

CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE UNA BIOMASA AGROFORESTAL TROPICAL PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS Y ENERGÍA

Bárbaro Fidel Medina Álvarez¹, Pedro Julio Villegas Aguilar¹; Bernardo Bucki Wasserman²; Pablo Ricardo Bonelli³

¹Centro Estudios de Energía y Tecnologías Ambientales (CEETA), Universidad Central de las Villas, Santa Clara, 54830, CUBA. Teléfono: 53 42 281194 - Fax 53 42 281608 – Email: bfmedina@uclv.edu.cu, pjva@uclv.edu.cu

²Grupo de Estudios sobre Energía (GESE), Unidad Académica Confluencia. UTN. Plaza Huinca, 8318, Neuquén, ARGENTINA. Teléfono: 54 299 4963292 - Email: ingbucki@speedy.com.ar

³Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE), Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria, 1428, Buenos Aires, ARGENTINA. Teléfono: 54 11 4576 3383 - Fax: 54 11 4576 3366 - e-mail: pablo@di.fcen.uba.ar

RESUMEN

La termo-conversión de la biomasa es una forma adecuada de convertir los residuos agrícolas en energía y productos químicos. La conversión de la biomasa es un proceso que transforma la biomasa sólida en gas, mediante el uso de tecnologías de conversión avanzadas, ofrece la ruta de un concepto integrado de bio-energía que es necesario para modernizar y extender al uso global de biomasa y es una manera eficaz de obtener los productos químicos para la protección ambiental. En este trabajo se presenta un estudio sobre la conversión termoquímica de una biomasa cubana conocida como Aroma (*Acacia farnesiana*), para obtener combustible gaseoso y carbones activados que son productos muy útiles para eliminar contaminantes de efluentes líquidos y/o gaseosos. La caracterización se realizó mediante la técnica de análisis termo gravimétrico no isotérmico desde la temperatura ambiente hasta 900°C de manera de obtener los parámetros cinéticos de la reacción estudiada empleando un modelo simple con un número reducido de parámetros, en el cual se considera a la pirólisis como una sola etapa global, lográndose como resultado un adecuación exitosa entre el modelo teórico y los resultados experimentales reales. Asimismo, se determinaron las características del producto sólido de la termo-conversión de la materia prima estudiada como fuente de carbones activados de aproximadamente 900 m²/g de área específica, los cuales son adecuados como adsorbentes.

Palabras claves: biomasa, conversión termal, fuente de energía, carbones activados.

I. INTRODUCCIÓN

Es un aspecto bien conocido, que el 90% de las necesidades energéticas de nuestro planeta son satisfechas con la utilización de combustibles fósiles (petróleo, gas y carbón) Todos ellos extinguidos, fuertemente contaminantes y utilizados en forma ineficiente, por el interés predominante de la producción de energía sobre el de su efecto ecológico (Villegas Aguilar, 2005).

Como es conocido en los últimos años, las fuentes renovables de energía han ido adquiriendo globalmente una importancia cada vez mayor, básicamente por razones energéticas y ambientales. El déficit de energía que sufre el mundo actual y en particular los países subdesarrollados, tiene una situación cada vez menos favorable. Las fuentes tradicionales de energía no parecen ser solución a largo plazo. Si trasladamos este déficit a las zonas rurales, el problema se agrava aún más, ya que la carencia de la energía obligará a los campesinos a satisfacer esta necesidad, utilizando a gran escala la leña y desperdicios agrícolas.

Este problema plantea la necesidad de encontrar una tecnología apropiada, utilizando recursos locales disponibles, los cuales pueden ser usados como simple medio para producir energía. De esta manera se mejorará la vida de los campesinos, se incrementará la producción agrícola y se preservará el medio ambiente.

Como ya se conoce el uso de las energías renovables no es un hecho novedoso, fueron ellas las primeras utilizadas por el hombre; sin embargo la aparición de los combustibles fósiles las relegó por muchos años al olvido. En la actualidad el panorama ha cambiado, por una parte los problemas medioambientales debidos fundamentalmente a los procesos de conversión energética y en su totalidad a la acción indiscriminada del hombre sobre la biosfera y por otra parte la convulsa situación del mundo del petróleo (portador energético fundamental en la actualidad) que ha enfrentado tres crisis en menos de 50 años han puesto de nuevo sobre el tapete las olvidadas energías renovables; y aunque es cierto que todavía enfrentan detractores cada día ganan más adeptos y aumenta su cuantía dentro de la satisfacción global de los requerimientos energéticos de la humanidad

La pirólisis lenta de residuos agroforestales constituye una alternativa sustentable para la obtención de productos con mayor valor agregado y simultáneamente una vía para disminuir los daños ambientales ocasionados por la acumulación de estos residuos o la incineración a cielo abierto de los mismos. Es de particular interés el carbonizado obtenido luego de la pirólisis de la biomasa vegetal, el cual puede utilizarse directamente como combustible o someterlo a tratamientos adicionales para obtener carbón activado (Bahrton y col., 1998; Tancredi y col., 1996; Villegas Aguilar y col, 2003).

El Aroma (*Acacia farnesiana*) es un arbusto espinoso, de rápido crecimiento y fácil propagación. Su tronco alcanza diámetros superiores a los 10 cm y su madera es semi-dura. En Cuba existen importantes extensiones de tierras agrícolas y de ganadería invadidas por este arbusto que constituye una plaga. Su eliminación se realiza mediante corte mecánico del arbusto y la quema intensiva de los desechos que

impacta negativamente sobre el medio ambiente. Existen experiencias de fabricación de carbón vegetal a partir de los residuos de esta madera, sin embargo, en la bibliografía consultada no se reportan datos sobre el proceso de descomposición térmica de la misma y la influencia sobre los rendimientos del carbonizado que ocasionan la variación de la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon muestras vírgenes de madera de Aroma, molidas y tamizadas utilizándose la fracción de diámetros de partícula comprendidos entre 0.8 y 2 mm. Luego de un proceso de homogeneización y secado; la pirólisis de los mismos se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de 50cm de diámetro y 30cm de altura, inertizado mediante circulación de nitrógeno con flujo de 100 ml/min. El reactor se ubicó en el interior de un horno eléctrico con controlador automático de temperatura, marca Thermoline-21100. Se elevó la temperatura a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar las temperaturas finales de 400, 600 y 800°C, prolongando este tratamiento térmico durante 60 min. Luego los carbonizados se enfriaron hasta temperatura ambiente, manteniendo la circulación de N₂.

En este trabajo, se llevó a cabo el análisis inmediato de la madera virgen de Aroma y del carbonizado preparado a partir de ésta a las distintas temperaturas de pirólisis seleccionadas, siguiendo las normas American Society for Testing and Materials (ASTM).

Se realizó el análisis elemental de las muestras vírgenes y sus carbonizados a la temperatura de 600°C, con el fin de determinar el contenido porcentual de los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de las mismas. Los resultados del análisis elemental se informan libres de humedad y cenizas (lha). Para la realización de estos análisis, se empleó un analizador elemental Carlo Erba-Fisons EA-1108.

Las mediciones de la cinética de la pirólisis del Aroma se realizaron mediante análisis termo-gravimétrico no isotérmico en una termobalanza tipo Netzsch STA 409, con flujo de nitrógeno de 80ml/min.

Las características superficiales de la madera de Aroma y sus carbonizados se determinaron utilizando una sortómetro Micromeritics Gemini 2360.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis inmediato y elemental de la madera de Aroma y el producto sólido de la pirólisis (char) a la temperatura de 600°C se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis inmediato y elemental del Aroma y su carbonizado (char) luego de la pirólisis a 600°C

Muestra	%Vv (lh)	%Cf (lh)	%A (lh)	%C (lha)	%H (lha)	%O* (lha)	%N (lha)
Aroma	75.8	23.0	1.2	51.3	5.4	43.1	1.9
Char	16.2	80.3	3.5	82.1	3.4	14.2	0.2

Vv: sustancias volátiles; Cf: carbono fijo; A: cenizas;
 C: carbono; H: hidrógeno; O: oxígeno; N: nitrógeno.
 lh: libre de humedad; lha: libre de humedad y cenizas.

Como era de esperar la pirólisis provoca la disminución del contenido de volátiles y a su vez un aumento en el contenido de carbono fijo y las cenizas. Igualmente, ocurren variaciones significativas en la composición química de la madera los que se reflejan en el resultado obtenido para el carbonizado.

III.1. Poder Calórico

A partir de los datos del análisis elemental reflejados en la Tabla 1, se calculó el poder calórico de la madera del Aroma y de su carbonizado empleando, la correlación establecida por Cukierman y col. 1996., el cual es un parámetro importante en la valoración de esta biomasa como fuente de energía.

Poder Calórico de la madera Aroma virgen: 19, 2 MJ-Kg.

Poder Calórico del carbonizado a 600°C: 28, 8 MJ-Kg.

III.2. Influencia de la temperatura de la pirólisis sobre los rendimientos de los carbonizados

En la Tabla 2 se muestra los valores obtenidos de rendimiento en masa del carbonizado, expresados en porcentaje.

Tabla 2. Rendimientos de los carbonizados a diferentes temperaturas luego de 60 minutos de degradación térmica.

Rendimiento (%)		
T = 400°C	T = 600°C	T = 800°C
36	26	25

Las mayores pérdidas de peso ocurren en el rango de 400 a 600°C. Sin embargo, con el posterior aumento de la temperatura hasta 800°C, los rendimientos prácticamente no varían, experimentando una ligera disminución, lo que indica que por encima de 600°C el contenido de volátiles es prácticamente nulo, no justificándose económicamente la pirólisis de esta madera a temperaturas superiores a 600°C.

III.3. Resistencia mecánica del carbonizado

Se determinó la resistencia mecánica de los productos sólidos de la pirólisis o carbonizados a la temperatura de 600°C y 60 minutos de tratamiento térmico. El método utilizado es de tipo comparativo. La resistencia mecánica de los carbonizados se valora a partir del fraccionamiento de una masa inicial de los mismos por la acción del golpeo y fricción de 6 bolas de vidrio en un recipiente semiesférico de acero inoxidable. La masa fraccionada que no pasa por un tamiz con dimensiones de malla de 0.5 mm se compara con la masa inicial y se toma como medida en porcentaje de la resistencia mecánica de los carbonizados.

En la Tabla 3 se muestran los datos obtenidos de resistencia mecánica de los carbonizados de madera de Aroma, comparativamente con otros dos materiales tropicales: coco y caoba hondureña. Estos resultados muestran cierta similitud entre los valores reportados para productos altamente resistentes como el coco y superiores a otros muy empleados como precursores como la caoba hondureña, estos resultados avalan el empleo de la materia prima propuesta en la preparación de carbones activados de relativamente elevada resistencia mecánica.

Tabla 3. Resistencia mecánica de carbonizados.

Materia prima	Resistencia Mecánica(%)
Aroma	91.1
Caoba hondureña	86.5
Coco	96.1

III.4. Mediciones cinéticas

El conocimiento de la cinética de pirólisis es indispensable para el diseño y modelado de combustores y gasificadores. Las mediciones de la cinética de la pirólisis del material estudiado se realizó mediante termogravimetría no isotérmica, desde la temperatura ambiente hasta 900°C. Las experiencias se realizaron en una termobalanza de procedencia alemana marca Netzsch, modelo STA 409. En la Figura 1 se representa el esquema del equipo utilizado. Los flujos gaseosos se regulaban mediante válvulas de aguja y se medían con caudalímetros capilares que permitían verificar la constancia de los caudales durante el transcurso de cada experiencia. El N₂ se introducía en la termobalanza a través de dos corrientes a fin de lograr la atmósfera inerte deseada y proteger el sistema de pesada.

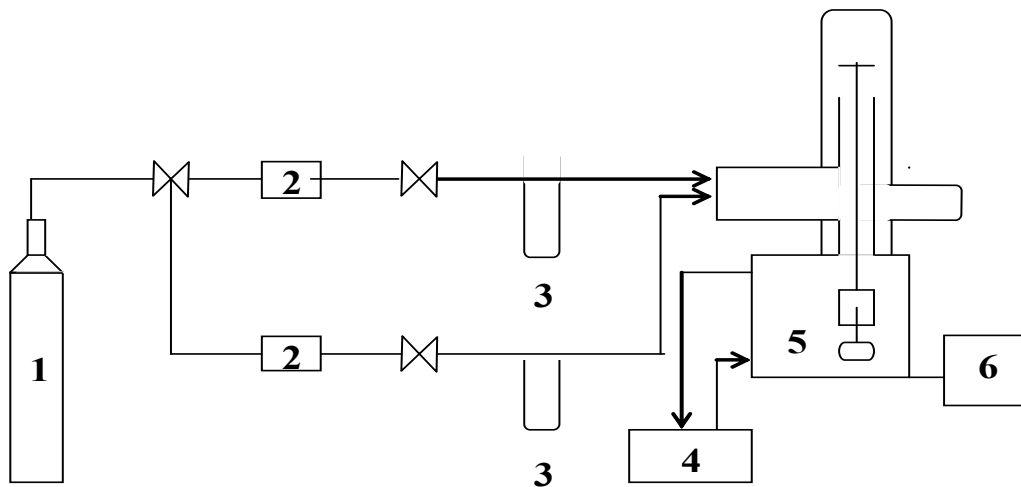


Figura 1. Esquema del reactor termobalanza utilizado en los estudios de pirólisis. (1: Cilindro de N₂, 2: Filtros de sílica gel, 3: Caudalímetros capilares, 4: Termostato - criostato, 5: Termobalanza, 6: PC - Sistema de adquisición de datos.)

Para los análisis, la muestra pesada se coloca en el portamuestra dentro del horno; se fija el caudal de N₂, se hace circular la corriente de N₂ durante 30 minutos, a fin de desplazar el aire del recinto donde se halla el portamuestras, y luego se calefacciona la muestra en atmósfera de N₂ a la velocidad de calentamiento deseada hasta la temperatura final del experimento 900°C.

Los parámetros establecidos para la realización de las mediciones cinéticas fueron:

- Masa de las muestras: 10 mg.
- Diámetro de partículas: $0.03 < dp < 0.1$ mm.
- Flujo de Nitrógeno: 50 ml/min.
- Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

En la Figura 2 se muestra la curva termogravimétrica típica (TG), obtenida para la pirólisis de la Aroma desde la temperatura ambiente hasta 900°C, empleando las condiciones de operación definidas previamente, en la cual se observa la variación de la fracción másica instantánea ($w = m/m_0$) con la variación de temperatura (T), donde m es la masa del sólido a diferentes tiempos y m_0 la masa inicial del sólido libre de humedad. El termograma muestra que la degradación térmica del Aroma comienza a tener valores notables de pérdidas de masa a partir de los 200°C, ocurriendo la mayor pérdida de masa (aproximadamente el 60% de la masa original) en el intervalo de temperatura comprendido entre 250 y 340°C. A temperaturas superiores, la degradación térmica continúa, aunque más lentamente, alcanzándose una fracción residual de 0.25 a la temperatura de 800°C.

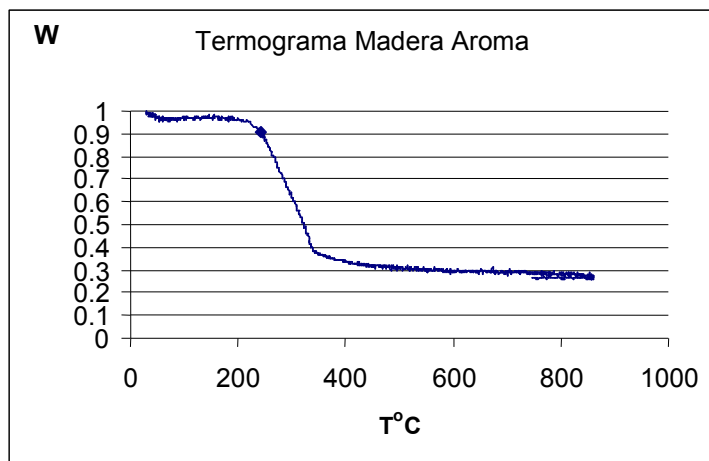


Figura 2. Termograma de la pirólisis del Aroma bajo condiciones no isotérmicas.

Para valorar la cinética de la pirólisis en el presente trabajo se utilizó un modelo teórico simple, en el que se considera la pirólisis como una reacción de una sola etapa, de orden r respecto al sólido que responde a la expresión cinética siguiente (Villegas Aguilar y col., 2004):

$$\frac{dw}{dt} = k (w - w_0) \tag{1}$$

donde: w, pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura, w_0 es la fracción másica residual; t el tiempo; k la constante cinética de la pirólisis

El ajuste de los datos experimentales w vs. t se realizó mediante análisis de regresión no lineal

Los valores del logaritmo de las constantes de reacción se representaron en función del inverso de la temperatura con el fin de calcular la energía de activación (EA) del proceso de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left\{-\frac{EA}{RT}\right\} \tag{2}$$

donde k_0 es el factor preexponencial; EA la energía de activación de la reacción estudiada y R la constante universal de los gases.

En la Tabla 4 se presentan los valores de los parámetros cinéticos estimados a partir de la aplicación del modelo teórico simple a los datos experimentales obtenidos del termograma en el intervalo de temperaturas desde la ambiente hasta 400°C, El intervalo de temperaturas seleccionado para aplicar el modelo es donde ocurre prácticamente la totalidad de las pérdidas de masa referente a la masa residual de cada material estudiado y por lo tanto el de mayor influencia sobre los parámetros cinéticos de todo el proceso.

Tabla 4. Parámetros cinéticos de la pirólisis del Aroma.

Material virgen	EA (kJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)	Dv. Std (%)
Aroma	38	2.1×10^2	1.3

El bajo valor de la desviación estándar indica que los parámetros estimados según el modelo teórico usado, se ajustan adecuadamente a los datos experimentales obtenidos del termograma en el intervalo de temperaturas seleccionado. A partir de los parámetros cinéticos reportados en la Tabla 4, pueden formularse la ley de velocidad que caracteriza la pirólisis del Aroma, la que viene dada por la expresión (3):

$$\frac{dw}{dt} = 2.1 \times 10^2 \exp\left\{-\frac{38}{RT}\right\} (w - w_0) \tag{3}$$

III.5. Activación del carbonizado

El producto sólido de la pirólisis o carbonizado se activó a diferentes temperaturas y tiempos de activación en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 3 cm de diámetro, calefaccionado por un horno eléctrico provisto de un sistema de programación y control de temperatura, al cual se suministra un flujo de vapor de agua de 0.3 ml/min. a través de un tubo de 0.8 cm de diámetro del mismo material conectado a la parte inferior del reactor, los gases producto de la reacción se evacuan por la parte superior del reactor a través de un conducto de diámetro similar.

La determinación de la superficie específica de los carbones activados se realizó a través del método teórico de BET para adecuar las isotermas de adsorción de Nitrógeno obtenidas a -196°C (Brunauer y col., 1938; Gregg y Sing, 1982). Un ejemplo de éstas se presenta en la Figura 3.

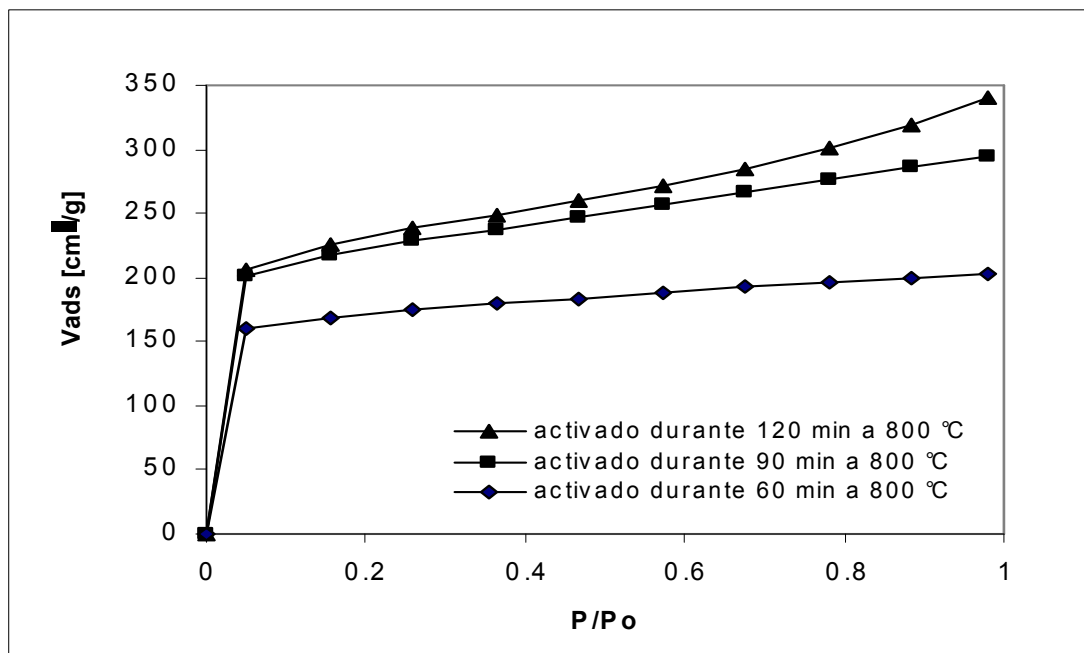


Figura 3. Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C de los carbones activados preparados a partir del Aroma a 800°C y distintos tiempos de activación (Vads: volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de adsorbente; P/P₀: presiones relativas).

Como puede apreciarse a partir de las Figura 3, los volúmenes de N₂ adsorbidos aumentan al incrementar el tiempo de activación, aunque las diferencias entre los volúmenes determinados para los carbones activados obtenidos a 90 y 120 min son mínimas. Los resultados indican una marcada influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de los carbones obtenidos. Los carbones activados adsorben volúmenes de N₂ progresivamente más altos al incrementar la temperatura de activación. Este comportamiento puede atribuirse a que el incremento de la temperatura favorece la reacción de gasificación entre el carbono del precursor pirolizado con el vapor de agua generando un mayor desarrollo de poros. Las isotermas de adsorción, determinadas para los carbones activados obtenidos a 800°C y los distintos tiempos de activación, presentan una forma bien definida y extendida en un amplio rango de presiones relativas. Para el menor tiempo de activación de 60 min. tienen forma tipo I, correspondiente a sólidos microporosos. Para estas temperaturas y tiempos de activación más prolongados, las isotermas presentan una forma intermedia entre las de tipo I y II indicando la presencia de microporos y de poros de mayor tamaño (mesoporos). Asimismo puede apreciarse que el volumen adsorbido se desplaza hacia valores más altos de presión relativa al emplear condiciones más severas de activación (Kyotani, 2000).

IV. CONCLUSIONES

1. La pirólisis lenta de la Aroma provoca cambios significativos en su composición como consecuencia de la remoción de volátiles, que se reflejan en el aumento de los contenidos de carbono fijo y cenizas y en un incremento pronunciado en el porcentaje de carbono elemental al aumentar la temperatura llegando este valor a 82.1%.
2. Se determinaron los parámetros que caracterizan la pirólisis de la madera de Aroma, los que permiten valorar a esta biomasa como un combustible de elevado poder calórico, buenos rendimientos y alta resistencia mecánica.
3. El estudio cinético de la pirólisis de la Aroma a través de termo-gravimetría no isotérmica permitió establecer el modelo de degradación térmica de dicho material, determinándose los parámetros cinéticos característicos del proceso, los que son de gran importancia en el diseño y construcción de hornos y gasificadores.
4. A partir de la activación con vapor de agua del carbonizado de la Aroma se obtuvieron carbones activados de elevada superficie específica (próximas a los $900\text{ m}^2/\text{g}$), lo cual confirma las potencialidades del empleo de la pirólisis lenta de este precursor como vía sustentable para eliminar esta plaga y por consiguiente la obtención de productos químicos de alto valor agregado.

V. REFERENCIAS

1. Bahrton, A.; Horowitz, G. I.; Bonelli, P. R.; Cerrella, E. G.; Cassanello M. C., Cukierman A. L. "Residuos forestales como precursores para la preparación de carbones activados". *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 2, 1, pp. 93-96, **1998**.
2. Brunauer, S., Emmett P. H. *American Chemical Society*, 60, 309, **1938**.
3. Cukierman A. L., Della Rocca P. A., Bonelli P. R.; Cassanello M. C. "On the Study of Thermochemical Biomass Conversion". *Trends in Chemical Engineering*, 3, 129-144, **1996**.
4. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. "Adsorption Surface Area and Porosity", Academic Press Inc., London, **1982**.
5. Kyotani, T. "Control of pore structure", *Carbon*, 38, pp. 269-286, **2000**.
6. Tancredi, N.; Cordero, T.; Rodríguez-Mirasol, J.; Rodríguez, J. J. "Activated carbons from uruguayan eucalyptus wood chars". *Fuel*, 75, 15, pp. 1701-1706, **1996**.
7. Villegas Aguilar, P. J.; Quincoces Suárez, M.; Llópiz Yurell, J. C.; Prieto García, J. O. "Producción de carbón activado a partir de residuos de la industria azucarera". *AFINIDAD*, julio – agosto, Vol. 60, No. 506, pp. 338-343, **2003**.
8. Villegas Aguilar, P. J.; Quincoces Suárez, M.; Prieto García, J. O.; Llópiz Yurell, J. C. Estudio cinético de la gasificación de los residuos fibrosos de la industria azucarera. *Revista española AFINIDAD (ISSN 0001-9704)*, de marzo-abril, Vol. 61, No. 510, pp. 139-146, **2004**.
9. Villegas Aguilar, P. J. Desarrollo y perspectivas de la tecnología de obtención de biogás en países subdesarrollados. Conferencia impartida por el Dr. Pedro Julio Villegas Aguilar en el Consejo federal de Inversiones (CFI), Formosa, Argentina, 14 de octubre de 2005.

ABSTRACT

Biomass thermal conversion is a right way to convert agricultural wastes into energy and chemicals. Biomass conversion is a process that transforms solid biomass into gas by the use of advanced conversion technologies, offers the route to an integrated bioenergy concept, which is necessary in order to modernize and expand the global use of biomass and is an efficient way to obtain chemical products for environmental protection. In this work a study about thermal conversion of one Cuban biomass knowing as Aroma (*Acacia farnesiana*) is presented in order to obtain a better fuel and activated carbons, which is a very useful product to remove pollutants from liqueur and/or gaseous effluents. The characterization was making by thermal gravimetical techniques from room temperature up to 900°C in order to obtain the kinetics parameters using a single model with a reduced numbers of parameters in which the pyrolysis is consider as a only one global reaction, it allows a well adequation between the theoretical model and the experimental results. At the same time, the features of the solid product of thermal-conversion of the studied raw material were determined as source of activated carbons of about 900 m²/g of specific area, which are adequate as adsorbents.

Key word: Biomass thermal conversion, energy source, activated carbons