en diferentes condiciones de pirólisis.

### PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó aserrín proveniente de una madera dura, Guatambú Amarillo (*Aspidosperma Australe*). Esta especie de madera nativa pertenece a la familia de las Apocináceas.

Las muestras de aserrín se pirolizaron en un reactor de lecho fijo inertizado con circulación de nitrógeno (80 ml/min) y calefaccionado por un horno eléctrico. Se emplearon masas de aserrín de 20 g de madera virgen con un diámetro de partícula de 1200 - 1400 micrones. Las muestras se calentaron a una velocidad de 5°C/min, hasta temperaturas de 623 K y 1123 K durante 3 horas y 1 hora, respectivamente. Posteriormente, éstas se enfriaron, manteniendo la circulación de nitrógeno, hasta temperatura ambiente.

Se realizaron mediciones de la cinética de pirólisis del aserrín mediante análisis termogravimétrico no isotérmico en una termobalanza Netzch STA 409, acoplada a un sistema de adquisición de datos; éstas se llevaron a cabo para todo el rango de temperaturas de degradación del residuo, desde temperatura ambiente hasta 1200 K. Se utilizaron masas de 10 mg de muestra, fracciones de diámetro de partícula de 37-44 micrones y un caudal de nitrógeno de 150 ml/min, a fin de minimizar los efectos difusionales intrapartícula y en película externa. Además, se realizaron experiencias a varias velocidades de calentamiento (10 - 100 °C/min) con el objeto de analizar si existen limitaciones a la transferencia de calor en el rango de temperaturas estudiado.

La caracterización química de las muestras de aserrín y de los chars se llevó a cabo mediante análisis próximo, según técnicas standard, y elemental, usando un analizador elemental Carlo Erba EA 1108.

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de todas las muestras mediante sortometría aplicando el método volumétrico. Se emplearon  $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 298 K como adsorbatos. Las mediciones con  $N_2$  se llevaron a cabo en un sortómetro Micromeritics Gemini 2360, mientras que aquellas en las que se empleó  $CO_2$  como adsorbato se realizaron en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100E.

### RESULTADOS Y DISCUSION CINETICA Y MODELADO

La Figura 1 ejemplifica los termogramas dinámicos obtenidos a distintas velocidades de calentamiento en todo el rango de temperaturas de degradación. Estos muestran la variación de la fracción másica instantánea ( $w=m/m_0$ ) con la temperatura; como

puede apreciarse, la pérdida de masa comienza a los 550 K y la máxima variación se produce entre 560 K y 675 K. Asimismo, se encuentra que la variación de la velocidad de calentamiento no afecta las curvas termogravimétricas, indicando que no existen restricciones a la transferencia de calor.

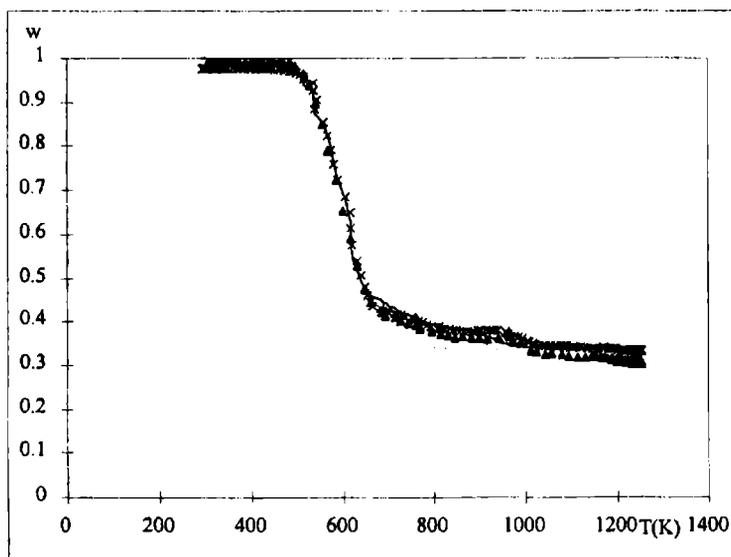


Figura 1 Termogramas de la pirólisis de aserrín a distintas velocidades de calentamiento. Comparación entre los valores experimentales y predichos por el modelo  $\times$  50 K/min x 100 K/min — valor predicho.

A fin de caracterizar la cinética de pirólisis del residuo en todo el rango de temperaturas de degradación, se aplicó un modelo de desactivación (Balci et al. 1993); éste supone que la actividad del sólido decrece con el transcurso del proceso debido a modificaciones en su composición y textura. Este modelo considera la pirólisis como una descomposición de primer orden y que la velocidad de reacción está dada por:

$$-\frac{dw}{dt} = K_{ap}(w - w_f)$$

donde  $w_f = m_f/m_0$  es la fracción másica residual luego que la pirólisis se completa y  $K_{ap}$  la constante aparente de reacción. El modelo predice un incremento de la energía de activación con el aumento de la temperatura y la conversión del sólido según la siguiente expresión:

$$K_{ap} = A \exp[-Ea_0(1 + \beta TZ^\gamma) / RT]$$

donde A es el factor preexponencial,  $Ea_0$  la energía de activación, T, la temperatura absoluta, R, la constante universal de los gases, Z, la conversión fraccional normalizada, y  $\beta, \gamma$ , parámetros de ajuste.

Se realizó el ajuste de los datos experimentales  $w$  vs. T; los parámetros característicos del modelo estimados mediante análisis de regresión no lineal se detallan en la Tabla I. Con el objeto de evaluar la bondad de ajuste, se calculó la desviación standard. Como puede apreciarse en la Figura 1, el modelo representa satisfactoriamente los datos experimentales en todo el rango de temperaturas de degradación.

Tabla I Parámetros estimados del modelo

Muestra	A ( $\text{min}^{-1}$ )	$Ea_0$ (kJ/mol)	$\beta$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\gamma$	Desviación standard
Aserrín	128930	59.40	0.0022	8.0	1.3

## CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS Y TEXTURALES

En la Tabla II, se presentan los resultados de los análisis próximo y elemental obtenidos para el aserrín y los chars preparados en las diferentes condiciones de pirólisis.

La pirólisis provoca la disminución de los volátiles acompañada de un aumento del carbono fijo y las cenizas. Los resultados del análisis elemental indican que el porcentaje de carbono aumenta con la temperatura de pirólisis, mientras que los de hidrógeno y oxígeno decrecen debido a la disminución del contenido de volátiles. Estos cambios son más pronunciados en el char preparado a la mayor temperatura.

Se examinaron las transformaciones texturales que experimentan las muestras de aserrín sometidas a las diferentes condiciones de pirólisis, a partir del análisis complementario de los resultados de adsorción de  $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 298 K;

Tabla II Análisis próximo y elemental de las muestras

	Material volátil (a) (%)	Carbono fijo (a) (%)	Cenizas (a) (%)	C (b) (%)	H (b) (%)	N (b) (%)	O (c) (%)
Aserrín	72.7	19.3	1.0	48.2	5.6	0.9	35.1
Char T=623 K, 3hs	66.8	29.3	1.9	74.0	4.3	1.2	20.5
Char T=1123 K, 1h	8.1	80.2	7.2	92.8	1.3	0.8	5.1

(a) base seca, (b) base seca libre de cenizas, (c) por diferencia

éste ha sido especialmente recomendado para materiales carbonosos y/o sus chars caracterizados por complejas redes de poros de diferentes tamaños (Cukierman et al., 1996).

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  proveen información sobre los macroporos, mesoporos y microporos de mayor tamaño. En la Figura 2, se muestran las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K para todas las muestras. La forma de las curvas correspondientes al aserrín y al char obtenido a 623 K son similares y presentan características de las isotermas de tipo II, típicas de sólidos macroporosos (Gregg y Sing, 1982); la isoterma del char obtenido a 1123 K evidencia cambios significativos en comparación con la correspondiente al aserrín, asociados a una estructura más microporosa.

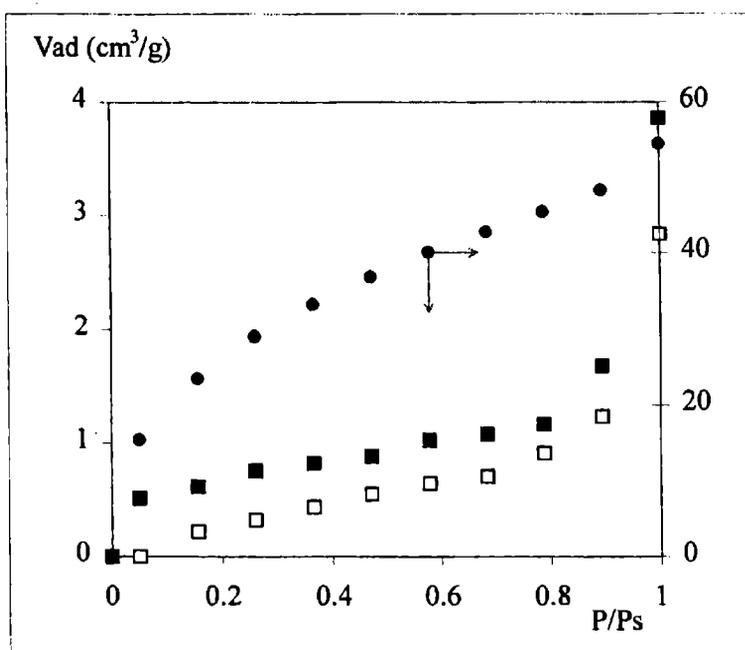


Figura 2 Isotermas de adsorción de  $N_2$  del aserrín y sus chars  
aserrín,  $\square$  char 623 K,  $\bullet$  char 1123 K

Se evaluó el área específica para cada muestra a partir de las isotermas de  $N_2$  y aplicando el procedimiento de BET; los valores de las mismas ( $S_N$ ) se detallan en la Tabla III.

La determinación de isotermas de adsorción de  $CO_2$  y la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich resultan particularmente útiles para investigar la textura de sólidos microporosos, o aquellos para los cuales la contribución de los microporos es importante (Gregg y Sing, 1982). Los datos de las isotermas de  $CO_2$ , representados en términos de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, se muestran en la Figura 3. A partir de las ordenadas al origen, se obtienen los volúmenes totales de microporos,  $\phi_0$ , con los cuales se calcula el área específica aparente de  $CO_2$  de las muestras ( $S_{CO_2}$ ); estos valores también se listan en la Tabla III.

Del análisis de la Tabla III, se encuentra que los valores de área específica determinados con  $N_2$  son menores que los obtenidos a partir de  $CO_2$ , indicando estructuras predominantemente microporosas. Asimismo, las áreas determinadas con  $N_2$  y  $CO_2$  aumentan como consecuencia de la pirólisis señalando un desarrollo de la porosidad que caracteriza al aserrín; éste es

más notable para el char preparado a la mayor temperatura de pirólisis. Los incrementos en los valores de las áreas específicas pueden atribuirse a que la remoción de volátiles conduce al desarrollo de nuevos poros en el residuo, a partir de poros inicialmente cerrados, ensanchamiento de poros existentes y/o coalescencia entre poros vecinos.

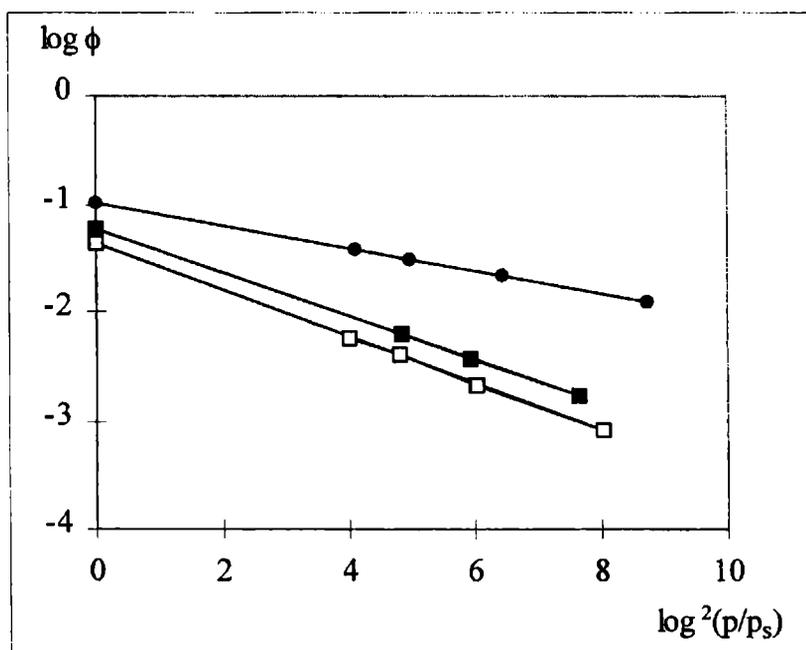


Figura 3 Gráficos de Dubinin-Radushkevich para el aserrín y sus chars.  
aserrín,  $\square$  char 623 K,  $\bullet$  char 1123 K

Tabla III Superficies específicas de  $N_2$  y  $CO_2$  y volumen de microporos de las muestras.

Muestra	$S_{N_2} (m^2 / g)$	$\phi_0 (cm^3 / g)$	$S_{CO_2} (m^2 / g)$
Aserrín	1.6	0.044	135
Char (T=623 K 3h)	2.5	0.059	183
Char (T= 1123 K, 1h)	101.1	0.102	316

## CONCLUSIONES

Se llevó a cabo un estudio cinético de la pirólisis de aserrín proveniente de Guatambú Amarillo en todo el rango de temperaturas de degradación térmica (300 - 1200 K). Los datos experimentales se representan satisfactoriamente, en este amplio rango, mediante un modelo de desactivación que considera la variación de la energía de activación con el curso de la pirólisis.

La caracterización del residuo y de los productos sólidos de pirólisis señala que se producen cambios significativos de composición y textura; las características de estos productos dependen marcadamente de las condiciones de operación empleadas en el proceso y, en especial, de la temperatura.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la UBA y al CONICET por el financiamiento otorgado para realizar este trabajo.

## REFERENCIAS

- Balci S., Dogu T., y Yücel H. (1993) Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2573-2579.  
 Bridgwater A.V. y Grassi G. (1991) Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation. Elsevier Applied Science, London and New York.  
 Cukierman A.L., Della Rocca P.A., Bonelli P.R. y Cassanello M.C. (1996) On the study of thermochemical biomass conversion. *Trends in Chemical Engineering*, 3, 129-144.  
 Gregg S.J. y Sing K.S.W. (1982) Adsorption, surface area and porosity. Academic Press Inc., London.