

EFFECTO DE LOS MINERALES SOBRE LA CINÉTICA DE DEGRADACION TERMICA DE ASERRIN DE ALAMO

J.D. González, M.R. Kim, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) - Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Ciudad Universitaria, (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina. Tel. 45763383. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: Se estudia comparativamente la cinética de degradación térmica en atmósfera inerte de aserrín de álamo sin tratar y previamente desmineralizado mediante un tratamiento ácido suave, con el propósito de examinar la influencia de los minerales naturalmente presentes en este recurso sobre la cinética del proceso. Se realiza el análisis próximo de muestras del material sin tratar y desmineralizadas, a fin de evaluar la efectividad del tratamiento aplicado y los cambios introducidos por el mismo en las características químicas del aserrín. Las mediciones cinéticas se llevan a cabo mediante análisis termogravimétrico no isotérmico en el rango de temperaturas comprendido entre 20 y 900 °C. A partir de las mismas, se evalúan para cada caso los parámetros cinéticos aplicando un modelo convencional. La remoción parcial de los minerales produce un desplazamiento del inicio del proceso y de la máxima velocidad de degradación hacia temperaturas mayores, así como un aumento en la energía de activación, atribuible al efecto catalítico que ejercería el material inorgánico sobre la degradación del aserrín.

Palabras clave: pirólisis, cinética, desmineralización, aserrín

INTRODUCCION

Los abundantes subproductos generados en la industrialización de la madera pueden transformarse en productos de utilidad, energía, productos químicos, combustibles sintéticos, mediante procesos de conversión termoquímica. Estos recursos presentan la ventaja de ser renovables a corto plazo, poseer menores contenidos de azufre y cenizas, en comparación con los combustibles fósiles, y su empleo reduce, en consecuencia, las emisiones de contaminantes nocivos a la atmósfera. Asimismo, su transformación constituye una alternativa atractiva para remediar algunos de los acuciantes problemas de contaminación del medio ambiente, especialmente los asociados a la acumulación de residuos, permitiendo simultáneamente disponer de estos materiales y obtener productos con valor comercial (Della Rocca et al., 1999).

Entre los procesos de conversión termoquímica, la degradación térmica en atmósfera inerte (pirólisis) ha sido especialmente recomendada para la transformación de recursos lignocelulósicos por la variedad de productos resultantes. Este proceso involucra una compleja red de reacciones asociadas a la descomposición de los principales constituyentes de este tipo de biomasa, celulosa, hemicelulosa y lignina, que se caracterizan por su diferente reactividad. La naturaleza y extensión de estas reacciones no se hallan aún suficientemente definidas, aunque se sabe que dependen de la temperatura, velocidad de calentamiento, atmósfera, propiedades físicas y composición del sustrato, que también controlan las proporciones relativas de los tres tipos de productos de pirólisis, sólido, líquidos y gases (Küçük y Demirbas, 1997). La presencia de minerales, en especial sales u óxidos de metales alcalinos, afecta el mecanismo de descomposición térmica de la biomasa (Scott et al., 2000; Das et al., 2004). Para algunos materiales lignocelulósicos, se ha demostrado que su remoción genera un incremento del rendimiento de los productos fluidos de la pirólisis, de reconocido valor energético y fuentes potenciales de productos químicos de interés comercial (Raveendran et al., 1995).

Los criterios de diseño y operación de unidades comerciales basadas en este proceso de conversión dependen significativamente de la reactividad de cada recurso en particular y, en consecuencia, el conocimiento de la cinética de pirólisis resulta de fundamental importancia. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la remoción de los minerales de un subproducto lignocelulósico industrial (madera de álamo), sobre la cinética del proceso de degradación térmica.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron recortes de madera de álamo (*Populus deltoide*), provenientes de un aserradero de la zona del Delta del Paraná. El material se molió y se tamizó hasta obtener un tamaño adecuado para el análisis próximo (diámetro de partícula inferior a 1 mm). Para el análisis termogravimétrico se realizó un tamizado adicional, seleccionándose la fracción de tamaño de partícula inferior a 125 µm, a fin de minimizar efectos difusionales.

La desmineralización del aserrín se realizó mediante tratamiento con una solución de HCl 10% p/p, en una proporción de 20 ml de solución por cada gramo de aserrín a tratar, a 80 °C durante una hora. Luego, se procedió al lavado del material tratado con agua destilada, hasta alcanzar un pH de aproximadamente 5.5 en las aguas de lavado. Se realizó la caracterización

química de muestras de aserrín sin tratar y desmineralizado mediante análisis próximo, siguiendo normas ASTM convencionales, a fin de determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo.

Las mediciones de la cinética de degradación térmica del aserrín, sin tratar y desmineralizado, se llevaron a cabo mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico, desde temperatura ambiente hasta 900 °C. Se empleó una termobalanza Netzch STA 409 acoplada a un sistema de digitalización-adquisición de datos. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando masas de muestra de 10 mg, caudal de nitrógeno de 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 50 °C/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis próximo obtenidos para las muestras de aserrín de álamo sin tratar y desmineralizado se presentan en la Tabla 1. La comparación de los mismos permite comprobar la efectividad del tratamiento ácido aplicado para la remoción de los minerales, así como evaluar posibles cambios en las características químicas del material introducidos por dicho tratamiento.

Muestra	Alamo sin tratar	Alamo desmineralizado
Análisis próximo ^(a)		
Volátiles (%)	71.40	81.80
Cenizas (%)	0.60	0.16
Carbono fijo (%) ^(b)	28.00	18.04

(a) Base seca; (b) estimado por diferencia

Tabla 1: Características químicas del aserrín de álamo sin tratar y desmineralizado: análisis próximo.

Como puede observarse, el tratamiento ácido aplicado resulta efectivo para remover más del 70% del contenido de cenizas del aserrín y conduce a incrementar los materiales volátiles, en concordancia con resultados de la literatura publicados para otros recursos lignocelulósicos (Scott et al., 2000).

La Figura 1 muestra los termogramas obtenidos para la degradación térmica en atmósfera de nitrógeno, de muestras de aserrín de álamo sin tratar y desmineralizado. En ella se representa la fracción másica instantánea, $W=m/m_0$, siendo m la masa instantánea y m_0 la masa inicial, en función de la temperatura.

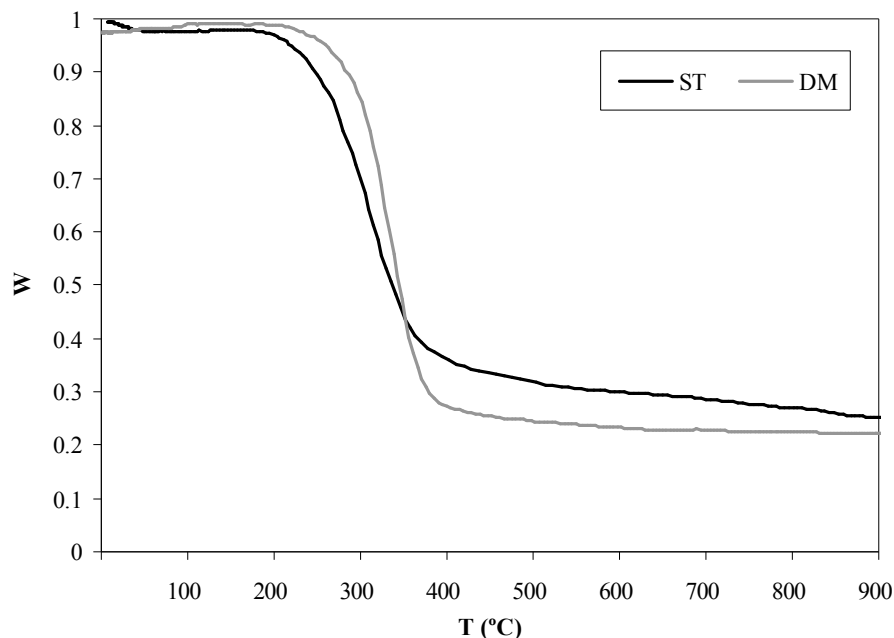


Figura 1: Curvas termogravimétricas de la degradación térmica del aserrín de álamo sin tratar (ST) y desmineralizado (DM). Velocidad de calentamiento 50 °C/min.

A partir de la diferenciación de las curvas termogravimétricas, se estimó la velocidad de degradación del material sin tratar y desmineralizado; los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2, en función de la temperatura. Como puede apreciarse en estas figuras, el tratamiento del aserrín con la solución de HCl promueve cambios en el comportamiento pirolítico del material. Se observa un aumento en la estabilidad térmica del aserrín desmineralizado respecto del recurso sin tratar, que se evidencia en un incremento de la temperatura de inicio de su descomposición.

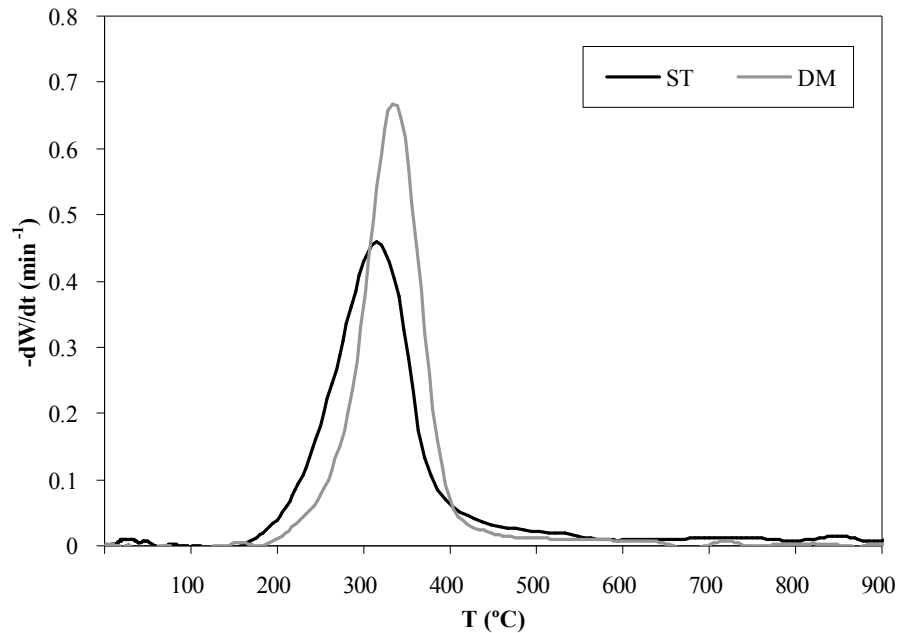


Figura 2: Efecto de la temperatura sobre las velocidades de degradación térmica del aserrín de álamo sin tratar (ST) y desmineralizado (DM). Velocidad de calentamiento 50 °C/min.

También se puede apreciar que la máxima velocidad de degradación se desplaza hacia una mayor temperatura (de 315 °C a 335 °C, aproximadamente) por efecto del tratamiento aplicado, mientras que la magnitud de dicha velocidad se incrementa en un 45%, y el rango de temperaturas para el cual se produce la principal pérdida de masa resulta más reducido. Por otro lado, la fracción másica residual del aserrín desmineralizado resulta menor que la observada para el aserrín sin tratar (0.22 y 0.25, respectivamente) a la máxima temperatura del rango investigado. Asimismo, el mayor contenido de volátiles del álamo desmineralizado (Tabla 1) resulta consistente con la menor fracción de residuo sólido que alcanza este material a la máxima temperatura de degradación, en comparación con los resultados correspondientes al aserrín sin tratar (Figura 1). Este comportamiento podría deberse al efecto catalítico que ejercen los minerales presentes en el aserrín sobre las reacciones secundarias entre los productos primarios de la degradación térmica; dichas reacciones involucrarían la repolimerización de los alquitranes en fase vapor, lo que conduciría a un incremento en la proporción del producto sólido resultante (Raveendran et al., 1995). En concordancia con los presentes resultados, otros autores también informan sobre un aumento en la fracción de productos líquidos al desmineralizar materiales lignocelulósicos y someterlos a pirólisis (Szabó et. al, 1996).

A fin de estimar los parámetros cinéticos que caracterizan la degradación térmica del aserrín sin tratar y de este recurso desmineralizado, se llevo a cabo el modelado de las curvas termogravimétricas (W vs. T). Se aplicó un modelo simple que considera el proceso de pirólisis como una única reacción de descomposición global, de primer orden, y la ecuación de Arrhenius para la dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura:

$$-dW/dt = k (W - W_{\infty})$$

donde:

$W = m / m_0$, fracción másica instantánea;

$W_{\infty} = m_{\infty} / m_0$, fracción másica residual; m_{∞} , masa a tiempo infinito, y

k = constante de velocidad específica, cuya dependencia con la temperatura esta dada por:

$$k = k_0 \exp (- E_A / RT)$$

siendo k_0 , el factor preexponencial, E_A , la energía de activación, R , la constante universal de los gases y T , la temperatura absoluta.

Este modelo de tres parámetros característicos, k_0 , E_A , y W_{∞} , de sencilla aplicación, puede considerarse, en general, como una aproximación adecuada, aunque sólo permite describir los datos cinéticos satisfactoriamente para rangos de temperatura restringidos (Burnham y Braun, 1999). Para ambas muestras, el modelo permitió representar en forma adecuada los resultados experimentales hasta 450 °C, aproximadamente. Por consiguiente, la aplicación del mismo se llevó a cabo considerando que la pirólisis se produce en dos etapas que tienen lugar en distintos rangos de temperatura. La etapa correspondiente a las temperaturas inferiores se debería a la degradación térmica de la celulosa y hemicelulosa que componen el aserrín, mientras que la descomposición de la lignina, que se caracteriza por presentar la mayor resistencia térmica de los tres biopolímeros constituyentes de los materiales lignocelulósicos, ocurriría predominantemente en el rango de temperaturas más elevadas (Bonelli et al., 2001).

Los parámetros característicos del modelo en los dos rangos de temperatura, estimados mediante análisis de regresión no lineal para el aserrín sin tratar y desmineralizado, se detallan comparativamente en la Tabla 2. En la tabla se incluyen también los valores correspondientes a la desviación estándar (s), y los valores de energía de activación media (E_{Am}) que caracterizan al proceso de pirólisis de las muestras de aserrín sin tratar y desmineralizado para todo el rango de degradación. Estos se evalúan a partir de las energías de activación calculadas individualmente para cada rango de temperatura afectándolas por las pérdidas relativas de masa que se producen en cada uno de ellos, de acuerdo a la siguiente ecuación (Yang et al., 2004):

$$E_{Am} = (F_1 \times E_{A1}) + (F_2 \times E_{A2})$$

donde E_{A1} , E_{A2} representan los valores de la energía de activación para la primera y segunda etapa, y F_1 , F_2 , las correspondientes pérdidas de masa relativas obtenidas a partir de las curvas termogravimétricas.

Rango de Temperatura (°C)	Parámetro	Alamo sin tratar	Alamo desmineralizado
20 - 450	k_0 (min ⁻¹)	2.8×10^5	9.1×10^6
	E_{A1} (KJ mol ⁻¹)	59	78
	W_∞	0.34	0.26
	s (%)	2.0	2.2
450 - 900	k_0 (min ⁻¹)	40	100
	E_{A2} (KJ mol ⁻¹)	35	37
	W_∞	0.25	0.22
	s (%)	3.3	2.2
20 - 900	E_{Am} (KJ mol ⁻¹)	56	76

Tabla 2: Parámetros cinéticos estimados para la degradación del aserrín sin tratar y desmineralizado.

Se observa un aumento en los valores de la energía de activación individuales y media, para la pirólisis del aserrín desmineralizado respecto de aquellos determinados para el material sin tratar, atribuible al efecto catalítico que ejercerían los minerales sobre la degradación térmica del recurso virgen.

En las Figuras 3 y 4 se ilustra el ajuste del modelo a los datos experimentales para la degradación térmica del aserrín de álamo sin tratar y desmineralizado, respectivamente. Como se aprecia en estas figuras, el modelo aplicado representa satisfactoriamente la degradación del material en los dos rangos de temperaturas considerados.

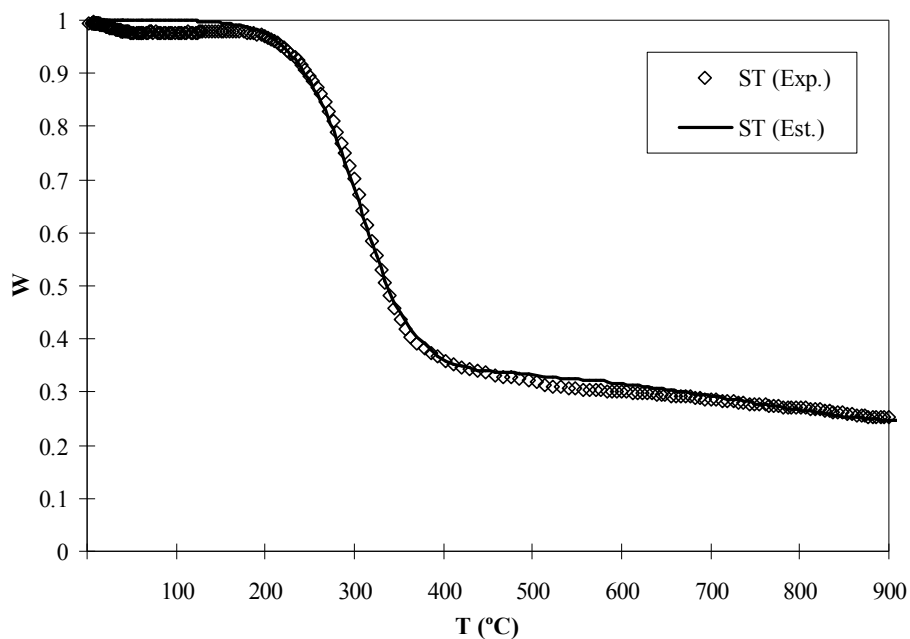


Figura 3: Comparación entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo, para la pirólisis del aserrín sin tratar.

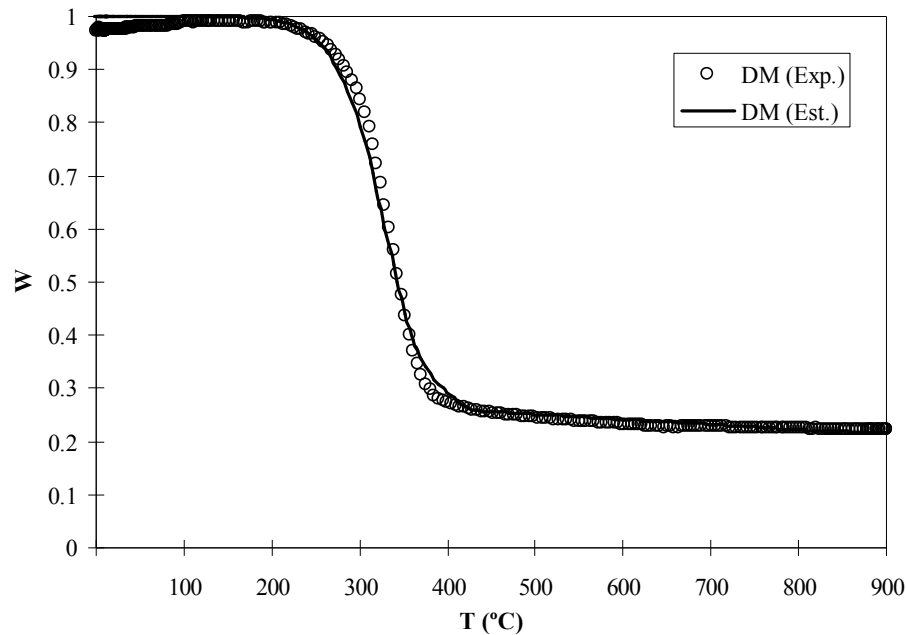


Figura 4: Comparación entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo, para la pirólisis del aserrín desmineralizado.

CONCLUSIONES

Se estudió en forma comparativa la cinética de la degradación térmica de aserrín de álamo sin tratar y previamente sometido a un tratamiento de desmineralización, en un amplio rango de temperaturas (20-900 °C), mediante análisis termogravimétrico. Los datos experimentales se ajustaron satisfactoriamente en ambos casos mediante un modelo convencional, notándose un aumento en la energía de activación para la degradación del aserrín desmineralizado respecto al sin tratar.

El análisis termogravimétrico, en conjunto con la caracterización química del recurso virgen y desmineralizado, indican que la remoción del contenido mineral afecta el curso de la pirólisis, incrementando las temperaturas de inicio y de máxima velocidad de la degradación térmica, al tiempo que promueve una mayor evolución de materiales volátiles y una consecuente disminución en la proporción del residuo sólido. El tratamiento ácido aplicado resulta una vía efectiva para la remoción del material inorgánico de este tipo de subproducto lignocelulósico, que favorecería su conversión termoquímica en productos líquidos y/o gaseosos, de reconocido valor energético y fuentes potenciales de productos químicos de interés comercial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la Universidad de Buenos Aires, el CONICET y la ANPCyT.

REFERENCIAS

- Bonelli P., Della Rocca P.A., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2001). Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. *Bioresource Technology* 76, 15-22.
- Burnham A.K. y Braun R.L. (1999). Global kinetics analysis of complex materials. *Energy and Fuels* 13, 1, 1-22.
- Das P., Ganesh A., Wangikar P. (2004). Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy* 27, 445-457.
- Della Rocca P.A., Cerrella E.G., Bonelli P.R., Cukierman A.L. (1999). Pyrolysis of hardwood residues: on kinetics and chars characterization. *Biomass and Bioenergy* 16, 79-88.
- Küçük M. M. y Demirbas A. (1997). Biomass conversion processes. *Energy Conversion and Management* 38, 2, 151-165.
- Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. (1995). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel* 74, 12, 1812-1822.
- Scott D.S., Paterson L., Piskorz J., Radlein D. (2000). Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 57, 169-176.
- Szabó P., Várhegyi G., Till F., Faix O. (1996). Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36, 179-190.
- Yang H., Yang R., Chin T., Tee Liang, D., Chen H., Zheng C. (2004). Thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. *Energy and Fuels* 18, 1814-1821.

ABSTRACT

The kinetics of thermal degradation in inert atmosphere for poplar sawdust using both untreated samples and demineralized ones by a mild acid treatment, is comparatively studied in order to examine the influence of the minerals naturally present in this resource on the process kinetics. Proximate analysis of the untreated and demineralized samples is performed to evaluate the effectiveness and changes in their chemical characteristics promoted by the applied treatment. Kinetic measurements are carried out by non-isothermal thermogravimetric (TG) analysis in the range of temperatures comprised between 20 and 900°C. For each case, kinetics parameters are evaluated from TG curves by applying a conventional model. Partial removal of the minerals leads to shift the process beginning and the maximum degradation rate towards higher temperatures. Besides it induces to enhance the activation energy. The behavior may be attributed to catalytic effects exerted by the inorganic material on sawdust degradation.