PIROLISIS DE RESIDUOS LIGNOCELULOSICOS: UN ESTUDIO PARA SU CARACTERIZACION

P.R. Bonelli, P. A. Della Rocca, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman
PINMATE-Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales UBA
1428 Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina. Tel-Fax 54-11-45763366, E-mail analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN

Se analizaron las variaciones de composición y textura que se producen en un residuo agroindustrial con alto contenido de lignina (*cáscaras de castaña de Pará*) como consecuencia de la pirólisis del mismo, a partir de la caracterización del residuo virgen y de los productos sólidos (chars) obtenidos a distintas temperaturas representativas de su rango de descomposición. La determinación de las características químicas y texturales se realizó mediante los análisis próximo y elemental y mediciones de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K. Se encontraron cambios pronunciados que dependen significativamente de la temperatura. La remoción de volátiles con el curso de la pirólisis promueve el desarrollo de poros y, consecuentemente, la apertura de las estructuras celulares que conforman el residuo, caracterizado por un acentuado carácter microporoso, que resulta máxima a 873 K. Por otra parte, se llevó a cabo la caracterización cinética de la pirólisis del residuo en un amplio rango de temperaturas (300 - 1200 K). Los datos cinéticos obtenidos por termogravimetría dinámica se representaron satisfactoriamente en todo el rango de temperaturas estudiado aplicando un modelo que considera la desactivación del residuo a través de la variación del factor preexponecial con el transcurso de la pirólisis.

INTRODUCCION

La pirólisis de distintos tipos de residuos lignocelulósicos, agrícolas, forestales, agroindustriales, ha recibido especial atención ya que este proceso de conversión térmica permite obtener una amplia variedad de productos de utilidad y contribuye, simultáneamente, a remediar algunos problemas de contaminación del medio ambiente derivados de la acumulación de residuos y/o su quemado a "cielo abierto". En particular, el proceso de pirólisis lenta resulta conveniente cuando se requieren altos rendimientos del producto sólido (char) resultante de este proceso, caracterizado por su alto contenido de carbono. Este puede emplearse directamente como combustible, o bien someterse a procesamiento ulteriores, "upgrading" para obtener productos de mayor utilidad y/o valor agregado, entre ellos carbones activados (Bridgewater y Grassi, 1991 ; Cukierman et al., 1996; Rashid Khan, 1996). El creciente interés en la utilización de los chars hace necesaria su caracterización, para diferentes condiciones de operación. Asimismo, el conocimiento de la cinética del proceso de pirólisis de residuos es de gran importancia para llevar a cabo el diseño y modelado confiables de gasificadores y reactores de pirólisis en escala industrial.

En años recientes, se exportan de Brasil miles de toneladas anuales de castañas de Pará sin cáscara y, como consecuencia, durante su procesamiento se generan abundantes cantidades de este residuo, caracterizado por un alto contenido de lignina (~60%) (Della Rocca, 1998). Consecuentemente, resulta de interés profundizar el conocimiento sobre aspectos fundamentales involucrados en la pirólisis de este residuo que contribuyan a su eficiente aprovechamiento.

En este contexto, este trabajo enfoca:
* el estudio de las características químicas y texturales de las cáscaras de castaña vírgenes y pirolizadas a distintas temperaturas, a fin de analizar su evolución con el trancurso de la pirólisis y que resulta simultáneamente de interés con propósitos de aplicación de los productos sólidos resultantes de la pirólisis,
* la caracterización cinética de la pirólisis de las cáscaras en todo su rango de degradación térmica.

PARTE EXPERIMENTAL

A fin de examinar las características químicas y texturales del residuo y su evolución con el curso de la pirólisis, se emplearon cáscaras de castaña de Pará (*Bertholletia excelsa*) molidas y tamizadas utilizándose la fracción de diámetros de partícula comprendidos entre 1,2 y 1,4 x 10^{-3} m.

La pirólisis del residuo se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de 0,02 m de diámetro y 0,15 m de altura, calefaccionado por un horno eléctrico e inertizado con flujo de nitrógeno (1,33 . 10^{-3} L s^{-1}). Las cáscaras se trataron térmicamente a una velocidad de calentamiento de 0,25 K s^{-1} hasta alcanzar distintas temperaturas finales (623K, 873K, y 1123K), prolongando este tratamiento durante una hora en todos los casos. Posteriormente, éstas se enfriaron hasta temperatura ambiente manteniendo la circulación de nitrógeno.

La caracterización química de las cáscaras y los chars obtenidos a las distintas temperaturas se llevó a cabo mediante análisis próximo, según técnicas standard, y elemental, usando un instrumento Carlo Erba EA 1108. Asimismo, se determinaron las isotermas de adsorción de todas las muestras mediante sortometría, empleando N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K como adsorbatos.

Las mediciones de la cinética de pirólisis de las cáscaras se realizaron mediante termogravimetría dinámica, desde temperatura ambiente hasta 1200 K, a una velocidad de calentamiento de 0.83 K s^{-1}. Las mismas se llevaron a cabo en una termobalanza provista con un sistema de adquisición de datos. Las condiciones empleadas fueron: 1.10^{-5} kg de muestra, diámetro de partícula comprendido entre 3,7 - $4,4.10^{-5}$ m y caudal de nitrógeno de $2,5.10^{-3}$ L s^{-1}. Para estas condiciones, se verificó que los efectos difusionales intrapartícula y en película externa son despreciables. Además, se realizaron experiencias a varias velocidades de calentamiento (0,17-1,7 K s^{-1}), encontrándose que la velocidad de calentamiento no influye sobre los termogramas y, en consecuencia, no existen restricciones a la transferencia de calor.

RESULTADOS Y DISCUSION

** Evolución de la composición y textura de las cáscaras con el curso de la pirólisis*

Los resultados de los análisis próximo y elemental de las cáscaras de castaña y los chars obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis se presentan en la Tabla I. La degradación térmica del residuo produce una disminución del contenido de volátiles y un aumento de los porcentajes de carbono fijo y de cenizas. Asimismo, los cambios en la composición química del residuo como consecuencia de la pirólisis se reflejan en el análisis elemental: los contenidos de carbono y nitrógeno aumentan, mientras que los de hidrógeno y oxígeno disminuyen debido a la liberación de volátiles. Estas variaciones se acentúan con el aumento de la temperatura de pirólisis.

Tabla I Análisis próximo y elemental, áreas específicas de N_2 y CO_2 de las muestras de cáscara de castaña y de los chars obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis.

Muestra	Material Volátil[a] (%)	Carbono Fijo[a] (%)	Cenizas[a] (%)	C[b] (%)	H[b] (%)	N[b] (%)	O[c] (%)	S_{N2} x 10^{-3} (m^2 kg^{-1})	S_{CO2}x 10^{-3} (m^2 kg^{-1})
Cáscaras de castaña	76.1	22.2	1.7	50.0	5.8	0.7	43.5	0.1	118
Char T=623 K	48.2	50.1	1.7	67.3	4.5	1.2	27.0	0.9	131
Char T=873 K	18.2	78.9	2.9	89.5	2.6	1.4	6.5	4	430
Char T=1023 K	5.3	91.3	3.4	94.7	0.8	1.6	2.9	3	624

[a] base seca. [b] libre de humedad y ceniza. [c] por diferencia

Los cambios en la textura del residuo se analizaron a partir de los resultados de las mediciones de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K. En la Figura 1, se muestran las isotermas de adsorción de N_2 para el residuo y los distintos chars; los volúmenes

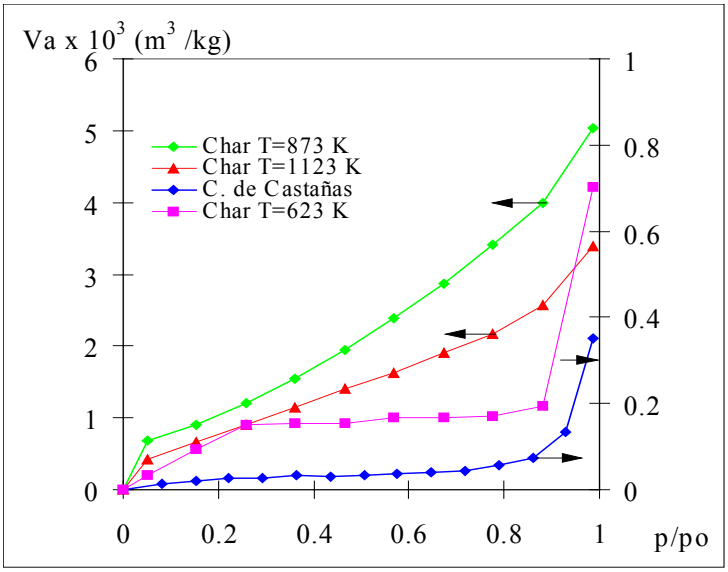

Figura 1 Isotermasde adsorción de N_2 para las cáscaras de castaña y los chars obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis

adsorbidos por unidad de masa de sólido (Va), en CNPT, se representan en función de la presión relativa, es decir de la relación entre la presión de equilibrio y la presión de saturación del adsorbato (p/po). Estas isotermas proporcionan información acerca de los macroporos, mesoporos y microporos de mayor tamaño presentes en las muestras. Las isotermas de las cáscaras de castaña y del char obtenido a la menor temperatura presentan una forma intermedia entre las de tipo I y II, de acuerdo a la clasificación establecida por la IUPAC; ambas isotermas no difieren considerablemente, indicando que hasta 623 K no se producen variaciones texturales demasiado pronunciadas en el residuo, al menos en el rango de poros determinados al emplear N_2 como adsorbato. En cambio, las isotermas correspondientes a los chars obtenidos a 873 K y a 1123 K presentan características predominantes de las de tipo II y señalan el desarrollo de poros con la consecuente apertura de las estructuras celulares que conforman las cáscaras. Para cada muestra, se determinó el área específica (S_{N2}) aplicando el procedimiento de BET. Los valores obtenidos se detallan en la Tabla I.

A partir de las isotermas de adsorción de CO_2 y la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Gregg y Sing, 1982), se estimó el volumen total de microporos; con los valores del mismo, se calculó el área específica aparente de CO_2 (S_{CO2}). Se presentan, en la Tabla I, los valores de S_{CO2} estimados para cada muestra.

En la Tabla I, puede apreciarse que el área específica de nitrógeno alcanza un valor máximo a 873 K y luego disminuye para el char preparado a la máxima temperatura de pirólisis, 1123 K. El incremento de S_{N2} con la temperatura de pirólisis puede atribuirse a que la liberación de volátiles conduce al desarrollo de poros de mayor tamaño, que favorecen la accesibilidad de N_2, generando una estructura más abierta; la disminución del área a 1123 K sugiere el ensanchamiento de los poros existentes y/o la coalescencia entre poros vecinos. En forma paralela, el incremento de S_{CO2} con la temperatura señala el desarrollo progresivo de microporos. Para todas las muestras, los valores del área específica de CO_2 son considerablemente mayores que los determinados empleando N_2; éstos indican que los microporos son predominantes respecto a los poros de mayor tamaño presentes en las mismas.

**** Caracterización cinética de la pirólisis de las cáscaras***

En la Figura 2, se presenta un termograma típico obtenido para la pirólisis de las cáscaras de castaña en el rango de temperaturas 300-1200 K; éste muestra la variación de la fracción másica instantánea del residuo ($w=m/m_o$) con la temperatura de pirólisis. Se observa que la pérdida de masa comienza alrededor de los 450 K y un descenso abrupto entre 560 K y 690-700 K. Este puede atribuirse principalmente a la degradación de la holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) que constituyen las cáscaras. A temperaturas superiores a 700 K (Della Rocca, 1998), el alto contenido de lignina que caracteriza a este residuo, y cuya degradación térmica es significativamente más lenta, parece ejercer un efecto predominante que dificulta el modelado cinético especialmente en el rango de altas temperaturas.

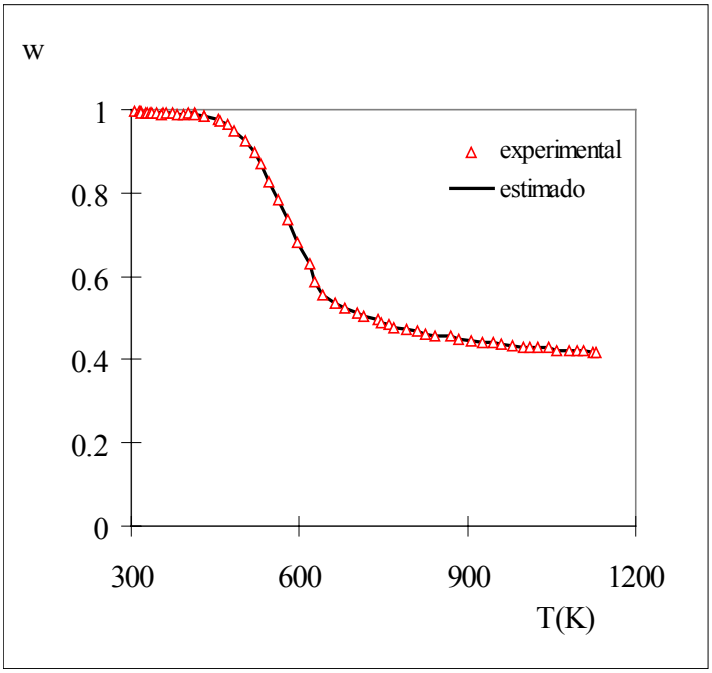

Figura 2 Termograma de la pirólisis de las cáscaras de castaña.Comparación entre los valores experimentales y predichos por el modelo.

Con el objeto de estimar los parámetros cinéticos que caracterizan la pirólisis de las cáscaras de castaña en todo el rango de

degradación térmica, hasta alrededor de 1200 K, se aplicó un modelo que considera que los significativos cambios que se producen en este tipo de residuos con el transcurso del proceso provocan su desactivación (Balci et al., 1993). Este modelo considera la pirólisis como una descomposición global de 1er orden, cuya velocidad de reacción se expresa de acuerdo a:

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

donde $w_f=m_f/m_o$, es la fracción másica residual y K_{ap}, la constante aparente de reacción. La desactivación del sólido se tiene en cuenta a través de la disminución del factor preexponencial con la conversión del sólido (z) según:

$$K_{ap} = k_{oi}\,(1 - z^{\gamma + 1})\exp(-E_a / RT)$$

siendo k_{oi} el factor preexponencial inicial (z=0), z, la conversión instantánea normalizada del sólido ($z = 1-w/1-w_\infty$), γ, la potencia a la cual está elevada la conversión, Ea, la energía de activación, T, la temperatura absoluta y R, la constante universal de los gases.

Se realizó el ajuste de los datos experimentales w vs T. Los parámetros característicos del modelo aplicado se estimaron mediante análisis de regresión no lineal y se calculó la desviación standard, s, a fin de evaluar la bondad del ajuste. Se minimizó la función objetivo (FO):

$$FO = \sum_{i=1}^{N} (w_{exp_i} - w_{cal_i})^2$$

donde N es el número de datos experimentales considrados para el ajuste; w_{exp} y w_{cal} se refieren a las fracciones másicas instantáneas experimental y calculada, respectivamente.

La desviación standard se calculó según:

$$S = 100\left[\sqrt{\frac{FO}{N - P}}\right]$$

donde P es el número de parámetros de ajuste.

Los parámetros estimados y la desviación standard se detallan en la Tabla II. Asimismo, en la Figura 2 puede apreciarse que este modelo permite representar satisfactoriamente los resultados en el amplio rango de degradación de las cáscaras.

Tabla 2. Parámetros característicos del modelo de desactivación

Temperatura (K)	k_{oi} (s^{-1})	Ea (kJ/mol)	γ	s (%)
300-1130	34,5	35,4	1,7	2,3

CONCLUSIONES

La pirólisis de las cáscaras de castaña ocasiona cambios pronunciados de composición y textura en el residuo, los que dependen marcadamente de la temperatura. La remoción de volátiles con el curso de la pirólisis promueve el desarrollo de poros y, consecuentemente, la apertura de las estructuras celulares que conforman las cáscaras, caracterizadas por un acentuado carácter microporoso, la cual resulta máxima a 873 K.

La cinética de pirólisis de este residuo se representa satisfactoriamente en amplio el rango de temperaturas de degradación, hasta alrededor de 1200 K, aplicando un modelo que considera la desactivación del mismo, como resultado de los cambios de composición y texturales con el curso del proceso, a través de la disminución del factor preexponencial con la conversión del residuo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecemiento a UBA, CONICET y ANPCYT (FONCYT) por el financiamiento otorgado para la realización de 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.

Della Rocca P.A., Tesis Doctoral Universidad de Buenos Aires, (1998).
Gregg S.J. y Sing K.S.W. (1982) Adsorption, surface área and porosity. Academic Press Inc., London.