

## RESUMEN

Se estudia la degradación térmica de un residuo agroindustrial, cáscaras de avellanas y sus principales componentes (holocelulosa y lignina), mediante análisis termogravimétrico a temperatura variable. La información obtenida permite comparar la reactividad del residuo respecto de la de sus principales componentes y llevar a cabo el modelado de la pirólisis del mismo.

## INTRODUCCION

La creciente amenaza de extinción de los combustibles fósiles hace imprescindible la búsqueda de fuentes alternativas para la generación de energía y/o la obtención de productos químicos. La utilización de biomasa en procesos de conversión térmica (pirólisis, combustión, gasificación) resulta atractiva no sólo por tratarse de un recurso renovable sino también porque el empleo de la misma contribuirá a disminuir los problemas actuales de contaminación ambiental.

La cinética de degradación térmica de residuos lignocelulósicos (pirólisis) resulta de fundamental interés para un adecuado diseño y modelado de reactores de pirólisis y gasificación (1). Sin embargo, el estudio de la misma es compleja debido a la heterogeneidad de éstos residuos, constituidos principalmente por fracciones de holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) y lignina, las que a su vez, están formadas por mezclas de biopolímeros de diferente reactividad (1).

Durante la pirólisis ocurren diversas reacciones en serie y en paralelo, las que se caracterizan por distintos coeficientes de velocidad específica, que dependen de la temperatura final y el nivel de conversión alcanzado. En consecuencia, los parámetros cinéticos de este proceso varían con el transcurso del mismo. El presente trabajo se orienta al estudio cinético de la pirólisis de un residuo lignocelulósico, cáscaras de avellanas y a la comparación de la reactividad del mismo respecto de la de sus principales componentes. En este sentido, se aplicaron distintos modelos a fin de ajustar los datos experimentales y evaluar los parámetros cinéticos.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales empleados en este trabajo son : cáscaras de avellanas y sus principales componentes, holocelulosa y lignina, obtenidos a partir de las mismas según normas TAPPI. Las mediciones cinéticas se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno mediante análisis no isotérmico, empleando una balanza termogravimétrica marca NETZSCH, modelo STA 409. La misma opera con un sistema de adquisición de datos y de alimentación - regulación de flujo acoplado. Se realizaron ensayos preliminares para la determinación de las condiciones óptimas de operación. Estas fueron:

Masa de muestra: 5 mg.

Velocidad de calentamiento: 10 K/min.

Diámetro de partícula:  $\leq 44 \mu\text{m}$ .

Caudal de nitrógeno total: 200 ml/min.

Rango de temperatura: 293-1273 K.

## RESULTADOS Y ANALISIS

### Comparación entre la reactividad del residuo estudiado y sus componentes

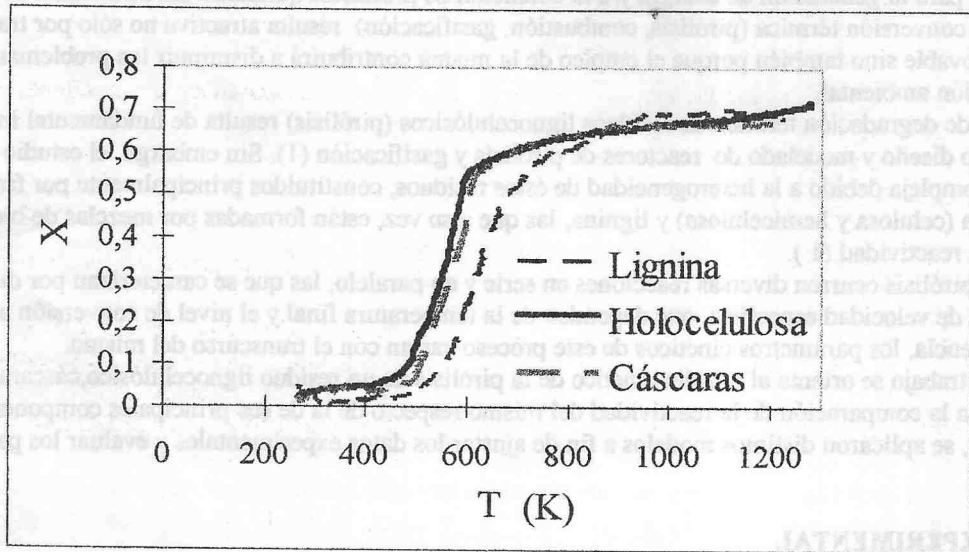
A partir de los termogramas, se calculó la conversión del sólido de acuerdo a:

$$X = (m_0 - m_t) / m_0$$

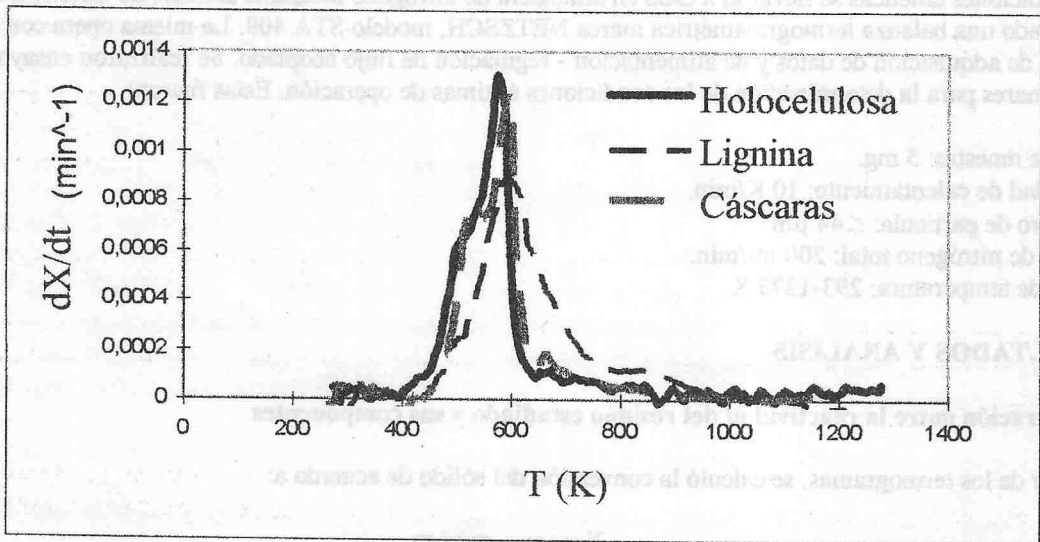
En la Figura 1 se presentan las curvas de conversión versus temperatura obtenidas para las cáscaras y sus componentes. Las cáscaras de avellanas (70% de holocelulosa y 30% de lignina) presentan un comportamiento similar al de su componente mayoritario, la holocelulosa. Como puede apreciarse, el componente más reactivo resulta ser la holocelulosa, la cual se descompone a más bajas temperaturas y alcanza mayores niveles de conversión. La lignina se degrada más lentamente en un rango más amplio de temperaturas. Esto indica que en el producto sólido de la pirólisis (char) queda presente gran parte de la lignina. En la figura 2 se muestran

las curvas de velocidad de reacción versus temperatura absoluta para las cáscaras de avellanas y sus componentes. La correspondiente a las cáscaras de avellanas presenta dos picos. Estos estarían asociados a la descomposición de la hemicelulosa, el de menor temperatura, y a la celulosa, el de mayor temperatura. Según la bibliografía, a veces éstos picos se unen en uno sólo muy amplio. Menos frecuentemente se observan tres picos. Bajo ninguna circunstancia se observa un pico que podría ser atribuido a la lignina. Esto se debe a que como se mencionó anteriormente, la lignina se descompone lentamente en un amplio rango de temperaturas, provocando sólo una suave modificación en la línea de base de las curvas (2, 3, 4). En este gráfico, también se puede observar que la curva de las cáscaras sigue un comportamiento similar al de la holocelulosa, componente mayoritario en las mismas. La velocidad de descomposición de las cáscaras desciende un poco respecto de la correspondiente a la holocelulosa y el desplazamiento de los picos hacia temperaturas más altas puede atribuirse a la presencia de lignina.

**Figura 1: CASCARAS DE AVELLANAS Y SUS COMPONENTES**



**Figura 2: CASCARAS DE AVELLANAS -VELOCIDAD DE REACCION VS T**



### Modelado de la pirólisis de las cáscaras de avellanas

Uno de los modelos más frecuentemente utilizado en la literatura, considera que la compleja red de reacciones que tiene lugar durante la pirólisis se puede representar en forma simplificada por medio de una única reacción de primer orden de acuerdo a:

$$dX/dt = K_{ap} (1-X).$$

aplicando la ecuación de Arrhenius para hallar la relación entre  $K_{ap}$  y la temperatura:

$$K_{ap} = A \exp (-E/RT).$$

La misma ajustó satisfactoriamente los datos experimentales en un rango restringido de temperaturas 475-580 K.

Asimismo, se empleó el modelo de distribución de energías de activación, de amplia aplicación en la pirólisis de carbones minerales. Este supone un conjunto de reacciones irreversibles de primer orden con diferentes energías de activación y un factor preexponencial constante para representar la pirólisis.

El modelo se representa según la siguiente ecuación:

$$1 - V/V^* = \int_0^t \int_0^{\infty} \exp(-A) \exp^{-E/RT} dt f(E) dE.$$

La curva de distribución de energías de activación  $f(E)$ , presenta las correspondientes a las diferentes reacciones irreversibles. Esta se define de manera tal que:

$$\int_0^{\infty} f(E) dE = 1$$

En este caso, se supuso una distribución gaussiana para la misma con una energía de activación media  $E_m$  y una desviación estándar  $\sigma$ .

Se aplicó también un modelo de desactivación que generalmente se emplea en estudios que involucran catalizadores. (5), (6) y (7) también lo utilizaron para modelar reacciones fluido-sólido no catalítico y (8) para la pirólisis de materiales biomásicos. Este modelo relaciona la velocidad de variación de la actividad del sólido con la conversión del mismo y predice un aumento de la energía de activación con la conversión de la siguiente manera:

$$K_{ap} = A \exp [ -E_0 ( 1 + \beta X^m ) / RT ].$$

Los parámetros cinéticos y los rangos de temperatura en los que se realizó el ajuste se muestran en la siguiente tabla:

Modelo	Rango de temperaturas(K)	A (min <sup>-1</sup> )	E (cal/mol)	$\beta$	m	R <sup>2</sup>	s %	CV %
Reacción única de 1° orden	475-580	29880	14308			0.999	0.021	0.37
Distribución normal de energías de activación	475-620	1500	$\bar{E}=11389$ $\sigma = 1277$			0.993	1.86	2.58
Desactivación	465-890	1025	10494	0.088	9	0.999	0.016	0.12

## CONCLUSIONES

La curva de conversión versus temperatura de las cáscaras de avellanas resulta ser similar a la de su componente en proporción mayoritario. En consecuencia, el comportamiento de las cáscaras de avellanas es semejante al de la holocelulosa.

Se aplicaron distintos modelos cinéticos para ajustar los datos experimentales. El modelo de Balci et al que predice un aumento de la energía de activación con la conversión del sólido ajustó satisfactoriamente en un rango más amplio de temperaturas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UBA y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por su apoyo financiero.

## NOMENCLATURA

$m_0$  = masa inicial  
 $m_t$  = masa instantánea  
 $V$  = volátiles totales liberados a tiempo  $t$   
 $V^*$  = volátiles efectivos presentes en el residuo  
 $A$  = factor preexponencial  
 $E$  = energía de activación  
 $K_{ap}$  = constante de velocidad específica aparente  
 $\beta, m$  = parámetros de ajuste  
 $R$  = constante de los gases  
 $T$  = temperatura absoluta  
 $\sigma$  = desviación estándar  
 $R^2$  = coeficiente de correlación  
 $s$  = desviación estándar del modelo.  
 $CV$  = coeficiente de variación.

## SUBINDICES

$o$  = inicial  
 $m$  = medio  
 $t$  = tiempo

## REFERENCIAS

1. M.J.Jr. Antal y Varhegyi, Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge. *Ind.Eng. Chem. Res.*, **34**, 703-717, 1995.
2. O.Faix, E.Jakab, F.Till, T. Szekeley, Study in Low Mass Thermal Degradation Products of Milled Wood Lignins by Thermogravimetry-Mass Spectrometry. *Wood Sci. Technol*, **22**, 323-334, 1988.
3. G.Varhegyi, M.J.Antal, T.Szekeley, P.Szabo, Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse. *Energy Fuels*, **3**, 329-336, 1989.
4. G.Varhegyi, P.Szabo, M.J.Antal, Reaction Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose and Hemicellulose in Biomass Materials. En *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V.Bridgewater, Blackie Academic and Professional: Londres, **2**, 1994a.
5. S.Balci, T.Dogú, G.Dogú, Structural Variations and a Deactivation Model for Gasification of Coal. *Ind.Eng. Chem. Res.*, **26**, 1454-1458, 1987.
6. T.Dogú, The importance of Pore Structure and Diffusion in the Kinetics of Gas-Solid Noncatalytic Reactions: Reaction of Calcined Limestone with  $SO_2$ . *Chem.Eng. J.*, **21**, 213-221, 1981.
7. D.C.Lee, J.L.Hodges, C.Georgakis, Modelling  $SO_2$  Emissions from Fluidized Bed Coal Combustor. *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 302-306, 1980.
8. S.Balci, T.Dogu y H.Yücel, Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **32**, 2573-2579, 1993.