

ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL DE DIFERENTES BIOMASAS VEGETALES

THERMOGRAVIMETRIC AND THERMAL ANALYSIS DIFFERENTIAL DIFFERENT VEGETABLE BIOMASSES

MSc. Enma Manals-Cutiño, Dr. Margarita Penedo-Medina, MSc. Giselle Giralt-Ortega

Universidad de Oriente, Facultad de Ingeniería Química. michel@fiq.uo.edu.cu

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados del análisis termogravimétrico y térmico diferencial practicados a cuatro tipos de biomásas vegetales. En las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura (TG) se pudieron diferenciar tres zonas fundamentales: una a temperatura inferior a 200 °C, etapa en la cual se evapora la humedad y se liberan el CO y CO₂. Luego se observó una etapa de mayor pérdida de masa, entre 200 y 400 °C, donde tiene lugar la descomposición de celulosa y hemicelulosa; y una tercera etapa de menor pérdida de masa, a temperatura por encima de 580 °C, donde ocurre básicamente la descomposición de la lignina. En el caso del bagazo de caña el 70 % se descompuso entre los 262 °C y 350 °C, ocurriendo la mayor pérdida de masa a 325 °C; mientras que un 17 % se descompuso entre 620 y 650 °C. En la descomposición de cascarilla de café ocurrió una pérdida de 44 % de masa, entre 200 y 400 °C; y entre 580 y 650 °C se descompuso un 34,86 % de la biomasa. El aserrín de pino se descompuso en un 67,75 % entre 200 y 400 °C; mientras que entre 580 y 650 °C tuvo lugar la descomposición de un 20,5 % de la biomasa. En la descomposición del residuo de tabaco los componentes más volátiles y la humedad se liberaron a una temperatura inferior a 140 °C; la zona de mayor pérdida de masa tuvo lugar en un intervalo mas amplio de temperatura (entre 227 °C y 460 °C), distinguiéndose dos zonas donde la biomasa pierde 34,3 % entre 227 y 320 °C, con dos picos máximos, uno a 240 °C y otro a 280 °C.

Palabras clave: análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial, bagazo de caña, cascarilla de café, residuo de tabaco, aserrín de pino.

ABSTRACT

This paper presents the results of thermogravimetric and differential thermal analysis performed on four types of biomass. In the curves of mass loss as a function of temperature (TG) was able to distinguish three main zones: a lower temperature to 200 °C or stage at which moisture is evaporated and released CO and CO₂. Then there was a period of increased mass loss, between 200 and 400 °C, where the decomposition of cellulose and hemicellulose, and third phase of lower mass loss at temperatures above 580 °C, which must occur essentially decomposition of lignin. In the case of the cane bagasse 70 % decomposed between 262 °C and 350 °C, the greatest loss occurring in mass to 325 °C, while 17 % was decomposed between 620 and 650 °C. In the decomposition of coffee husks was a 44 % loss of mass between 200 and 400 °C and between 580 and 650 °C decomposed is a 34,86 % of the biomass. Pine sawdust decomposed into a 67,75 % between 200 and 400 °C, while between 580 and 650 °C was the decomposition of 20.5% of the biomass. In the decomposition of the residue of tobacco the more volatile components and moisture are released at a temperature below 140 °C, the greatest mass loss took place in a wider range of temperature (227 °C - 460 °C), distinguishing two areas where the biomass lost 34.3% between 227 and 320 °C, with two peaks, one at 240 °C and other at 280 °C.

Keywords: thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, cane bagasse, coffee husks, waste of tobacco, pine sawdust.

INTRODUCCION

La aplicación de modernas tecnologías para la obtención de portadores energéticos y productos químicos tiene gran interés en el mundo actual, siendo de mucha importancia el perfeccionamiento de las mismas, de modo que sean capaces de garantizar el uso eficiente de los recursos naturales y la preservación del medio ambiente. En este contexto se incluyen los procesos de pirolisis de materiales lignocelulósicos, con los cuales se obtienen por ejemplo bio combustibles y carbón vegetal.

Para nuestro país resulta de mucha importancia desarrollar los procesos de pirolisis de biomasa vegetal, ya que se podrían aprovechar como materias primas desechos agro industriales como el bagazo y la paja de la caña, la cáscara de arroz y café, para obtener carbón vegetal y carbón activado, biocombustibles y líquidos de pirolisis los cuales son precursores de sustancias químicas especiales.

En la facultad de Ingeniería Química se han realizado investigaciones relativas a la pirolisis de materiales lignocelulósicos, dirigidas sobre todo a la aplicación de líquidos de pirolisis en la formulación de emulgentes para emulsiones combustibles (Falcón y Carbonell, 2002), la formulación de resinas fenol formaldehído (Díaz y Suárez, 2006), formulación de agentes espumantes (Varela et al., 2002); resalta también la utilización de líquidos de pirolisis como lixiviantes de minerales

lateríticos, los cuales han mostrado su capacidad como agentes selectivos en la lixiviación del cobalto y el níquel (Penedo et al., 2008a – 2008b).

Para el desarrollo de la pirolisis y favorecer la obtención de los líquidos de pirolisis, es necesario conocer acerca de los niveles de temperatura y velocidad de calentamiento adecuados. Una de las vías es el estudio del proceso de descomposición térmica de la biomasa por análisis termogravimétrico.

Con vistas a obtener esta información para biomásas disponibles en nuestro territorio, se proyectó la realización de este trabajo, el cual estuvo dirigido a realizar los análisis termogravimétricos de las siguientes biomásas de tipo vegetal: bagazo de caña, cascarilla de café, residuo de tabaco, y aserrín de pino; de modo que se pudieron obtener las zonas de temperaturas características de pérdida de masa, las temperaturas de máxima pérdida de masa y los porcentajes de pérdida de masa en cada una de ellas.

FUNDAMENTO TEORICO

La biomasa lignocelulósica, es una mezcla compleja de polímeros de carbohidratos conocidos como celulosa, hemicelulosa, lignina y pequeñas cantidades de otras sustancias como extractables y cenizas, los cuales están contenidos en la pared celular de las plantas. El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica comúnmente utilizada para estudiar las reacciones de descomposición de este tipo de materiales, en la determinación de las características de la devolatilización y los parámetros cinéticos, tales como la energía de activación y el factor pre-exponencial, así como la influencia de la temperatura y velocidad de calentamiento en el desarrollo de las reacciones de descomposición térmica y los mecanismos de reacción (Jauhiainen et al., 2004; Yaman, 2004; Carrier et al., 2011).

En los procesos de termoconversión la información relativa a la distribución de los productos y el desarrollo cinético se obtiene, en general, por dos vías clásicas:

- A partir de la curva de pérdida de masa, o curva termogravimétrica.
- A partir de la dinámica de formación de los productos en reactores de pirolisis a pequeña escala.

El análisis térmico ha sido definido como un grupo de técnicas en la cual una propiedad de una muestra es monitoreada con relación al tiempo o temperatura, en una atmósfera específica, a un régimen programado de temperatura (White et al., 2011). En el análisis termogravimétrico se registra la pérdida de peso de una muestra en la medida en que se incrementa la temperatura, hasta temperaturas de 1 200 °C, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósferas de reacción; obteniéndose por esta vía las curvas denominadas TG o termogramas y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG, en sus siglas en idioma inglés). En la figura 1 se muestran resultados típicos de análisis termogravimétrico, reportados por (Mészáros et al., 2004), los cuales realizaron el estudio de la descomposición de diferentes tipos de madera, obteniendo las curvas TG y DTG. Los resultados corresponden a madera de álamo y cortezas, pirolizadas a una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹. Según estos autores, el pico principal es dominado por la descomposición de la celulosa; el hombro que aparece a menor temperatura (alrededor de 300 °C) puede ser atribuido principalmente a la descomposición de la hemicelulosa; mientras que la descomposición de la lignina se plantea que ocurre en un amplio rango de temperatura (200–600 °C). Las

reacciones de descomposición de los extractables tienen lugar a baja temperatura lo cual es visible por el hombro ancho en la curva DTG aproximadamente desde los 50 °C hasta los 180 °C.

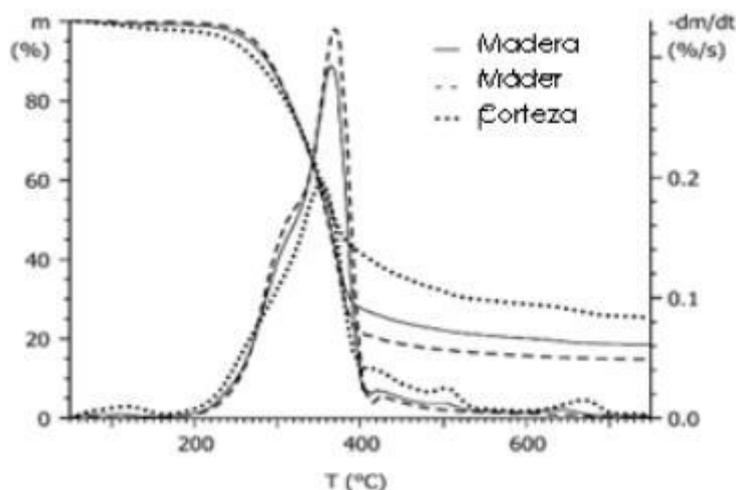


Fig. 1 Curvas TGA y DTG de madera de álamo, cortezas y madera entera (Madera + corteza) en atmósfera de argón (Mészáros et al., 2004)

Según Müller-Hagedorn et al. (2003), la descomposición térmica de la madera, desarrollada por análisis termogravimétrico de pequeñas muestras, revela dos regímenes de descomposición, y que el pico en la zona de descomposición a la menor temperatura puede estar asociado con la pirolisis de la hemicelulosa, y el pico a alta temperatura a la descomposición de la celulosa. Raveendran (1996) desarrolló estudios de la descomposición de residuos agrícolas, distinguiendo cinco intervalos de temperatura en los cuales se plantea que tiene lugar la descomposición de los diferentes componentes de la biomasa lignocelulósica tabla 1. En este caso se observa que la descomposición de la lignina (más estable térmicamente comparada con la celulosa y hemicelulosa) se incluye en un amplio intervalo de temperatura, desde 350 °C hasta temperaturas superiores a los 500 °C.

Tabla 1

Intervalos de temperatura de la descomposición de materiales lignocelulósicos

ZONA I	< 100 °C	Principalmente evolución de la humedad
Zona II	100 – 250 °C	Inicio de la descomposición de los extractables
Zona III	250 – 350 °C	Predomina la descomposición de la hemicelulosa
Zona IV	350 – 500 °C	Principalmente descomposición de celulosa y lignina
Zona V	> 500 °C	Principalmente descomposición de lignina

Las diferentes biomásas vegetales se caracterizan por su diversidad en cuanto a contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y componentes extractables como terpenos, taninos, ácidos grasos, aceites y resinas; humedad y materia mineral (White, et al., 2011). El contenido de estos componentes juega un papel fundamental en la distribución y composición de los productos de los procesos de termoconversión de la biomasa, que se alcanzan a determinadas condiciones de temperatura, régimen de calentamiento, atmósfera de reacción, entre otras

condiciones en que se desarrollan los complejos procesos heterogéneos de reacción. De ahí la importancia del análisis termogravimétrico, el cual constituye una vía para la caracterización térmica de los diferentes tipos de biomasa disponibles, y la evaluación de la reactividad y parámetros cinéticos.

MATERIALES Y METODOS

Las biomásas sometidas al estudio de descomposición térmica fueron el bagazo de caña, cascarilla de café, residuos de procesamiento de hojas de tabaco y aserrín de pino. Las muestras de fibras vegetales seleccionadas fueron tamizadas para eliminar las partículas de tamaño superiores a 4 mm.

La termogravimetría se llevó a cabo utilizando una termobalanza TGA Q-500 acoplada a un horno estándar y con flujo de nitrógeno de 50 mL.min⁻¹. Para obtener el termograma se registró la pérdida de peso de la muestra y la temperatura a intervalos de cuatro segundos.

La velocidad de calentamiento aplicada en los análisis fue de 40 K/min. Un software propiedad Shimadzu fue utilizado para calcular la velocidad de pérdida de peso contra la temperatura y obtener la curva DTG. Esta curva es esencial para identificar las etapas en las cuales las sustancias estudiadas se degradan; los picos representan los cambios bruscos de pérdida de peso y el intervalo de temperatura en el cual se produce.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las curvas típicas termogravimétricas (TG) relacionan la pérdida de peso como una función de la temperatura. En las figuras 2 y 3 se muestran los resultados de estos análisis para cada biomasa, conjuntamente con las curvas DTG. Pueden observarse en los gráficos de variación del peso vs temperatura los porcentajes de pérdida de peso en cada intervalo señalado. En la tabla 2 se muestran, a modo de resumen, las temperaturas de inicio, fin y punto máximo de cada pico, identificados en las curvas DTG.

En las curvas TG de las diferentes biomásas se observa una pérdida inicial de materias volátiles de las muestras a temperatura inferior de 200 °C, donde tiene lugar la evaporación de la humedad y liberación de CO, CO₂, y materiales extractables, coincidiendo con lo reportado por Mészáros et al, 2004.

Después de la pérdida de materia volátil, empiezan a descomponerse térmicamente los otros componentes. A la velocidad de calentamiento de 40 K/min, utilizada en las pruebas de termo gravimetría, la mayor pérdida de masa o salto se produjo para todas las biomásas entre 200 y 400 °C, observándose que el residuo vegetal que más se descompuso fue el bagazo de caña (figura 4).

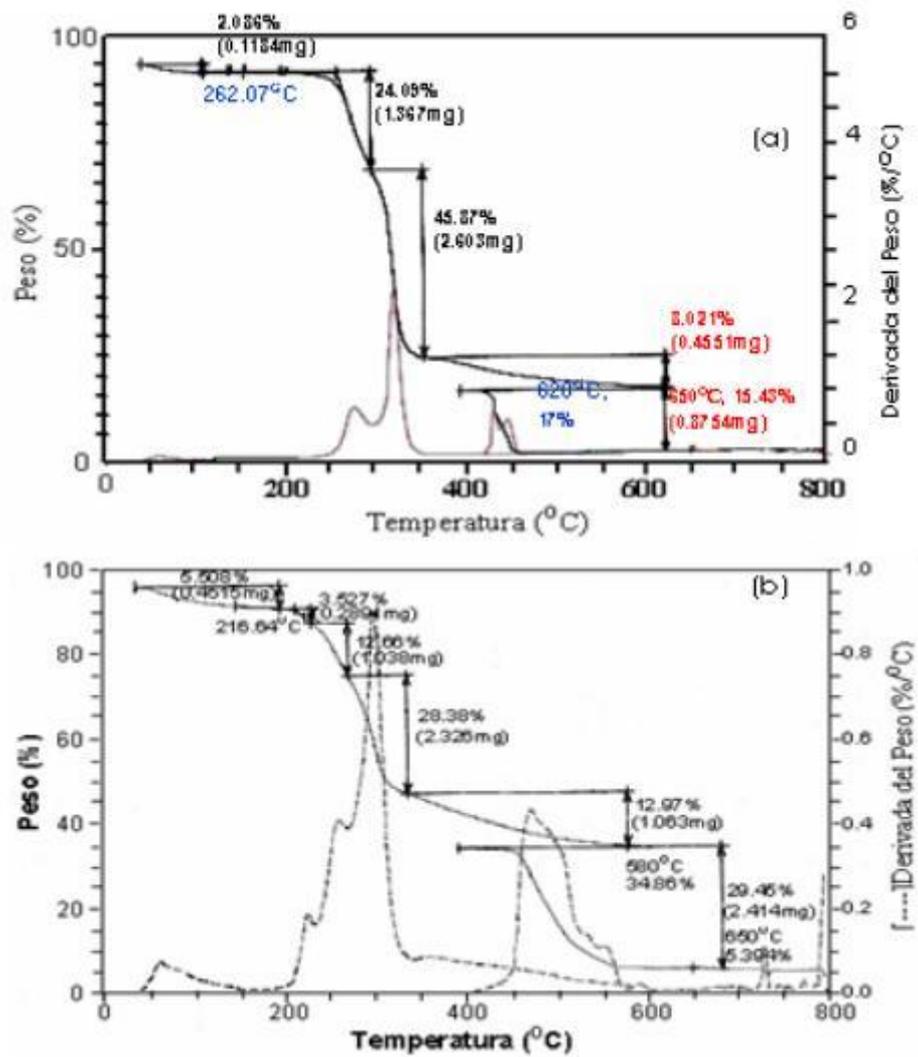


Fig. 2 Curvas TG y DTG correspondiente a la descomposición térmica de: a) Bagazo de caña; b) Cascarilla de café.

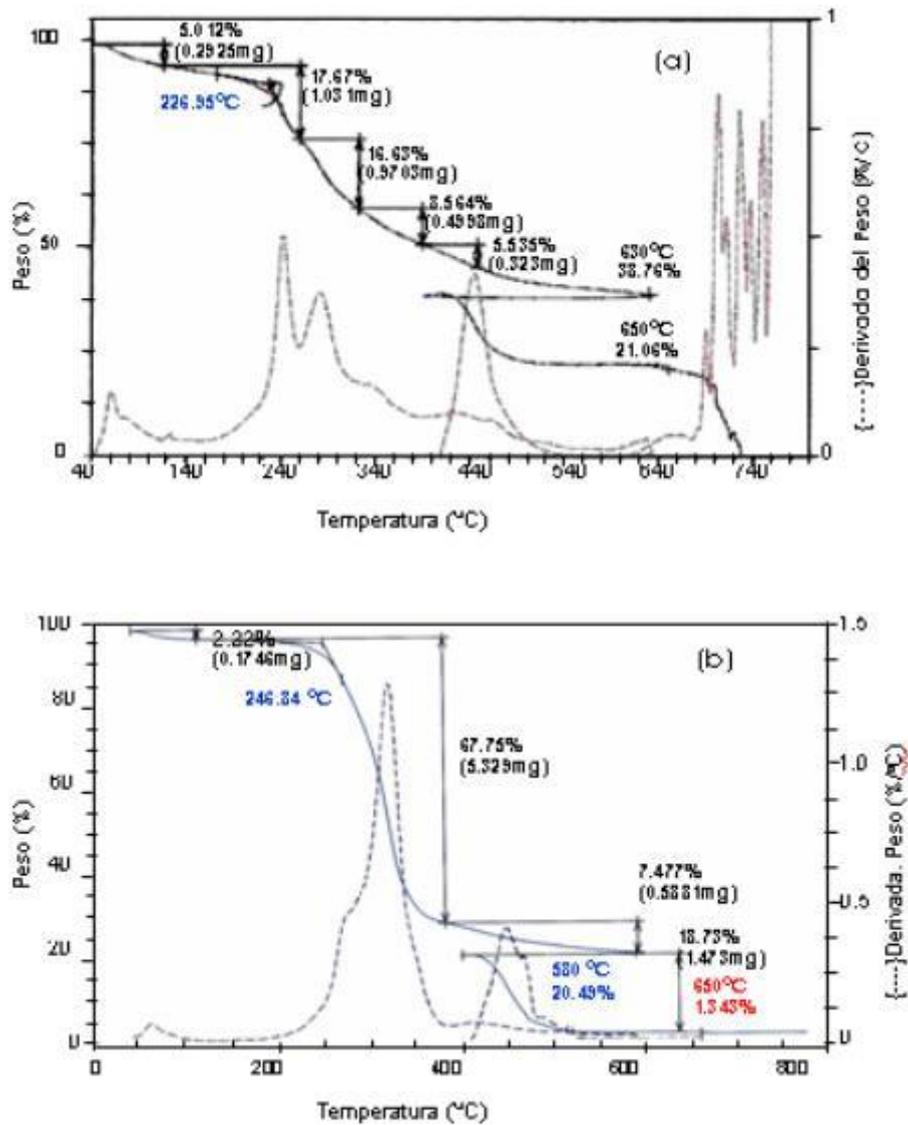


Fig. 3 Curvas TG y DTG correspondientes a la descomposición térmica de: a) Residuo de tabaco; b) Aserrín de pino.

Tabla 2

Rangos de temperaturas y temperaturas máximas de pérdida de peso para diferentes tipos de biomasa (°C)

Componentes	T ₁	T _{max1}	T ₂	T _{max2}	T ₃	T ₄	T _{max4}	T ₅
Bagazo de caña	262	275	300	325	350	620	630	650
Cáscara de café	200	267	276	300	400	580	605	650
Residuo de tabaco	227	240	260	280	320	630	640	650
Aserrín de pino	200	320	400	-	-	580	599	650

Como resultado de los análisis TG/DTG se puede resumir que:

1. Para el bagazo de caña el 70 % de esta biomasa se descompone entre los 262 °C y 350 °C. La temperatura máxima correspondiente a la mayor pérdida de masa fue de 325 °C. Otra zona importante de pérdida de masa corresponde a temperaturas entre 620 y 650 °C, donde debe ocurrir la descomposición de la lignina, componente minoritario en el bagazo de caña.

2. La mayor pérdida de masa en la descomposición de cascarilla de café tuvo lugar entre 200 y 400 °C, siendo de un 44 %. La temperatura máxima de descomposición fue de del pico de la curva DTG correspondiente 300 °C. La descomposición de un 34,86 % de la biomasa tuvo lugar a temperaturas entre 580 y 650 °C.

3. En la descomposición del residuo de tabaco los compuestos volátiles y la humedad se liberan a temperaturas inferiores a los 140 °C. La zona fundamental de descomposición tuvo lugar en un intervalo de 227 °C hasta 460 °C, observándose una disminución paulatina del peso; se distinguen en este intervalo dos regiones donde la biomasa pierde 34,3 % entre 227 y 320 °C, con dos picos máximos, uno a 240 °C donde ocurre la pérdida máxima de masa de 17,67 % y otro a 280 °C con una pérdida de masa de 16,63 %. Entre 630 y 650 °C la pérdida de masa fue de 21,06%.

4. El análisis termogravimétrico de aserrín de pino indica que la pérdida fundamental de masa, 67,75 %, ocurrió entre 200 y 400 °C; con un pico de temperatura máxima de 320 °C. Entre 580 y 650 °C ocurre la descomposición de un 20,49 % de la biomasa.

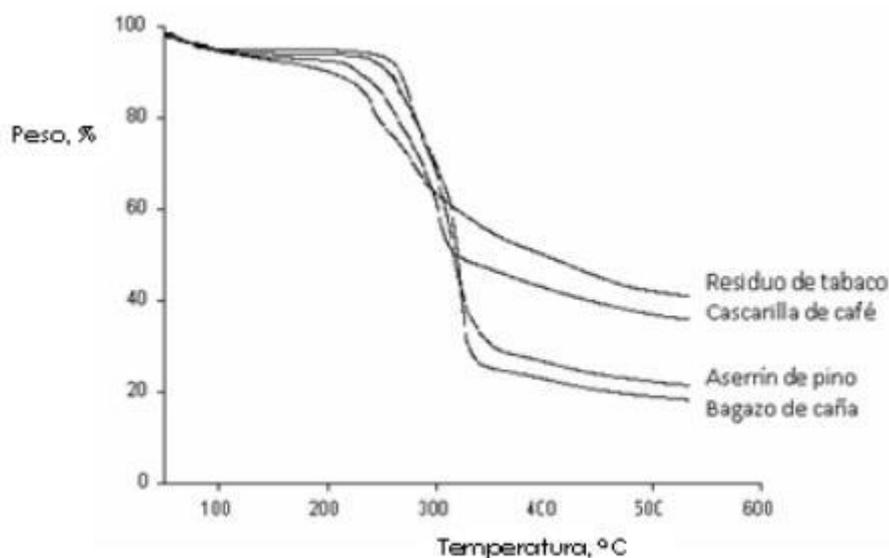


Fig. 4 Comparación de las curvas TG de los diferentes tipos de biomasa analizadas.

En la tabla 3 se muestra el contenido de carbono fijo y compuestos volátiles reportado por diferentes autores, para las cuatro biomásas. Se puede observar que el residuo de tabaco es el que muestra menor contenido de compuestos volátiles, siguiendo en orden la cascarilla de café, el bagazo de caña y el aserrín de pino; lo cual puede explicar el menor nivel de descomposición del residuo de tabaco y de la cascarilla de café en comparación con el aserrín de pino y el bagazo de caña.

Tabla 3

Composición de los diferentes tipos de biomasa y contenido de carbono fijo y compuestos volátiles

Biomasa	Carbono fijo %, base seca	Volátiles %, base seca	Referencia
Bagazo de caña	14,7	82,6	Kelley <i>et al.</i> , 2004
Cascarilla de café	19,1	78,5	Murillo B., 1974
Residuo de tabaco	13,43	67,67	Pütün <i>et al.</i> , 2007
Aserrín de pino	12,8***	86,6** 87 ***	**Liu <i>et al.</i> , 2002 *** Klass, 1998

CONCLUSIONES

Los procesos de pirólisis para el estudio de la descomposición térmica de la biomasa vegetal, aplicando el análisis termogravimétrico, conjuntamente con las curvas DTG obtenidas a partir de ellos, han permitido identificar las temperaturas características del proceso de descomposición. Se ha podido observar que todas las biomásas muestran tres zonas o regiones fundamentales de pérdida de masa. La primera zona, por debajo de los 200 °C, en la cual tiene lugar la pérdida de humedad y la emisión de CO, CO₂ y extractables. La pérdida de masa fundamental ocurre entre 200 y 400 °C, donde se descompone térmicamente la celulosa y hemicelulosa; a temperaturas por encima de 580 °C se produce una menor pérdida de masa y básicamente debe ocurrir la descomposición de la lignina. La biomasa que mostró un mayor grado de descomposición fue el bagazo de caña.

AGRADECIMIENTOS

Al Dpto. de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Universidad del País Vasco, por su colaboración en la realización de los análisis TG/DTG.

BIBLIOGRAFIA

1. CARRIER M., A. LOPPINET-SERANI, D. DENUX, J.M. LASNIER, F. HAM-PICHAVANT, F. CANSELL, C.A. MONIER. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. Biomass and Bioenergy. 35. 2011. Págs. 298-307.
2. DÍAZ V. M. y R. J. A. SUÁREZ, "Obtención y polimerización del alquitrán de pirólisis de aserrín de pino en cama fluidizada". Revista Cubana de Química, XVIII (1). 2006. Págs. 127-130.
3. FALCON H. y J. CARBONELL M. Fuel emulsion Employed Lignocellulosic Pyrolysis as Emulsifying Agents. Energy & Fuels. 17. 2002. Págs. 302-307.
4. JAUHAINEN J., J. A. CONESA, R. FONT, y I. MARTÍN-GULLÓN. Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. J. Anal. Appl. Pyrolysis 72. 2004. Págs. 9-15.

5. KELLEY, STEPHEN S. Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. *Biomass and Bioenergy* 27. 2004. Págs. 77-88.
6. Klass, D.L., *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. 1998.
7. LIU N. A., W. FAN, R. DOBASHI, L. HUANG, Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 63. 2002. Págs. 303-325.
8. MÉSZÁROS E., E. JAKAB, G. VÁRHEGYI, P. SZEPESVÁRY, B. MAROSVOLGYI. Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72. 2004. Págs. 317-328.
9. MURILLO, B. Reunión Internacional sobre la Utilización de Subproductos del Café en la Alimentación Animal y otras Aplicaciones Agrícolas e Industriales, 1. Costa Rica. 1974.
10. MULLER-HAGEDORN M., H. BOCKHORN, L. KREBS, U. MULLER. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 68. 2003. Págs. 231-249.
11. PENEDO M., J. FALCÓN, F. GONZÁLEZ, M. BLÁZQUEZ, J. MUÑOZ, A. BALLESTER, Extraction of metallic species from tailings of Caron process by sulphuric acid combined with pyrolysis organic agent, *HydroProcess 2008*. Centro de Convenciones, Hotel Sheraton, Santiago, Chile. 2008
12. PENEDO M., J. FALCÓN, F. GONZÁLEZ, M. BLÁZQUEZ, J. MUÑOZ, A. BALLESTER. Leaching of the tailings of the carbonate ammoniacal process for the nickel and cobalt extraction with pyroligneous acid. VIII International Conference on Clean Technologies for the World Mining Industry 2008. Santiago. Chile.
13. PUTUN, A.E., ONAL E., BURCU U. B., OZBAY N., Comparison between the "slow" and "fast" pyrolysis of tobacco residue. *Industrial Crops and Products*. 26 (3). 2007. Págs. 307-314.
14. VARELA Q. N., L. BROSSARD, B. DUPOTÉY, M. PENEDO, Influencia de las soluciones alcalizadas en la flotación de minerales de cobre. Parte I, *Tecnología Química*. XXII (1). 2002. Págs. 93-101.
15. White J.E., W. James Catallo, B.L. Legendrea. *Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies*.
16. Yaman S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*. 45. 2004. Págs. 651-671.

Recibido: Septiembre de 2010
Aprobado: Abril de 2011

MSc. Enma Manals-Cutiño. Universidad de Oriente, Facultad de Ingeniería Química.
michel@fiq.uo.edu.cu