

Caracterización química y estructural de residuos generados en la agroindustria

P. A. Della Rocca, P. R. Bonelli, E. G. Cerrella, A. L. Cukierman.*

PINMATE, Departamento de Industrias,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires, 1428, Buenos Aires, Argentina,
E-mail: patri@secyt.utn.edu.ar; analea@di.fcen.uba.ar.

Resumen

En este trabajo se realizó la caracterización química y textural de dos residuos vírgenes (cáscaras de avellanas y carozos de aceitunas) y sus chars, residuos sólidos obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis: 623 K, 873 K y 1123 K. El estudio químico se llevó a cabo mediante los análisis próximo, elemental y de constituyentes principales (holocelulosa, lignina y extractivos) de las muestras estudiadas. El examen textural de los sustratos se realizó por la determinación de las isothermas de adsorción empleando diferentes adsorbatos (N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K). A partir de los valores resultantes de las mismas se calcularon las superficies específicas obtenidas con la aplicación de los métodos de B.E.T y Dubinin Radushkevich, respectivamente. Estos resultados se analizaron y relacionaron con el fin de poder inferir sobre la porosidad de las muestras y sus variaciones producidas por efecto del tratamiento térmico.

Abstract

In this work, the chemical and textural characterization of two agroindustrial residues (hazelnut shells and olive stones) virgin and pyrolyzed at different temperatures: 623 K, 873 K and 1123 K was carried out. The chemical study was accomplished by proximate analysis, as well as analysis of elemental and principal constituents (holocellulose, lignine and extractives) analysis of the samples. The textural examination consisted of the determination of the adsorption isotherms employing different adsorbates (N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K). The specific surfaces were calculated by the application of the BET and Dubinin Radushkevich models. These results were analyzed and related with the purpose to infer the sample porosity and their changes by the thermal treatment.

* Ex integrante PINMATE, actualmente Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Buenos Aires, UTN, Medrano 951, 1179, Buenos Aires, Argentina

Introducción

La biomasa utilizada en procesos de conversión térmica (combustión, gasificación, licuefacción y pirólisis) incluye diferentes tipos de residuos: agrícolas, agroindustriales, forestales, pecuarios y urbanos, como así también a los denominados cultivos energéticos producidos específicamente para la obtención de combustibles. Los residuos agroindustriales se generan en los procesos de industrialización de productos agropecuarios. Ejemplos característicos de este tipo de aprovechamiento se presentan en la fabricación de azúcar a partir de la caña, en cuyo caso el bagazo puede utilizarse para alimentar las calderas de los ingenios, también el bagazo de uvas y de aceitunas se destinan a la producción de energía. Asimismo, a partir de los carozos de frutas y de aceitunas se puede obtener carbón activado, previa pirólisis y tratamiento térmico de los mencionados sustratos. El conocimiento de la composición y propiedades de la biomasa es de fundamental importancia para evaluar su potencialidad como materia prima en los procesos de conversión térmica (Graboski y Bain, 1979).

La biomasa está constituida por:

1. Componentes de las paredes celulares (celulosa, hemicelulosa y lignina)
2. Extractivos: algunas grasas e hidrocarburos (terpenos) solubles en éter y varios tipos de compuestos fenólicos, carbohidratos y proteínas que pueden solubilizarse en benceno, alcohol o agua.
3. Cenizas.

La proporción de componentes de las paredes celulares, extractivos y cenizas varían con el tipo de biomasa. El estudio químico y textural de los residuos es particularmente útil con el fin de evaluar la factibilidad de utilización de estos residuos en distintos procesos de conversión térmica o como precursores para la preparación de carbones activados mediante el método de dos etapas. Este involucra la pirólisis de los residuos y la posterior gasificación de los chars resultantes. La calidad de los carbones activados y su capacidad de adsorción dependen fundamentalmente de las características del precursor y de los parámetros texturales del char que están significativamente afectados por las condiciones de pirólisis empleadas.

En este trabajo se evaluaron las características químicas de los residuos y sus chars a diferentes temperaturas mediante análisis elemental, próximo y de los constituyentes principales (holocelulosa, lignina y sustancias solubles en alcohol-benceno). Asimismo, se llevó a cabo la caracterización textural de los residuos y sus chars por la determinación de las isotermas de adsorción, empleando diferentes adsorbatos (N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K).

Parte Experimental

- **Materiales:** Los materiales empleados en las experiencias son: cáscaras de avellanas y carozos de aceitunas. Se emplearon también éstos residuos pirolizados a diferentes temperaturas comprendidas en el rango de degradación térmica de los mismos, con el ob-

jeto de examinar sistemáticamente la evolución de sus principales características con el curso de la pirólisis.

- **Preparación de las muestras pirolizadas (chars):** Los residuos vírgenes se molieron y tamizaron hasta obtener fracciones de diámetro de partícula comprendido entre 1200 y 1400 μm . La pirólisis de los mismos se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de 2 cm de diámetro y 15 cm de largo, inertizado mediante circulación de nitrógeno. El reactor se ubicó en el interior de un horno eléctrico con controlador automático de temperatura marca Yokogawa, modelo UT-15. Las muestras se sometieron a una velocidad de calentamiento de 15 K/min, hasta alcanzar temperaturas finales de 623 K, 873 K y 1123 K; las mismas se mantuvieron a estas temperaturas durante 1 h. Luego, los chars se enfriaron hasta temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno.

- **Análisis próximo:** Se llevó a cabo el análisis próximo para cada uno de los residuos agroindustriales y sus chars, siguiendo las normas ASTM (D-3175-73, D3175-77, D-3174-73) para la determinación de humedad, volátiles y cenizas, respectivamente. El carbono fijo se obtuvo por diferencia:

$$\text{Carbono Fijo \%} = 100 - \text{Humedad \%} - \text{Volátiles \%} - \text{Cenizas \%}$$

- **Análisis elemental:** Este análisis permite determinar el contenido porcentual de los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en las muestras vírgenes y pirolizadas. Los resultados se informan en base seca y libre de cenizas. Se empleó un analizador Carlo Erba EA-1108. Su principio de operación se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra y el análisis cromatográfico de los productos de combustión.

- **Análisis de los constituyentes principales:** Los residuos se sometieron a una extracción con benceno-etanol según la norma TAPPI T 204 OM-88. En ésta, se eliminan las grasas, resinas, fotoesteroides, hidrocarburos no volátiles, ceras y algunas sustancias solubles en agua como sales, carbohidratos de bajo peso molecular, etc, presentes en los mismos. Se obtiene, así, el material libre de extractivos en el que sólo queda una pequeña cantidad de minerales, sustancias pécticas e inclusiones como oxalato de calcio. El material libre de extractivos se somete luego a una hidrólisis ácida, con solución de H_2SO_4 al 72 % a temperatura de ebullición, según norma TAPPI T 222 OM-88, y se separa la lignina insoluble en ácido. La holocelulosa (celulosa y hemicelulosas) se obtiene por hidrólisis ácida con HClO_2 .

- **Sortometría:** Se determinaron las isothermas de adsorción de los residuos y sus chars. Las muestras se emplearon molidas con fracciones de diámetro de partícula 37-44 μm . Se emplearon, como adsorbatos, N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K y equipos Micromeritics Gemini 2360 y Accusorb 2100 E, respectivamente. Ambos sortómetros operan en base al método volumétrico para la determinación de las isothermas de adsorción. Mediante la información obtenida y aplicando modelos de adsorción que permiten describir las isothermas, se calculan las superficies específicas que caracterizan a cada una de las muestras.

Las muestras se desgasaron antes de llevar a cabo la adsorción física y se sometieron a vacío durante 12 h.

Resultados y Discusión

• Análisis próximo y elemental

En las Tablas 1 y 2 se presentan los resultados obtenidos mediante análisis próximo para los diferentes residuos vírgenes y pirolizados a las distintas temperaturas.

Tabla 1. Análisis próximo de las cáscaras de avellanas y sus chars (libre de humedad)

MUESTRA	VOLÁTILES %	CARBONO FIJO %	CENIZAS %
Cáscaras de avellanas	68,9	30,0	1,1
Char T: 623 K	49,0	49,6	1,4
Char T: 873 K	14,0	81,5	4,5
Char T: 1123 K	7,2	89,6	3,2

Los resultados se refieren en base seca considerando que el contenido de humedad de las muestras depende del tipo de biomasa y sus características, como así también de las condiciones ambientales a las que se halla expuesta la muestra. Los valores de humedad determinados para las muestras vírgenes están comprendidos en un rango del 2-10 %.

Tabla 2. Análisis próximo de los carozos de aceitunas y sus chars (libre de humedad)

MUESTRA	VOLÁTILES %	CARBONO FIJO %	CENIZAS %
Carozos de aceitunas	74,8	24,8	0,4
Char T: 623 K	44,3	54,5	1,2
Char T: 873 K	22,8	75,6	1,6
Char T: 1123 K	22,1	76,3	1,6

Las cáscaras de avellanas presentan el menor contenido de volátiles y el mayor porcentaje de carbono fijo de los dos residuos estudiados. El tratamiento térmico de los residuos provoca la disminución del contenido de volátiles y el aumento del contenido de carbono fijo a medida que la temperatura de tratamiento aumenta desde 623 K a 1123 K. Sin embargo, para aquellas muestras preparadas a partir de los carozos de aceitunas a temperatura mayor de 873 K, el contenido de volátiles y de carbono fijo permanece prácticamente constante. Las cenizas siguen la misma tendencia que el carbono fijo, a excepción de los chars de cáscaras de avellanas en los que se encuentra una disminución de las mismas a 1123 K, ésta probablemente se debe a la descomposición de algunos minerales presentes en las cáscaras de esta especie a esta temperatura.

Los resultados del análisis elemental de los diferentes residuos vírgenes y pirolizados se presentan en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Análisis elemental de las cáscaras de avellanas y sus chars (libre de humedad y cenizas)

MUESTRA	%C	%H	%N	%O*
Cáscaras de avellanas	50,9	5,9	0,4	42,8
Char T: 623 K	78,7	4,5	0,5	16,3
Char T: 873 K	93,9	2,2	0,7	3,2
Char T: 1123 K	96,0	0,6	1,0	2,4

* por diferencia

Cabe destacar que no se detectó azufre en los residuos; esto puede deberse a que los mismos carecen de azufre o lo contienen en un porcentaje no detectable mediante el equipo utilizado.

Los valores determinados para las cáscaras de avellanas son consistentes con los informados por Balci y colaboradores (1993). En general, los residuos estudiados se caracterizan por composiciones elementales en el rango de las encontradas en la literatura.

Tabla 4. Análisis elemental de los carozos de aceitunas y sus chars (libre de humedad y cenizas)

MUESTRA	%C	%H	%N	%O*
Carozos de aceitunas	46,6	6,0	-	47,4
Char T: 623 K	76,6	4,3	0,4	18,7
Char T: 873 K	93,3	1,9	0,4	4,4
Char T: 1123 K	94,4	0,5	0,8	4,3

* por diferencia

La composición elemental de los residuos vírgenes es bastante similar. La pirólisis de los residuos provoca variaciones significativas en su composición que se reflejan en los resultados obtenidos para los chars. Los contenidos de carbono y nitrógeno en los chars de cáscaras de avellanas y carozos de aceitunas aumentan con la temperatura de pirólisis. El contenido de carbono evoluciona, en general, de la misma forma que el de carbono fijo, determinado mediante análisis próximo; los porcentajes de carbono son siempre mayores que los de carbono fijo, ya que parte del mismo constituye el material volátil (Figueiredo y colaboradores, 1989). A medida que la temperatura aumenta, las diferencias entre los porcentajes de carbono y carbono fijo disminuyen progresivamente como consecuencia de la disminución en los volátiles que pueden ser liberados. El incremento del porcentaje de nitrógeno con la temperatura podría atribuirse a que en este tipo de materiales, éste se halla presente, por lo general, en uniones de anillos heterocíclicos, uniones aromáticas C-N de hibridación sp^2 , difíciles de romper (Wornat y colaboradores, 1995). Los porcentajes de hidrógeno y oxígeno disminuyen al incrementar la temperatura de pirólisis para todas las muestras. Esta disminución podría asociarse a la liberación de agua, óxidos de carbono e hidrocarburos volátiles con el transcurso de la pirólisis.

• Constituyentes principales de los residuos vírgenes

En la Tabla 5 se presentan los contenidos porcentuales de los constituyentes principales de las cáscaras de avellanas y de los carozos de aceitunas.

Los métodos analíticos de extracción suelen informar valores de la suma de porcentajes de los componentes principales (holocelulosa y lignina) mayores o menores que el 100% (Fengel, 1979).

Las cáscaras de avellanas y los carozos de aceitunas poseen contenidos de holocelulosa bastante similares. Estos valores son altos si se comparan con los de otros residuos de la agroindustria (cáscaras de castañas, de maníes, de arroz, etc) (Zanzi, 1994; Della Rocca, 1998). Los carozos de aceitunas presentan un mayor porcentaje de sustancias solubles en alcohol-benceno.

Tabla 5. Contenido de los constituyentes principales en los residuos vírgenes

MUESTRA	HOLOCELULOSA *	LIGNINA INSOLUBLE	SUSTANCIAS SOLUBLES
	%	EN ÁCIDOS *, %	EN ALCOHOL-BENCENO**, %
Cáscaras de avellanas	70,6	39,5	2,2
Carozos de aceitunas	74,0	44,3	6,1

* Base libre de extractivos

** Base muestra seca

• Caracterización textural de los residuos vírgenes y pirolizados

En la Figura 1 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K obtenidas para los residuos y sus correspondientes chars. Las mismas se representan como el volumen de nitrógeno adsorbido, V_a , en CNPT por unidad de masa de muestra en función de la presión relativa, p/p_0 , siendo p la presión de equilibrio y p_0 , la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo, 77 K.

Si bien la forma de las isotermas confiere un primer indicio de las características texturales de las muestras, no siempre es posible asignar una isoterma particular a uno de los cinco tipos establecidos por Brunauer y colaboradores. Esta dificultad es considerable para muestras con poros de gran diversidad de tamaños ya que éstos provocan distorsiones en las formas de las isotermas. A partir de la Figura 1 se puede apreciar que las isotermas obtenidas presentan características intermedias entre las de tipo I y II según la clasificación de Brunauer. La meseta que presentan las isotermas de los chars preparados a partir de cáscaras de avellanas y carozos de aceitunas a la temperatura de 1123 K es característica de las isotermas de tipo I, sugiriendo un importante desarrollo de microporos en éstos residuos a esta temperatura. No obstante como se ha puntualizado en la literatura (Lecloux y colaboradores, 1982) aún para sólidos caracterizados por isotermas de tipo II o para aquellos en las cuales las características de estas isotermas resultan predominantes, la presencia de microporos no puede descartarse. Asimismo se observa que el volumen de nitrógeno por unidad de masa de muestra, en

todo el rango de presiones relativas, es mayor para los chars que para los residuos vírgenes. Esto se ha atribuido a una apertura de la red de poros de la muestra debida al tratamiento térmico, como consecuencia de la liberación de volátiles de las mismas, y coincide con resultados de la literatura para otros materiales carbonosos (Gale y colaboradores, 1995). Si se comparan las isotermas de los chars preparados a las diferentes temperaturas resulta que los chars preparados a 873 K, a partir de ambo residuos presentan la mayor capacidad de adsorción en todo el rango de presiones relativas a esta temperatura. Esta máxima adsorción se asocia a un significativo desarrollo de poros.

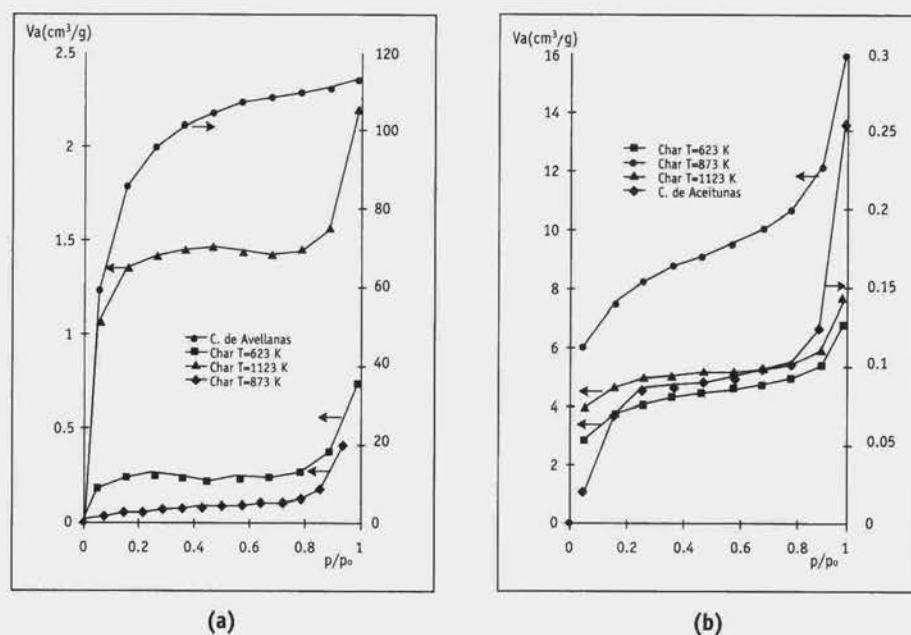


Figura 1. Isotermas de adsorción con N2 a 77 K (a) Cáscaras de avellanas y sus char y (b) Carozos de aceitunas y sus chars

Se aplicó el modelo de BET para determinar la superficie específica de las muestras; éste describe satisfactoriamente las isotermas obtenidas para todas las muestras hasta presiones relativas de 0.3. La ecuación se expresa en función del volumen adsorbido por unidad de masa en CNTP a la presión de equilibrio, V_a ; el volumen por unidad de masa de adsorbente que cubre con una monocapa la superficie total, v_m y un parámetro C , característico de la intensidad de las interacciones adsorbato-adsorbente:

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} p/p_0$$

Si se representa versus $\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)}$ la presión relativa (p/p_0), para un rango de presiones relativas entre 0.05 y 0.35, se obtiene una línea recta si el modelo de BET es válido.

Se calculan los valores correspondientes a la ordenada al origen y a la pendiente de esta recta y a partir de los mismos, se obtiene el volumen adsorbido correspondiente a una monocapa, v_m y la constante C (Gregg y Sing, 1982). Este valor afecta marcadamente la forma de las isothermas en la región de bajas presiones, cuando la concavidad es hacia abajo las interacciones adsorbato-adsorbente son fuertes, como en el caso de las isothermas obtenidas con ambos residuos y sus chars. La superficie específica del sólido es, entonces, igual al área ocupada por una molécula de adsorbato multiplicada por el número de moléculas de adsorbato contenidas en v_m :

$$S_{N_2} = \frac{v_m}{V_M} a N_A 10^{-20}$$

donde S_{N_2} , es la superficie específica expresada en m^2/g ; v_m , la capacidad de la monocapa, expresada como volumen de gas en condiciones normales de temperatura y presión (cm^3/g); V_M , el volumen molar del adsorbato en fase gaseosa ($22414 cm^3/mol$); a , el área promedio ocupada por una molécula de adsorbato que integra la monocapa completa, expresada en Å^2 ($a(N_2) = 16.2 \text{ Å}^2$) y N_A , el número de Avogadro. Los valores calculados se detallan en la Tabla 6.

Si se analiza la variación de la superficie específica de N_2 (S_{N_2}) de los residuos con la temperatura de pirólisis, se encuentra que la misma alcanza un máximo a 873K en todos los casos. El aumento de la superficie a medida que aumenta la temperatura de preparación del char hasta 873K puede atribuirse a que la liberación progresiva de volátiles contribuye al desarrollo de nuevos poros accesibles al N_2 , generando una textura más abierta. A temperaturas superiores a 873 K, el ensanchamiento de poros y/o coalescencia entre poros vecinos parece predominar y provocan la disminución de la superficie.

Asimismo, la microporosidad de las muestras se analizó a partir de las isothermas de adsorción empleando CO_2 como adsorbato a 298 K y mediante la aplicación del modelo de adsorción de Dubinin Radushkevich (D-R) que postula el llenado de poros, en vez del cubrimiento de la superficie capa sobre capa y permite calcular el volumen total de microporos (Suzuki, 1990). La ecuación expresada en términos de fase líquida resulta:

$$\log V_a = \log V_0 - \frac{k (2.303) R^2 T^2}{\beta^2} \left[\log \left(\frac{p_0}{p} \right) \right]^2$$

donde:

V_a : volumen adsorbido en CNTP por unidad de masa de muestra (cm^3/g)

V_0 : volumen total de microporos del sólido expresado en fase líquida (cm^3/g)

k : parámetro que caracteriza la distribución de tamaño de poros

β : coeficiente de afinidad

R: constante de los gases

T: temperatura (K)

En la Figura 2 se aprecia el ajuste de la ecuación de (D-R) a los datos experimentales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción con CO₂ a 298 K correspondientes a las muestras. La linealidad en todo el rango de presiones relativas indica que la ecuación ajusta satisfactoriamente para todos los residuos y sus chars.

A partir de estos gráficos se obtienen los valores de las ordenadas al origen, volumen total de microporos, con los que se calculan las superficies específicas aparentes, S_{CO₂}, según la siguiente ecuación:

$$S_{CO_2} = \frac{V_0 N_A a}{V_M^1}$$

donde:

V_M¹: volumen molar del adsorbato en fase líquida

a: área promedio ocupada por una molécula de CO₂: 21.75 Å²

Tabla 6. Superficies específicas (S_{N₂} y S_{CO₂}) y relación (S_{N₂}/S_{CO₂}) de los residuos y sus chars a las distintas temperaturas de pirólisis

MUESTRAS	S _{N₂}	S _{CO₂}	S _{N₂} / S _{CO₂}
Cáscaras de avellanas	0,2	85	425
Char T: 623 K	0,9	100	111
Char T: 873 K	75	450	6
Char T: 1123 K	4	650	163
Carozos de aceitunas	0,6	53	88
Char T: 623 K	13	305	23
Char T: 873 K	85	658	8
Char T: 1123 K	17	717	42

Los valores calculados de S_{CO₂} así como las relaciones S_{CO₂} / S_{N₂} se presentan también en la Tabla 6. Las superficies específicas de N₂ (S_{N₂}) son, en todos los casos, considerablemente menores que las determinadas empleando CO₂ (S_{CO₂}). Estas diferencias se atribuyen a que el N₂ no puede penetrar en los poros de tamaño levemente mayor que el de la molécula de N₂, debido a un proceso de difusión activada, que depende considerablemente de la temperatura. Otra de las razones podría ser la contracción que se produce en las entradas de los poros debido a la baja temperatura (77 K) empleada cuando se trabaja con N₂ como adsorbato. Además, la energía de activación del N₂ para la difusión es siempre mayor que la del CO₂ y, en consecuencia, la velocidad de difusión del N₂ es marcadamente más lenta (Nandi y Walker, 1964), entonces, cuando se utiliza

N_2 como adsorbato se estaría midiendo solamente las superficies específicas correspondientes a macroporos, mesoporos y eventualmente microporos de mayor tamaño (López-Peinado y colaboradores, 1985). Otros autores (Amarasekera y colaboradores, 1995) señalan que la eficiencia del CO_2 como adsorbato es el resultado de su habilidad para difundir rápidamente en el interior del sólido por un mecanismo de solubilización que permite llegar a todos los poros sin excepción, incluyendo aquellos poros aislados dentro de la matriz sólida o que no poseen aberturas superficiales. Los valores superiores de S_{CO_2} respecto de S_{N_2} manifiestan la preponderancia de microporos en todos los residuos vírgenes y sus chars.

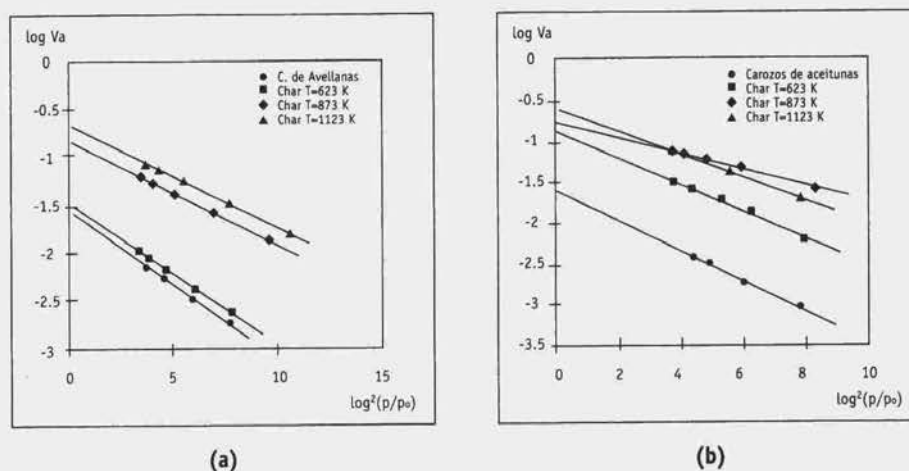


Figura 2 Ajuste de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de las isothermas de adsorción con CO_2 a 298 K (a) cáscaras de avellanas y sus chars y (b) carozos de aceitunas y sus chars

Las superficies específicas S_{CO_2} de los chars son mayores que las de los residuos vírgenes indicando un desarrollo de microporos con el tratamiento térmico. Esta evolución aumenta a medida que la temperatura de pirólisis crece.

Para los residuos vírgenes la relación (S_{CO_2}/S_{N_2}) resulta alta señalando una marcada preponderancia de microporos respecto de los meso y macroporos presentes en los mismos. En los char esta relación disminuye al incrementar la temperatura de pirólisis para $T \leq 873$ K.

Esta tendencia sugiere el desarrollo de meso y macroporos a expensas del ensanchamiento y/o coalescencia de los microporos preexistentes en la matriz sólida, que favorecen el acceso de N_2 a la red porosa del char.

Sin embargo, la formación de nuevos microporos continúa con el aumento de la temperatura de pirólisis como sugiere el incremento de la superficie específica de CO_2 . En los chars pirolizados a 1123 K se produce una disminución de los meso y macroporos como resultado de la coalescencia de poros vecinos de este tamaño mientras que el desarrollo de microporos aumenta. En consecuencia, la relación (S_{CO_2}/S_{N_2}) aumenta siendo el valor a esta temperatura el más alto encontrado entre los chars.

Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización química y textural de los residuos vírgenes y sus chars a diferentes temperaturas de pirólisis permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

- Los residuos estudiados (cáscaras de avellanas y carozos de aceitunas) presentan un alto contenido de volátiles (69-75 %), carbono fijo (25-30 %) y cenizas (0.4-1.1 %). Las composiciones elementales de ambos son similares: 47-51 % de carbono, 5.9-6 % de hidrógeno, 42.8-47.4 % de oxígeno y 0.4-0 % de nitrógeno. El análisis de los principales constituyentes señala un porcentaje mayor de holocelulosa que de lignina tanto para las cáscaras de avellanas como para los carozos de aceitunas.
- La pirólisis afecta significativamente la composición de los residuos. Esta depende fuertemente de la temperatura del tratamiento térmico.
- El análisis textural permite evidenciar la compleja red de poros de diferentes tamaños que componen la matriz de los residuos y la evolución en los cambios durante el transcurso de la pirólisis. Los residuos son fundamentalmente microporosos como puede inferirse a partir de los valores superiores de áreas específicas utilizando CO₂ en comparación con las evaluadas empleando N₂. Los chars aumentan su microporosidad con la temperatura de pirólisis. Sin embargo, se obtiene un mínimo en la relación (S_{CO_2}/S_{N_2}) a la temperatura de 873 K, evidenciando un aumento predominante de la macro y mesoporosidad respecto de la microporosidad.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad de Buenos Aires por el apoyo financiero otorgado.

Referencias

- AMARASEKERA, G.; SCARLETT, M.J.; MAINWARING, D.E. (1995) *Fuel* 74,1,115.
- BALCI, S.; DOGU, T.; YUCEL, H. (1993) *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2573.
- DELLA ROCCA, P.A. (1994) Estudio de Procesos de Conversión Térmica de Biomasa, Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires
- FENGEL, D. (1979) *Cellulose Chem. Technol.* 13, 279.
- FIGUEIREDO, J.L.; VALENZUELA, C.; BERNALTE, A.; ENCINAR, J.M. (1989) *Fuel* 68, 1012.
- GALE, T.K.; FLETCHER, T.H.; BARTHOLOMEW, C.H. (1995) *Energy & Fuel* 9,3, 513.
- GRABOSKY, M.; BAIN, R. (1979) A Survey of Biomasa Gasification, SERI, II, 21.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, 2^o Edition, Academic Press Inc.
- LECLOUX, A. (1983) Catalysis-Science and Technology, Lecloux A.; Andeson J.; Boudart M. ed, Akad, Verlag, Berlin, Vol.2.

- LOPEZ-PEINADO, A.; RIVERA UTRILLA, L.; LOPEZ-GONZALEA, J.D.; MATA ARJONA, A. (1985) Adsorption Science and Technology 2, 31.
- NANDI, S.P.; WALTER, P.L. Jr. (1964) Fuel 50, 345.
- SUZUKI, M. (1990) Adsorption Engineering, Chemical Engineering Monographs, Elsevier Science Publishers B.V., Vol 25.
- WORNAT, M.J.; HURT R.H.; YANG, N.Y.C.; HEADLEY, T.J. (1995) Comb. and Flame 100, 131.
- ZANZI, R. (1994) Rapid Pyrolysis of Biomass at High Temperature, Licentiate of Engineering Thesis, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm.