

EFECTO DE LA DEMINERALIZACION EN LA PIROLISIS DE ASERRIN DE UNA ESPECIE INVASIVA

L. Gurevich Messina^{1,2}, P.R. Bonelli^{1,2}, A.L. Cukierman^{1,2,3}

1 Programa 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. Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (1428) Buenos Aires, Argentina.

2 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917. (C1033AAJ) Buenos Aires, Argentina

3 Cátedra de Farmacotecnia II-Tecnología Especial, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, (C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.
Tel. 45763383. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar; anacuki@ffyb.uba.ar

Recibido: 13/08/12; Aceptado: 28/09/12

RESUMEN: Se estudia comparativamente la cinética del proceso de pirólisis de aserrín de Cina-cina, prístina y sometida a un tratamiento de demineralización, mediante análisis termogravimétrico no isotérmico, con el fin de examinar el efecto de los minerales naturalmente presentes en este recurso biomásico. Asimismo, a partir de ensayos en un equipo escala banco, se analizan los rendimientos de los tres productos de pirólisis (gases, bio-char y bio-oil) a 500°C, su composición y otras características físicoquímicas. La demineralización desplaza el inicio del proceso y la máxima velocidad de degradación hacia temperaturas mayores, y produce un aumento en la energía de activación. El bio-char proveniente del aserrín demineralizado presenta un mayor desarrollo poroso que el resultante del aserrín prístino. La remoción de minerales aumenta la producción de levoglucosano en los productos volátiles condensables, a expensas de una disminución en los furanos, e incrementa el poder calorífico superior de los gases generados.

Palabras clave: bio-energía, pirólisis, demineralización, Cina-cina, aserrín

INTRODUCCION

La Cina-cina (*Parkinsonia aculeata*) es una especie invasiva que soporta altas temperaturas y sobrevive en regiones secas por períodos prolongados. Crece fácilmente en diversos tipos de suelos, impidiendo, además, el acceso de los seres humanos y de los animales a fuentes de agua. Las semillas de esta especie permanecen germinables y las vainas flotan. La planta se propaga liberando las vainas en el agua (Nunell et al., 2012). Una alternativa para controlar su expansión y reducir los costos de adecuación de tierras sería su empleo como fuente de energía renovable mediante procesos de conversión termoquímicos (De Lange et al., 2012).

Entre los procesos de conversión termoquímica, la pirólisis de biomasa, que involucra la degradación térmica en una atmósfera exenta de oxígeno o con un suministro restringido de éste, resulta de especial interés por la variedad de productos resultantes. El proceso de pirólisis 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 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 (Bridgwater, 2012). La presencia de minerales, en especial sales u óxidos de metales alcalinos, afecta el mecanismo de descomposición térmica de la biomasa (Das et al., 2004; Di Blasi et al., 2009) y modifica la composición de los productos de reacción (Eom et al., 2012). Además, los criterios de diseño y operación de unidades comerciales basadas en el proceso de pirólisis 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 del aserrín de Cina-cina sobre el rendimiento y las características de los productos de pirólisis como así también sobre la cinética del proceso.

MATERIALES Y METODOS

Se empleó madera descortezada de Cina-cina (*Parkinsonia aculeata*), proveniente de un área rural de la provincia de Buenos Aires. La misma se lavó, secó, molió y tamizó, reservándose las fracciones de diámetro de partícula comprendido entre 250 µm y 500 µm para llevar a cabo los análisis próximo y elemental.

La demineralización del aserrín se llevó a cabo mediante tratamiento del mismo con una solución de HCl 10% p/p, en una proporción de 20 ml de solución por cada gramo de muestra a tratar, a 80 °C durante una hora. Luego, se procedió al lavado del material tratado con agua destilada, hasta alcanzar un pH de alrededor 5.5 en las aguas de lavado.

Se realizó la caracterización química del aserrín prístino y tratado mediante análisis próximo, siguiendo normas ASTM convencionales, a fin de determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo, análisis elemental empleando un analizador elemental automático Carlo Erba Fisons EA1108 CHNS-O, para la determinación de la composición elemental (%C, %H, %N, %O) y análisis de los biopolímeros constituyentes según normas TAPPI T 204 om-88 y T 222 om-88. Las

determinaciones de composición de las cenizas se llevaron a cabo mediante espectrofotometría de absorción atómica con un instrumento Perkin Elmer Analyst 200 y lámparas de cátodo hueco (para cada elemento) de la misma marca.

Las mediciones de la cinética de pirólisis del aserrín sin tratar y demineralizado se realizaron mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico, desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Se empleó un analizador térmico simultáneo TG-DSC/DTA TA Instruments SDT Q600. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando masas de muestra de 10 mg, diámetro de partícula = 44 - 74 µm, caudal de nitrógeno de 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Para la obtención y la determinación del rendimiento de los productos de pirólisis, se realizaron ensayos de pirólisis, en condiciones de operación pre-establecidas (T = 500 °C, caudal de nitrógeno = 200 ml/min, diámetro de partícula = 250 - 500 µm). El equipo empleado consistió en un reactor de lecho fijo calefaccionado por un horno eléctrico con control y programación de temperatura, sistemas de alimentación y control de flujo gaseoso. A la salida del reactor, se utilizó un tren de condensación usando alcohol isopropílico a -10°C como solvente. Los rendimientos de los bio-oils y del bio-char se evaluaron como las relaciones entre las masas totales determinadas experimentalmente y las masas iniciales de muestra libre de humedad, mientras que los correspondientes a los productos gaseosos se estimaron por diferencia. Las fracciones gaseosas obtenidas a distintos tiempos de reacción se analizaron mediante cromatografía gaseosa. Se empleó un equipo Shimadzu GC-8 provisto con un detector de conductividad térmica. Se utilizó una columna empacada concéntrica Altech CTR I, 6 ft x 1/4 in, empleando argón como gas carrier a una temperatura de 25 °C.

La caracterización textural de los bio-chars se realizó a partir de la determinación de isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C), empleando un sortómetro automático Micromeritics ASAP 2020 HV. Se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}). El volumen total de poros (V_t) se calculó a partir del volumen de N₂ adsorbido a la máxima presión relativa (p/p₀ = 0.99). El radio medio de poro (R_m) se calculó a partir de: $R_m = 2 V_t / S_{BET}$.

Para obtener información sobre los componentes del bio-oil, se realizaron ensayos adicionales mediante pirólisis analítica combinada con cromatografía gaseosa (Py-GC) para el aserrín pristino y demineralizado (diámetro de partícula = 44 -74 µm). Se utilizó un equipo Pyroprobe CDS 1000 y un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 serie II. La pirólisis de las muestras se llevó a cabo a 500 °C durante 20 segundos. El cromatógrafo se equipó con una columna Innowax 35 m x 0.32 mm y un detector de ionización de llama utilizando nitrógeno (5 ml/min) como gas carrier. El programa del horno fue: isotérmico a 45 °C durante 4 min, 3 °C/min hasta 280 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 20 min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis próximo, elemental y de biopolímeros constituyentes para el aserrín sin tratamiento (ST) y demineralizado (DM) se presentan en la Tabla 1.

Muestra	ST	DM
<u>Análisis próximo</u> ^(a)		
Volátiles (%)	77.4	79.5
Cenizas (%)	1.4	0.2
Carbono fijo (%) ^(b)	21.2	20.3
<u>Análisis elemental</u> ^(c)		
%C	48.0	51.0
%H	5.7	5.7
%N	0.2	0.3
%O ^(b)	46.1	43.0
<u>Análisis de biopolímeros</u> ^(d)		
Lignina (%)	24.1	39.6
Holocelulosa (%) ^(b)	75.9	60.4

(a) Base seca; (b) Estimado por diferencia; (c) Base seca y libre de cenizas; (d) Base seca y libre de extractivos

Tabla 1: Caracterización química del aserrín de Cina-cina sin tratar (ST) y del aserrín demineralizado mediante lavado con ácido clorhídrico (DM)

Los resultados del análisis próximo y la composición elemental del aserrín sin tratar son similares a otros informados en la bibliografía para maderas duras (Saidur et al., 2011). Asimismo, los resultados de la Tabla 1 indican que el tratamiento ácido aplicado resulta efectivo para remover más del 85% del contenido de cenizas del aserrín de Cina-cina. Este también conduce a incrementar el contenido de los materiales volátiles y %C, mientras que el %O disminuye. La tendencia concuerda con

resultados de la literatura publicados para otros recursos lignocelulósicos (Fahmi et al., 2008). El aumento en el contenido de lignina en el recurso tratado se debería principalmente a la hidrólisis ácida de la hemicelulosa (Eom et al., 2011).

La comparación de los análisis de cenizas para el aserrín sin tratar y demineralizado (Tabla 2) permite corroborar la efectividad del tratamiento ácido. El tratamiento disminuyó considerablemente el contenido de los metales alcalinos y alcalinotérreos en las cenizas, en concordancia con otros trabajos publicados (Das et al., 2004; Shi et al., 2012).

Muestra / Contenido (ppm)	Na	K	Mg	Ca	Al	Fe	Si
ST	106900	53200	57300	236600	14300	6900	118800
DM	30400	32500	5100	58900	4100	22400	345000

Tabla 2: Composición de las cenizas de los recursos sin tratamiento (ST) y demineralizados (DM)

La Figura 1 muestra las curvas termogravimétricas determinadas para la pirólisis del aserrín sin tratar y demineralizado. En esta figura se representa la fracción másica instantánea (libre de cenizas), $W=m/m_0$, siendo m la masa instantánea y m_0 la masa inicial, en función de la temperatura.

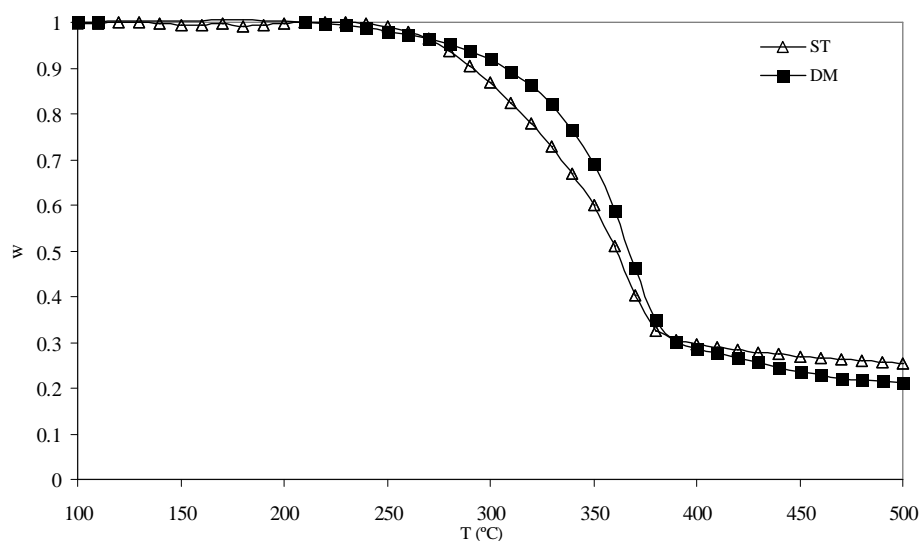


Figura 1: Curvas termogravimétricas para la pirólisis del aserrín sin tratar (ST) y demineralizado (DM).

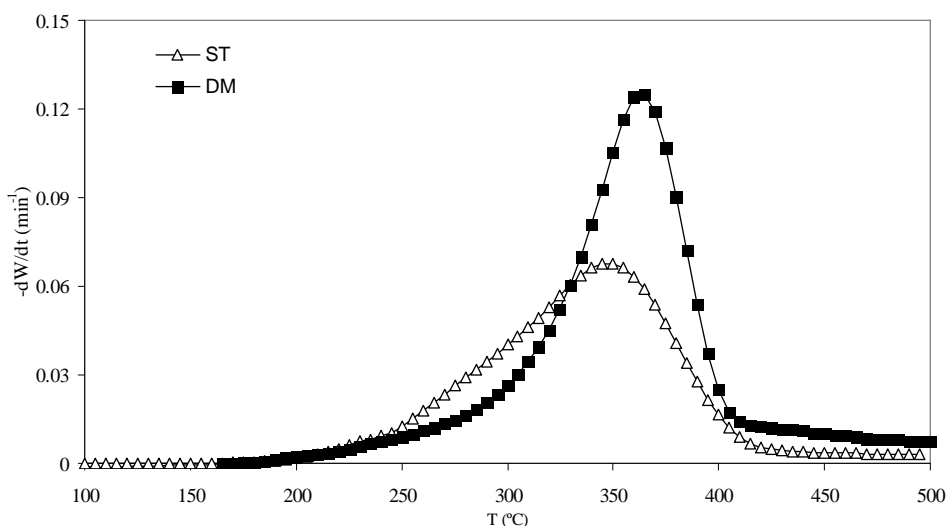


Figura 2: Efecto de la temperatura sobre las velocidades de degradación térmica del aserrín sin tratar (ST) y demineralizado (DM)

Los perfiles de velocidad de degradación del aserrín sin tratamiento y demineralizado en función de la temperatura se obtienen a partir de la diferenciación de las curvas de fracción másica en función del tiempo. Estos perfiles se ilustran en la Figura 2. En la Tabla 3, se presentan los principales parámetros que caracterizan a los termogramas y perfiles de velocidad de degradación.

Como puede apreciarse en las Figuras 1 y 2, el tratamiento ácido aplicado modifica el comportamiento pirolítico del aserrín. Se observa un aumento en la estabilidad térmica del material demineralizado respecto del recurso sin tratar, que se evidencia en un incremento de la temperatura de inicio de su descomposición.

Parámetro / Muestra	ST	DM
$T_{\text{inicio}}, ^\circ\text{C}$	200	220
$T_{\text{pico}}, ^\circ\text{C}$	350	370
$T_{\text{final}}, ^\circ\text{C}$	420	410
$W_r (T= 500 ^\circ\text{C})$	0.25	0.21
W_{pico}	0.60	0.54
$(-dW/dt)_{\text{pico}}, \text{min}^{-1}$	0.067	0.125

Tabla 3: Parámetros característicos de las curvas termogravimétricas y de los perfiles de velocidad de pirólisis para el aserrín prístino (ST) y demineralizado (DM).

También se puede apreciar que la máxima velocidad de degradación se desplaza hacia una mayor temperatura (de 350 °C a 370 °C, aproximadamente) por efecto del tratamiento aplicado, mientras que la magnitud de dicha velocidad se incrementa en un 85%, 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 (W_r) del aserrín demineralizado resulta menor que la observada para el recurso sin tratar (0.25 y 0.21, respectivamente) a la máxima temperatura del rango investigado. Asimismo, la menor fracción de residuo sólido que se alcanza para la pirólisis del material a la máxima temperatura de degradación (Figura 1) resulta consistente con el mayor contenido de volátiles del aserrín de Cina-cina demineralizado (Tabla 1). Este comportamiento podría deberse al efecto catalítico que ejercerían los minerales presentes naturalmente en el aserrín sobre las reacciones secundarias que tienen lugar 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).

Con el objeto de estimar los parámetros cinéticos que caracterizan la degradación térmica del aserrín sin tratar y demineralizado, se llevó a cabo el modelado de las curvas termogravimétricas. 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:

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

Este modelo de tres parámetros característicos, k_0 , E_A , y W_∞ , de sencilla aplicación, puede considerarse, en general, como una aproximación adecuada. Para ambas muestras, el modelo permitió representar en forma satisfactoria los resultados experimentales hasta 500 °C, aproximadamente. Hasta esta temperatura, la degradación del material se debería principalmente a la descomposición térmica de la celulosa y hemicelulosa que componen el aserrín. (Bonelli et al., 2001).

Los parámetros característicos del modelo, estimados mediante análisis de regresión no lineal para el aserrín sin tratar y demineralizado, se detallan comparativamente en la Tabla 4.

Parámetro	ST	DM
$k_0 (\text{min}^{-1})$	5.0×10^3	1.1×10^4
$E_A (\text{kJ mol}^{-1})$	56	60
W_∞	0.25	0.21

Tabla 4: Parámetros cinéticos estimados para la degradación del aserrín prístino (ST) y demineralizado (DM).

Se observa un aumento en el valor de la energía de activación, para la pirólisis del aserrín demineralizado respecto al valor determinado para el material sin tratar, que refleja el efecto catalítico que ejercerían los minerales sobre la degradación térmica del recurso virgen.

En la Figura 3, se ilustran comparativamente los rendimientos obtenidos para los tres tipos de productos de pirólisis al emplear el aserrín prístino y demineralizado. Como puede apreciarse, la remoción de minerales conduce a incrementar los rendimientos de los bio-oils, a expensas de la disminución del rendimiento del bio-char y de los productos gaseosos. En concordancia con los presentes resultados, otros autores también informan un aumento en la fracción de productos líquidos al demineralizar materiales lignocelulósicos y someterlos a pirólisis (Das et al., 2004; Shi et al., 2012).

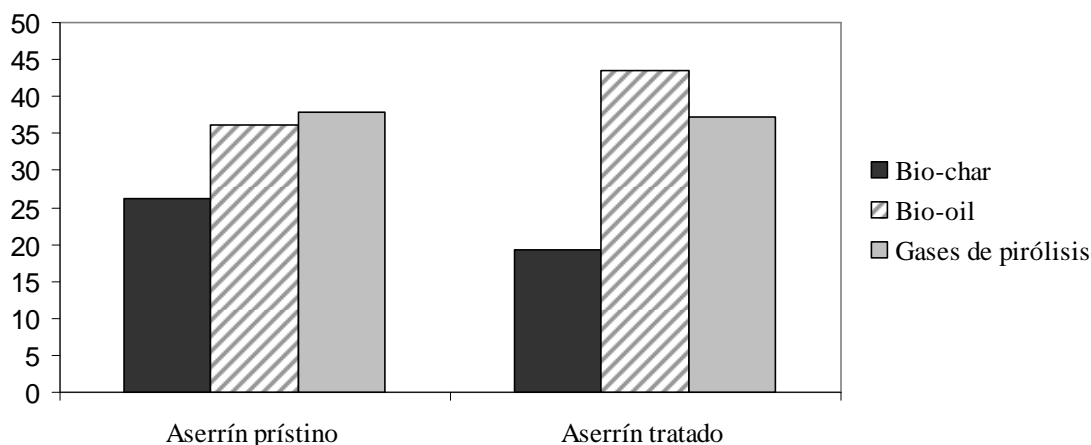


Figura 3: Efecto de la demineralización del aserrín de Cina-cina sobre los rendimientos de los tres tipos de productos de pirólisis.

En la Figura 4 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 para los bio-chars resultantes de la pirólisis del aserrín prístino y demineralizado. En la Tabla 5 se listan los parámetros texturales evaluados a partir de estas isotermas. Como se puede observar, la reducción del contenido mineral intensificó el desarrollo de poros en el bio-char. El desarrollo de los poros depende, esencialmente, de la liberación de material volátil en el curso de la pirólisis. El mayor contenido de volátiles del aserrín demineralizado y el menor tiempo de residencia de éstos debido al incremento en la velocidad de reacción a temperaturas en el rango de aproximadamente 325 – 400°C (Figura 2) podrían explicar el aumento en el desarrollo de las estructuras porosas (Gonzalez et al., 2008).

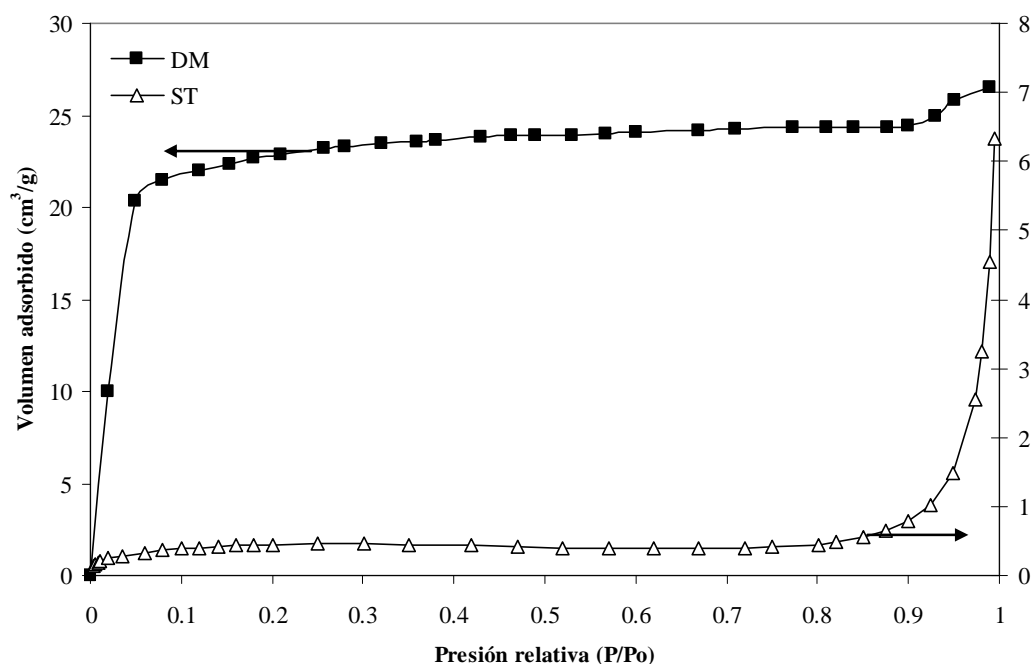


Figura 4: Isotermas de adsorción de N_2 (-196°C) para los bio-chars resultantes de la pirólisis del aserrín prístino (ST) y demineralizado (DM)

Muestra	ST	DM
S_{BET} (m^2/g)	1.6	73.8
V_T (cm^3/g)	0.01	0.04
R_m (nm)	1.4	0.2

Tabla 5: Características texturales de los bio-chars resultantes de la pirólisis del aserrín prístino (ST) y demineralizado (DM)

En la Figura 6 se presentan los resultados obtenidos para la pirólisis de la biomasa prístina y demineralizada con la técnica Py-GC, que permiten inferir los componentes principales en los bio-oils. Se relevan las áreas porcentuales de los cuatro principales productos de alto peso molecular de la pirólisis de las muestras (furfural, levoglucosenona, hidroximetilfurfural y levoglucosano) atribuibles fundamentalmente a la degradación térmica de la celulosa (Patwardhan et al., 2010). La Cina-cina, al pertenecer al grupo de plantas gimnospermas, tiene una lignina abundante en unidades de siringilpropano (Walker, 1993). Así, se relevan también dos de los principales productos de la pirólisis de la lignina que caracteriza a este tipo de árboles: siringol y 4-metil-siringol.

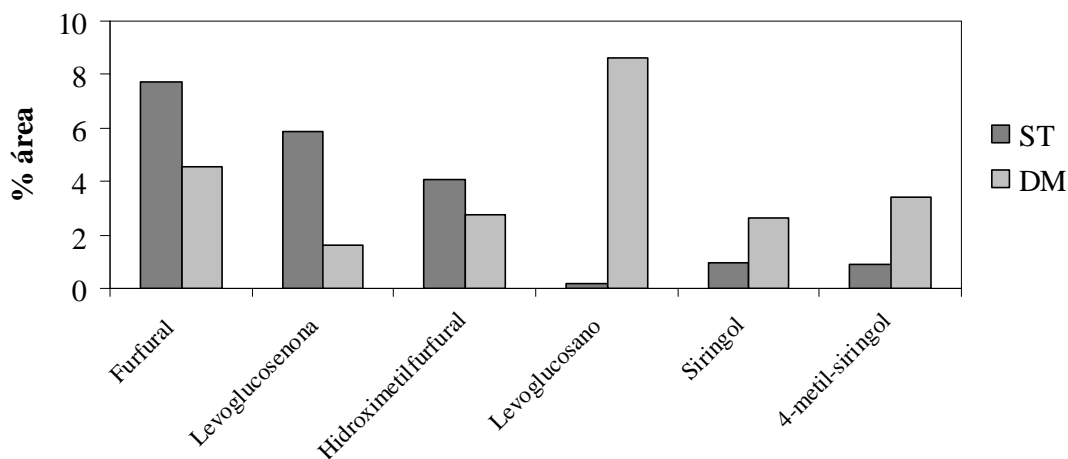


Figura 6: Productos característicos de la pirólisis (en % de área relativa) del aserrín sin tratar (ST) y demineralizado (DM)

La pirólisis del aserrín demineralizado genera una importante cantidad de levoglucosano. En cambio, el contenido de furfural e hidroximetilfurfural disminuyen con la remoción de los minerales. Los iones calcio presentes en el aserrín virgen inducirían la fisión hemolítica de los anillos de glucosa de la celulosa que produciría estos dos furanos. Para el aserrín demineralizado, el mecanismo de reacción preponderante sería la ruptura de la unión glicosídica que daría como principal producto el levoglucosano (Patwardhan et al., 2010). Por otra parte, el incremento del área porcentual de los dos derivados de la lignina informados podría deberse al aumento relativo del contenido de lignina en el aserrín tratado (Tabla 1).

Las Figuras 7 y 8 muestran los perfiles de concentración versus el tiempo de reacción de los principales gases de pirólisis (H_2 , CH_4 , CO y CO_2) para la pirólisis del aserrín de Cina-cina prístino y demineralizado.

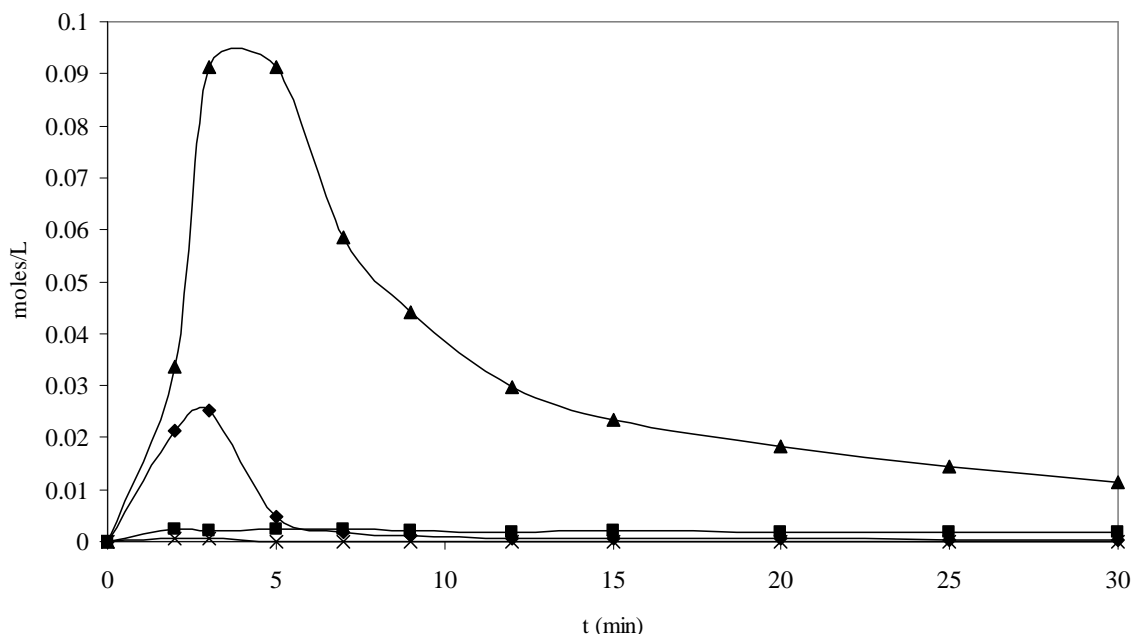


Figura 7: Evolución temporal de la concentración de las principales especies gaseosas producidas en la pirólisis del aserrín sin tratar. \blacktriangle : dióxido de carbono; \blacklozenge : monóxido de carbono; \blacksquare : metano; \times : hidrógeno.

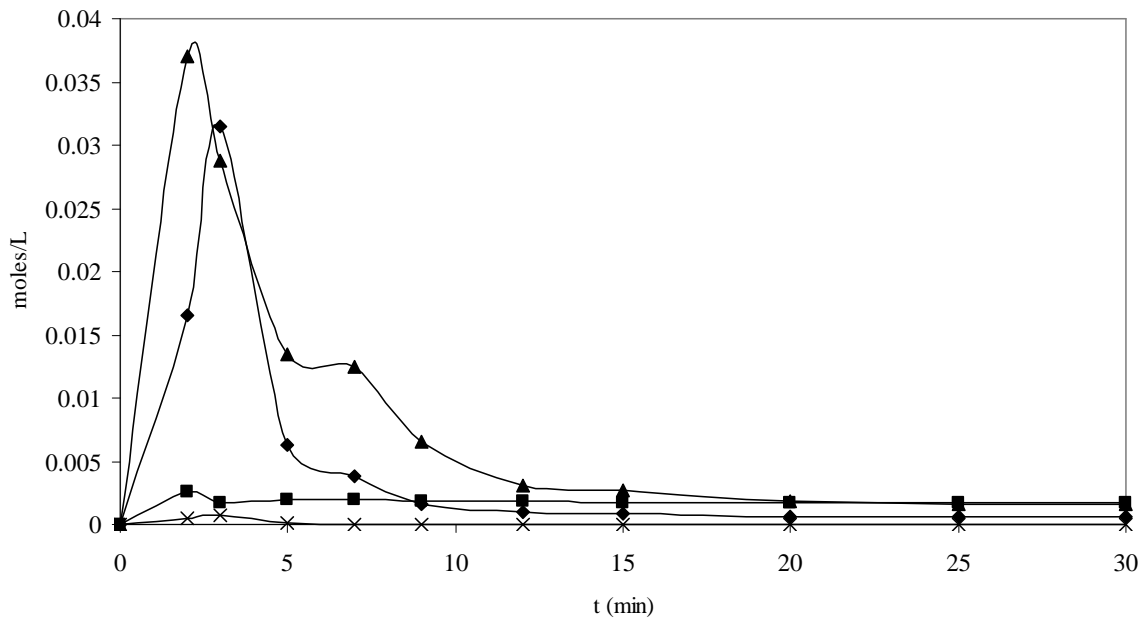


Figura 8: Evolución temporal de la concentración de las principales especies gaseosas producidas en la pirólisis del aserrín demineralizado. ▲ : dióxido de carbono; ◆ : monóxido de carbono; ■ : metano; × : hidrógeno.

El principal producto gaseoso de la pirólisis del aserrín prístino es el CO₂. Los metales alcalinos y alcalinotérreos presentes en el aserrín sin tratar promoverían las rupturas de uniones carbonilo y carboxilo que facilitan la generación de este gas (Shi et al., 2012). En el caso de la biomasa demineralizada, estas reacciones resultarían menos favorecidas.

Para el cálculo del poder calorífico superior, primeramente se obtiene la producción total de cada gas, integrando en el tiempo la producción instantánea. Luego, se aplica la siguiente ecuación, siendo G_i el total de moles producidos por unidad de masa de biomasa:

$$\text{HHV [MJ/kg]} = 0.802 G_{\text{CH}_4} + 0.286 G_{\text{H}_2} + 0.283 G_{\text{CO}}$$

De este modo, los poderes caloríficos resultan 2.2 MJ/kg biomasa para los gases obtenidos a partir del aserrín demineralizado y 1.7 MJ/kg biomasa para aquellos generados a partir del prístino. El mayor poder calorífico de los gases que resultan del recurso tratado es consecuencia de la mayor producción de CO y CH₄.

CONCLUSIONES

Se estudió en forma comparativa la cinética del proceso de pirólisis de aserrín de Cina-cina sin tratar y previamente sometido a un tratamiento ácido de demineralización. Las mediciones cinéticas demostraron que la remoción de minerales desplaza el inicio del proceso y la máxima velocidad de pirólisis hacia temperaturas mayores. Los datos cinéticos para las dos muestras se ajustaron satisfactoriamente mediante un modelo convencional, notándose un aumento en la energía de activación para la degradación del recurso demineralizado respecto a aquel sin tratar.

La demineralización modificó los rendimientos de los bio-oils, bio-char y gases generados en la pirólisis del aserrín prístino y demineralizado en condiciones pre-establecidas de operación. Esta condujo a incrementar un 22% el rendimiento de los bio-oils, a expensas de la disminución en los rendimientos del bio-char y de los productos gaseosos en 20% y 3%, respectivamente. La remoción de minerales también condujo a generar un bio-char cuya mayor área superficial BET permitiría su potencial aplicación como adsorbente de baja calidad o remediador de suelos. Además, el mayor poder calorífico superior de los gases producidos en la pirólisis del aserrín demineralizado ayudaría a favorecer la sustentabilidad energética de este proceso. Por otra parte, la demineralización modificó la producción de levoglucosano y furanos en los volátiles condensables, principales responsables de la formación del bio-oil, sugiriendo cambios en su composición.

NOMENCLATURA

E_A: energía de activación (kJ mol⁻¹)
k: constante de velocidad específica (min⁻¹)
k₀: factor preexponencial (min⁻¹)
m: masa instantánea (g)
m₀: masa inicial (g)
p: presión de equilibrio (Pa)
p₀: presión de saturación (Pa)
R: constante universal de los gases (J mol⁻¹ K⁻¹)
R_m: radio medio de poros (nm)

S_{BET} : área específica BET (m^2/g)
 V_{T} : volumen total de poros (cm^3/g)
W: fracción másica instantánea
 W_{∞} : fracción másica residual

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET (PIP 11220090100183) y de la Universidad de Buenos Aires (20020100100785).

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.
- Bridgwater, A.V. (2012) Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94.
- Das P., Ganesh A., Wangikar P. (2004). Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy*, 27, 445-457.
- De Lange, W.J., Stafford, W.H.L., Forsyth, G.G., Le Maitre, D.C. (2012). Incorporating stakeholder preferences in the selection of technologies for using invasive alien plants as a bio-energy feedstock: Applying the analytical hierarchy process. *Journal of Environmental Management*, 99, 76-83.
- Di Blasi C., Galgano A., Branca C. (2009). Influences of the chemical state of alkaline compounds and the nature of alkali metal on wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 7, 3359-3369
- Eom, I-Y, Kim, K-H., Kim, J-Y., Lee, S-M., Yeo, H-M., Choi, I-G., Choi, J-W. (2011) Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. *Bioresource Technology*, 102, 3437-3444.
- Eom I-Y., Kim, J-Y., Kim, T-S., Lee, S-M, Choi, D., Choi, I-G., Choi, J-W. (2012). Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 104, 687-694.
- Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Donnison, I., Yates, N., Jones, J.M. (2008). The effect of lignin and inorganic species in biomass pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel*, 87, 1230-1240.
- Gonzalez, J.D., Kim, M.R., Buonomo, E.L., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. (2008). Pyrolysis of biomass from sustainable energy plantations: effect of mineral matter reduction on kinetics and charcoal pore structure. *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30, 809-817.
- Nunell, G.V., Fernández, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. (2012). Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater. *Biomass and Bioenergy*, 44, 87-95.
- Patwardhan, P.R., Satrio, J.A., Brown, R.C., Shanks, B.H. (2010). Influence of inorganic salts on the primary products of cellulose. *Bioresource Technology*, 101, 4646-4655.
- Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. (1995). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, 74, 1812-1822.
- Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., and Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2262-2289.
- Shi, L., Yu, S., Wang, F-C., Wang, J. (2012). Pyrolytic characteristics of rice straw and its constituents catalyzed by internal alkali and alkali earth metals. *Fuel* 96, 586-594.
- Walker, J.C.F. (1993). Primary wood processing, Chapman & Hall, London, UK.

ABSTRACT

Kinetics of the pyrolysis process of sawdust from Cina-cina, pristine and demineralized, is comparatively investigated in order to examine the effect of the minerals naturally present in this biomass resource. Non-isothermal thermogravimetric analysis is applied for this purpose. Likewise, from experiments performed in a bench-scale installation at 500°C, yields of the three kinds of pyrolysis products (gases, bio-char and bio-oil) are determined. Their composition and some other physico-chemical characteristics are analyzed. Demineralization shifts the process onset and the maximum degradation rate to higher temperatures, and leads to enhance the activation energy. The bio-char arising from the pyrolysis of the demineralized sawdust shows a higher pore development than that obtained for the bio-char from the pristine sawdust. Removal of the minerals also causes an increase in levoglucosan yield in the condensable volatile products, at the expense of a decrease in furans, and raises the higher heating value of the generated gases.

Keywords: bio-energy, pyrolysis, demineralization, Cina-cina, sawdust