

ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES MORFOLÓGICAS DURANTE LA TERMOCONVERSIÓN DE BIOMASAS TROPICALES.

Dr. Pedro Julio Villegas Aguilar¹; Dra. Analia Cavalieri², Dra. Andrea Camerucci²;
Dr. Rafael Quintana Puchol¹; Ing. Bernardo Bucki Wasserman³; Lic. Yosdeivy Dévora Rodríguez

¹Centro de Estudio de Termoenergética Azucarera (CETA), Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, CUBA. Teléfono: 53 42 281194-Fax: 53 42 281608-Email: pjva@uclv.edu.cu

²Laboratorio Materiales Estructurales, División Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, ARGENTINA.
Teléfono: 54 223 481 6600 int. 238 - Fax: 54 223 481 0046 – Email: acavalie@fi.mdp.edu.ar

³Grupo de Estudios sobre Energía (GESE), Unidad Académica Confluencia. UTN. Plaza Huincul, 8318, Neuquén, ARGENTINA.
Teléfono: 54 299 4963292 - Email: ingbucki@speedy.com.ar

RESUMEN

La creciente demanda de adsorbentes carbonosos, fundamentalmente para aplicaciones ambientales ha incentivado el aprovechamiento de diferentes recursos de biomasa hasta ahora ignorados. En el presente trabajo se determinaron los parámetros cinéticos característicos de los procesos de pirólisis y activación de diferentes precursores renovables tropicales, empleando un modelo simple, el cual brindó resultados satisfactorios. Asimismo se realizó la caracterización física de las diferentes muestras, la que posibilitó establecer correlaciones útiles entre la cristalinidad y las pérdidas en masa que tenían lugar durante los procesos de termo-conversión estudiados.

Palabras claves: difracción de rayos X, termogravimetría, parámetros cinéticos.

I. INTRODUCCIÓN

Los estudios más difundidos en la literatura abierta sobre la caracterización morfológica y textural durante la termo-conversión de recursos biomásicos se refieren fundamentalmente a las cáscaras de coco, en cambio han sido poco estudiadas las referidas a otros recursos de amplia disponibilidad y poca competencia en otros usos de las zonas tropicales (Villegas Aguilar y col., 2004). En el caso de Cuba uno de estos recursos de amplia disponibilidad son algunas maderas exóticas, que cada vez ganan más terreno en los campos. En los últimos años se han realizado importantes esfuerzos en la búsqueda de alternativas para reducir el impacto ambiental de esa enorme cantidad de biomasa y añadirle valor agregado para un desarrollo agrícola sustentable, uno de estos intentos lo constituye la preparación de carbones activados, adsorbentes de elevado precio y creciente demanda en el mercado internacional.

El uso de nuevas materias primas en la producción de adsorbentes carbonosos se justifica por muchas razones. Independientemente del precursor de que se trate, es importante conocer el ciclo térmico por el que este transita, ya que las pérdidas en masa que tiene lugar durante los procesos de termo-conversión está determinada por sus características específicas, ya que la estructura celular de cada precursor vegetal es definitoria en la micro-estructura de sus carbones activados. De igual importancia como las características de los precursores son los métodos de activación. El problema básico en el desarrollo de un carbón activado a partir de un precursor es la extensa cantidad de parámetros físicos y químicos involucrados. Además, la eficiencia del producto final depende de la aplicación, por lo que la definición del proceso depende de la misma (CYTED, 2005).

En el presente trabajo se estudia la influencia de las propiedades de los carbones activados preparados a partir de diferentes precursores renovables sobre su poder adsorbente.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras estudiadas fueron maderas tropicales de alta disponibilidad, pero evaluadas en la síntesis de adsorbentes, éstas son:

- | | |
|--|--|
| ➤ Corteza de Anonillo (<i>Lonchocarpus domingensis</i>); | ➤ Semillas de Mamey, (<i>Sapodilla</i>); |
| ➤ Corteza de Brasilete (<i>Caesalpinia bahamensis</i>); | ➤ Cáscaras de coco; |
| ➤ Corteza de Marabú (<i>Leptoptilus Crumeniferus</i>); | ➤ Corteza de Caobas africana y hondureña |

El estudio químico-físico de los procesos de pirólisis y activación consistió en la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizaban éstos procesos: energía de activación, constante de velocidad y orden de reacción. La evaluación de éstos parámetros se hizo a través de la aplicación del modelo transiente a los termogramas no - isotérmicos a bajas velocidades de calentamiento y bajo similares condiciones a las empleadas en los ensayos de pirólisis y activación (Villegas Aguilar, 2000). En el modelo empleado se consideran las reacciones de conversión termoquímica de las biomásas como procesos que ocurren en una sola etapa global, lo que permite la modelación matemática de los datos experimentales con un reducido número de parámetros y a través de una expresión sencilla, este modelo se emplea con frecuencia para estudios similares, según se presenta seguidamente:

$$\frac{dX}{dt} = k (1 - X)^n \quad (1)$$

donde: X es la conversión del sólido: $X = \frac{m_0 - m}{m_0} = 1 - w$; t, el tiempo; k, la constante cinética de la reacción global de pirólisis o

activación y n el orden de reacción respecto al sólido. Reemplazando $(1 - X)$ por w, la expresión (1) se reduce a:

$$\frac{dX}{dt} = k w^r \quad (2)$$

El ajuste de los datos experimentales w vs t se realizó mediante análisis de regresión no lineal. Los parámetros característicos del modelo se estimaron minimizando la función objetivo FO:

$$FO = \sum_{i=1}^N \left(\left. \frac{dX}{dt} \right|_{\text{exp}_i} - \left. \frac{dX}{dt} \right|_{\text{cal}_i} \right)^2 \quad (3)$$

donde: N es el número de datos experimentales considerados para el ajuste; $\left. \frac{dX}{dt} \right|_{\text{exp}}$ se refieren a la velocidad de reacción

experimental, obtenida directamente del termograma y $\left. \frac{dX}{dt} \right|_{\text{cal}}$ a la velocidad de reacción calculada según el modelo. La

optimización se realizó con el auxilio de la herramienta Solver del Microsoft Excel, restringiéndose para valores de: $k > 0$ y $n > 0$. Para el modelo aplicado, se calculó la desviación standard, D.S.:

$$D.S. = 100 \left[\sqrt{\frac{FO}{N - P}} \right] \quad (4)$$

donde: P es el número de parámetros estimados. Además, se calculó el coeficiente de variación, C.V., según:

$$C.V. = 100 \left[\frac{FO}{\bar{w}_{\text{exp}}} \right] \quad (5)$$

donde: \bar{w}_{exp} es el valor promedio de los datos experimentales.

La energía de activación (EA) de los procesos estudiados se determinó de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp \left\{ -\frac{EA}{RT} \right\} \quad (6)$$

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

Las condiciones establecidas para la realización del análisis termogravimétricos se basaron en estudios preliminares realizados a otras biomásas que permiten llevar a cabo la pirólisis lenta de las mismas en ausencia de efectos difusivos apreciables. Dichas condiciones se detallan a continuación:

- Masa de la muestra: 10mg;
- Flujo de Nitrógeno: 80 ml/min.;
- Diámetro de partículas: $0.03 < dp < 0.1 \mu\text{m}$;
- Velocidad de calentamiento: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Las experiencias se realizaron en una termobalanza marca PHILIPS, que permite una exacta regulación de los flujos de gases y que permite la adquisición de los datos mediante una computadora personal con el software correspondiente. En el análisis de la pirólisis, la muestra pesada se coloca en el porta muestras dentro del horno, se hace circular la corriente de N_2 a 80 ml/min. durante 30 min., a fin de desplazar el aire del recinto donde se halla el porta muestras, y luego se calienta la muestra, manteniendo la atmósfera de N_2 a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta la temperatura final de 1000°C , registrándose en forma continua la pérdida de peso de la muestra en función del tiempo. En los ensayos de activación se procesó de manera similar, con la diferencia de que la corriente de nitrógeno se saturaba con vapor de agua para garantizar la ocurrencia del proceso de activación.

Se evaluó una propiedad física muy útil para los adsorbentes carbonosos, en este caso se determinó la resistencia mecánica por un método similar al empleado por Heschel y Klose (1995). Esta propiedad física se valoró a partir del fraccionamiento de una masa inicial de estos materiales 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 porciento de la resistencia mecánica de los carbones activados (Lovera, 2003).

La caracterización física se realizó con el auxilio de la técnica de difracción de rayos X. Esta determinación permitió valorar algunos cambios que tienen lugar durante los procesos de conversión térmica analizados. Para ello se les realizaron rayos X a las materias primas de interés en diferentes etapas del proceso: vírgenes, pirolizadas y activadas. Asimismo, se realizaron ensayos similares a materias primas de origen vegetal para valorar posibles diferencias durante dichos procesos.

Las muestras se trituraron en mortero de ágata y se tamizaron, tomando la fracción de diámetro de partículas inferior a $63 \mu\text{m}$, para garantizar la homogeneidad morfológica de las mismas. El equipo marca PHILIPS, se accionó con un voltaje de 35kV y 20mA, empleándose un tubo de cobre, la radiación fue filtrada obteniéndose un valor de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, el ángulo de barrido del goniómetro fue de 5 a 70° . Sobre el porta muestras se colocó una pequeña película de glicerina con el objetivo de garantizar la total adherencia del polvo a la misma, evitando así el deslizamiento del polvo durante el registro del patrón de difracción.

Para determinar la forma en que los átomos están distribuidos dentro de las celdas unitarias que conforman la red cristalina, es preciso recurrir a la medida de las intensidades y posiciones de los haces difractados a lo largo del espectro de DRX y al empleo de ecuaciones del factor de estructura F_{hkl} , que relaciona las coordenadas de cada átomo en la red cristalina con las intensidades y posiciones angulares de todas las reflexiones del patrón de difracción. Un principio en el que se basa la determinación del grado de cristalinidad de una sustancia, consiste en que la suma de las intensidades de los rayos X difractados y dispersos a lo largo de todo el intervalo angular del registro espectral para una asociación de átomos es independiente del estado de orden o desorden que presenten los átomos en la sustancia (conservación de la cantidad de haces y halos difundidos). De aquí resulta que si se logra discriminar la intensidad integral de la difracción correspondiente a la parte cristalina de la intensidad integral de la dispersión asociada a la parte amorfa en el patrón de difracción, se pueden dar criterios cuantitativos sobre la contribución de ambas fases (Voinshtein, 1966).

La relación que asocia las características vectoriales del retículo con las del haz de rayos difractados, se efectúa a través de la magnitud espacial ρ_{hkl} del vector del retículo con las del vector del haz difractado s , mediante la ecuación siguiente:

$$s = \left| \vec{s} \right| = \rho_{hkl} = \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda} = \frac{s}{2\pi} \quad (7)$$

Obsérvese en la ecuación fundamental que el vector s , está relacionado directamente con $\sin \theta_{hkl}$ y con su módulo s , e inversamente con el factor 2π y la longitud de onda λ empleada. Sea $I(s)$ la intensidad la radiación coherente difundida por la sustancia en el punto s en la red recíproca, e $I_0(s)$ la parte de la intensidad en el mismo punto, donde se encuentran los reflejos correspondientes a la parte cristalina. Las integrales de esas intensidades sobre todo el espacio recíproco y la correspondiente a su fracción altamente ordenada se expresan por:

$$\int_0^\infty I(s) dv_1 - 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) ds \quad (8) \quad \text{y} \quad \int_0^\infty I_0(s) dv_1 - 4\pi \int_0^\infty s^2 I_c(s) ds \quad (9),$$

respectivamente.

En estas ecuaciones $I(s)$ y $I_c(s)$ se refieren a las intensidades de dispersión por unidad de ángulo sólido en la distancia radial s en el espacio recíproco. Para una primera aproximación de la fracción cristalina de la sustancia en la muestra radiada se expresa de la forma siguiente:

$$X_c = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \quad (10)$$

El valor de X_c , determinado experimentalmente, tiende a ser más pequeño que la verdadera fracción cristalina, debido a que una parte de la intensidad de rayos X del pico que es difundida por la región cristalina, se pierde y aparece como dispersión difusa asociada a la radiación de fondo como resultado de la vibración térmica y de las imperfecciones reticulares, por lo que:

$$X_c + X_{\text{amorf}} \approx 1 \quad (11)$$

Los patrones de difracción de los materiales analizados presentan un fondo de radiación difusa que corresponde a las fases cristalinas presentes en estos materiales. Tomando como aproximación aceptable a todas las intensidades de los picos de los reflejos como $\sum I_c(s)$ y las intensidades del halo bajo la línea de fondo como $\sum I_{\text{amorf}}(s)$ para la determinación del grado de cristalinidad que presentan dichos materiales. Debido a la constancia de la energía involucrada en la difracción se puede afirmar que la sumatoria de la radiación dispersa con la difractada es constante, lo que posibilita la determinación del grado de cristalinidad mediante la expresión (12).

$$\% \eta = \frac{I_{\text{rad dispersa}}}{I_{\text{total de la radiación}}} * 100 \quad (12)$$

donde:

Irad dispersa: es la intensidad de la radiación dispersa;

I total de la radiación: es la intensidad total de la radiación.

Para determinar el grado de cristalinidad mediante la fórmula anteriormente descrita, primeramente, se determinó el área bajo la curva de la banda ancha en el intervalo angular de 10 a 45°, para cada muestra. El grado de cristalinidad se determinó con el objetivo de relacionarlo con la pérdida en masa obtenida mediante termogravimetría para de este modo valorar las posibles relaciones entre ambas determinaciones.

III. RESULTADOS

En la Figura 1 que se presenta seguidamente se ofrecen a modo de ejemplo los termogramas no-isotérmicos que caracterizan la pirólisis de dos de las materias primas estudiadas, en el propio gráfico también se incluye el registro termogravimétrico de las cáscaras de coco con fines comparativos. Debe notarse en que los procesos ocurren de manera similar, es decir, una drástica pérdida de peso en un pequeño intervalo de tiempo (20-35 min.), éste se corresponde con el intervalo de temperaturas comprendido entre 190 y 450°C, en el que ocurren para casi la totalidad del desprendimiento de volátiles. Por tal motivo se decidió valorar la cinética del proceso de descomposición térmica en este intervalo de temperaturas. En las curvas de pérdida de masa se observan cambios significativos en las biomasas distinguiéndose efectos térmicos diferentes en cuatro intervalos de temperatura:

- I. Entre 30 y aproximadamente 220°C las pérdidas de masa están relacionadas con la eliminación de la humedad contenida en las muestras, en este intervalo de temperatura además de la humedad también son removidos compuestos volátiles, los cuales son arrastrados por el flujo de vapor de agua que sale de la biomasa durante el proceso de evaporación.
- II. A temperaturas superiores a 220°C las pendientes de los registros termogravimétricos de las biomásas cambian de forma significativa, indicando el comienzo del proceso de carbonización provocado por desprendimiento de los compuestos volátiles. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 220 y 330°C se establece una pérdida creciente de los constituyentes de la biomasa que son arrancados de la estructura amorfa de la misma con mayor facilidad por los efectos de la temperatura.
- III. Entre 330 y 400°C se producen los valores máximos de la pérdida de masa, obteniéndose un residuo sólido prácticamente devolatilizado, pero aún con un grado incompleto de carbonización en el interior de las muestras.
- IV. En un posterior intervalo de temperatura superiores a los 400°C ocurre otro drástico cambio en las pendientes de los registros termogravimétricos; la pérdida de peso con respecto a la masa inicial continúa, pero esta vez de forma muy suave hasta altas temperaturas. El contenido de carbono fijo en el producto residual carbonizado se incrementa con el aumento de la temperatura, obteniéndose un sólido poroso.

La observación de los registros termogravimétricos correspondientes (Figura 1) permite afirmar que en los intervalos II y III ocurre alrededor del 85% de la pérdida de masa. A temperaturas de pirólisis superiores a 450°C se originarán carbonizados de condiciones adecuadas para la posterior síntesis de adsorbentes, es recomendable el empleo de bajas velocidades de calentamiento para evitar daños morfológicos drásticos durante el proceso de pirólisis y posterior activación (CYTED, 2005).

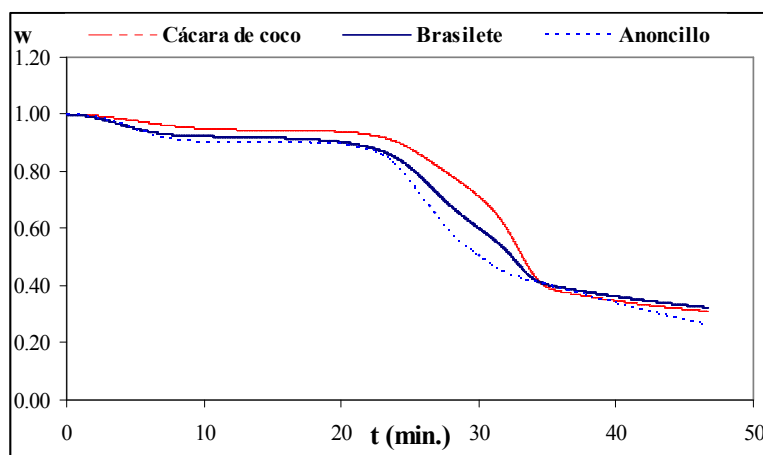


Figura 1. Registros termogravimétricos de la pirólisis de diferentes precursores renovables.

Los valores de los parámetros cinéticos determinados a partir de los termogramas estudiados se presentan en la Tabla 1.

| Muestra | EA (kJ/mol) | K (min^{-1}) | n | D.S. (%) | C.V. (%) |
|-------------------|-------------|-------------------------|------|----------|----------|
| Brasilete | 85.93 | $5.00 \cdot 10^6$ | 1.07 | 0.16 | 0.20 |
| Anoncillo | 84.42 | $5.43 \cdot 10^6$ | 1.00 | 0.12 | 0.13 |
| Cáscaras de coco | 115.40 | $1.21 \cdot 10^6$ | 0.97 | 0.20 | 0.23 |
| Marabú | 76.60 | $8.00 \cdot 10^5$ | 0.97 | 0.03 | 0.03 |
| Semillas de mamey | 72.72 | $6.11 \cdot 10^5$ | 0.69 | 0.09 | 0.11 |
| Caoba africana | 50.00 | $1.98 \cdot 10^5$ | 0.74 | 0.21 | 1.04 |
| Caoba hondureña | 39.50 | $3.89 \cdot 10^5$ | 0.98 | 0.05 | 0.15 |

Tabla 1. Parámetros cinéticos que caracterizan la pirólisis de diferentes materias primas (EA: energía de activación; K: constante cinética; n: orden de reacción respecto al sólido; D.S.: desviación estándar; C.V.: coeficiente de variación).

De la Tabla anterior se deduce que el método empleado para estimar los parámetros cinéticos es muy preciso, ya que los coeficientes estadísticos son muy bajos (todos excepto uno están por debajo del 1%), lo que indica una fiabilidad elevada. En general la pirólisis de los materiales estudiados se caracteriza por poseer valores de energía de activación relativamente bajos con respecto a los valores reportados para otras biomásas (Villegas Aguilar, 2000), y cercanos entre sí. Los órdenes de reacción obtenidos son cercanos a la unidad en la mayor parte de los casos, y las constantes cinéticas son también muy próximas. Nótese que el valor más alto de energía de activación se obtiene para las cáscaras de coco, lo cual se atribuye a su elevada dureza, según se observará más

adelante, lo que le confiere una menor reactividad. Estos valores son similares a los reportados en la literatura para precursores similares, los cuales suelen encontrarse en el amplio intervalo desde 23.6 hasta 166 kJ/kmol (Villegas Aguilar, 2000). De manera similar a como se hizo con la pirólisis, se procedió en la valoración químico-física de la activación. En la Figura 2 se presentan comparativamente los termogramas durante la activación con vapor de agua de los productos sólidos de la pirólisis de dichos materiales, en la que puede observarse que los termogramas experimentan una caída más suave, debido a que este proceso es mucho más lento que el que le precede. Nótese que el material mas reactivo es el brasilete, en cambio las cáscaras de coco evidencian una reactividad mucho más baja, ó sea, una disminución de la fracción másica en el tiempo menos perceptible.

La aplicación del modelo matemático previamente definido permitió la determinación satisfactoria de los parámetros cinéticos involucrados en este proceso, los cuales se ofrecen en la Tabla 2. En general la activación de los materiales estudiados se caracteriza por poseer valores de energía de activación relativamente superiores a los obtenidos en los estudios de pirólisis, y concuerdan satisfactoriamente con los reportados para este tipo de procesos (Villegas Aguilar, 2000). Debe notarse que el valor de energía de activación más alto de se obtuvo para la activación del producto sólido de la pirólisis del cascarón de coco, lo cual era de esperar según la baja reactividad de este producto. Esta afirmación se corrobora al observar los valores de los rendimientos de estos procesos los cuales concuerdan estrictamente con lo encontrado hasta el momento. Los órdenes de reacción obtenidos son cercanos a la unidad en todos los casos, y las constantes cinéticas también presentan valores muy próximos.

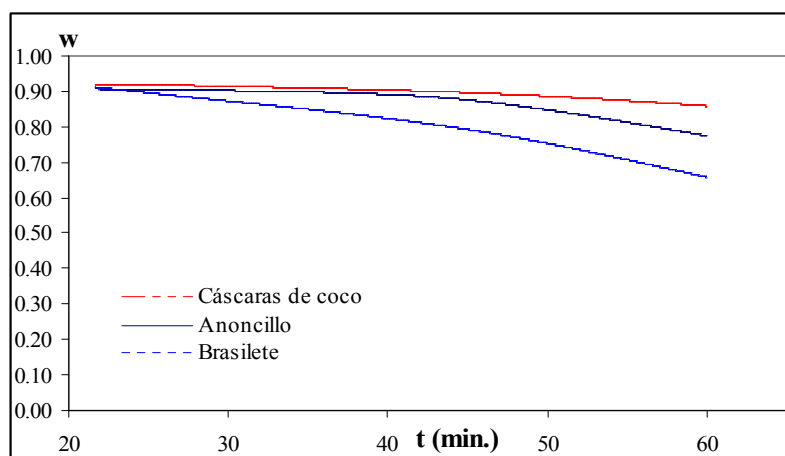


Figura 2. Registros termogravimétricos de la activación del producto sólido de la pirólisis de diferentes precursores renovables con vapor de agua durante 90 min. y 800°C de temperatura.

| Muestra | EA (kJ/mol) | K (min^{-1}) | n | D.S. (%) | C.V. (%) | Ra (%) |
|-------------------------|-------------|-------------------------|------|----------|----------|--------|
| Brasilete | 100.52 | $1.04 \cdot 10^5$ | 1.00 | 0.37 | 0.44 | 46 |
| Anoncillo | 109.52 | $9.94 \cdot 10^6$ | 1.00 | 0.22 | 0.26 | 50 |
| Cáscaras de coco | 141.88 | $9.38 \cdot 10^6$ | 1.15 | 0.19 | 0.25 | 51.7 |
| Marabú | 116.18 | $4.82 \cdot 10^6$ | 1.00 | 0.20 | 0.23 | 61.7 |

Tabla 2. Parámetros cinéticos que caracterizan la activación del producto sólido de la pirólisis de diferentes materias primas (EA: energía de activación; K: constante cinética; n: orden de reacción respecto al sólido; D.S.: desviación estándar; C.V.: coeficiente de variación). Ra: rendimiento del proceso de activación correspondiente

Luego de determinar los parámetros cinéticos de la pirólisis, se procedió a obtener difractogramas de rayos X para evaluar el grado de cristalinidad (η) de cada una de las muestras evaluadas, así como la resistencia mecánica (Rm) de los mejores carbones activados obtenidos a partir de ellas, los que se presentan en la Tabla 3.

| Muestra | η (%) | Rm (%) |
|--------------------------|------------|--------|
| Anoncillo | 39.08 | 94.42 |
| Brasilete | 47.29 | 90.15 |
| Cáscaras de coco | 55.36 | 98.97 |
| Marabú | 55.10 | 96.63 |
| Semillas de mamey | 42.53 | 92.72 |
| Caoba africana | 42.67 | 90.00 |
| Caoba hondureña | 39.86 | 86.95 |

Tabla 3. Cristalinidad (η) de los diferentes precursores y resistencia mecánica (Rm) de sus mejores carbones activados.

Como puede apreciarse en la Tabla 3 los valores de la cristalinidad (η) son similares para prácticamente todas las muestras, siendo ligeramente superiores para el caso de las cáscaras de coco y el marabú, lo que se corresponde con la elevada dureza de estos materiales, obteniéndose el menor valor para el anoncillo, la variación de todos estos valores se deben a que, los materiales de origen vegetal inevitablemente se diferencian en su composición estructural y resistencia mecánica. Asimismo, debe notarse que todos los productos presentan una elevada resistencia mecánica, correspondiendo el mayor valor al producto obtenido a partir de las cáscaras de coco. Los valores de la propiedad analizada para el resto de los adsorbentes están ligeramente por debajo del correspondiente al producto obtenido de las cáscaras de coco. Esta propiedad es de gran utilidad a la hora de evaluar las diferencias entre las reactividades de estos productos, ya que las materias primas de mayor dureza o consistencia dificultan la difusión de los agentes oxidantes débiles en su estructura y por tanto las energías necesarias para favorecer las reacciones de gasificación controlada o activación son superiores.

La Figura 3 se ilustra la dependencia entre la pérdida en masa (w) y la cristalinidad (η), de las materias primas estudiadas. Como puede observarse, existe una correspondencia satisfactoria entre la pérdida de masa durante la pirólisis y la cristalinidad de los materiales empleados en la preparación de carbones obtenidos. La ecuación que asocia la pérdida de masa de las diferentes biomásas con la cristalinidad se presenta seguidamente, siendo su coeficiente de correlación $R^2 = 0.9713$:

$$w = -0.0605 \cdot \eta^2 + 7.0228 \cdot \eta - 138.78 \quad (13)$$

Del análisis de los difractogramas se deriva que las muestras vírgenes presentan una ancha banda en el intervalo angular de 10 a 45°, lo que indica la presencia de sustancias amorfas en las mismas: El estudio comparativo con otras muestras de origen vegetal, evidencia una gran similitud con los rayos X de las muestras evaluadas en este trabajo.

El mecanismo de pirólisis difiere de una a otra muestra, ya que durante este complejo proceso se logran diferentes grados de ordenamiento de las cadenas carbonadas con el incremento de temperatura, el cual estará condicionado por las variables operacionales empleadas y las propiedades mecánicas del material tratado (Quintana Puchol y col., 1986).

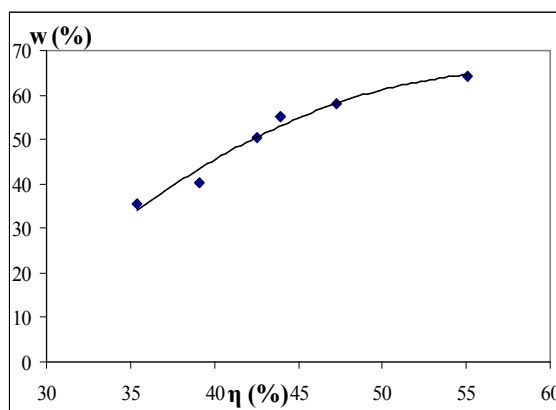


Figura 3. Relación entre la pérdida de masa (w) y la cristalinidad (η) de diferentes precursores renovables empleados en la preparación de adsorbentes carbonosos.

IV. CONCLUSIONES

- Se realizó la determinación de los parámetros cinéticos característicos de los procesos de pirólisis y activación de diferentes precursores renovables tropicales, empleando un modelo simple, el cual brindó resultados satisfactorios. Las energías de activación que caracterizan la pirólisis de estos materiales oscilaron entre 40 y 115 kJ/mol, mientras que las constantes cinéticas tenían valores entre 10^3 y 10^6 min^{-1} , permaneciendo el orden de reacción muy cercano a la unidad. Del mismo modo se evaluó comparativamente los parámetros cinéticos característicos de los procesos de activación, en los cuales las energías de activación sufrieron un ligero y lógico incremento. Estos valores concuerdan con los reportados en la literatura para materiales similares, analizados a través del mismo método.
- La caracterización física realizada posibilitó establecer correlaciones útiles entre la cristalinidad de y las pérdidas en masa que tenían lugar durante los procesos de termo-conversión estudiados.

V: REFERENCIAS

1. Alexander, L. E. X ray diffraction methods in polymer science. Wiley Interscience. John Wiley & Soc. Inc. New York-London-Toronto, pp. 582, 1969.
2. CYTED. Agencia Iberoamericana de cooperación para el desarrollo. Descontaminación ambiental mediante adsorbentes. *Libro contenedor de una compilación de trabajos de de la Red Temática V. F.: Red Iberoamericana de Adsorbentes para la Protección Ambiental*. Editado por Francisco Rodríguez Reinoso (ISBN: 84 – 96023 – 37 - 0). Noviembre de 2005.
3. Heschel W.; Klose, E. “On the Suitability of Agricultural By-product for the Manufacture of Granular Activated Carbon”. *Fuel*, 74, 12, 1787-1791, **1995**.
4. Lovera R. G. “Carbones Activados”, *Resúmenes III Curso Taller Iberoamericano “Adsorbentes para la protección ambiental”*, La Plata, Argentina, pp. 79-90, **2003**.
5. Quintana Puchol, R. Ramos, M. G. González, O. H. “Principio de difracción de rayos X , análisis térmico y espectroscopia Mosbauer”, *Material Docente editado en la Universidad Central de Las Villas*, 1986.
6. Villegas Aguilar, P. J.; “Aprovechamiento de residuos fibrosos de la industria azucarera mediante procesos de conversión

- térmica”, *Tesis Doctoral*, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, Cuba, 2000.
7. Villegas Aguilar, P. J.; Dévora Rodríguez, Y.; Bucki Wasserman, B.; Mollineda Trujillo, A. Obtención de carbones activados para la protección ambiental a partir de maderas exóticas tropicales. *Revista Argentina Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente (ISSN 0329-5184)*, Vol. 8, 2004.
 8. Voinshtein, B. K. Diffraction of X ray by chain molecules. Elsevier Publishing Co. Amsterdam-London- New York, pp. 414, 1966.

ABSTRACT

The growing demand of carbonaceous adsorbents, mainly for environmental applications has motivated the use of different resources of biomass up to now unknown. Presently work the characteristic kinetic parameters of the pyrolysis processes and different tropical renewable precursors activation were determined, using a simple model, which offered satisfactory results. Also the phasical characterization of different samples was carried out, which facilitated to establish useful correlations between the cristalinity and the mass losses that took place during the thermal conversion processes studied.

Keywords: diffraction of rays X, thermo-gravimetry, kinetic parameters.