

Tesis de Posgrado

Estudio de la combustión de muestras de diferentes especies de maderas devolatilizadas

Magnaterra, Mónica Rosa

1989

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Magnaterra, Mónica Rosa. (1989). Estudio de la combustión de muestras de diferentes especies de maderas devolatilizadas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2217_Magnaterra.pdf

Cita tipo Chicago:

Magnaterra, Mónica Rosa. "Estudio de la combustión de muestras de diferentes especies de maderas devolatilizadas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1989.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2217_Magnaterra.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ESTUDIO DE LA COMBUSTION DE MUESTRAS DE DIFERENTES

ESPECIES DE MADERAS DEVOLATILIZADAS

Mónica Rosa Magnaterra

Tesis presentada para optar al título de

"Doctor en Química"

(Orientación Química Industrial)

Directora: Dra Ana Lea Cukierman

Codirector: Dr Norberto O. Lemcoff

1989

2.217
Ej: 2

A mis padres

Al Dr O. Cavatorta (h)

INDICE

	pág.
I. - INTRODUCCION	1 - 3
II.- REVISION BIBLIOGRAFICA	
II.1	4 - 19
II.1.1	Madera: su estructura y composición.
II.1.1.a	Principales características estructurales.
II.1.1.1.a	Maderas blandas.
II.1.1.1.b	Maderas duras.
II.1.1.1.c	Estructura de la pared celular.
II.1.1.2	Composición química.
II.1.1.2.a	Componentes de la pared celular.
i	Celulosa.
ii	Hemicelulosas.
iii	Lignina.
II.1.1.2.b	Extractivos.
II.1.1.2.c	Cenizas.
II.2	20 - 23
II.2.1	Carbón: su origen y formación.
II.2.1.a	Composición.
II.2.1.1.a	Compuestos orgánicos.
II.2.1.1.b	Compuestos minerales.
II.2.1.2	Clasificación del carbón por rango.
II.3	24 - 53
II.3.1	Procesos de conversión térmica.
II.3.1.1	Degradación térmica de celulosa.
II.3.1.1.a	Productos obtenidos.
	Productos líquidos y gaseosos.
	Char.

INDICE (continuación)

	pág.
II.3.1.b	Mecanismo. 24 - 53
II.3.1.c	Efecto de la atmósfera circundante.
II.3.1.d	Cinética.
II.3.1.e	Efecto de autocatalisis.
II.3.1.f	Agregado de aditivos.
II.3.1.g	Calores de reacción. Calor de pirólisis. Calor de combustión.
II.3.2	Degradación térmica de hemicelulosa.
II.3.2.a	Productos obtenidos.
II.3.2.b	Mecanismo.
II.3.2.c	Cinética.
II.3.3	Degradación térmica de lignina.
II.3.3.a	Productos de pirólisis.
II.3.3.b	Mecanismo.
II.3.3.c	Cinética.
II.3.4	Degradación térmica de madera.
II.3.4.a	Productos obtenidos.
i	Productos líquidos y gaseosos.
ii	Char.
II.3.4.b	Mecanismo.
II.3.4.c	Cinética.
II.3.4.d	Efectos catalíticos y autocatalíticos.
II.3.4.e	Inhibidores químicos.
II.3.4.f	Calor de reacción.
i	Calor de pirólisis.
ii	Calor de combustión.

INDICE (continuación)

		pág.
II.4	Analisis térmico diferencial.	54 - 63
II.4.1	Celulosa.	
II.4.2	Hemicelulosa.	
II.4.3	Lignina.	
II.4.4	Madera.	
II.5	Determinación de las características estructurales de la madera y sus chars.	64 - 69
II.5.1	Distribución de tamaño de poros y porosidad.	
II.5.2	Superficie específica.	
II.5.2.a	Madera y sus chars.	
II.5.2.b	Celulosa y sus chars.	
II.5.3	Densidad aparente y densidad real.	
II.6	Modelos de reacción sólido reactivo - gas.	70 - 81
II.6.1	Modelo de frente móvil.	
II.6.2	Modelo volumétrico.	
II.6.3	Modelo de granos.	
II.6.4	Modelos que tienen en cuenta los cambios estructurales debidos a la reacción química.	
II.6.4.a	Modelo de poro único.	
II.6.4.b	Modelo de Petersen.	
II.6.4.c	Modelo de Gavalas.	
II.6.4.d	Modelo de poros al azar.	

INDICE (continuación)

pág.

III. - PARTE EXPERIMENTAL

III.1	Materiales.	82 - 92
III.1.1	Algarrobo Blanco.	
III.1.1.a	Aplicaciones.	
III.1.1.b	Características del árbol.	
III.1.1.c	Características estructurales. Descripción macroscópica. Descripción microscópica.	
III.1.2	Caldén.	
III.1.2.a	Aplicaciones.	
III.1.2.b	Características del árbol.	
III.1.2.c	Características estructurales. Descripción macroscópicas. Descripción microscópica.	
III.1.3	Lenga.	
III.1.3.a	Aplicaciones.	
III.1.3.b	Características del árbol.	
III.1.3.c	Características estructurales. Descripción macroscópica. Descripción microscópica.	
III.1.4	Quebracho Blanco.	
III.1.4.a	Aplicaciones.	
III.1.4.b	Características del árbol.	
III.1.4.c	Características estructurales. Descripción macroscópica. Descripción microscópica.	

INDICE (continuación)

	pág.
III.2	Preparación de los chars. 93 - 93
III.3	Caracterización química y estructural de las maderas y chars estudiados. 94 - 97
III.3.1	Análisis próximo.
III.3.1.a	Procedimiento.
III.3.2	Análisis elemental.
III.3.2.a	Procedimiento.
III.3.3	Determinación de las isoterms de adsorción.
III.3.4	Determinación de la densidad, porosidad y distribución de tamaño de poros con el porosímetro de mercurio.
III.4.	Mediciones cinéticas. 98 - 108
III.4.1	Descripción del equipo y procedimiento experimental.
III.4.2	Condiciones de operación.
III.4.3	Análisis térmico diferencial.
IV. -	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.
IV.1	Caracterización química de las maderas y chars analizados. 109 - 118
IV.1.1	Análisis próximo.
IV.1.2	Análisis elemental.
IV.1.a	Relación entre los porcentajes elementales de las diferentes muestras analizadas.
IV.1.b	Relación entre el análisis elemental y el próximo para los chars de madera.

INDICE (continuación)

		pág.
IV.2	Características estructurales de las muestras de maderas y chars estudiados.	119 - 137
IV.2.1	Isotermas de adsorción.	
IV.2.1.a	Isotermas de adsorción de nitrógeno.	
IV.2.1.b	Isotermas de adsorción de dióxido de carbono.	
IV.2.3	Determinación de la superficie específica.	
IV.2.3.a	Influencia del porcentaje de carbono sobre la superficie específica.	
IV.2.4	Porosidad, densidad real y densidad aparente.	
IV.2.5	Distribución de tamaño de poros.	
IV.2.6	Microscopía electrónica de barrido.	
IV.3	Mediciones cinéticas.	138 - 165
IV.3.1	Determinación de la etapa controlante de la velocidad de reacción.	
IV.3.1.a	Char de Algarrobo Blanco.	
IV.3.1.b	Char de Caldén.	
IV.3.1.c	Char de Lengua.	
IV.3.1.d	Char de Quebracho Blanco.	
IV.3.1.e	Char de celulosa.	
IV.3.1.f	Char de lignina.	
IV.3.2	Influencia de la concentración de oxígeno y la temperatura sobre la velocidad de reacción.	
IV.3.3	Características de las curvas X - t obtenidas.	

INDICE (continuación)

		pág.
IV.4	Evaluación de los parámetros cinéticos intrínsecos.	166 - 191
IV.4.1	Análisis de los resultados experimentales en base a modelos sólido reactivo - gas.	
IV.2.1.a	Modelo homogéneo.	
i -	Chars de algarrobo blanco, caldén, lenga y lignina.	
ii -	Chars de celulosa y quebracho blanco.	
IV.2.1.b	Modelo de poros al azar.	
IV.2.1.c	Otros modelos aplicados.	
i -	Modelo de frente móvil.	
ii -	Modelo volumétrico.	
iii -	Modelo de Gavalas.	
iv -	Modelo de Petersen.	
IV.4.2	Determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos evaluando la velocidad de la reacción a un nivel de conversión fija.	
IV.4.4	Influencia de las características químicas y estructurales sobre la reactividad de las muestras.	
IV.6	Determinación de los parámetros cinéticos para control difusivo.	192 - 195
IV.7	Análisis térmico diferencial.	196 - 200

INDICE (continuación)

	pág.
V. - ANALISIS DE LA COMBUSTION DE UNA PARTICULA DE MADERA	201 - 202
V.1 Balances de masa y energía.	202 - 203
V.1.1 Pirólisis.	
V.1.2 Combustión.	
V.2 Consideraciones del modelo.	204 - 206
V.3 Resultados.	207 - 221
V.3.1 Pirólisis.	
V.3.2 Combustión.	
V.3.2.a Reacción de monóxido de carbono a dióxido de carbono infinitamente rápida.	
V.3.2.b Oxidación de monóxido de carbono fuera de la capa límite de la partícula de carbón.	
V.3.3 Tiempo de quemado.	
V.3.4 Variación de la constante cinética para la reacción de combustión.	
V.3.5 Comportamiento en estado estacionario.	

INDICE (continuación)

	pág.
VI. CONCLUSIONES	222 - 224
- APENDICES	
I. - Método Klason	225
II. - Adsorción física.	226 - 229
A.II.1 Determinación de superficie específica. Método BET.	230 - 231
III. - Análisis próximo.	
IV. - Análisis elemental.	
A.IV.1 Descripción del analizador Carlo Erba.	
A.IV.2 Procedimiento.	
Nomenclatura	232 - 236
Bibliografía	237 - 249

I. - INTRODUCCION.

La continua disminución de las reservas de petróleo ha llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de carbono e hidrógeno, a fin de satisfacer los requerimientos químicos y energéticos. En este contexto, los materiales celulósicos, en particular los desechos agrícolas, los residuos de madera y residuos de la industria de la celulosa y el papel, constituyen una excelente alternativa para la generación de energía.

Si bien la madera ha jugado tradicionalmente un papel importante como combustible sólido ha surgido un renovado interés, en las últimas décadas, en el estudio de ésta y sus principales constituyentes, fundamentalmente celulosa, como así también en los procesos de conversión térmica de los mismos.

Los procesos de conversión térmica, pirólisis, combustión y/o gasificación, de residuos de madera son complejos. Es necesario el conocimiento de estos sistemas de reacción y la caracterización los sólidos involucrados, a fin de desarrollar tecnologías altamente eficientes basadas en el aprovechamiento de estos materiales celulósicos.

En nuestro país, la combustión de residuos de madera puede considerarse como uno de los procesos más relevantes para la generación de energía teniendo en cuenta los numerosos residuos producidos en la transformación primaria de la madera (3×10^6 ton/año). El conocimiento de la cinética de la combustión del carbón de leña, resulta en consecuencia de fundamental importancia para poder llevar a cabo un correcto diseño o modelado de combustores.

Como fuente alternativa de energía, la madera presenta ciertas ventajas frente al carbón, ya que es un combustible renovable a corto plazo, contiene una alta concentración de productos volátiles y una menor concentración de azufre y cenizas que el carbón. Asimismo, dada su baja temperatura de degradación resulta fácil de pirolizar y quemar. Sin embargo, por su baja densidad y alto contenido de humedad es necesario un pretratamiento para secarla y densificarla y así disminuir el costo de transporte.

La madera está constituida principalmente por los compuestos que conforman la pared celular, estos son celulosa, hemicelulosa y lignina. Los dos primeros constituyen el total de hidratos de carbono de la pared celular y la lignina es la responsable de los grupos aromaticos de ésta.

La combustión de la madera procede en dos etapas. Primero se liberan los volátiles quedando un residuo sólido (char), pirólisis, y posteriormente se produce la combustión de los volátiles y el char.

En el presente estudio se lleva a cabo la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizan la combustión de los chars de diferentes maderas duras, Algarrobo Blanco, Caldén, Lengua y Quebracho Blanco, como así también de los chars preparados a partir de dos de los principales constituyentes de las mismas, celulosa y lignina y se determinan las características químicas y estructurales de los sólidos involucrados. Por último, se propone un modelo sencillo para el quemado de una partícula de madera.

A fin de separar la primera etapa, pirólisis, de la combustión se analizan las muestras devolatilizadas en atmósfera de nitrógeno.

Las caracterización química de las muestras se realiza mediante los análisis próximo y elemental. Por otra parte, se determina la densidad real y aparente y los parámetros estructurales, porosidad, distribución de tamaño de poros y superficie específica de los chars estudiados y se los compara con valores de bibliografía. A fin de visualizar la estructura de las muestras de chars, se analiza cada una de ellas mediante microscopía electrónica de barrido. Cabe destacar que existe muy poca información en bibliografía sobre la caracterización de las diferentes especies de maderas y sus correspondientes chars.

El estudio cinético se lleva a cabo en una balanza termogravimétrica mediante método isotérmico, variando la concentración de oxígeno y la temperatura de reacción. Se identifican los regímenes de la reacción char-O₂ para cada muestra y en cada caso se determinan las condiciones de operación para las cuales la velocidad de reacción está controlada por la etapa química.

Los resultados obtenidos para cada char se analizan en base a diferentes modelos sólido reactivo - gas, considerando modelos sencillos como el homogéneo y el de frente móvil, y también aquellos que tienen en cuenta la variación de la estructura del sólido durante el transcurso de la reacción. Los parámetros cinéticos evaluados a partir de estos modelos se los compara con los hallados evaluando la velocidad de reacción a un nivel de conversión fijo para aquellos resultados que presentan un máximo en la velocidad de reacción. Asimismo, se estudia la influencia de las características químicas y estructurales de las muestras sobre la reactividad de las mismas.

Se analizan en forma cualitativa, mediante análisis térmico diferencial, dos de las maderas empleadas y sus chars en atmósfera de nitrógeno y aire.

El modelo propuesto para el quemado de una partícula de madera considera la pirólisis de cada uno de los constituyentes de la misma, y se aplica el modelo de frente móvil para la combustión del char. En ambos casos se resuelven simultáneamente los balances de materia y energía.

II. - REVISION BIBLIOGRAFICA.

II.1 - Madera: su estructura y composición.

En los árboles, la madera cumple el rol de soporte, conducción y almacenamiento. La función de soporte consiste en lograr que el tronco del árbol permanezca erguido a pesar de las alturas que llega a alcanzar. La función de conducción consiste en el transporte del agua desde la base del árbol hasta las partes superiores del mismo. El rol de alimentación lo efectúa la madera al almacenar los nutrientes hasta tanto el árbol los requiera.

Las células de la madera que cumplen el rol de soporte y/o conducción constituyen entre el 60 y el 90 % del volumen de ésta. En el interior del árbol estas células están muertas; el citoplasma está ausente dejando, en consecuencia, células huecas con paredes rígidas. Las únicas células vivas en la madera de un árbol son aquellas que cumplen la función de almacenamiento. El estudio de la anatomía de la madera se simplifica si se tiene en cuenta el rol que tienen las células en el árbol y la estrecha relación que existe entre la forma y la función de las mismas (Thomas, 1977).

Los términos específicos que se emplean en esta sección para describir las principales características estructurales de las maderas han sido extraídos del "Glosario de términos usados en anatomía de madera" (Tortorelli, 1963).

II.1.1 - Principales características estructurales.

El tronco de un árbol está formado por madera y corteza. Cada año, un anillo de crecimiento ubicado entre la madera y la corteza introduce una nueva capa de madera adyacente a la ya existente. La madera ocupa el mayor volumen del tronco; esto se debe en parte, a que se producen mayor número de células

de madera que células de corteza y además las células de madera son retenidas, en tanto las células de corteza más externas se descartan continuamente.

La porción central de la madera de un leño es de un color más oscuro que la parte adyacente a la corteza; la primera se denomina corazón o duramen y la segunda se conoce como albura.

La mayoría de las células que constituyen la madera de un árbol están muertas. La albura contiene las únicas células vivas que se encuentran en la madera madura y constituyen, dependiendo de la especie, entre el 10 y el 40 % del volumen de la misma. A medida que se forma el duramen, estas células vivas encargadas del almacenamiento mueren, por consiguiente el duramen sólo presenta células muertas.

En la etapa de crecimiento se producen dos tipos de células, tempranas y tardías. Las mismas pueden distinguirse en la madera por su coloración; siendo las primeras de color más claro que las segundas.

Las células tempranas se caracterizan por presentar una gran sección transversal con paredes finas y una abertura central grande; esta abertura se denomina lumen y permite una eficiente conducción de agua. En cambio, las células tardías tienen una sección transversal más pequeña, paredes gruesas y lumen pequeño; estas células proveen el soporte sustancial para la semilla pero no son tan eficientes en la función de conducción como las tempranas (Thomas, 1977).

Las plantas se clasifican según su forma de reproducción en dos grandes grupos:

- Maderas blandas, gymnospermas o coníferas.
- Maderas duras, angiospermas o latifoliadas.

Corresponden al primer grupo, maderas blandas, aquellas cuya semilla está desnuda y al segundo, maderas duras, aquellas cuya semilla está cubierta. Una clasificación más familiar que es válida con algunas excepciones, se basa en la retención de hojas en las maderas blandas y en la pérdida de hojas en las maderas duras. En consecuencia, las maderas blandas se denominan siempre

verdes o perennes y las duras, caducas. No obstante, los términos duras o blandas no deben considerarse como una medida de dureza ya que algunas maderas duras son más blandas que muchas maderas blandas.

Una diferencia importante en la anatomía entre maderas duras y blandas es la presencia de vasos en las primeras; los vasos son estructuras compuestas por células que exclusivamente conducen agua. Las maderas blandas carecen de vasos y se caracterizan por presentar un tipo de células denominadas traqueidas longitudinales, que cumplen el doble rol de soporte y conducción. Otra diferencia importante desde el punto de vista estructural, es la apariencia relativamente uniforme de las maderas blandas en comparación con las duras.

Todas las especies de madera presentan radios leñosos. Estos consisten en agregados de células extendidas en dirección transversal, cuya función es el almacenamiento. Los radios toman la forma de líneas de ancho variable que corren en ángulos rectos hacia los anillos de crecimiento (Thomas, 1977).

II.1.1.a - Maderas Blandas:

La anatomía de las maderas blandas es menos compleja que la correspondiente a las maderas duras; por esta razón se describen a continuación.

Las maderas blandas están constituidas básicamente por dos tipos de células:

traqueidas: cumplen la función de soporte y conducción.

radios o células del parénquima: almacenan la alimentación.

Estos dos tipos de células pueden a su vez clasificarse, según su orientación, en longitudinales y transversales. Las células orientadas en dirección longitudinal presentan el eje longitudinal orientado paralelamente al eje vertical del tronco, mientras que las transversales tienen su eje longitudinal en ángulos rectos al eje vertical del mismo.

Las traqueidas longitudinales constituyen aproximadamente el 90 % del volumen; el 10 % restante lo componen las células del parénquima transversal. Las primeras le confieren las propiedades físicas y químicas a las maderas blandas.

Las traqueidas longitudinales son aproximadamente 100 veces más largas que anchas. Dependiendo de la especie las maderas blandas poseen traqueidas longitudinales cuyo largo varía entre 3 y 5 mm y su ancho entre 20 y 80 μm .

Un examen de la sección transversal de las traqueidas longitudinales revela que en la madera temprana prevalece la forma cuadrada o poligonal, mientras que en las tardías la forma es más rectangular. Por otra parte, las traqueidas tempranas presentan bordes redondeados en sentido tangencial y puntiagudos en sentido radial. Los bordes de las traqueidas tardías son puntiagudos en ambos sentidos.

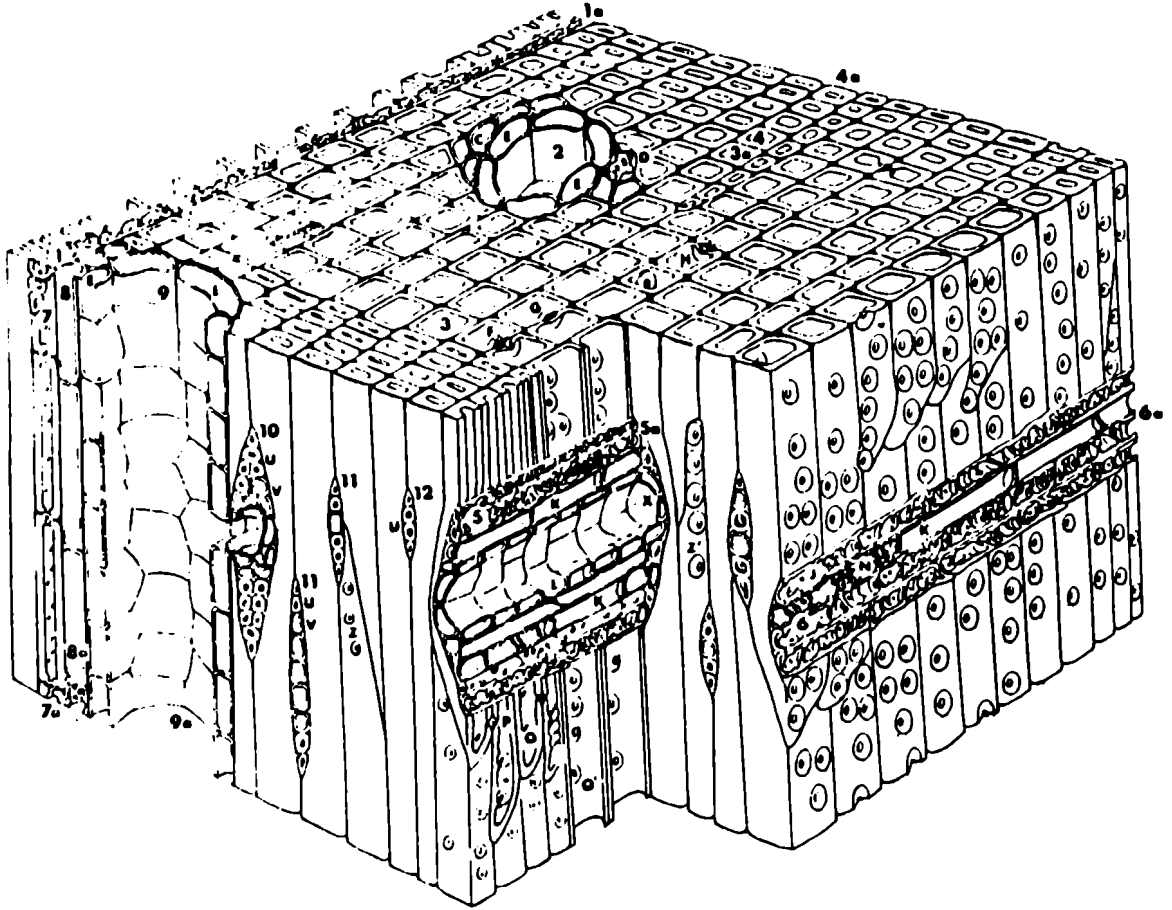
Las paredes de las células traqueidas longitudinales presentan distintos tipos de características estructurales; las más evidentes son las estructuras tipo cúpula o bóveda denominadas puntuaciones areoladas. En el centro de éstas se encuentra una abertura denominada areolas de puntuación. Las puntuaciones areoladas están cubiertas por una membrana y facilitan el pasaje de líquido entre células traqueidas vecinas. También presentan grupos de poros muy pequeños, en forma huevo, que interconectan las células traqueidas longitudinales con las células del parénquima radial.

Otra característica de la pared celular de las traqueidas longitudinales son los cruzamientos radiales. Los mismos consisten en puntuaciones que interconectan las traqueidas longitudinales con el parénquima radial. Algunas especies presentan placas de perforación escaliforme; éstas son un conjunto de aberturas dispuestas en forma paralela entre sí (Valente, 1970; Thomas, 1977).

En la Figura II.1 se esquematiza la estructura típica de una madera blanda (Graboski y Bain, 1979).

II.1.1.b - Maderas duras.

Figura II.1: Estructura típica de una madera blanda.



Vista Transversal

- 1-1a. radios
- 2. canal resinífero
- D. espesor de la pared longitudinal del Parénquima
- E. células epiteliales
- F-G-H. conexión de células a través de poros
- 3-3a. traqueidas (madera temprana)
- 4-4a. madera tardía

Vista Tangencial

- 7-7a. borde de traqueida
- 8-8a. Parénquima longitudinal
- 9-9a. vista longitudinal de canal resinífero
- 10. radios fusiformes
- U. radios traqueidos
- V. radios del parénquima

Vista Radial

- 5-5a. radio fusiforme
- K. pared fina de parénquima
- L. células epiteliales
- O-O'. poro
- P. borde tangencial del poro
- 6-6a. radios uniseriados heterogéneos
- 11. radios uniseriados heterogéneos
- 12. radios uniseriados homogéneos
- Z. poros tangenciales pequeños de madera temprana y grandes de madera tardía

La mayoría de las especies de maderas duras presentan cuatro tipos de células: vasos o células vasculares, fibras y parénquima axial y transversal.

Los vasos son estructuras que cumplen la función de conducción y ocupan una sección importante del área transversal del tronco. Un vaso consiste en células vasculares individuales apiladas una sobre otra en dirección vertical al tronco. La longitud de los vasos puede ser hasta tres metros. Las células vasculares que conforman un vaso difieren significativamente en forma y tamaño. La longitud de los segmentos vasculares varía desde 0.18 mm hasta 1.3 mm y su ancho entre 20 μm y 330 μm .

Las maderas duras se clasifican según la disposición de los vasos también denominados poros, en: maderas de porosidad circular o de porosidad difusa. En las maderas de porosidad circular los vasos o poros formados en la madera temprana son considerablemente más grandes que los formados tardíamente. Las maderas de porosidad difusa se caracterizan por presentar el mismo tamaño de poros en todo el anillo de crecimiento. Los vasos más cortos se encuentran en maderas tempranas de porosidad circular, en las que el ancho de los mismos es mayor que la longitud. En las maderas de porosidad difusa, los vasos son generalmente ocho a diez veces más largos que anchos.

Las principales características estructurales que presentan los vasos son placas perforadas y puntuaciones. Las placas perforadas son aberturas que se encuentran en ambos extremos de las células vasculares y cumplen la función de comunicar los segmentos vasculares adyacentes. Las puntuaciones areoladas son membranas que permiten el pasaje de líquido a células vecinas.

En las maderas duras, los tipos de células longitudinales que cumplen el rol de soporte se denominan fibras. Estas se caracterizan por ser alargadas, de paredes gruesas y con extremos puntiagudos. La longitud varía entre 0.7 mm y 3 mm y su diámetro es en promedio menor a 20 μm . El porcentaje del volumen de la madera que ocupan las fibras varía considerablemente entre especies. En la mayoría de los casos cuanto mayor sea el volumen porcentual de fibras, más alto será el peso específico de la madera.

Entre las distintas especies de maderas duras varía considerablemente la cantidad de parénquima longitudinal y transversal. En las maderas blandas, el

parénquima está constituido, en general, por células con forma de ladrillo aunque pueden presentarse algunas variaciones en la forma.

Los radios compuestos de parénquima transversal presentan un ancho que puede variar desde 1 a 30 células (Thomas, 1977).

La composición volumétrica de este tipo de maderas varía considerablemente según los autores; no obstante, la composición estructural de una madera dura típica puede considerarse como (Graboski y Bain, 1979):

- vasos 55 %
- fibras traqueidas 26 %
- radios leñosos 18 %
- otros 1 %

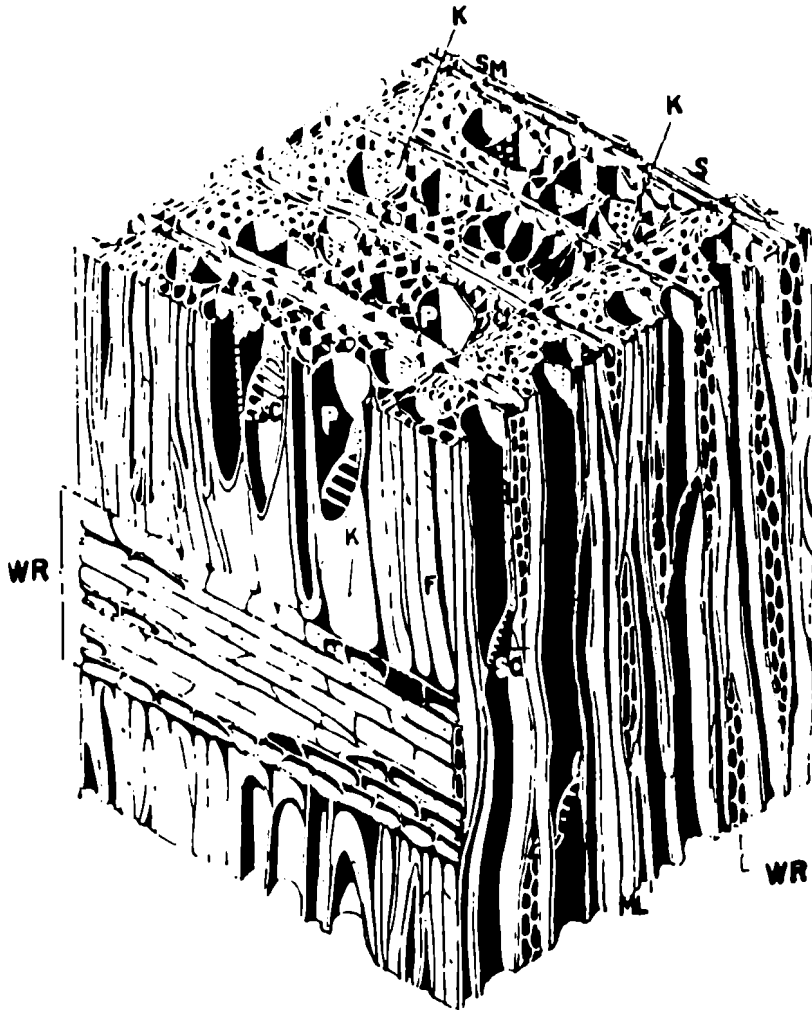
La estructura típica de una madera dura se presenta en la Figura II.2 (Graboski y Bain, 1979).

II.1.1.c - Estructura de la pared celular.

Cuando se produce la división celular, la célula presenta una pared primaria que es capaz de crecer tanto longitudinal como transversalmente. Una vez que ésta ha finalizado su crecimiento, se deposita internamente una pared secundaria; que le confiere espesor y rigidez a la pared celular. Sobre la cara externa de la pared primaria se encuentra la laminilla media que separa dos células vecinas (Shafizadeh y Mc Ginnis, 1971; Thomas, 1977).

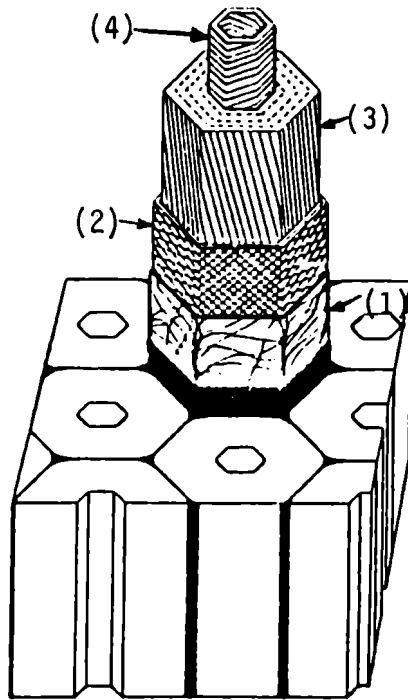
Mediante microscopía electrónica es posible observar, adyacente a la laminilla media y a la pared primaria, tres capas S1 ,S2 ,S3 de distinto espesor, que forman la pared secundaria (Fig. II.3). La detección de las distintas capas se debe a la presencia de microfibrillas que se encuentran orientadas en diferentes ángulos. Comparando el espesor de las capas, la más gruesa es la S2, siendo S1 y S3 aproximadamente del mismo espesor. La capa S3 se encuentra adyacente al lumen (Shafizadeh y Mc Ginnis, 1971; Thomas, 1977; Graboski y Bain, 1979).

Figura II.2: Estructura típica de una madera dura .



- P vasos
- SC : platos perforados
- F fibras
- K poros en las paredes de las fibras y vasos
- WR : radios
- S madera temprana
- SM : madera tardía
- ML : laminilla media

Figura II.3: Esquema de la pared celular .



- (1) Pared Primaria
- (2) Pared Secundaria (S1)
- (3) Pared Secundaria (S2)
- (4) Pared Secundaria (S3)

II.1.2 - Composición química.

El análisis de la composición química de las maderas se lleva a cabo en función de la diferente reactividad de las fracciones resultantes de la aplicación de técnicas de extracción con solventes. En base a esto, la madera puede ser separada en tres fracciones: componentes de la pared celular, extractivos y cenizas (Graboski y Bain, 1979).

La pared celular está compuesta principalmente por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina, que constituyen entre el 95 y el 98 % de la misma. La fracción remanente, 2 a 5 % está constituida por compuestos de bajo peso molecular denominados extractivos. Los porcentajes de cada componente, especialmente hemicelulosa, lignina y extractivos varían considerablemente entre las maderas duras y blandas (Thomas, 1977).

II.1.2.a - Componentes de la pared celular.

La distribución de los compuestos químicos en la pared celular no es uniforme. La celulosa y hemicelulosa varían aproximadamente de la misma manera, el porcentaje de los mismos de un 10 % en la pared primaria, mayor del 50 % en la capa S2 y levemente menor que el 50 % en la capa S3. El contenido de lignina en la pared primaria y en la laminilla media es 70 % y en las capas S2 y S3 es 22 % y 15 %, respectivamente. Cabe destacar que aunque más de la mitad de la lignina se encuentra en la capa S2, la concentración de la misma es menor que la de la laminilla media debido a su mayor volumen (Shafizadeh y Mc Ginnis, 1971; Thomas, 1977).

i - Celulosa.

La celulosa es un polímero lineal de unidades de D - glucosa combinadas mediante ligaduras éter, denominadas uniones glicosídicas (Fig. II.4). El número de glucosas que forman la cadena varía de 7000 a 10000. Las moléculas de celulosa están asociadas lateralmente mediante un número elevado de puentes hidrógeno, en haces lineales, lo que origina una fuerte asociación lateral de las moléculas de celulosa. Esta disposición prácticamente perfecta de las moléculas de celulosa le confieren características cristalinas. Existe evidencia experimental, a partir de análisis con rayos X, que las regiones

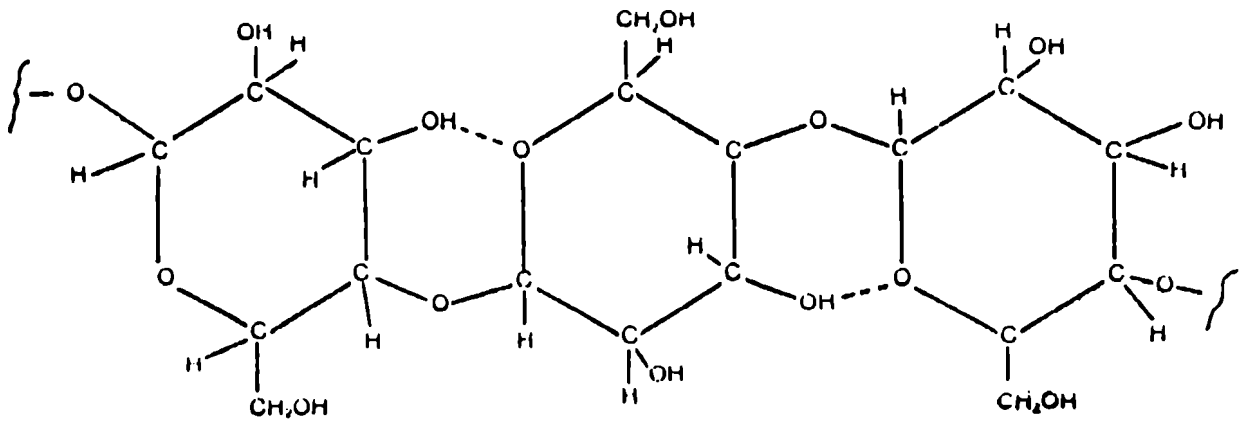


Figura II.4: Molécula de celulosa.

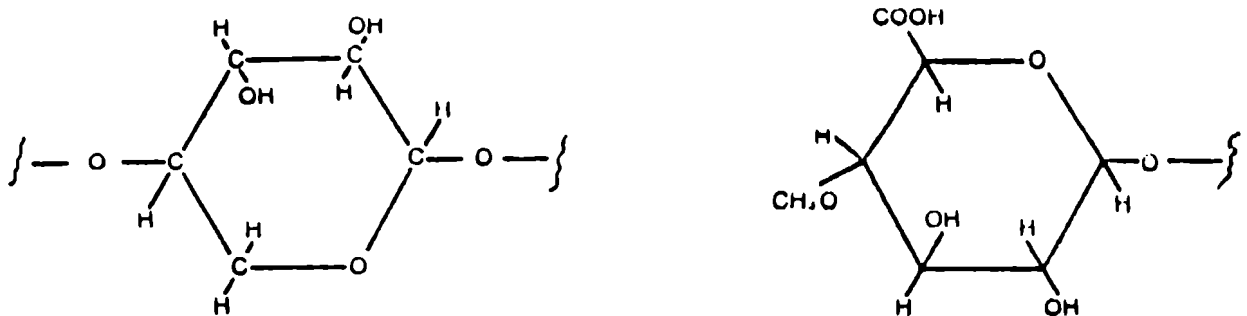


Figura II.5: Moléculas de xilano y xilano con grupos sustituyentes.

cristalinas están interrumpidas cada 600 Å° por zonas amorfas. Esta disposición se repite a través de toda la longitud de la molécula de celulosa (Thomas, 1977; Graboski y Bain, 1979).

Estudios llevados a cabo mediante microscopía electrónica revelan la existencia de estructuras filiformes denominadas microfibrillas. El ancho de las mismas varía, dependiendo del origen del material y de los métodos utilizados, entre 100 y 300 Å°. La estructura y longitud de las mismas no ha sido aún claramente establecida. Algunos investigadores postulan que las microfibrillas consisten en un núcleo de celulosa microcristalina rodeada por una región amorfa constituida por hemicelulosas. Se estima que el tamaño del núcleo cristalino varía desde 30 x 50 Å° a 40 x 100 Å°. Otros estudios llevados a cabo mediante microscopio electrónico de muy alta resolución han conducido a suponer que la estructura básica de éstas es una fibrilla elemental de 35 Å° de ancho, también denominada cordón micelar (Thomas, 1977).

Asimismo, se ha propuesto que las microfibrillas consisten en cuatro cordones micelares rodeados por hemicelulosas, ligninas y embebidas en agua de hidratación (Thomas, 1977).

ii - Hemicelulosas.

Entrelazados con la celulosa, existe en la pared celular un conjunto de polímeros constituido por distintas unidades de hidratos de carbono denominados hemicelulosas. Estas conjuntamente con la celulosa constituyen la fracción total de hidratos de carbono que se conoce con el nombre de holocelulosa. Una de las diferencias entre la celulosa y la hemicelulosa es que esta última puede contener varios unidades de azúcares diferentes, mientras que la primera está constituida solamente por D - glucosa. Por otra parte, las hemicelulosas presentan una variación significativa en composición y estructura entre las distintas especies de madera.

La mayoría de las hemicelulosas contienen de dos a cuatro, y ocasionalmente cinco o seis, unidades de hidratos de carbono. Los azúcares encontrados en la misma son: D - glucosa, D -xilosa, D - manosa, D - galactosa, L - arabinosa y ácido 4 -o-metil D - glucurónico entre otros. Su cadena es corta, contiene de 50 a 150 unidades de azúcares y presentan una estructura más ramificada que lineal. El número y proporción de las unidades

de hidratos de carbono y el grado de heteropolimerización son las que le confieren sus propiedades físicas. El grado de heteropolimerización y de ramificación, con la consecuente disminución de uniones puente hidrógeno intermoleculares, disminuye la formación de zonas cristalinas (Thomas, 1977; Graboski y Bain, 1979).

Los xilanos son uno de los tipos de hemicelulosas más abundantes en las maderas. Están formados por unidades de D - xilosa ($C_5H_{10}O_5$). Son de cadena corta y su peso molecular es del orden de 30000. Algunos xilanos contienen grupos metil éter y ácidos carboxílicos (Fig II.5) (Graboski y Bain, 1979).

Los mananos se encuentran presentes en las maderas blandas. Los glucomananos están constituidos por unidades de D - glucosa y D-manosa en una relación 30:70. Los galactoglucomananos contienen D - galactosa, D - glucosa y D - manosa en relación 2:10:30 (Graboski y Bain, 1979).

iii - Lignina.

La lignina es un polímero tridimensional basado fundamentalmente en la unidad fenilpropano, cuya estructura no está perfectamente establecida. Su naturaleza aromática de las unidades le confiere características hidrofóbicas y su estructura tridimensional le otorga rigidez a la pared celular. Se encuentra ligada a la celulosa mediante uniones éter (Fig.II.6) (Thomas, 1977; Graboski y Bain, 1979).

La principal diferencia estructural entre las ligninas provenientes de maderas duras con las correspondientes a maderas blandas radica en la estructura básica de las mismas: en las primeras es el siringil propano mientras que en las últimas es el guayacil propano, cuya estructura permite un mayor entrecruzamiento (Fig. II.7). Las ligninas formadas a partir de guayacil propano tienen, en promedio, un mayor peso molecular. La relación típica de unidades guayacil a siringil propano en ligninas de maderas blandas es de 10:1, mientras que esta relación en maderas duras es generalmente 1:1. Las ligninas de maderas duras se degradan más fácilmente que las correspondientes a las maderas blandas (Thomas, 1977).

II.1.2.b - Extractivos.

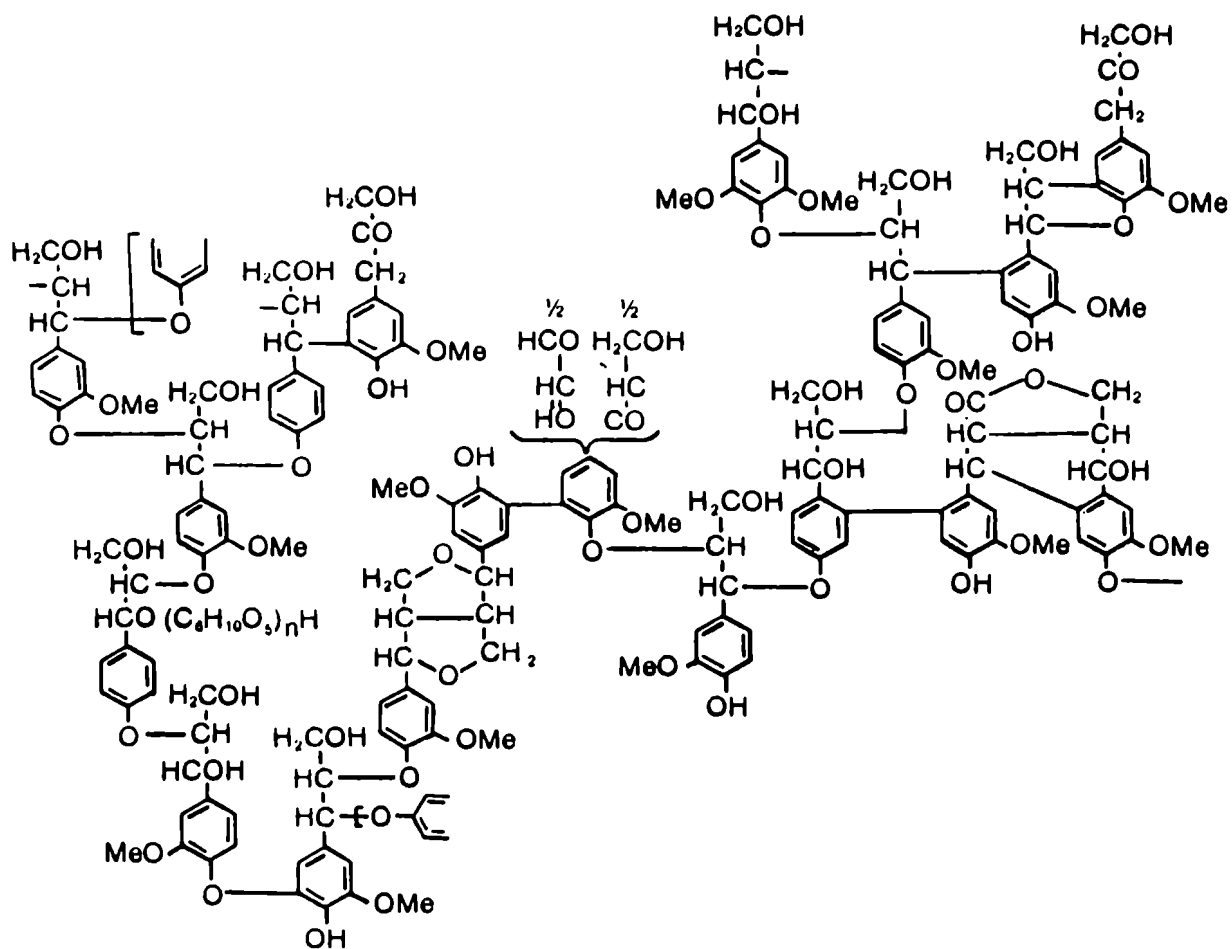


Figura II.6: Estructura representativa de la lignina de una conífera.

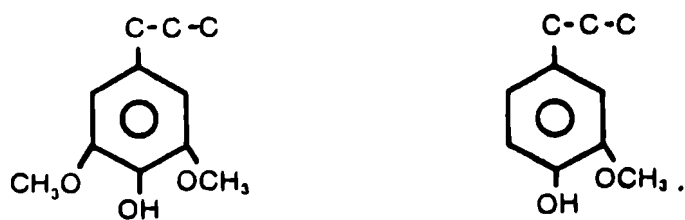


Figura II.7: Moléculas de Siringilpropano y Guayacilpropano.

La madera contiene cantidades variables de sustancias que se denominan extractivos. Este término involucra un amplio rango de sustancias químicas tales como terpenos, ácidos grasos, compuestos aromáticos, aceites volátiles, etc. La cantidad y el tipo de extractivos presentes en la madera varía considerablemente, dependiendo de cada especie en particular. Con respecto a la distribución de los extractivos, el corazón de la madera contiene generalmente la mayor cantidad de éstos. Las células del parénquima cambian su actividad metabólica y tienden a producir estos extractivos a partir de los hidratos de carbono almacenados. Al morir estas células, los extractivos difunden hacia las células vecinas. Algunas maderas blandas poseen canales resiníferos, que son otra fuente de extractivos (Thomas, 1977; Graboski y Bain, 1979).

A pesar que el contenido de extractivos es relativamente bajo, estos compuestos influyen frecuentemente en las propiedades de la madera. Los extractivos coloreados y volátiles determinan que algunas maderas sean apreciadas para fines estéticos. Algunos compuestos fenólicos le confieren resistencia al ataque de insectos, etc (Thomas, 1977).

II.1.2.c - Cenizas.

Las cenizas representan el 1 % del volumen total de la madera. Están compuestas principalmente por CaO , K_2O , MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 y cloruros. Los análisis de trazas de metales indican la presencia de Al, Zn, Ti, Ni, Ta, Pb, Cu y Sn (Graboski y Bain, 1979).

En la Tabla II.1 se resumen las principales características estructurales y químicas que presentan a las maderas duras o blandas (Valente, 1970).

Tabla: II.1

Comparación de estructura y composición entre maderas blandas
o coníferas y maderas duras o latifoliadas.

	Coníferas	Latifoliadas
Elementos fundamentales	Traqueidas y radios	Vasos, fibras, parénquima y radios
Long. de las fibras (mm)	3 - 5	0.7 - 3
Ancho de las fibras (μm)	20 - 80	2.5 - 6
Densidad (g/cm^3)	0.45 - 0.6	0.26 - 1.3
Composición	% P/P	% P/P
Lignina	30 - 35	20 - 30
Celulosa	50	40 - 50
Pentosanos	5.5 - 13	18 - 25
Mananos	5 - 10	no contienen

II.2-Carbón: su origen y formación.

El carbón es una sustancia heterogénea y sumamente compleja proveniente de la metamorfosis de grandes masas vegetales que han sufrido transformaciones bioquímicas y geoquímicas (acción del calor, la presión y diversos agentes biológicos), que se denominan en su conjunto carbonización. El carbón está relacionado con su grado de carbonización, a medida que éste aumenta la estructura del carbón tiende a la correspondiente al grafito.

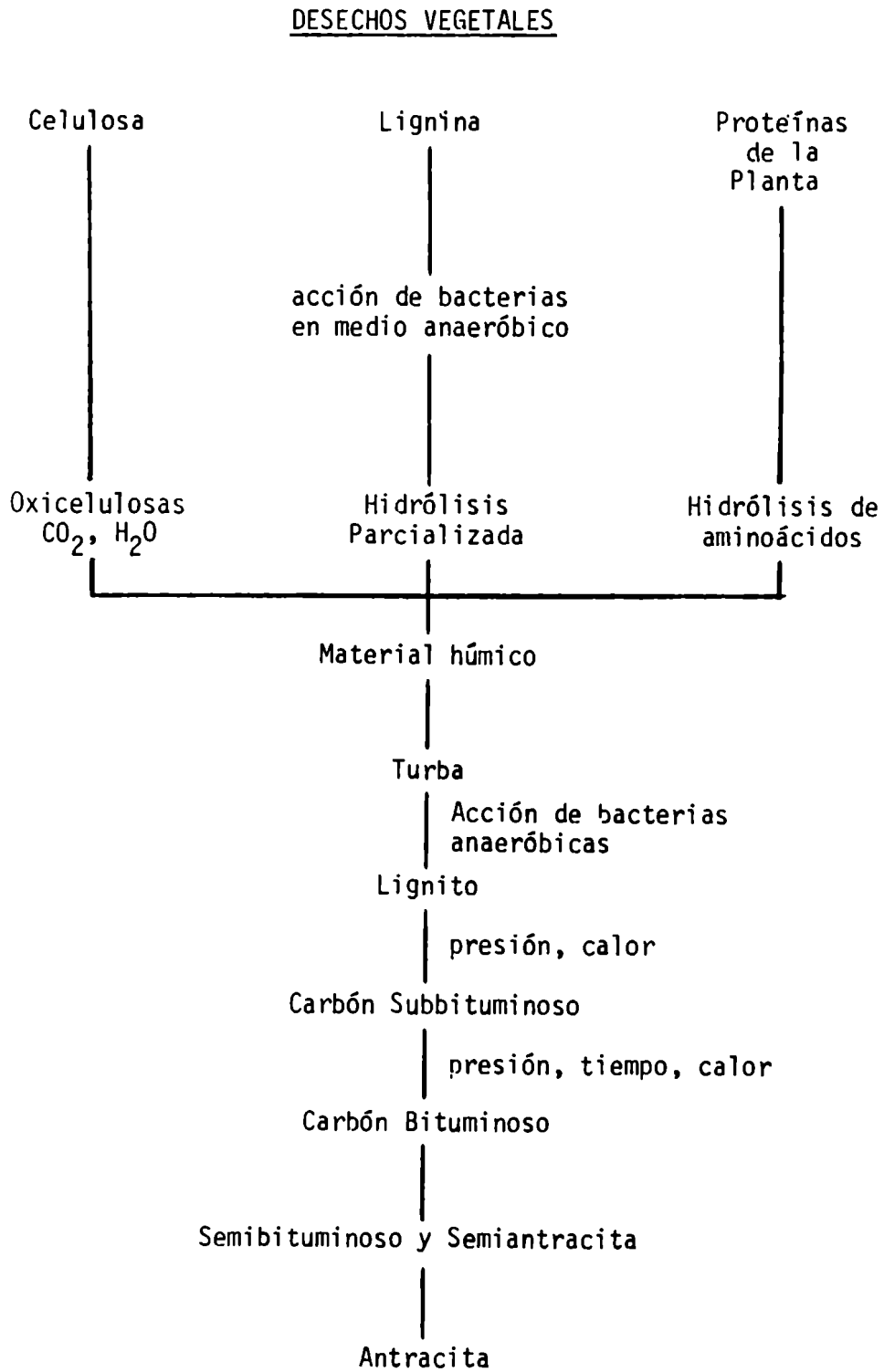
El origen de los diferentes tipos de carbón depende del medio ambiente donde se genera. Los factores que afectan a dicha formación son: la naturaleza de la depresión topográfica, y en consecuencia, el tamaño y la forma de la turba enterrada, la naturaleza del suelo, el clima (viento, longitud de las estaciones, precipitaciones), la altitud y la latitud, el pH, la cantidad de oxígeno y minerales en suspensión de las aguas subterráneas donde se encuentra la turba, etc (Thiessen, 1947; Ergun, 1979).

La formación del carbón puede dividirse en dos grandes períodos. El primero involucra un proceso bioquímico, durante el cual el desecho vegetal se transforma en turba por acción de micro-organismos; y en el segundo ocurre un proceso químico dinámico donde la turba se transforma en etapas sucesivas en lignito, carbón subbituminoso, bituminoso, hasta la formación de antracita (Parks, 1963; Ergun, 1979; Harker y Backurst, 1981).

En el proceso de formación de la turba los residuos vegetales se oxidan por acción de micro-organismos aeróbicos y anaeróbicos. La celulosa produce fácilmente dióxido de carbono y agua, tanto en medios aeróbicos como anaeróbicos. La lignina se oxida lentamente por acción de organismos aeróbicos produciendo ácidos húmicos que integran la turba. Las grasas, resinas y ceras son resistentes a los agentes anaeróbicos, oxidándose rápidamente por agentes aeróbicos (Ergun, 1979).

En la Figura II.8 se esquematiza el proceso de transformación de los residuos vegetales en antracita (Mac Rae, 1966).

Figura II.8 - Esquema del origen del Carbón: Carbonización .



II.2.1 - Composición.

El carbón es un material heterogéneo que contiene compuestos orgánicos e inorgánicos en diversas proporciones. Esta heterogeneidad se debe a la variación de la naturaleza del residuo vegetal descompuesto, a las condiciones de temperatura, presión y al tipo de suelo. Está constituido principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno. Contiene nitrógeno, azufre y pequeñas proporciones de otros minerales (Ergun, 1979).

II.2.1.a - Compuestos orgánicos.

Están constituidos por macromoléculas lineales y entrecruzadas que contienen una pequeña proporción de alcanos, terpenos y heterociclos. El peso molecular medio es de 500 a 2000 y la fórmula general es $C_{100} H_{84.6} O_{9.5} S_{1.6} N_{1.2}$ (Qader, 1985).

El esqueleto del carbón está constituido por unidades denominadas clusters formadas por compuestos alifáticos, heterociclos y aromáticos. El tamaño y la naturaleza química de estas unidades varía de acuerdo con el rango del carbón. Los carbones de rango bajo y medio contienen más compuestos alifáticos que aromáticos. A mayor rango, el porcentaje de aromáticos aumenta, y el porcentaje de grupos funcionales es menor (Qader, 1985).

II.2.1.b - Compuestos minerales.

Diversos compuestos inorgánicos se encuentran dispersos en la matriz de carbón, los mismos son esencialmente inertes y se encuentran generalmente en forma de aluminio silicatos, óxidos y carbonatos de calcio y magnesio, piritas y pequeñas cantidades de álcalis y cloruros (Qader, 1985).

Durante la combustión del carbón estos compuestos sufren transformaciones formando un residuo inorgánico denominado cenizas (Qader, 1985).

II.2.2 - Clasificación del carbón por rango.

Es difícil realizar una clasificación en forma adecuada, ya que es necesario encontrar una propiedad que permita caracterizarlo y que tenga en cuenta la variación en la cantidad y naturaleza de impurezas asociadas al mismo (Harker y Backurst, 1981; Gader, 1985).

La clasificación del carbón por rangos fue publicada en 1939 (ASTM D-388) y modificada en 1967 (ASTM D-388-66). Esta se basa en la cantidad de compuestos volátiles, carbono fijo, cenizas y poder calorífico de los distintos tipos de carbón. Las antracitas y los carbones bituminosos de contenido de volátiles bajo a intermedio se clasifican según el porcentaje de carbono fijo. Aquellos que presentan más de un 31 % de volátiles, o sea, los carbones bituminosos de alto contenido de volátiles, los carbones subbituminosos y los lignitos se clasifican de acuerdo a su poder calorífico (Ergun, 1979).

11.3. Procesos de conversión térmica.

Los combustibles sólidos pueden ser quemados directamente generando calor, combustión, o transformados a productos líquidos y gaseosos por medio de la pirólisis y la gasificación.

Pirólisis:

Es la descomposición destructiva del combustible utilizando calor. Se produce un residuo carbonoso (char), aceites de pirólisis y gas de poder calorífico medio. Este proceso también se encuentra involucrado en la combustión y gasificación.

Según las condiciones de operación se pueden distinguir dos tipos de pirólisis:

- Pirólisis rápida: se trabaja con altas velocidades de calentamiento, partículas finamente divididas y tiempos de residencia cortos. Por medio de este procedimiento se obtienen olefinas, especialmente etileno y propileno.

- Pirólisis lenta: se trabaja con partículas relativamente grandes, aplicando velocidades de calentamiento bajas y largos tiempos de residencia. La velocidad de calentamiento es del orden de $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Estas velocidades se pueden lograr con instrumentos analíticos (análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico) con el fin de estudiar el comportamiento de estas reacciones. Por termogravimetría es posible analizar la degradación térmica de una sustancia registrando la pérdida de peso como función del tiempo y la temperatura. Por medio del análisis térmico diferencial se determina la absorción o generación de energía durante la pirólisis, registrando la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte utilizado como referencia.

Combustión:

La combustión es la descomposición del combustible sólido en presencia de aire, produciendo gases combustibles y no combustibles, vapor de agua y un

residuo sólido. La reacción es altamente exotérmica y la proporción de los productos obtenidos depende de ciertos factores, tales como, el tamaño y distribución de la muestra y del suministro de aire.

Gasificación:

La gasificación es la degradación térmica de madera u otros materiales carbonosos con suministro de aire u oxígeno, en forma controlada. La temperatura a la cual se produce este proceso, alrededor de los 1000 °C, es mayor que la temperatura de pirólisis. La eficiencia de éste, para convertir a la madera en gases, es del 60 al 80 %. La gasificación de madera ofrece ciertas ventajas frente a la de carbón, ya que requiere menor cantidad de oxígeno, no precisa prácticamente vapor, y posee un muy bajo costo de desulfuración. Básicamente los gasificadores pueden dividirse en dos grupos, los que utilizan aire y aquellos que trabajan con oxígeno.

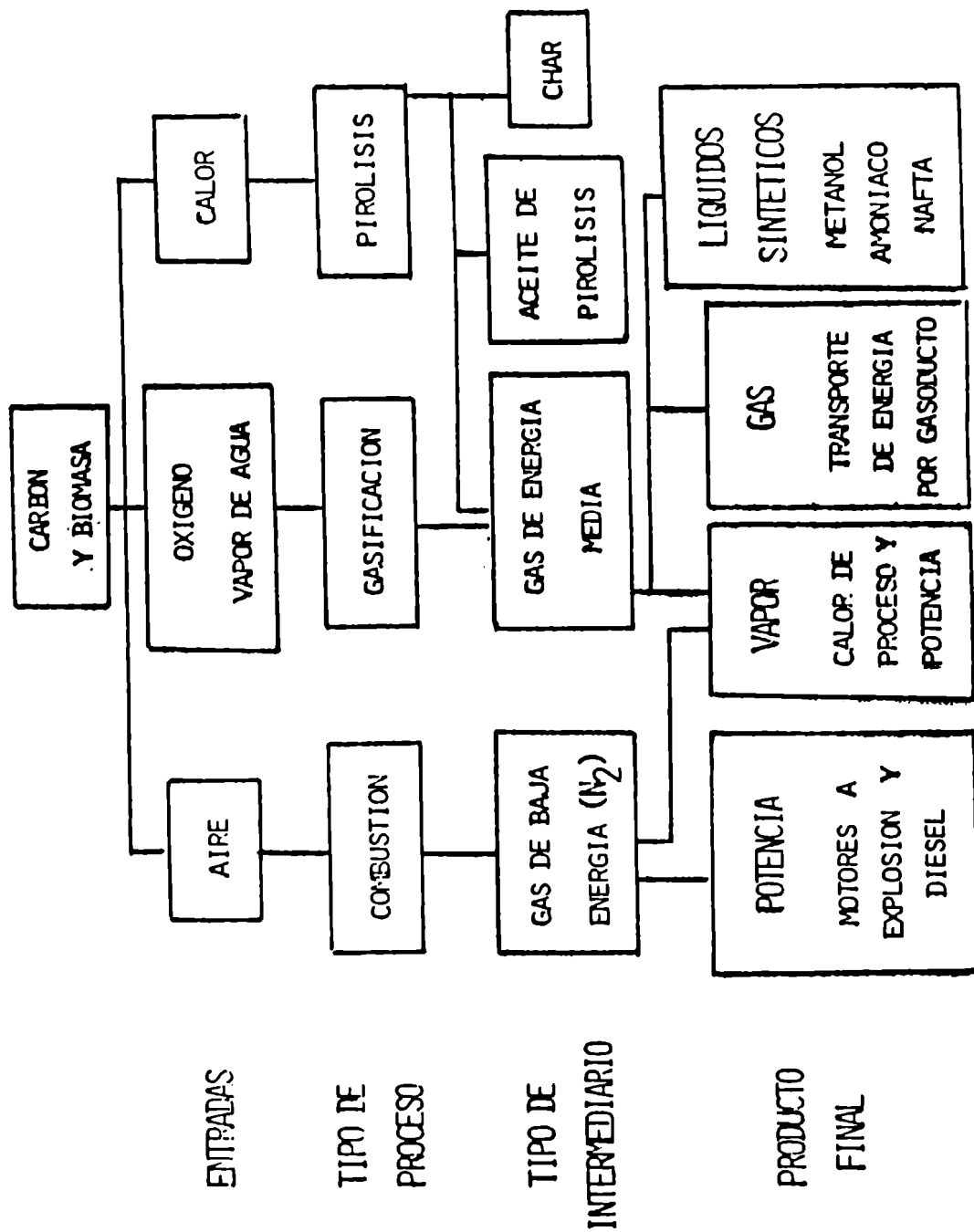
- Gasificación con aire: el sólido se quema en presencia de una baja proporción de aire y vapor de agua. Se producen gases de baja energía que contienen principalmente monóxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno.

- Gasificación con oxígeno: el sólido se quema en presencia de oxígeno y vapor de agua. Se obtiene gas de energía media, compuesto principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno. Este gas es óptimo para la formación de metanol, hidrógeno, metano o gasolina. Se lo denomina gas de síntesis.

En la Figura II.9 se esquematizan los procesos de conversión térmica y los productos obtenidos a partir de cada uno de ellos.

PROCESOS DE CONVERSION DE CARBON Y BIOMASA

Figura II.9:



II.3.1 - Degradación térmica de celulosa.

La degradación térmica de los materiales celulósicos ocurre a través de una serie compleja de reacciones consecutivas y competitivas. La naturaleza y extensión de cada una de las reacciones involucradas son poco conocidas. Sin embargo, se sabe que factores tales como la temperatura, la velocidad de calentamiento, la atmósfera circundante, las impurezas, el agregado de aditivos y la naturaleza física del sólido influyen significativamente sobre las mismas (Shafizadeh, 1968).

La descomposición térmica en vacío comienza a los 270 °C, dejando a los 360 °C un 14 % de char residual (Tang y Neill, 1964). En atmósfera de nitrógeno la degradación ocurre entre los 240 y 370 °C con pérdida de peso del 86 % (Miller y Thomas, 1971).

II.3.1.a - Productos obtenidos.

Se ha llevado a cabo un importante número de trabajos a fin de identificar los productos de pirólisis de celulosa. No obstante existen diferencias en los resultados obtenidos, como consecuencia de los factores mencionados anteriormente.

i- Productos líquidos y gaseosos.

Los principales productos identificados son: agua, monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno, levoglucosan (1,6 anhidro β -D glucupiranos), aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos (Schwenker y Beck, 1963; Lipska y Wodley, 1969; Shafizadeh, 1971, 1975; Fairbridge et al, 1978).

Algunos autores (Kato y Komorita, 1968; Tsuchiga y Sumi, 1970; Shafizadeh, 1975) han identificado en distintas atmósferas (vacío, He, nitrógeno) levoglucosan, y en menor proporción 1,6 anhidro β -D glucofuranosa, α y β D - glucosa, acetaldehído, furfural, 5 hidroximetilfurfural, oligosacáridos y otros productos de deshidratación de la D - glucosa.

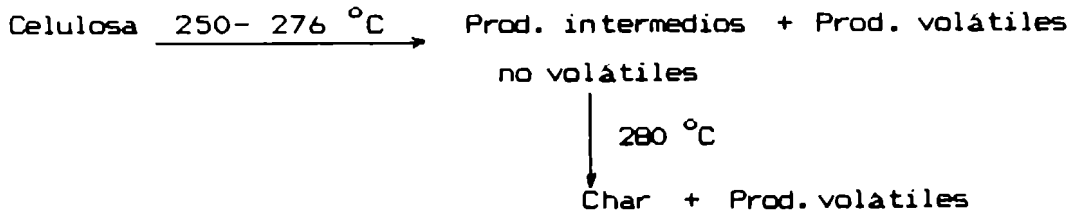
ii- Char.

Con respecto al char de celulosa, los estudios llevados a cabo a temperaturas y velocidades de calentamiento bajas, indican que hasta 250 °C la muestra se deshidrata manteniendo la estructura original del sólido, mientras que a temperaturas mayores la estructura cristalina se destruye rápidamente. Entre 240 - 370 °C el sólido pierde el 40 a 60 % del peso por remoción de oxígeno unido al C-1 de la glucosa, generándose estructuras aromáticas y evolución de agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Entre 370 - 850 °C se libera hidrógeno, con una pérdida de peso del 60 al 68 % y se forma una estructura aromática muy entrelazada, con una alta concentración de radicales libres; esta estructura es muy inestable y, en consecuencia, se produce una rápida coalescencia por entrecruzamiento de los anillos aromáticos y disminución de la concentración de radicales libres (Shafizadeh, 1968).

A bajas velocidades de calentamiento o por agregado de catalizadores, la proporción de char aumenta a expensas de otros productos de bajo peso molecular (Shafizadeh, 1968, 1975; Min, 1977; Cullis et al, 1983). Por otra parte, a bajas presiones (Shafizadeh y Fu, 1973) o altas temperaturas (Tsuchiga y Sumi, 1970) la cantidad de char obtenida es menor. Asimismo, se ha analizado como afecta el tamaño de la muestra en la producción del mismo. Se ha encontrado (Shafizadeh, 1979) que las muestras de mayor tamaño dejan mayor proporción de char que las más pequeñas.

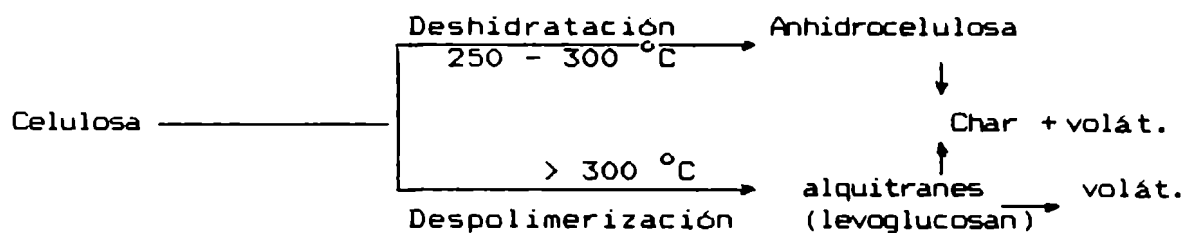
II.3.1.b - Mecanismo.

Se han llevado a cabo numerosos trabajos a fin de determinar el mecanismo de la pirólisis de celulosa. Básicamente, los tipos de mecanismos propuestos son dos. Uno de ellos fue planteado por Roberts (1970) en base a las proposiciones y evidencias experimentales de otros investigadores (Tang y Neill, 1964; Lipska y Parker, 1966; Tang, 1967; Lipska y Wodley, 1969). El mismo consiste en considerar la pirólisis de la celulosa como la descomposición de la misma en dos etapas: una etapa inicial de degradación y otra posterior de devolatilización de primer orden, quedando el char como producto final. Este mecanismo puede visualizarse de acuerdo al siguiente esquema:



En la primera etapa se producen entre el 65 al 70 % de residuo sólido y 30 a 35 % de volátiles. A temperaturas del orden de 280 - 298 °C, el residuo se descompone liberando 44 a 46 % de volátiles y dejando el 54 a 56 % como char residual.

El otro mecanismo, que ha sido ampliamente adoptado (Kilzer y Broido, 1965; Broido, 1966; Weinstein y Broido, 1970; Arseneau, 1971; Broido y Nelson, 1975; Broido, 1976; Shafizadeh, 1979; Dollimore y Hoat, 1981), involucra dos reacciones competitivas: la deshidratación de celulosa a anhidrocelulosa (ligeramente endotérmica, a 200 - 280 °C), la que a su vez se descompone obteniéndose gases y char, y la despolimerización de la celulosa (endotérmica, a temperaturas mayores de 280 °C, produciendo levoglucosan (1,6 - anhidro β-D glucopiranos) que posteriormente se descompone dando gases, char y alquitranes.



Berkowitz (1957), Kilzer y Broido (1965), Shafizadeh (1975) y Lewellen et al (1976) entre otros investigadores, verificaron que a bajas temperaturas, el mecanismo predominante es la deshidratación de la celulosa.

Otros autores (Berkowitz, 1957; Madorsky et al, 1956, 1958; Schwenker y Pascu, 1957, 1958; Berkowitz et al, 1963; Shafizadeh y Fu, 1973; Shafizadeh, 1975, 1979 y Lewellen et al, 1976) postulan a la 1,6- anhidro β-D glucopiranososa o levoglucosan como el intermediario en la reacción de despolimerización de la celulosa. El levoglucosan participa en dos reacciones

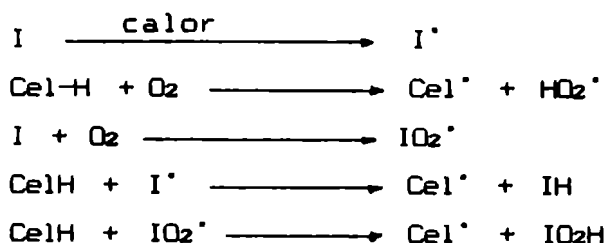
competitivas: la repolimerización produciendo char o en otras reacciones de pirólisis formando gases, alquitranes y char (Antal y Friedman, 1980).

II.3.1.c - Efecto de la atmósfera circundante.

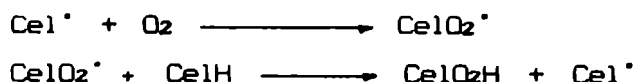
Schwenker y Beck (1963), Fairbridge et al (1978), Cullis et al (1983) examinaron la descomposición de celulosa en atmósferas oxidantes y no oxidantes detectando sólo evolución de agua hasta los 250 °C. A mayores temperaturas la naturaleza de los productos obtenidos en ambos tipos de atmósferas son similares, pero el porcentaje de cada uno de ellos varía de acuerdo a la atmósfera circundante.

Shafizadeh (1982) estudió la descomposición de materiales celulósicos en aire y en nitrógeno y propuso dos mecanismos de reacción. A bajas temperaturas, 275 - 300 °C, la descomposición en aire es más rápida que en nitrógeno. Para la oxidación a bajas temperaturas propuso un mecanismo del tipo de reacción en cadena.

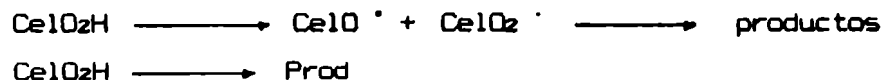
Iniciación:



Propagación:



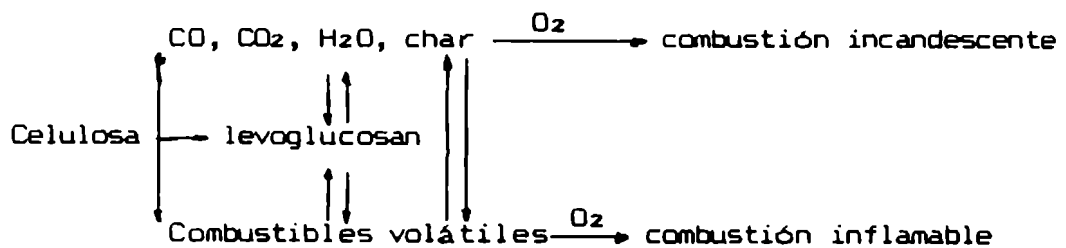
Formación de productos:



Sugirió que la etapa de iniciación se encuentra favorecida por la

presencia de oxígeno o impurezas inorgánicas. Las reacciones por radicales libres producen ruptura de enlaces, oxidación y descomposición de moléculas, generando monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y char. Este mecanismo confirma lo supuesto por Fairbridge et al (1978), quien consideró que en aire, las moléculas de oxígeno interaccionan con los radicales libres formados, catalizando la reacción de pirólisis.

A temperaturas superiores a 310 °C la pirólisis ocurre a la misma velocidad, independientemente de la atmósfera (Schwenker y Beck, 1963; Fairbridge et al, 1978; Dollimore y Hoat, 1981; Shafizadeh, 1982). Shafizadeh (1982) propuso un mecanismo de descomposición de la celulosa a través de un paso alternativo produciendo levoglucosan. Este involucra la transglicosilación y posterior deshidratación formando volátiles y char (Dollimore y Hoat, 1981; Shafizadeh, 1982). Los volátiles son los responsables de la combustión inflamable y el char de la combustión incandescente (Ramiah, 1970; Shafizadeh, 1982).



La descomposición en aire se produce en dos etapas, en la primera, que comienza a 280 °C, se consume el 65 % de la muestra y, la segunda se produce a los 360 °C, donde comienza la combustión del char. La velocidad de pérdida de peso de la primera etapa es mayor que la correspondiente a la segunda. Dollimore y Hoat (1981) verificaron que la última no ocurre en atmósfera de nitrógeno, lo que indicaría que se debe a la oxidación de la celulosa parcialmente descompuesta.

II.3.1.d - Cinética.

Los estudios cinéticos llevados a cabo por varios autores para diferentes materiales celulósicos y atmósferas se encuentran detallados en la Tabla II.2.

La descomposición de materiales celulósicos bajo vacío en un rango de

temperaturas comprendido entre 240 y 310 °C presenta una velocidad de pirólisis inicialmente baja y luego, una disminución abrupta en forma lineal, de pseudo orden cero (Mardorsky et al, 1956; Tang y Neill, 1964). Los valores de energía de activación determinados para este rango de temperaturas varían entre 33 y 50 Kcal/mol (Murphy, 1962; Tang, 1964; Akita, 1967; Ramiah, 1970). A temperaturas mayores a 310 °C (310 - 360 °C), la energía de activación es del orden de 53 a 55 Kcal/mol.

Lipska y Parker (1966) encontraron un comportamiento similar al observado en vacío trabajando en lecho fluidizado y atmósfera de nitrógeno. Los valores de energía de activación encontrados por los distintos autores en esta atmósfera (Tabla II.2) varían significativamente con el material utilizado y el método empleado para las determinaciones cinéticas. Algunos de ellos, como Arseneau (1971) atribuyen los bajos valores obtenidos a la presencia de impurezas en las muestras.

Según Fairbridge et al (1978), los resultados cinéticos obtenidos mediante análisis termogravimétrico isotérmico son generalmente más bajos que los encontrados por medio de análisis termogravimétrico dinámico. Estos autores estudiaron la descomposición de polvo de celulosa en atmósfera inerte y oxidante, encontrando en ambas atmósferas dos periodos de reacción. Los valores informados se detallan en la Tabla II.2.

Bradbury et al (1979) degradaron papel Whatman CF - 11 y analizaron la pérdida de peso de las muestras en condiciones isotérmicas. Se encontró un periodo inicial que presenta un máximo en la velocidad de reacción. Luego la pérdida de peso disminuye en forma exponencial hasta el char residual. Justifican el periodo de reacción inicial de dos maneras: a temperaturas bajas (259 - 335 °C) consideran que la celulosa vence una energía de activación alta y forma celulosa activa. A altas temperaturas esta reacción alcanza el equilibrio.

Rogers y Ohlemiller (1980) determinaron los parámetros cinéticos para pulpa de papel en nitrógeno y aire determinando dos etapas de reacción, y plantearon una constante de velocidad de reacción que combina los procesos de pirólisis y combustión.

Antal y Friedman (1980) determinaron la energía de activación para la

Tabla II.2

Parámetros cinéticos de degradación térmica de celulosa.

Material	Autor	Sistema	Rango Temp(°C)	Atm	E (Kcal/mol)
Algodón	Madorsky, Heart, Straus (1956)	TGA	245-305	vacío	50
Celulosa	Tang, Neil (1964)	TGA	240-310 310-360	vacío	33.1-35.2 53.0-55.7
Papel Whatman	Akita, Kase (1967)	TGA	297-325	vacío	53.5
Algodón	Chatterjee, Conrad (1966)	TGA	270-310	N ₂	33
Celulosa	Lipska, Wodley (1969)	Lecho Fluidiz.	250-300	N ₂	42
Celulosa	Lipska, Wodley (1969)	Lecho Fluidiz.	276-360	N ₂	42
Celulosa	Roberts (1970)	Lecho Fluidiz.	250-276 280-298	N ₂	48 42
Celulosa	Arseneau(1971)	TGA	250-285 285-320	N ₂	36.2 45.4
Papel de Filtro	Min (1977)	Reactor	290-400	N ₂	54.3
Celulosa de madera	Min (1977)	Reactor	290-395	N ₂	39.8
Polvo de Celulosa	Fairbridge et al (1978)	TGA	298-341	N ₂	35.6-50.7
Algodón	Shafizadeh (1979)	TGA	> 300	N ₂	37
Papel de Filtro y Pulpa de Papel	Rogers, Ohlemiller (1980)	TGA	300-500	N ₂	36.6
α Celulosa	Kanury (1972)	Horno Detector Rayos X	315-630	aire estanco	19
Polvo de Celulosa	Fairbridge et al (1978)	TGA	275-326	aire	32.8-43.3
Algodón	Shafizadeh (1979)	TGA	> 300	aire	17
Pulpa de Papel	Rogers, Ohlemiller (1980)	TGA	320-440	aire	41.5

degradación de celulosa en vapor de agua y nitrógeno. Las diferencias en los valores encontradas en ambas atmósferas no resultan significativas. En base a una revisión de los parámetros cinéticos presentados en bibliografía, concluyeron que la variación de los valores de mismos se pueden atribuir a las diferencias morfológicas de las muestras y al método de determinación aplicado.

II.3.1.e - Efectos de autocatálisis.

Cuando los productos de pirólisis no son liberados de la matriz del sólido se ve favorecida la reacción de descomposición, produciéndose un efecto de autocatálisis (Stamm, 1956).

Rogers y Olhemiller (1980) encontraron que la velocidad de degradación de la pulpa de papel es mayor a la de papel de filtro. Este hecho fue atribuido al efecto catalítico que producen las impurezas de la pulpa de papel.

II.3.1.f - Agregado de aditivos.

Los inhibidores de llama aumentan la formación de char manteniendo la estructura del material después del quemado (Miller y Thomas, 1971).

La presencia de ácidos, bases y sales inorgánicas disminuye el porcentaje de alquitranes e incrementa la formación de char produciéndose gran cantidad de agua y monóxido y dióxido de carbono (Tsuchiga y Sumi, 1970; Shafizadeh, 1975). El tratamiento de la celulosa con $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Cl_3Sb , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KHCO_3 , Fe_2O_3 , B_2O_3 disminuye la temperatura de descomposición y reduce sustancialmente la combustión inflamable (Tang y Neill, 1964; Akita y Kase, 1967; Miller y Thomas, 1971; Ross y Fong, 1981).

II.3.1.g - Calores de reacción.

i - Calor de pirólisis.

Para estimar el calor de pirólisis Tang y Neill (1964) integraron el área bajo los picos resultantes en el análisis térmico diferencial. El valor obtenido entre 240 y 310 °C fue de 88 cal/g, indicando una reacción ligeramente endotérmica.

Roberts (1971) encontró una gran disparidad entre los valores presentados en bibliografía. Consideró que a bajas presiones se produce la pirólisis primaria que es ligeramente endotérmica. A presión atmosférica y temperaturas mayores a 320 °C, la reacción es exotérmica y su calor de pirólisis es de -80 cal/g.

ii- Calor de combustión.

Tang y Neill (1964) determinaron el calor de combustión de la α -celulosa utilizando una bomba calorimétrica y a partir del análisis térmico diferencial. Los calores de combustión obtenidos fueron de -4030 cal/g y -3540 cal/g por el primero y segundo método, respectivamente. El menor valor obtenido mediante el DTA se atribuyó a que no se completaba la combustión de la muestra.

Shafizadeh (1975) informó un valor de -4143 cal/g para el calor de combustión de celulosa de papel de filtro. Este valor es similar a los obtenidos para lignito.

II.3.2 - Degradación térmica de hemicelulosa.

La degradación térmica de la hemicelulosa ha sido menos estudiada que la correspondiente a celulosa o madera; esto se debe en parte a su menor abundancia en la madera, a la variedad de sus componentes y a que su grado de polimerización y cristalinidad no están bien definidos. Los trabajos realizados incluyen hemicelulosas extraídas y compuestos puros tales como el xilano y holocelulosas.

Todos los estudios indican que, de los tres componentes principales de la madera, las hemicelulosas son las sustancias menos estables, tal vez debido a su carencia de cristalinidad.

II.3.2.a - Productos obtenidos.

Se han llevado a cabo pocos estudios sobre los productos, tanto sólidos, líquidos o gaseosos, obtenidos por pirólisis de hemicelulosa y holocelulosa (Goos, 1952; Stamm, 1956; Shafizadeh et al, 1972; Fang y Mc Ginnis, 1975, 1976). La hemicelulosa y la holocelulosa tienden a producir más gases y menos alquitrán que la celulosa. Según Zaror y Pyle (1982), la celulosa y la hemicelulosa son las principales fuentes de productos volátiles quedando sólo un 8 a 15 % de char residual.

II.3.2.b - Mecanismo.

En general, se considera que el mecanismo de degradación de las hemicelulosas a productos condensables es similar al correspondiente a la descomposición de celulosa. Tang y Eickner (1968) consideraron que la pirólisis primaria de hemicelulosa a ácido acético y formaldehído puede afectar la pirólisis de la celulosa y lignina en la madera. Soltes y Elder (1979) postularon un mecanismo de descomposición en dos pasos. En el primero ocurre la despolimerización de los fragmentos solubles en agua, seguida por la descomposición a compuestos volátiles.

II.3.2.c - Cinética.

Si bien se ha llevado a cabo una búsqueda bibliográfica exhaustiva sobre datos cinéticos de degradación de hemicelulosa, se ha encontrado muy poca información sobre el tema. Según Milne (1979), esto se debe a que los resultados cinéticos determinados mediante termogravimetría requieren de teorías muy complejas para poder describir con exactitud el comportamiento observado.

En la Tabla II.3 se detallan los valores de energía de activación encontrados para hemicelulosa en bibliografía.

II.3.3-Degradación térmica de lignina.

La lignina es el constituyente de la madera que posee la estructura más compleja, siendo el más difícil de extraer y presentando el comportamiento más variable frente a los restantes componentes de la madera.

La descomposición térmica de la lignina es mucho menor que la correspondiente a la celulosa o la hemicelulosa. La degradación comienza a temperaturas bajas, aproximadamente 200 °C, pero la pirólisis de la mayor parte de la lignina tiene lugar a temperaturas mayores (500 °C). Se encuentran grandes diferencias en los resultados dependiendo de procedimiento de aislación de ésta a partir de madera. La lignina ácida parece ser más estable que otros derivados de la misma.

Algunos investigadores, tales como Goos (1952), Tang (1964), Roberts (1970), Beall y Eickner (1970), Allan y Mattila (1971), Soltes y Elder (1979), han estudiado su comportamiento.

II.3.3.a-Productos de pirólisis.

Es la principal responsable de la formación de compuestos aromáticos (alquitranes), de la mayor proporción de char y del metanol que se obtiene a partir de los grupos metoxi unidos a los anillos aromáticos en la degradación térmica de la madera. A temperaturas entre 400 y 500 °C y bajas velocidades de calentamiento (condiciones típicas de pirólisis) se produce un 50 % de char (Beall, 1972; Zaror y Pyle, 1982).

II.3.3.b-Mecanismo.

Varios son los mecanismos propuestos para la degradación térmica de la lignina como consecuencia de las múltiples estructuras que se han planteado para la misma. Asimismo, resulta muy difícil establecer en forma precisa un

mecanismo, ya que al ser aislada por métodos diferentes, su estructura cambia (Milne, 1979). Allan y Mattila (1971) supusieron que la pirólisis de lignina se produce a través de una ruptura homolítica generando radicales fenólicos.

II.3.3.c - Cinética.

Las investigaciones realizadas sobre la cinética de degradación térmica de lignina y sus derivados son escasas. Los valores de los parámetros cinéticos encontrados en bibliografía se detallan en la Tabla II.3.

Tabla II.3

Parámetros cinéticos de la degradación térmica
de hemicelulosa y lignina.

Material	Autor	Rango Temp(°C)	Atm	E (Kcal/mol)
xilano nativo	Beall (1970)	195-250	N ₂	39.7
xilano nativo	Beall (1970)	238-257	O ₂	39.0
Hemicelulosa Mad. Blanda	Beall (1970)	175-235	O ₂	25-27.5
Hemicelulosa	Hirata et al (1974)	220-370	N ₂	28.5
Hemicelulosa	Min (1977)	227-350	N ₂	29.6
Lignina (extraída con ácido Sulf.)	Tang (1967)	280-352 352-440	aire estanco	21.0 9.0
Lignina	Beall (1970)	214-350 286-353	O ₂	18.2 11.5
Lignina (extraída con ácido Sulf.)	Beall (1970)	363-427	O ₂	19.6
Lignina	Hirata et al (1974)	220-400	N ₂	34.8
Lignina	Min (1977)	360-500	N ₂	33.8

II.3.4 - Degradación térmica de madera.

En la degradación térmica de la madera se liberan primeramente los compuestos volátiles (pirólisis), produciéndose inmediatamente la combustión inflamable de los mismos y finalmente la combustión incandescente del char (Hawley, 1952; Tang y Neill, 1964; Massoudi, 1978).

La degradación térmica comienza aproximadamente a los 100 °C con pérdida de agua. A los 270 °C se produce una violenta reacción de descomposición que alcanza una velocidad máxima a los 300 °C. Como la reacción de descomposición es exotérmica se eleva la temperatura a 400 - 500 °C (Jahn, 1982).

Hawley (1952) y Beall (1972) indican cuatro zonas de combustión: la zona A hasta 200 °C, donde sólo ocurre pérdida de agua; la zona B, entre 200 y 280 °C, en la que comienza la descomposición de la lignina y la hemicelulosa; en la zona C, entre 280 y 500 °C, tiene lugar la descomposición de la hemicelulosa y la lignina, además en esta misma zona, a temperaturas comprendidas entre los 280 y 350 °C, se produce la degradación rápida de la celulosa. En la zona D, es decir a temperaturas mayores a los 500 °C, el char se oxida a monóxido y dióxido de carbono.

II.3.4.a - Productos obtenidos.

i - Productos líquidos y gaseosos.

La degradación térmica de madera está asociada a sus tres componentes mayoritarios, siendo el rendimiento de los productos proporcional al encontrado para cada uno de sus constituyentes por separado (Hawley, 1952).

El porcentaje relativo de los productos de reacción depende de la composición del sólido, la temperatura de reacción, la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula, el contenido de humedad y cenizas del sólido y la presencia o ausencia de oxígeno (Evans et al, 1981; Soltes et al, 1981; Jahn, 1982).

Según Soltes et al (1981) la degradación térmica comienza a los 200 °C

generando gases, alquitranes y char, como productos primarios. Estos pueden sufrir una nueva descomposición (reacciones secundarias) que afecta el rendimiento y la calidad de los productos finales.

La formación de alquitranes y char se ve favorecida a bajas temperaturas; a velocidades de calentamiento bajas se obtienen gases y char, mientras que para tiempos de residencia cortos se producen líquidos combustibles. Altas temperaturas o largos tiempos de residencia favorecen la generación de gas (Hawley, 1952; Soltes et al, 1981; Jahn, 1982).

Durante la pirólisis, la hemicelulosa libera ácidos orgánicos y produce menos alquitranes y mayor proporción de volátiles que la celulosa (Soltes et al, 1981). La lignina es la principal responsable de la formación de compuestos aromáticos, denominados genéricamente alquitranes; metanol que se obtiene a partir de grupos metoxi unidos a los anillos aromáticos y la mayor proporción de char (Beall, 1972; Soltes et al, 1981). La celulosa y la hemicelulosa son las principales fuentes de productos volátiles, quedando tan sólo un 8 a 15 % de char. Por otra parte, la lignina a 400 - 550 °C y velocidades de calentamiento bajas, condiciones típicas de pirólisis, genera aproximadamente un 50 % de char (Zaror y Pyle, 1982).

En la combustión, los carbohidratos y la lignina liberan gran cantidad de CO y CO₂. Asimismo, se obtienen pequeñas proporciones de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y cenizas (Evans et al, 1981).

Según Jahn (1982) en la degradación térmica de madera se obtiene char, condensables y gases no condensables. Los condensables están formados por ácido piroleñoso, alquitranes y aceites. La composición promedio del gas de madera es 28 - 33 % de monóxido de carbono, 3.5 a 18 % de metano, 1.3 % de hidrocarburos de alto peso molecular y 1 - 3 % de hidrógeno. La producción de hidrógeno aumenta con el incremento de la temperatura de pirólisis.

Beaumont y Schwob (1984) analizaron los productos obtenidos mediante pirólisis rápida y lenta. En la pirólisis rápida la liberación de volátiles se inicia a los 500 °C. A bajas temperaturas predomina la formación de dióxido de carbono y, a temperaturas superiores a 450 °C aumenta rápidamente

el porcentaje de monóxido de carbono. Asimismo, comprobaron que el diámetro de partícula influye en el tipo de productos, encontrando que se obtiene más char y gas y, menor proporción de alquitrán con partículas grandes que pequeñas. Por otra parte, en la pirólisis lenta, a temperaturas mayores a los 450 °C se produce 26.3 % de char, 55.2 % de aceites y 18.8 % de gas. En este caso, el diámetro de partícula no modifica sustancialmente la composición de los productos, aunque afecta el rendimiento de los mismos.

ii- Char.

La preparación de carbón vegetal (char) se realiza en atmósfera deficiente de oxígeno, a bajas temperaturas (menores que 400 °C) y tiempos de residencia largos (Hawley, 1952; Soltes et al, 1981). Min (1977), Soltes y et al (1981) y Zaror y Pyle (1982) encontraron que las velocidades de calentamiento bajas favorecen la formación del mismo. A 350 °C se obtiene char con un contenido de carbono fijo del 75 %. Al aumentar la temperatura, disminuye el rendimiento del char pero el contenido de carbono aumenta. En la Tabla II.4 se presenta el rendimiento del char y su contenido de carbono en función de la temperatura (Zaror y Pyle, 1982).

Browne y Tang (1962) y Zaror y Pyle (1982) encontraron que la pirólisis de muestras de madera de mayor espesor producen más char que las muestras pequeñas y lo atribuyeron a la pirólisis secundaria de los compuestos volátiles dentro del sólido. Por su parte, Broido y Nelson (1975) lograron un mayor rendimiento del mismo, pirolizando madera a bajas temperaturas (250 °C), antes de completar el proceso a temperaturas más altas.

Kishimoto y Sugiura (1982) clasificaron al carbón vegetal en dos clases: el char negro producido entre 400 y 750 °C (muy conocido en el mercado mundial) y el char blanco obtenido a aproximadamente a 1000 °C. El primero contiene mayor proporción de volátiles y posee una alta proporción de electrones no apareados en su estructura.

II.3.4.b- Mecanismo.

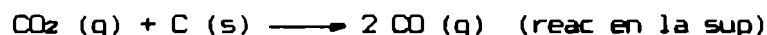
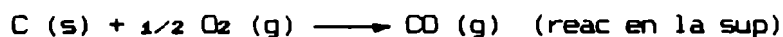
Según Juneja (1975), en la combustión de un material celulósico se pueden

Tabla: II.4

Efecto de la temperatura de pirólisis en el rendimiento del
char (Zaror y Pyle, 1982)

Temperatura (°C)	Rendimiento de char (% P/P de madera libre de humedad, en base seca)	% P/P de Carbono en el char
300	51.4	73.2
400	40.6	77.7
500	31.0	89.2
600	29.1	92.2
800	26.7	95.7
1000	26.8	96.7
1100	26.1	96.4

distinguir tres etapas. En la primera, la temperatura del sólido se eleva gradualmente induciendo reacciones de descomposición. Cuando la generación de calor supera las pérdidas por conducción, radiación y/o convección de calor, la reacción procede rápidamente liberando gran cantidad de volátiles. Como resultado del aumento de temperatura y de la reacción química, el sólido comienza a degradarse, pirólisis. Esta segunda etapa es muy compleja, ya que se generan gran variedad de productos que dependen de las condiciones experimentales empleadas. En presencia de aire u oxígeno se produce la tercera etapa, la combustión. La ignición es el inicio de la reacción de combustión tanto de los volátiles, o del material parcialmente descompuesto; la que a su vez, puede ser espontánea o inducida. La ignición inducida se produce generalmente a temperaturas menores que la espontánea. La ignición inducida tanto de α - celulosa como de madera ocurre a 340 - 540 °C, mientras que la ignición espontánea se desarrolla entre 600 - 650 °C para la α - celulosa, y entre 460 - 540 °C para madera. Algunos de los mecanismos planteados para la combustión del char, sugeridos por Friedman (1968) y Shafizadeh (1975) son:



Estos autores la combustión del char procede a través del primer mecanismo.

La combustión involucra dos procesos: la pirólisis y la combustión heterogénea. Según Howard y Essenhigh (1967) la velocidad de pirólisis al comienzo de la reacción es muy alta, con una rápida liberación de volátiles. En consecuencia, la relación volátiles a carbono fijo cae rápidamente a un valor mínimo dejando char residual. La composición de éste es aproximadamente 10 % de volátiles y 60 % de carbono fijo con respecto a la muestra original. En este punto, la velocidad de evolución de volátiles es muy baja y en consecuencia, el proceso es controlado por la reacción de combustión heterogénea. Shafizadeh (1968) describió estos dos procesos mediante el

siguiente mecanismo: a bajas temperaturas se produce una gradual deshidratación y posterior descomposición de los materiales celulósicos. A temperaturas más altas se produce el principal compuesto intermediario, levoglucosan, y se liberan rápidamente los volátiles. La combustión inflamable de los mismos se produce una vez liberados de la matriz del sólido, ya que estos no permiten la difusión del oxígeno al interior de la madera (Roberts, 1971).

Nanassy y Fung (1975) estudiaron la pirólisis bajo vacío de cilindros de madera analizando, mediante espectroscopía de resonancia electrónica, los residuos sólidos obtenidos entre 300 y 600 °C. Encontraron que el aumento en la concentración de radicales libres está asociado con las pérdidas de masa generadas por la degradación. A 600 °C la producción de radicales libres alcanza la velocidad máxima durante los primeros 10 minutos, con la ruptura de las uniones oxígeno a 430 °C y las hidrógeno a 575 °C. Plantearon un mecanismo de ruptura a través de radicales libres, éstos se estabilizan al entrar en resonancia con los anillos aromáticos. A temperaturas mayores que 400 °C, los radicales libres se aparean produciendo anillos de carbono (clusters) y grafitización. Los clusters, también han sido identificados mediante rayos X, por Jackson y Wynne (1964), en residuos de degradación generados a 500 °C.

Fairbridge y Ross (1978) han estudiado la descomposición térmica de la especie Pino Jack mediante análisis termogravimétrico en atmósfera inerte y oxidante. Encontraron un máximo en la velocidad de reacción que lo relacionaron con la rápida descomposición de la celulosa. Este máximo se ubica alrededor de los 350 °C y 300 °C en atmósferas de nitrógeno y aire, respectivamente. El corrimiento del máximo a temperaturas menores en aire es consecuencia de las reacciones de oxidación de la hemicelulosa y la lignina.

II.3.4.c- Cinética.

La pirólisis de madera puede considerarse como la pirólisis simultánea de sus tres constituyentes (Roberts, 1971; Min, 1977), siendo la hemicelulosa el componente más reactivo y la lignina el menos reactivo. Sin embargo, la

cinética de pirólisis está influenciada principalmente por la celulosa, que es el componente mayoritario (Roberts, 1971). Asimismo, las maderas duras se degradan más fácilmente que las blandas por el alto contenido de hemicelulosas y bajo contenido de ligninas (Stamm, 1956). La descomposición térmica en presencia de aire a bajas temperaturas es más rápida que en atmósfera inerte (Stamm, 1956; Roberts, 1971).

En la Tabla II.5 se presentan los valores de los parámetros cinéticos para la descomposición térmica de madera informados por diversos autores; éstos oscilan entre 14 y 31 Kcal/mol. La energía de activación para la degradación térmica de madera, estimada por análisis termogravimétrico depende de la naturaleza de la muestra y las condiciones experimentales utilizadas.

Al analizar la degradación térmica de madera en horno entre 93.5 y 300°C, Stamm (1956) encontró una relación lineal entre el logaritmo de la pérdida de masa y el tiempo, salvo en el origen, donde detectó pérdida de humedad de la muestra. Estos resultados indicaron una cinética de primer orden. Los valores de energía de activación encontrados para madera varían entre 23 y 29.5 Kcal/mol. Estos resultados son similares a los obtenidos para α -celulosa, hemicelulosa y lignina extraídas de la especie pino Douglas; es decir, que la energía de activación de la madera es similar a la de sus constituyentes (celulosa, hemicelulosa y lignina). Asimismo, encontró que la degradación térmica se ve favorecida en vapor de agua. La energía de activación determinada para esta reacción es 15.8 a 17.3 Kcal/mol.

Eickner (1962) pirolizó bajo vacío partículas de la especie Pino Ponderosa de 0.013 - 0.63 cm de espesor, en un rango de temperaturas comprendido entre 295 y 360 °C. Los valores de energía de activación encontrados varían entre 37.8 y 45.6 Kcal/mol. Para partículas de mayor espesor, aproximadamente 1 cm, identificó dos zonas de reacción: entre 295 - 330 °C y 330 - 360 °C, con energías de activación de 40.7 - 44.1 Kcal/mol y 28 Kcal/mol, respectivamente. El cambio de pendiente de la energía de activación lo consideró consecuencia del gradiente de temperaturas y el espesor, que afectan la difusión de los productos hacia la superficie.

Fadbridge et al (1975, 1978), Chornet y Roy (1980) analizaron los

Tabla II.5

Parámetros cinéticos de degradación térmica de madera

Material	Autor	Sistema	Atm	T (°C)	E (Kcal/mol)
Pino Ponderosa (1.3×10^{-2} - 0.64 cm)	Eickner (1962)		vacío	295-360	37.0-45.6
Pino Ponderosa 0.95 - 1.3 cm	Eickner (1962)		vacío	295-330 330-360	40.0-44.1 28,5-28.7
Cilindros de Pino Douglas	Nanassy y Fung(1975)		vacío	300-400 400-600	29.0 19.0
Pino Douglas Pino del Sur Pino Blanco	Stamm (1956)	Horno	aire estanco	230-400	29.5
Cilindros de madera	Roberts y Clough (1963)	Horno	aire estanco	300-450	15.0
Placas de madera	Tinney (1965)		aire estanco	350-440	30.0
Aserrín de Pino Jack	Fairbridge y Ross (1978)	TGA	N ₂ aire	262-330 250-293	34.9 34.9
Placas de Pino	Phillips y Becker (1982)	Reactor	aire	525-857	28.7
Maderas Argentinas	Herrera et al. (1986)	TGA	N ₂	200-300 300-340	5-19 22-62

resultados cinéticos obtenidos por diferentes autores para la pirólisis de materiales lignocelulósicos (celulosa, lignina, madera, corteza), aplicando el criterio del efecto de compensación. Este efecto supone que una variación en las condiciones experimentales genera un cambio en la energía de activación, que se ve compensando por el factor pre - exponencial. Según Fairbridge et al (1975) el efecto de compensación observado, se debe a la acción catalizadora del oxígeno. Este está presente en diferentes proporciones y en distintos grupos funcionales en todos los compuestos analizados. Por su parte, Chornet y Roy (1980) justificaron este efecto considerando que existe una secuencia de reacciones similar en todos los materiales analizados.

Fairbridge y Ross (1978) determinaron la cinética de partículas de aserrín de pino Jack, de diámetro menor que 212 μm , en atmósfera de nitrógeno a 262 - 330 $^{\circ}\text{C}$ y en aire a 250 - 293 $^{\circ}\text{C}$, encontrando los mismos parámetros cinéticos para las dos atmósferas.

Min (1977) diferenció la degradación de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina en la madera determinando los parámetros cinéticos, factor pre-exponencial y energía de activación de cada uno, en forma individual. Encontró los siguientes valores: para la celulosa entre 298 - 400 $^{\circ}\text{C}$, $2.35 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ y 39.8 Kcal/mol; para hemicelulosa entre 230 - 350 $^{\circ}\text{C}$, $8.67 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ y 29.6 Kcal/mol; y para lignina entre 360 - 490 $^{\circ}\text{C}$, $7.6 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ y 33.8 Kcal/mol.

Massoudi (1978) analizó la influencia del diámetro de partícula con el tiempo de quemado y determinó las siguientes relaciones exponenciales: para bajos flujos de aire $t_b \cong d^{1.9}$ y para flujos altos de $t_b \cong d^{1.15}$. Por otra parte, Zayed et al (1987) encontraron una relación de $t_b \cong d^{1.34}$ que confirma los resultados anteriores.

Por su parte, Herrera et al (1986) analizaron la degradación térmica de seis especies de maderas duras argentinas por termogravimetría. Entre los 220 y 340 $^{\circ}\text{C}$, observaron un comportamiento similar en todas ellas y encontraron dos zonas de reacción: una comprendida entre los 220 - 300 $^{\circ}\text{C}$ y otra entre los 300 - 340 $^{\circ}\text{C}$. Los parámetros cinéticos se especifican en la Tabla II.5.

Trabajando con cilindros de roble de diámetro menor de 4 mm en atmósfera de nitrógeno, Hemati y Laguerie (1987) determinaron una relación lineal entre el diámetro y el tiempo de pirólisis. Para diámetros mayores, la relación encontrada es parabólica. El modelo teórico desarrollado por estos autores está basado en el modelo de frente móvil, considerando a su vez, la competencia entre la velocidad de reacción química y la conducción de calor a través del sólido. Supone que el centro de la partícula, que aún no ha reaccionado, mantiene la temperatura uniforme.

II.3.4.d - Efectos catalíticos y autocatalíticos.

Kilzer y Broido (1965) atribuyeron la disparidad de valores de energía de activación encontrados en bibliografía a que pequeñas cantidades de impurezas producen un efecto catalítico tanto en la celulosa como en la madera. Según Roberts (1971) la responsable de efecto de autocatálisis en la madera, es la celulosa. Como consecuencia de ello, la energía de activación para la celulosa extraída de madera es de 29.9 Kcal/mol y la correspondiente a la celulosa pura varía entre 9.6 a 55 Kcal/mol. Asimismo, Roberts (1971) justificó este hecho en base a la estructura del sólido: entre 300 - 320 °C, la madera restringe la liberación de los volátiles favoreciendo la autocatálisis. A temperaturas mayores a 320 °C se producen fisuras y los productos volátiles pueden acceder a la superficie. Por otra parte, la lignina no sufre efectos autocatalíticos.

El contenido de sustancias inorgánicas cataliza la reacción de pirólisis primaria y secundaria acelerando la deshidratación y descomposición. Asimismo, el tipo de sal inorgánica utilizada produce cambios significativos en la distribución de los productos de pirólisis incrementando el rendimiento del char y disminuyendo la formación de alquitrán (Zaror y Pyle, 1982).

II.3.4.e - Inhibidores químicos.

Algunos aditivos inhiben la combustión inflamable, éstos actúan disminuyendo la temperatura de degradación de la madera y favoreciendo la

formación de agua y char. Para ello, estos compuestos químicos absorben calor, liberan gases no inflamables que diluyen los gases combustibles producidos por el sólido en combustión. Como consecuencia de estos procesos los compuestos sufren cambios químicos y físicos. Generalmente se utilizan productos halogenados, que generan radicales libres e inhiben la reacción de combustión (Eickner, 1962).

II.3.4.f - Calores de reacción.

i- Calor de pirólisis.

Debido a la complejidad de las reacciones químicas y procesos físicos involucrados, existen grandes diferencias en los resultados obtenidos para la entalpía de esta reacción, encontrándose que puede ser exotérmica o endotérmica. Sin embargo, el calor de reacción es relativamente pequeño y fuertemente dependiente de las reacciones secundarias (Roberts, 1971; Zaror y Pyle, 1982). Los valores oscilan entre 88.5 cal/g, reacción ligeramente endotérmica, a -406.7 cal/g, reacción exotérmica (Roberts, 1971).

Según Roberts (1971) los calores de pirólisis determinados a bajas presiones pueden ser endotérmicos. Por otra parte, aquellos calculados a presión atmosférica son exotérmicos. Este efecto puede deberse a efectos catalíticos de la celulosa en la madera.

Akita (1956) y Roberts (1971) señalaron que a bajas temperaturas, menores a 320°C, el calor de reacción de la pirólisis primaria es bajo. Gran parte del calor involucrado está relacionado con las reacciones secundarias de los productos volátiles dentro del sólido.

A temperaturas mayores a 320 °C, el calor de reacción es aproximadamente constante y se produce solamente por la pirólisis primaria, ya que el cambio en la estructura de la madera permite que los volátiles se liberen. Su valor varía entre -38.3 y -57.5 cal/g de producto liberado. Roberts (1971) estimó que el 65 % de este calor se debe a la pirólisis de lignina, cuyo calor de pirólisis es de -192 cal/g de volátiles y el 35 % restante es producido por la

pirólisis de celulosa, cuyo calor de reacción es de -19.1 cal/g de volátiles.

ii - Calor de combustión.

El calor de combustión varía considerablemente con la composición química. Las resinas, taninos, ligninas, terpenos y grasas tienen un alto poder calorífico; mientras los carbohidratos poseen una energía relativamente baja (Howard, 1973).

Brown et al (1952) encontraron que para las maderas duras el poder calorífico está comprendido entre -3568 y -3740 cal/g y para las maderas blandas está entre -3869 y -4170 cal/g. El alto poder energético de las coníferas se atribuye al mayor contenido de resinas y lignina. Por otra parte, la humedad disminuye el poder calorífico (Brown et al., 1952; Hawley, 1952; Evans et al, 1981). Evans et al (1981) consideraron que estos valores son comparables con los poderes caloríficos de otros combustibles, como gas natural, fuel oil, carbón, turba y lignito. En la Tabla II.6 se presentan los poderes caloríficos de diversas maderas y chars de madera y se los compara con estos combustibles.

Murphey y Masters (1978) encontraron que la suma de los calores de combustión de los tres principales componentes de la madera (celulosa, hemicelulosa y lignina) representa el 89.72 % del calor de combustión de ésta libre de extractivos. La diferencia existente se atribuyó a la destrucción de las uniones químicas entre sus componentes causando una pérdida de energía.

Del análisis bibliográfico realizado tanto para la degradación térmica de madera, como para celulosa, hemicelulosa y lignina, se observa que no están claramente separados los procesos de pirólisis y combustión. Asimismo, no se especifica en forma precisa las condiciones de trabajo en las cuales se han llevado los ensayos para determinar los parámetros cinéticos.

Tabla II.6

Calores de Combustión.

Combustible	Calor de Combustión (cal/g)	Referencia
Pino del Sur	-3697	Howard (1973)
Pino Jack	-4643.5	Ross y Fikis (1980)
Caldén	-4200	Boyero (1983)
Lenga	-4600	Constantino (1950)
Quebracho Blanco	-3600	Giacobbi (1945)
Roble Colorado del Norte (libre de extractivos)	-4764	Murphey y Masters (1978)
Celulosa (extraída del Roble Colorado del Norte)	-4066	Murphey y Masters (1978)
Hemicelulosa (extraída del Roble Colorado del Norte)	-3980	Murphey y Masters (1978)
Lignina (extraída del Roble Colorado del Norte)	-5060	Murphey y Masters (1978)
Chars de Madera		
Pino del Sur	-5303	Howard (1973)
Pino Jack	-7304	Ross y Fikis (1980)
Algarrobo Blanco	-6564	Medina (1941)
Caldén	-7458	Boyero (1983)
Quebracho Blanco	-6630	Giacobbi (1945)
Otros Combustibles:		
Gas Natural	-12870	Evans et al (1981)
Fuel Oil	-10072	Evans et al (1981)
Lignito	-6411	Evans et al (1981)
Turba	-5000	Evans et al (1981)

II.4 - Análisis térmico diferencial.

II.4.1 - Celulosa.

Los resultados obtenidos mediante análisis térmico diferencial (DTA) para la degradación térmica de celulosa varían de acuerdo a la técnica utilizada y al origen del material analizado (papel de filtro, celulosa microcristalina, celulosa de pulpa de madera, etc). Sin embargo, se encuentra generalmente una buena reproducibilidad de los resultados de DTA de celulosa en nitrógeno, observándose un pico endotérmico seguido por uno exotérmico a 350°C. Por el contrario en atmósferas oxidantes no se encuentra una buena correlación entre los picos (Dollimore y Hoat, 1981).

Analizando celulosa por medio de DTA en atmósfera de nitrógeno Ramiah (1970) encontró un pico endotérmico a 170 °C y Arseneau (1971) observó una pequeña deriva endotérmica en la misma zona. Ambos autores consideraron que esta señal se debe a la reacción de deshidratación de la celulosa formando anhidrocelulosa.

Arseneau (1961), Akita y Kase (1967), Ramiah (1970), Arseneau (1971), entre otros investigadores, analizaron celulosa por medio de DTA en atmósfera de nitrógeno. Encontraron a 330 °C un pico endotérmico. Este mismo pico aunque más pronunciado, fue observado en vacío por Akita y Kase (1967), Shafizadeh (1971) y Shafizadeh y Fu (1973). Arseneau (1971) atribuyó este pico a la reacción de despolimerización de la celulosa formando el compuesto intermediario levoglucosan.

Operando en atmósfera de Helio, Tang y Neill (1964) encontraron un pico endotérmico con el correspondiente registro de pérdida de peso en el termograma, producido por la evaporación de la humedad de la muestra, seguido por otro pico endotérmico que comenzaba a los 200 - 270 °C con un máximo a los 335 °C. Este último se atribuyó a la despolimerización de la celulosa. La

pérdida de peso de la muestra continuaba en los 270 °C y está relacionada con la formación de alquitranes de bajo peso molecular.

Según Eickner (1962), la degradación de celulosa ocurre en forma endotérmica antes de los 400 °C, obteniéndose a partir de esta temperatura, un pico exotérmico correspondiente a la combustión de los compuestos volátiles que se liberan durante la pirólisis.

Ramiah (1970) y Roberts (1971) no encontraron diferencias significativas en los resultados, trabajando en atmósfera inerte u oxidante. Hallaron además de los picos endotérmicos correspondientes a las reacciones de deshidratación y despolimerización, un pico exotérmico que fue atribuido a la combustión de los productos volátiles liberados en la reacción de degradación. Además de los picos mencionados, Shafizadeh y Bradbury (1979) detectaron otro pico exotérmico a 490 °C relacionado con la combustión del char. Por otra parte, Arseneau (1961) y Akita y Kase (1967) encontraron en aire, un sólo pico exotérmico a 330 °C. Akita y Kase (1967) consideraron que este pico enmascara al pico endotérmico correspondiente a la reacción de despolimerización. El pico exotérmico agudo está asociado a la combustión de los productos volátiles.

En atmósfera de oxígeno, Tang y Neill (1964), Ramiah (1970), Tang (1972) encontraron dos picos exotérmicos; el primero a 335 - 360 °C asociado a la combustión inflamable de los volátiles liberados y el segundo 400 - 480 °C, temperatura a la cual se produce la combustión incandescente del char. A su vez, Ramiah (1970) detectó el pico endotérmico a 280 - 300 °C asociado con la evolución de los compuestos volátiles.

Dollimore y Hoat (1981) analizaron celulosa en aire y estudiaron la influencia de la velocidad de calentamiento, la dilución de la muestra, el flujo de aire, etc. Las experiencias se realizaron utilizando 20 - 25 mg de muestra, alúmina como referencia, velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de aire de 350 cm³/min. Los resultados obtenidos presentaban un pico exotérmico a 345 °C precedido por un pequeño pico endotérmico; y dos picos exotérmicos alrededor de los 460 °C y 530 °C, respectivamente. En nitrógeno, se obtuvo un pico endotérmico seguido por otro exotérmico alrededor de 345 °C.

La presencia de los picos a 300 y 345 °C en ambas atmósferas se atribuyó a la liberación de volátiles seguida por la combustión inflamable de los mismos. A fin de verificar y explicar los dos picos obtenidos a las temperaturas más altas se realizó una experiencia adicional. La misma consistió en pirolizar celulosa en atmósfera de nitrógeno a 400 °C y luego analizarla por medio de TG y DTA en flujo de aire. La pérdida de peso del termograma termina a la misma temperatura. Esto indica que el proceso de descomposición es el mismo independientemente de la atmósfera (aire o nitrógeno) a la cual se opere. El DTA mostraba dos picos exotérmicos que corroboran la hipótesis anterior, ya que los dos primeros encontrados en nitrógeno, no aparecen debido al cambio producido por el pretratamiento. El pico a 458 °C se atribuyó a la combustión del residuo sólido, con su correspondiente pérdida de peso en el termograma, mientras que el ubicado a 478 °C es producido por la combustión de algunos productos en fase gaseosa. Asimismo, se explicaron las causas por las cuales algunos investigadores obtienen dos picos exotérmicos en aire estanco. El pico exotérmico producido por la oxidación del residuo sólido en estas condiciones es pequeño, en parte por la baja velocidad de calentamiento o por insuficiencia de aire alrededor de la muestra.

II.4.2. - Hemicelulosa.

Arseneau (1961) analizó hemicelulosa en atmósferas de nitrógeno y aire. Los resultados obtenidos en nitrógeno presentaban un pico endotérmico a 330°C, mientras que los correspondientes a la atmósfera de aire mostraban un pico exotérmico a 285 °C.

El comportamiento del xilano en distintas atmósferas fue estudiado por Ramiah (1970). En nitrógeno y aire se detectó la pérdida de agua a 100 °C (reacción endotérmica) y un pico exotérmico a 225 - 290 °C producido por la degradación térmica. En aire, se encontró un pico exotérmico adicional a 410 °C producido por la oxidación del residuo sólido.

La pirólisis del xilano tiene lugar en un rango de temperaturas más amplio que la celulosa. Analizando α -D xilopiranososa mediante DTA, Shafizadeh (1971) encontró dos picos endotérmicos a 155 y 210 °C; el primero corresponde

al punto de fusión del azúcar y el segundo registra en el termograma una pérdida de peso del 13 %. La descomposición del azúcar produce un pico exotérmico a los 325 °C, quedando un 30 % de char a los 450 °C.

II.4.3. - Lignina.

Según Eickner (1962) la lignina se descompone a partir de los 250 °C, reacción exotérmica, dejando a los 800 °C el 50 % de su peso inicial como char.

Domansky y Rendos (1962) compararon las curvas de DTA de diferentes ligninas en vacío y concluyeron que el método de separación empleado no influye en los picos de DTA obtenidos. Los resultados presentaban un pico endotérmico entre los 100 - 180 °C, seguido por un pico exotérmico a los 400 °C.

Arseneau (1961) y Ramiah (1970) analizaron de lignina aislada por distintos métodos en aire. Ambos autores encontraron dos picos exotérmicos; el primero a 235 - 290 °C y el segundo a 400 °C. Además, Arseneau (1961) detectó un pico endotérmico a 230 °C. Los dos picos exotérmicos concuerdan con los obtenidos por Ramiah (1970) en atmósfera de nitrógeno. Por otra parte, Roberts (1971) detectó en aire un zona exotérmica que comienza a los 200 °C y continúa pasando por un máximo a 420 - 440 °C.

Nassar y Mac Kay (1984) han encontrado al comienzo del DTA un pico endotérmico, producido por la pérdida de humedad de la muestra, seguido por tres picos exotérmicos: el primero a 280 °C, donde se liberan algunos grupos alifáticos y comienza a degradarse parte de la lignina, el segundo a 380 °C que corresponde a la ruptura de grupos aromáticos y la carbonización de toda la superficie de la lignina y el tercer pico a 460 °C que está asociado con la condensación en anillos grafitizados de carbono en el char.

En oxígeno Ramiah (1970) encontró dos picos exotérmicos partidos, uno a 280 °C y el otro a 450 °C.

II.4.4 - Madera.

Arseneau (1961) analizó, por medio de DTA en aire, madera y sus principales constituyentes en un rango de temperaturas comprendido entre 50 - 420 °C. A partir de los resultados obtenidos concluyó que el análisis térmico diferencial de la madera puede considerarse como la superposición de los DTA de sus componentes principales con alguna interacción entre los mismos, justificando así, la menor altura que presentan algunos picos. En el DTA de madera se detecta nitidamente un pico exotérmico a 330 °C que se atribuye a la descomposición de la celulosa y el correspondiente a la lignina a mayores temperaturas. Min (1977) analizando los DTA de madera, celulosa, hemicelulosa y lignina verificó la proposición de Arseneau (1961).

Según Eickner (1962), el DTA de madera presenta un pico endotérmico a 130 °C producido por la deshidratación de la muestra y una zona exotérmica que comienza aproximadamente a los 250 °C, con dos picos exotérmicos a 340 y 440 °C, donde se produce la mayor pérdida de masa.

Roberts (1971) encontró una estrecha relación entre los resultados obtenidos para lignina y madera, señalando que la principal diferencia entre ambas está dada por la aparición de un pico endotérmico a 340 - 400 °C, atribuible a la presencia de celulosa en la madera.

Herrera y et al (1986) analizaron la descomposición térmica de seis especies de maderas argentinas (Quebracho Colorado, Algarrobo Blanco, Quebracho Blanco, Vinal, Guayacán) en aire, encontrando para todas ellas, un comportamiento similar. Entre 50 y 130 °C detectaron un pico endotérmico de pérdida de humedad. Tanto las curvas del TG como las correspondientes al DTG registraban una pérdida de peso de aproximadamente 25% entre los 220 y 330 °C, presentando en esa zona, una señal exotérmica con un máximo de temperatura que varía desde 270 °C para el Algarrobo Blanco a 300 °C para el Quebracho Colorado. Esta señal fue atribuida a la descomposición de las hemicelulosas. A temperaturas correspondientes entre 335 y 355 °C se obtiene un agudo pico en el DTG que lo asociaron a la descomposición de celulosa y lignina. Todas las maderas analizadas presentaban una zona exotérmica en el DTA, con excepción del Quebracho Colorado que mostraba un pico endotérmico a 355 °C. Este

comportamiento se explicó considerando que el pico endotérmico obtenido para el Quebracho Colorado se debe a la descomposición de la celulosa; en cambio, este pico no fue detectado en las otras maderas ya que el mismo queda enmascarado por las reacciones exotérmicas de degradación de lignina y hemicelulosa.

A partir de los resultados obtenidos para DTA de muestras de madera de dos especies de árboles en aire y comparándolos con el DTA de celulosa, Abe (1982) detectó el pico endotérmico correspondiente a la degradación de celulosa a 320 °C y otro exotérmico a 335 °C que lo atribuyó a la descomposición de lignina. A 423 - 445 °C encontró un pico exotérmico relacionado con la combustión del char.

Por otra parte, Tang y Neill (1964) observaron en atmósfera de oxígeno un pico exotérmico a 300 °C, atribuible a la combustión inflamable de los volátiles que evolucionan al comienzo de la pirólisis, y un pico exotérmico a 400 °C asociado a la combustión incandescente del char.

En la Tabla II.7 se resumen los resultados de DTA encontrados para muestras de madera y sus principales constituyentes.

Tabla: II.7

Resultados obtenidos mediante DTA.
Características de la señal

CELULOSA

Atm.	T(°C)	Pico	Autor
N ₂	330	Endotérmico. Descomposición de la celulosa.	Arseneau (1961)
aire	330	Exotérmico. Comb. prod. volátiles.	Arseneau (1961)
	400	Exotérmico. Pirólisis. Combustión de los volátiles	Eickner (1962)
He	100	Endotérmico. Pérdida de agua.	Tang y Neill (1964)
	200-500 máx 335	Endotérmico. Despolimerización de celulosa.	
O ₂	360	Exotérmico. Combustión de productos volátiles.	Tang y Neill (1964)
	460	Exotérmico. Combustión del char.	
vacío N ₂	300-350	Endotérmico. Descomp. de la celulosa.	Akita y Kase (1967)
H ₂	170	Endotérmico. Deshidratación de celulosa.	Ramiah (1970)
	280-300	Endotérmico. Degradación térmica.	
aire	170	Endotérmico. Deshidratación de celulosa.	Ramiah (1970)
	280-300	Endotérmico. Degradación celulosa.	
	320-360	Exotérmico. Combustión del char.	
O ₂	170	Idem aire.	Ramiah (1970)
	280-300	Idem aire.	
	320-360	Idem aire.	
	480	Exotérmico. Oxidación del char.	
N ₂	200-280	Zona endotérmica	Roberts (1971)
	280-380	Zona endotérmica más pronunciada.	

Tabla II.7 (continuación)

Atm.	T(°C)	Pico	Autor
aire	200-280 280-380 >400	Zona endotérmica Zona endotérmica Exotérmico	Roberts (1971)
N ₂	280-370	Zona endotérmica. Forma- ción de levoglucosan y su posterior volatiliza- ción.	Arseneau (1971)
vacío O ₂	300 335 400	Endot. Descomp. celulosa. Exotérmico. Combustión de volátiles. Exotérmico. Combustión incandescente del sólido	Shafizadeh(1971) Tang (1972)
aire	270-400 330 490	Zona exotérmica. Oxida- ción de comp. volátiles. Endotérmico. Evolución de volátiles. Oxidación del char.	Shafizadeh y Bradbury (1979)
N ₂	350	Endotérmico a T < 350 y uno Exotérmico a T = 350	Dollimore y Hoat (1981)
aire	345 460 530	Exotérmico. Comb. volát. Exotérmico. Comb. char. Exotérmico. Debido a combustión de volátiles	Dollimore y Hoat (1981)

HEMICELULOSA

Atm.	T(°C)	Pico	Autor
N ₂	330	Endotérmico.	Arseneau (1961)
aire	285	Exotérmico.	Arseneau (1961)
O ₂	225-290 410	Idem Nitrógeno Oxidación del char.	Ramiah (1970)
N ₂	100 225-290	Endotérmico. Pérdida de agua. Exotérmico. Pirólisis de xilano.	Ramiah (1970)
aire	100 155 210	Endotérmico. Pérdida de agua. Endotérmico. Corresponde a punto de fusión del azúcar. Endotérmico. Descomp. del azúcar.	Ramiah (1970) Shafizadeh (1971)

Tabla II.7 (continuación)

Atm.	T(°C)	Pico	Autor
	325	Exotérmico.	Shafizadeh (1971)

LIGNINA

Atm.	T(°C)	Pico	Autor
aire	230 290 400	Endotérmico. Exotérmico. Exotérmico.	Arseneau (1961)
vacio	100-180 400	Zona endotérmica. Exotérmico.	Domansky y Rendos (1962)
aire	235-400	Dos picos exotérmicos.	Ramiah (1970)
N ₂	280 450	Exotérmico. Exotérmico.	Ramiah (1970)
aire	420-440	Zona exotérmica.	Roberts (1971)
N ₂	280 380 460	Exotérmico. Se liberan grupos alifáticos y se degrada parte de lignina. Exotérmico. Ruptura de grupos aromáticos y se degrada la superficie de lignina. Exotérmico. Condensación de anillos grafitizados de carbono en el char.	Nassar y Mac Kay (1984)

MADERA

Atm.	T(°C)	Pico	Autor
aire	330 > 330	Exotérmico. Pirólisis de celulosa. Exotérmico. Pirólisis de lignina.	Arseneau (1961)
	130 340 y 440	Endotérmico. Deshidratación de la muestra. Exotérmicos. Se produce la > pérdida de masa	Eickner (1962)

Tabla II.7 (continuación)

Atm.	T(°C)	Pico	Autor
O ₂	300	Exotérmico. Evolución de volátiles.	Tang y Neill (1964)
	400	Exotérmico. Combustión del char.	
aire	340-400	Endotérmico. Pirólisis de celulosa. Y además encontró los picos correspondientes a lignina.	Roberts (1971)
N ₂	320	Endotérmico. Degradación de celulosa.	Abe (1982)
	335	Exotérmico. Degradación de lignina.	
aire estanco	50-130	Zona endotérmica. Pérdida de humedad.	Herrera, Soria y Araya (1986)
	270	Exotérmico. (Algarrobo Blanco). Descomposición de las hemicelulosas.	
	300	Exotérmico. (Quebracho Colorado). Descomposición de las hemicelulosas.	
	355	Endotérmico. (Quebracho Colorado). Descomposición de la celulosa.	

II.5. Determinación de las características estructurales de la madera y sus chars.

Se lleva a cabo a continuación, una revisión de los trabajos presentados en bibliografía en los que se determinan las principales características estructurales de muestras de madera/char, como así también de la celulosa/char.

II.5.1 - Distribución de tamaño de poros y porosidad.

En la descomposición térmica de madera se producen cambios en la porosidad que afectan las propiedades físicas del char y modifican la forma y distribución de tamaño de poros (Blankenhorn et al, 1978; Casteel et al, 1978).

Guinier et al (1955), Von Bastian et al (1972) caracterizaron la estructura microscópica del char de roble mediante difracción de rayos x de bajo ángulo. A partir de los resultados sugirieron la existencia de dos tipos de poros: poros grandes, similares a los que se encuentran en la madera original, y microporos con un diámetro máximo de 15 \AA . Utilizando la misma técnica, Kalliat et al (1983) determinaron para madera pirolizada, macroporos de 150 \AA de diámetro. El cambio que observaron en la estructura, a temperaturas superiores a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, lo asociaron a la degradación de la celulosa cristalina, que genera microporos cuyo diámetro medio es 7 \AA . Asimismo, comprobaron que existe un aumento en la dimensión promedio de los poros al aumentar la temperatura y la velocidad de calentamiento.

Brunauer (1970) señaló que es posible estimar el volumen de macroporos y mesoporos en chars, mediante porosimetría de mercurio, ya que el diámetro de los poros oscila entre 20 a 1000 \AA , sin embargo, considerando que los microporos son muy pequeños (menores a 20 \AA), resulta difícil lograr una completa penetración de mercurio. Siau (1971) explicó que el lumen de la células de madera posee poros pequeños que no pueden ser determinados con este método. Por su parte, Blankenhorn et al (1978) analizaron mediante porosimetría, los cambios sufridos por el char de cerezo negro al variar la temperatura de pirólisis hasta los $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Encontraron que la distribución de tamaño de poros cambia con la temperatura y verificaron que se produce un

cambio drástico en la porosidad alcanzando ésta un valor máximo a los 700 °C. Murphey et al (1980) establecieron una relación múltiple lineal entre la porosidad y las variables: presión de intrusión de mercurio, temperatura y densidad real.

Siau et al (1981) determinaron el radio medio de poros de dos maderas duras, tilo y arce, mediante microscopía electrónica de barrido, encontrando que la dimensión de éstos es similar a la de los vasos en las maderas duras; los valores hallados fueron de 14 - 41 μm y 18 - 68 μm para la primera y segunda madera, respectivamente. Asimismo, el radio medio de los poros entre vasos era del orden de 0.17 - 0.34 μm . Por otra parte, Standish y Tanjung (1987), utilizando el mismo método de análisis, encontraron que la estructura porosa del char es fibrosa con una distribución de tamaño de poros bimodal, distribución típica de madera. Las dimensiones halladas para los poros es del orden de 2 μm a 20 μm .

II.5.2 - Superficie específica.

II.5.2.a - Madera y sus chars.

Los valores obtenidos por Stamm (1964) a partir de las isotermas de adsorción de vapor de agua, como así también los informados por otros investigadores se detallan en la Tabla II.8.

Poots et al (1979) compararon los resultados obtenidos para madera de abeto mediante porosimetría de mercurio y adsorción con nitrógeno y azul de metileno. El valor encontrado por el primer método fue muy bajo, mucho menor a 1 m^2/g , respecto a las superficies específicas halladas por el método BET (Tabla II.8). Los autores señalaron que no se obtienen buenos resultados con el porosímetro ya que el mercurio no puede acceder a poros de áreas menores de 14 a 90 m^2/g . Los valores obtenidos por Turkodogan et al (1970) a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 78 K y de dióxido de carbono a 195 K para char de madera también se presentan en la Tabla II.8.

Por otra parte, Fairbridge y Ross (1978) analizaron corteza y aserrín de pino Jack y sus chars a diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos indicaban que el tratamiento térmico en atmósfera inerte hasta 299 °C produce

Tabla II.8

Superficie específica de celulosa, madera y sus chars.

Absorbente	Autor	Método	$S_{\text{esp}} (\text{m}^2/\text{g})$
Polvo de celulosa (Whatman CF1)	Ross y Fong (1978) Fairbridge et al	BET	0.8
Celulosa (Solka Folk SW 40)	Lee y Kim (1983)	BET	1.89
Celulosa (Solka Folk BW 40)	Lee y Kim (1983)	BET	4.82
Celulosa (Avicel PH 102)	Lee y Kim (1983)	BET	5.36
Char de celulosa preparado en N_2 preparado en aire	Fairbridge et al (1978)	BET BET	29.8 5.1
Madera	Stamm (1964)	BET	250
Corteza de pino Jack	Fairbridge et al (1978)	BET	0.3
Aserrín de pino Jack	Fairbridge et al (1978)	BET	0.9
Abeto	Poots et al (1979)	BET BET	22-24.9 19-27
Char de madera	Turkdogan et al (1970)	BET BET	348 350
Char de corteza de pino Jack	Fairbridge et al (1978)	BET	1.9
Char de madera	Shafizadeh (1982)	BET	100-600
Char de madera (macroporos) (microporos)	Kalliat et al (1983)	Rayos X Rayos X	1.2-2.3 340-650

un aumento en la superficie específica de la corteza de $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$. Los chars de esta madera presentan la misma tendencia. Kalliat et al (1983) observaron variaciones similares en la superficie específica de macroporos, para la superficie específica de la especie Pino del sur. Esta aumenta desde $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Asimismo, estimaron la variación en el volumen y la superficie específica de microporos, siendo éstas de 0.06 a $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ y de 340 a $650 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Shafizadeh (1982) analizó la variación de la superficie específica de los materiales celulósicos con la temperatura hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$, encontrando que la misma alcanza un máximo a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Los valores de superficie específica los determinó a partir de isotermas de adsorción de dióxido de carbono.

II.5.2.b - Celulosa y sus chars.

Los valores de superficie específica determinados mediante el método BET por diversos autores (Ross y Fong, 1981; Lee y Kim, 1983) se especifican en la Tabla II.8.

Fairbridge et al (1978) determinaron, utilizando adsorción con Krypton a 77 K , la superficie específica de polvo de celulosa CF1 y sus chars preparados en atmósfera de nitrógeno a $332 \text{ }^\circ\text{C}$ y en aire a $326 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla II.8). A partir de estos resultados, se concluyó que durante la degradación térmica de la celulosa en aire prácticamente no se modifica la estructura de ésta.

II.5.3. - Densidad aparente y densidad real.

Las características de la degradación de la madera, considerando la variación de cada constituyente en forma aislada, se encuentra detallada en la Tabla II.9 (Beall et al, 1974).

La densidad de las maderas depende de la naturaleza del material y del contenido de humedad. La densidad aparente de las maderas duras con un $7-8 \%$ de humedad es de 0.64 g/cm^3 mientras que la correspondiente a maderas blandas con idéntico contenido de humedad es de 0.45 g/cm^3 (Graboski y Bain, 1979).

Analizando char de cerezo negro, Blankenhorn et al (1978) señalaron que

Tabla II.9

Porcentaje residual de la masa de los constituyentes de una
madera dura en función de la temperatura de degradación

(Beall et al., 1974)

Constituyente %	Temperatura de degradación (°C)			
	100	200	400	500
Celulosa	40	40	4	2
Hemicelulosa	40	36	12	8
Lignina	20	18	11	6
Total	100	94	27	18

la densidad real y aparente disminuyen con la temperatura. La variación encontrada, calentando hasta los 600 °C, fue de 1.33 g/cm³ a 1.27 g/cm³ para la primera y de 0.611 g/cm³ a 0.415 g/cm³ para la segunda. La densidad aparente sufre un leve aumento a los 800 °C (Slocum et al, 1973; Blankenhorn et al, 1978).

No se observan diferencias significativas en la densidad aparente entre los chars preparados pirolizando maderas de diferentes especies (Pino Douglas, Pino Rojo del oeste, Roble Blanco y Arce). La densidad aparente de estos chars no presentan variación entre 400 - 600 °C. La densidad real disminuye bruscamente entre 300 y 350 °C, reflejando el cambio que sufre la estructura de la pared celular al degradarse la celulosa. A temperaturas mayores a 350 °C, la densidad decrece más lentamente (Cutter y Mc Ginnes, 1981). Kryla (1980) y Beall et al (1974) obtuvieron resultados similares. Según Beall et al (1974), la densidad aparente después de la pirólisis a 600 °C es casi el 57 % de la inicial en base seca, quedando un residuo de aproximadamente el 20 %. El cambio de densidad se refleja en el aumento de porosidad de la célula. Estos investigadores plantean una relación lineal entre la densidad inicial y la final a 600 °C.

II.6 - Modelos de reacción sólido reactivo-gas.

Numerosos procesos químicos involucran reacciones sólido reactivo - gas, tales como la gasificación y combustión de carbón y madera. Estas reacciones pueden expresarse genéricamente como:



A fin de representar el comportamiento de las mismas se lleva a cabo el modelado matemático. El mismo permite interpretar los resultados de laboratorio y realizar el diseño a mayor escala. Los modelos más sencillos son el homogéneo y el de frente móvil. Asimismo, existen otros modelos como el de granos y aquellos que tienen en cuenta los efectos de los cambios estructurales del sólido durante el transcurso de la reacción, como son los modelos de Gavalas (1980), Petersen (1957), Bhatia y Perlmutter (1980).

II.6.1 - Modelo de frente móvil.

Es uno de los primeros modelos desarrollados para caracterizar este tipo de reacciones. Se aplica a sólidos no porosos o que poseen poros muy pequeños, siendo válido también, para aquellas reacciones cuya velocidad es mucho mayor que la de difusión del gas en el interior del mismo. Supone que la reacción ocurre en la interfase que separa la capa de productos porosa, del núcleo del sólido sin reaccionar. Durante el proceso, la interfase se mueve hacia el interior de la partícula, manteniéndose constante el radio externo. Asimismo, considera que no se produce deformación del sólido al generarse la capa de producto (denominada generalmente cenizas) (Ishida y Wen, 1968; Kulkarni y Doraiswamy, 1983).

Las etapas involucradas en la reacción son: la difusión del gas reactivo a través del film gaseoso y de la capa de cenizas, la reacción química en la interfase y la difusión de los productos gaseosos hacia la superficie y fuera de la capa límite (Kulkarni y Doraiswamy, 1983).

Para la formulación matemática del modelo en condiciones isotérmicas es necesario plantear un balance de masa para el gas reactivo. Si se considera una partícula esférica, con una cinética de primer orden, en estado pseudo estacionario, éste se expresa (Ishida y Wen, 1968; Wen, 1968):

$$D_e \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = 0 \quad r_c < r < r_o \quad (II.1)$$

siendo r_o el radio inicial de la partícula y r_c la distancia desde el centro de la partícula a la interfase del núcleo del sólido sin reaccionar. Las condiciones de contorno son las siguientes:

Sobre la superficie del sólido:

$$D_e \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r_o} = k_g (C_{A_b} - C_{A_s}) \quad (II.2)$$

y para la interfase de radio r_c del núcleo sin reaccionar:

$$D_e \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r_c} = \nu_A C_{B_o} k_s C_{A_c} = - \nu_A C_{B_o} \frac{d r_c}{d t} \quad (II.3)$$

A partir de estas ecuaciones el tiempo requerido para reducir el núcleo reactivo de r_o a r_c , está dado por:

$$t = \frac{\nu_A C_{B_o} r_o}{C_{A_b}} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{k_g} - \frac{r_o}{D_e} \right) \left(1 - \frac{r_c^3}{r_o^3} \right) + \frac{1}{\nu_A C_{B_o} k_s} \left(1 - \frac{r_c}{r_o} \right) + \frac{r_o}{2 D_e} \left(1 - \frac{r_c^2}{r_o^2} \right) \right] \quad (II.4)$$

El tiempo para conversión completa ($r_c = 0$) queda relacionado con las tres resistencias, difusión a través del film, difusión a través de la capa de cenizas y reacción química:

$$t_f = \frac{\nu_A C_{B_o} r_o}{C_{A_b}} \left(\frac{1}{3 k_g} + \frac{1}{\nu_A C_{B_o} k_s} + \frac{r_o}{6 D_e} \right) \quad (II.5)$$

Cuando la etapa controlante es la transferencia de masa a través del

film gaseoso, $k_g \ll k_s, D_e$, la expresión (II.4) se reduce a:

$$t = \frac{\nu_A r_o C_{B_o}}{3 k_g C_{A_b}} \quad (II.6)$$

y

$$\frac{t}{t_f} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_o}\right)^3 \quad (II.7)$$

Si la etapa controlante es la de difusión en la capa de cenizas, $D_e \ll k_g, k_s$, luego el tiempo de reacción es:

$$t = \frac{\nu_A C_{B_o} r_o^2}{6 D_e C_{A_b}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_o}\right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_o}\right)^3 \right] \quad (II.8)$$

y

$$\frac{t}{t_f} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_o}\right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_o}\right)^3 \quad (II.9)$$

Mientras que la ecuación correspondiente a control químico, $k_s \ll k_g, D_e$, está dada por:

$$t = \frac{r_o}{k_s C_{A_b}} \left(1 - \frac{r_c}{r_o}\right) \quad (II.10)$$

y

$$\frac{t}{t_f} = \left(1 - \frac{r_c}{r_o}\right) \quad (II.11)$$

La relación conversión versus tiempo para control químico está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{t}{t_f} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (II.12)$$

Si no se forma la capa de cenizas, el diámetro de partícula disminuye a medida que progresa la reacción. En estas condiciones k_g es función del diámetro de partícula. Es posible hallar este parámetro para una partícula resolviendo la siguiente correlación:

$$Sh = 1 + 0.3 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad \text{para } Re < 200 \quad (II.13)$$

Para Re muy bajos, esta expresión se puede aproximar a uno y es válido considerar que (Wen, 1968):

$$k_g = \frac{D_e}{r_c} \quad (II.14)$$

Si bien, este modelo presenta la ventaja de su simplicidad desde el punto de vista matemático, no tiene en cuenta la generación de calor, la variación de presión o los cambios estructurales. Un modelo sencillo que tiene en cuenta los efectos no isotérmicos considera que a un tiempo dado, el sólido se mantiene a temperatura uniforme y toda la resistencia a la transferencia de calor se localiza en el film gaseoso (Wen, 1968).

II.6.2- Modelo volumétrico.

Muchas reacciones sólido reactivo – gas involucran partículas porosas donde el gas puede penetrar dentro de ésta, ocurriendo la reacción en todo el volumen del sólido. En general, la velocidad de reacción en el interior de la partícula es menor que la correspondiente a la superficie, como consecuencia de los gradientes difusionales. La velocidad de reacción por unidad de volumen de partícula con órdenes de reacción genéricos n, m para el gas y para el sólido respectivamente, puede expresarse (Kulkarni y Doraiswamy, 1983):

$$R_A = - \frac{d C_A}{d t} = k_v C_A^n C_B^m \quad (II.15)$$

Para sistemas isotérmicos sólo es necesario plantear el balance de masa. Si el Sherwood (Sh) es infinito, la resistencia en el film gaseoso es despreciable. En este caso, el modelo volumétrico queda definido por cuatro

parametros: n , m , k_v , D_o . Estos se agrupan en el módulo de Thiele, que relaciona la velocidad de difusión y la de reacción química (Ramachandran y Doraiswamy, 1982; Kulkarni y Doraiswamy, 1983):

$$\phi^2 = \frac{r^2 k_v C_{A_b}^{n-1} C_{B_o}^m}{D_o} \quad (II.16)$$

No siempre es posible obtener soluciones analíticas para cualquier valor de n y m . Para módulos de Thiele tendiendo a cero, no existe resistencia a la difusión dentro del sólido, controlando la transferencia de masa la reacción química y se obtiene el MODELO HOMOGÉNEO. El perfil de concentraciones dentro de la partícula es uniforme. Para bajos módulos de Thiele, menores que 0.2, el perfil de concentraciones se puede considerar aproximadamente constante y se logra desacoplar los balances para el gas y el sólido. Para una cinética de primer orden respecto del gas se llega a la expresión (Kulkarni y Doraiswamy, 1983):

$$X = 1 - e^{-t_f} \quad (II.17)$$

y para orden cero respecto del gas se obtiene:

$$X = t_f \quad (II.18)$$

siendo en ambos casos
$$t_f = \nu_B k_v C_{A_b}^n C_{B_o}^m t \quad (II.19)$$

Para módulos de Thiele mayores que 0.2 no es válido suponer un perfil de concentraciones uniforme dentro del sólido, y es necesario resolver simultáneamente los balances de cada componente. Un caso particular es aquel que considera primer orden respecto del gas y un orden arbitrario m , para el sólido. Aplicando la transformación de Legendre: $\Psi = \int_0^t C_A dt$, siendo Ψ la concentración de gas acumulada a tiempo t , se obtiene una ecuación simple. Dudukovic y Lamba (1978) encontraron las siguientes expresiones considerando primer orden de reacción, tanto para el gas como para el sólido:

$$\nabla^2 \Psi = \phi^2 (1 - e^{-\Psi}) \quad (II.20)$$

con las condiciones de contorno:

$$\Psi(1) = t \quad \left. \frac{d\Psi}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (II.21)$$

Por otra parte, Kulkarni y Ramachandran (1981) propusieron la siguiente solución analítica para resolver dichas ecuaciones:

$$\ln\left(\frac{(1-X)}{w_1(1+\beta)} - \frac{w_2}{w_1} e^{-\theta}\right) + \theta = \frac{\phi^2}{B_{12}} \left(1 - \frac{(1-X)}{w_1(1+\beta)} + \frac{w_2}{w_1} e^{-\theta}\right) \quad (II.22)$$

siendo $\theta = \nu_B k_v C_{A_b} t$ (II.23)

De acuerdo a la geometría del sistema, los factores de esa ecuación son:

	β	B_{12}	w_1	w_2
Placas	0	2.5	0.833	0.1667
Cilindros	1	6.0	0.375	0.2150
Esferas	2	10.5	0.233	0.1000

El caso particular de primer orden de reacción para el gas reactivo y orden cero para el sólido ha sido analizado por Ausman y Watson (1962) e Ishida y Wen (1968). Estos autores consideran que la reacción ocurre a través de un período de velocidad constante y otro con velocidad decreciente.

II.6.3- Modelo de granos.

Es posible considerar que el sólido reactivo está constituido por partículas esféricas no porosas (granos) que reaccionan, cada una de ellas, según el modelo de frente móvil. El gas difunde dentro del sólido por los macroporos formados entre los granos y la capa de producto se deposita sobre la superficie de cada uno de ellos, generando cierta resistencia a la difusión. Este modelo se aplica generalmente a aquellos sólidos que provienen

de compactar partículas muy finas (Ramachandran y Doraiswamy, 1982; Kulkarni y Doraiswamy, 1983).

La formulación matemática del modelo requiere tener en cuenta la velocidad de reacción de cada grano, el balance de masa global para el gas reactivo y la relación estequiométrica entre el sólido y dicho gas. Este modelo queda definido por 5 parámetros: k_s , D_{oa} , D_e , r_{ao} y la forma del grano (Ramachandran y Doraiswamy, 1982). Un análisis detallado de este problema ha sido presentado por Calvelo y Smith (1970) y Szekely y Evans (1971, a, b, c). La velocidad de reacción por unidad de volumen de partícula basada en el modelo de granos, suponiendo granos esféricos en condiciones isotérmicas y reacción de primer orden, está dada por:

$$R_A = \frac{3 (1 - \epsilon) \frac{k_s}{r_{ao}} \left(\frac{r_{oi}}{r_{ao}} \right) C_A}{1 + \frac{r_{oi}}{D_{oa}} k_s \left(1 - \frac{r_{oi}}{r_{ao}} \right)} \quad (II.24)$$

siendo: r_{ao} , el radio inicial del grano y r_{oi} , posición de la interfase de reacción para el grano a tiempo t .

A su vez, el comportamiento de la partícula puede representarse, para los casos límites, por el modelo homogéneo o de frente móvil (Kulkarni y Doraiswamy, 1983).

II.6.4 - Modelos que tienen en cuenta los cambios estructurales debidos a la reacción química.

Durante el transcurso de la reacción ocurren en el sólido numerosos cambios estructurales que son necesarios tener en cuenta, para poder explicar ciertos comportamientos, como la existencia de máximos en la velocidad de reacción o la fuerte dependencia de la reactividad del sólido con la distribución de tamaño de poros. Estos cambios son causados principalmente por diferencias en el volumen molar entre reactivos y productos y generan

variaciones en la porosidad del sólido y en la difusividad efectiva (Ramachandran y Doraiswamy, 1982).

II.6.4.a - Modelo de poro único.

Con el fin de comprender claramente como afectan las variaciones estructurales en el modelado de las reacciones sólido reactivo - gas, Ramachandran y Smith (1977, a) analizaron el comportamiento de un poro único. Este modelo considera un poro cilíndrico con un anillo concéntrico de sólido B asociado al mismo. Dependiendo de la diferencia de volumen molar entre reactivos y productos, el tamaño del poro puede aumentar (agrandándose), disminuir (estrechándose) o mantenerse constante. El modelo conduce a una relación simple entre la conversión y el tiempo, si bien requiere del conocimiento de las propiedades estructurales del sólido, tales como: radio medio, longitud efectiva, etc.

Presenta la desventaja de no tener en cuenta los cambios en la distribución del tamaño de poros por intersección o coalescencia de los mismos, a medida que transcurre la reacción (Kulkarni y Doraiswamy, 1983).

II.6.4.b - Modelo de Petersen.

Petersen (1957) propuso un modelo para las reacciones de gasificación que supone una distribución de poros uniforme. Como los sólidos con alta superficie específica poseen generalmente poros pequeños, en el interior del mismo se genera un gradiente de concentraciones, que si la difusión es muy lenta disminuye la efectividad de la reacción química.

Considerando un sólido con porosidad inicial ε_0 , de poros cilíndricos y radio uniforme (r_{p_0}) distribuidos al azar y una reacción isotérmica de primer orden respecto del gas reactivo, Petersen (1957) obtuvo la siguiente expresión para control químico:

$$X = \frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} \left(\left(1 + \frac{k_s C A_b^n t^2}{r p_0} \right) (G' - 1 - \frac{k_s C A_b^n t / r p_0}{G' - 1}) - 1 \right) \quad (\text{II.25})$$

G' es una expresión que proviene de la relación de porosidades inicial y a tiempo t , y es posible despejarla matemáticamente derivando la porosidad respecto de G' :

$$\frac{4}{27} \varepsilon_0 G'^3 - G' + 1 = 0 \quad (\text{II.26})$$

II.6.4.c - Modelo de Gavalas.

Gavalas (1980) ha propuesto un modelo de capilaridad al azar para describir un medio poroso. Este modelo representa al sólido mediante una única función de densidad de probabilidad $p(r_p)$ relacionada con la distribución de tamaño de poros. Para bajas porosidades la función está definida como:

$$p(r_p) = f(r_p) / (2\pi r_p)^2 \quad (\text{II.27})$$

Predice las curvas conversión tiempo en términos de la distribución de densidad basada en la distribución de tamaño de poros inicial ($p(r_{p_0})$) y la velocidad de cambio de radio del poro v :

$$X = 1 - e^{(-2\pi(N_0 v^2 t^2 + 2 N_1 v t))} \quad (\text{II.28})$$

donde
$$N_0 = \int_{r_p \text{ mín}}^{r_p \text{ máx}} p(r_{p_0}) d r_{p_0} \quad (\text{II.29})$$

y
$$N_1 = \int_{r_p \text{ mín}}^{r_p \text{ máx}} r_p p(r_{p_0}) d r_{p_0} \quad (\text{II.30})$$

Si se reordena la ecuación de conversión vs tiempo (II.28) como $1/t \ln((1-X)^{-1})$ vs t se obtiene una ecuación lineal; por otra parte, diferenciando la ecuación X vs t se llega a la expresión:

$$\left(\frac{1}{4\pi(1-X)} \frac{dX}{dt} \right)^2 = \frac{N_0 v^2}{2\pi} \ln\left(\frac{1}{(1-X)} \right) + (N_1 v)^2 \quad (\text{II.31})$$

Este modelo resulta útil cuando se carece de información sobre las características estructurales de los sólidos y/o sus chars, ya que N_0 y N_1 pueden calcularse como constantes empíricas.

La ecuación (II.28) también predice un máximo en la velocidad de reacción cuando la conversión alcanza el valor dado por la siguiente expresión:

$$X_{v \text{ máx}} = 1 - \exp\left(-1/2 - 2\pi N_1^2/N_0\right) \quad (\text{II.32})$$

II.6.4.d - Modelo de poros al azar.

Bhatia y Perlmutter (1981) propusieron un modelo que tiene en cuenta la intersección de poros a medida que ocurre la reacción y a su vez predice un máximo en la velocidad de reacción, en el caso que lo presente. Este modelo supone que el sólido al reaccionar, forma una nueva superficie generada por la superposición al azar del conjunto de poros. Para control químico obtuvieron la siguiente expresión, que relaciona la conversión con el tiempo en términos de ψ , τ y σ :

$$X = 1 - (1 - \tau/\sigma)^3 \exp\left(-\tau(1 + \psi \tau/4)\right) \quad (\text{II.33})$$

donde:

$$\text{el tiempo adimensional es } \tau = (k' C_A^n S_0 t) / (1 - \epsilon_0) \quad (\text{II.34})$$

el parámetro del tamaño de partícula $\sigma = \frac{r_o S_o}{(1 - \epsilon_o)}$ (II.35)

y

el parámetro estructural $\psi = (4\pi l_o(1-\epsilon_o))/S_o^2$ (II.36)

S_o , l_o , ϵ_o son la superficie de reacción, la longitud del poro por unidad de volumen de sólido y la porosidad a tiempo cero, respectivamente. Estos parámetros caracterizan la estructura inicial de un sólido con una distribución de tamaño de poros arbitraria.

Diferenciando la expresión $X - \tau$ se obtiene:

$$\frac{d X}{d \tau} = (1 - X) (1 - \psi \ln (1 - X))^{1/2} \quad (II.37)$$

La expresión que relaciona la superficie de reacción con la conversión está dada por:

$$\frac{S}{S_o} = \frac{(1 - X)}{(1 - \tau/\sigma)^3} (1 - \psi \ln \frac{(1 - X)}{(1 - \tau/\sigma)})^{1/2} \quad (II.38)$$

Estos investigadores graficaron S/S_o versus la conversión y observaron que, para sólidos con parámetros estructurales grandes, dicha curva presentaba un máximo. El máximo fue atribuido al crecimiento de las superficies de reacción mayores a partir de poros inicialmente pequeños. Diferenciando la ecuación (II.38) obtuvieron una expresión que relaciona el parámetro estructural con la conversión correspondiente al máximo de superficie. Para valores muy grandes del parámetro de tamaño de partícula ($\sigma \cong \infty$) ésta es:

$$X \text{ v } \text{máx} = 1 - e^{((2-\psi)/2\psi)} \quad (II.39)$$

Encontraron que para valores de ψ entre 2 e infinito la curva presenta máximo y la conversión correspondiente oscila entre 0 y 0.393; mientras que para ψ menores que 2 no se obtiene máximo.

Asimismo, Bhatia y Perlmutter (1981) obtuvieron ecuaciones para el parámetro estructural ψ , para diferentes distribuciones de tamaño de poro. Así, para poros de tamaño uniforme, demostraron que ψ está dado por la siguiente expresión:

$$\psi = \frac{-1}{\ln(1 - \varepsilon_0)} \quad (\text{II.40})$$

Estos autores encontraron que poros de tamaño uniforme conducen a menores reactividades.

Este modelo tiene la facilidad de describir sistemas que presenten o no un máximo en la velocidad de reacción. Es un modelo flexible que describe en ciertos casos al modelo de Petersen, el modelo de granos o al modelo volumétrico.

Para comparar el modelo de poros al azar con los otros modelos es conveniente analizar la expresión (II.37). Esta ecuación se reduce para $\psi = 0.5$ correspondiente al modelo volumétrico con primer orden de reacción respecto del sólido reactivo. En forma similar, esta expresión para $\psi = 1$ conduce al modelo de granos para esferas ($m = 2/3$) y para $\psi = 5$ este modelo se aproxima al de Petersen hasta 75 % de conversión.

III - PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan en primer término, los materiales utilizados y las principales características de las diferentes especies de maderas duras empleadas para la preparación de los chars. Asimismo, se incluyen a título ilustrativo, las principales aplicaciones de las mismas.

Se detalla a continuación la metodología empleada para la preparación de los chars a partir de los sólidos originales. Por último, se describen los equipos y el procedimiento experimental utilizado para la determinación de los parámetros cinéticos y la caracterización estructural y química de las muestras.

III.1 - Materiales.

Se trabajó con celulosa proveniente de papel Whatman n°1 de cromatografía (99 % de pureza); lignina y diferentes especies de maderas duras: Quebracho Blanco, Algarrobo Blanco, Lengua y Caldén.

La lignina fue provista por la Universidad de Santiago del Estero. Dicha sustancia fue obtenida por el método Klason (Hawley, 1952). Este método se encuentra descrito en el Apéndice I.

A continuación se detallan las características principales de las diversas maderas duras con las que se ha trabajado.

III.1.1 - Algarrobo Blanco.

El Algarrobo Blanco pertenece al género *Prosopis alba* Gris. Es uno de los árboles de área geográfica más amplia. Se lo encuentra en las provincias de Córdoba, San Luis, Catamarca, La Rioja, Santiago del Estero, Chaco, Formosa, Salta, Jujuy y Tucumán (Tortorelli, 1956; Basualdo y Togo, 1985).

III.1.1.a - Aplicaciones.

Se lo emplea principalmente en postes, carpintería de obra, parquets, mueblería, laminado, envases vinarios y embarcaciones pequeñas, leña y carbón (Tinto, 1977; Martínez, 1985). De su corteza se extrae tanino y un colorante parduzco, de mucha resistencia, que se utiliza en la tintura de hilados (Basualdo y Togo, 1985).

Asimismo, es un excelente combustible, su poder calorífico es tan sólo superado por los Quebrachos, el Itín y el Guayacán; el valor correspondiente al carbón de Algarrobo Blanco es -6564 cal/g (Medina, 1941; Tortorelli, 1956).

III.1.1.b - Características del árbol.

Es medianamente grande, de 10 a 12 m de alto y 1 a 1.5 m de diámetro. Tiene espinas y su tronco es torcido, produciendo rollizos de escasa longitud. Es un árbol longevo y de crecimiento medio. Se reproduce por semilla y por brotes (Tortorelli, 1956; Marsiglia, 1983).

La madera es pesada a moderadamente pesada, su densidad es de 0.75 a 0.85 g/cm³ y el contenido de humedad 15 %. Su textura es mediana y heterogénea, siendo el grano oblicuo con tendencia a entrelazado. La albura es blanco amarillenta y el duramen es castaño rosáceo (Tortorelli, 1956).

III.1.1.c - Características estructurales.

i - Descripción macroscópica.

En corte transversal se observan poros solitarios bi y tripartidos, vacíos y poros pequeños dispuestos en porosidad semicircular. Realizando un corte longitudinal resultan visibles los vasos, ya que son amplios y de coloración más oscura que el resto del tejido (Tortorelli, 1956).

ii - Descripción microscópica.

Vasos: están dispuestos en porosidad semicircular; son generalmente poros solitarios de forma circular a oval y múltiples radiales cortos. Se encuentran de 7 a 25 vasos por mm^2 . Su tamaño puede variar de pequeño a grande, con un diámetro medio 120 μm , siendo el diámetro mínimo de 64 μm y el máximo de 215 μm . Los elementos vasculares presentan un trayecto bastante sinuoso, con tabiques horizontales a oblicuos y perforaciones simples (Tortorelli, 1956).

Fibras: dispuestas irregularmente, de sección poligonal a circular. Son de pared gruesa con una longitud media de 800 μm (Tortorelli, 1956).

Radios leñosos: trayecto rectilíneo a algo sinuoso, son numerosos, de 5 a 7 por mm^2 y están dispuestos irregularmente (Tortorelli, 1956).

Parénquima leñoso: es abundante y forma bandas interrumpidas anchas, de 6 a 30 células de espesor (Tortorelli, 1956).

Contenido celular: se observan depósitos de gomas en los vasos; por otra parte, en las fibras y en el parénquima leñoso se depositan cristales (Tortorelli, 1956).

III.1.2 - Caldén.

La especie conocida en el país con el nombre vulgar de Caldén, pertenece al género *Prosopis caldenia* Burk, de la familia de las leguminosas, subfamilia mimosoidea. Siendo del mismo género que los Algarrobos, se confunde fácilmente por la similitud de su aspecto (Koutche y Carmelich, 1936; Boyero, 1983).

El área de propagación del Caldén es muy amplia, abarca las provincias de La Pampa, San Luis, Córdoba y parte de Río Negro, Catamarca y La Rioja (Koutche y Carmelich, 1936; Burkart, 1939; Tortorelli, 1956; Boyero, 1983).

III.1.2.a - Aplicaciones.

La explotación de los bosques se realiza principalmente con el fin de obtener postes de alumbrado y leña. La leña es utilizada en forma local y también transportada a otras provincias. Del aserrín de la madera es posible obtener tanino con un rendimiento del 15 % (Boyero, 1983).

También se utiliza con éxito para enmaderado de interiores, parquets, envases vinarios, adoquines y en la carpintería rural, para marcos de puertas y ventanas, cabos de herramientas y muebles rústicos. En la obtención de madera aserrada, debido a lo tortuoso del fuste y al mal estado sanitario de las masas, hay pérdidas muy altas (Tinto, 1977; Boyero, 1983).

Su poder calorífico absoluto es de -4200 cal/g y el relativo de -2850 cal/gr. Por otra parte, el valor correspondiente al carbón de caldén es de -7458 cal/g (Boyero, 1983). De la pirólisis de la madera se obtiene: 30 % de carbón, 40 % de ácido piroleñoso, 6 % de alquitrán y 24 % de gas pobre (Koutche y Carmelich, 1936).

Aunque el Caldén puede utilizarse en forma muy variada, su consumo es bajo, porque el costo de la madera aserrada es muy alto. El alto costo se debe a que la forma muy irregular del árbol produce rollizos cortos y torcidos (Koutche y Carmelich, 1936).

III.1.2.b - Características del árbol.

Es un árbol de porte mediano, de 10 - 12 m de altura, cuyo diámetro alcanza los 1.5 m. El tronco es bajo y espinoso, con ramas gruesas, se ramifica a poca altura de la base. Es una especie longeva y de crecimiento intermedio. Se reproduce por semillas y brotes, y tiene alta capacidad de germinación (Koutche y Carmelich, 1936; Burkart, 1939; Boyero, 1983).

Es una madera semidura, de textura mediana y heterogénea. La albura es amarillo ocre y el duramen es castaño rosáceo. De grano oblicuo a entrelazado, moderadamente pesada, su densidad en estado verde es 1.15 g/cm^3 y de la madera seca, $0.65 - 0.75 \text{ g/cm}^3$ (Burkart, 1939; Tortorelli, 1956; Boyero, 1983).

III.1.2.c - Características estructurales.

i - Descripción Macroscópica.

Madera de porosidad semicircular a circular, los poros están rodeados de una corona de tejido flojo. En un corte longitudinal se observan los vasos muy marcados y de trayecto irregular (Tortorelli, 1956; Boyero, 1983).

ii - Descripción Microscópica.

Vasos: en corte transversal se observan de 9 a 20 vasos por mm^2 , cuyo diámetro es variable entre 50 a 270 μm . Los vasos menores se ubican en forma de porosidad circular y los mayores son por lo general, aislados o solitarios. De trayecto sinuoso, presentan tabiques oblicuos y perforaciones simples (Tortorelli, 1956; Boyero, 1983).

Fibras: presentan poco tejido fibroso. Las fibras se disponen paralelamente a los radios leñosos, son gruesas y con una longitud de 950 μm (Tortorelli, 1956; Boyero, 1983).

Radios leñosos: de trayecto rectilíneo a algo sinuoso, con tabiques transversales, son numerosos de 5 a 7 radios por mm^2 y dispuestos en forma

irregular (Tortorelli, 1956; Boyero, 1983).

Parénquima leñoso: es muy abundante y se presenta en bandas muy anchas ocupando un volumen superior al tejido fibroso.

Contenidos celulares: en los vasos y fibras suelen encontrarse restos de resina y colorantes; en el interior de las células del parénquima leñoso se observan cristales de oxalato de calcio (Tortorelli, 1956).

III.1.3 - Lenga.

La Lenga del orden de los Fagales, familia de las Fagáceas, ha sido clasificada botánicamente como *Nothofagus pumilio* (Poepp et Endl) Krasser. Pertenece al mismo género que el Coihue, el Nire, el Roble Pellín y el Guindo (Alfonso, 1940; Constantino, 1950; Lozanoff, 1979).

Ocupa las zonas de alta montaña. Se la encuentra en los bosques andino patagónicos desde Mendoza hasta el canal de Beagle (Alonso, 1947; Constantino, 1950; Lozanoff, 1979).

III.1.3.a - Aplicaciones.

A esta madera se la emplea en terciados, mueblería, zócalos, embarcaciones menores, duelas para cascos vinarios, cajones, marcos de abertura, calzados y para pulpa de papel. La madera dañada es utilizada como leña, siendo su poder calorífico absoluto de -4600 cal/g y el relativo -2400 cal/g (Alonso, 1947; Constantino, 1950; Tortorelli, 1956; Tinto, 1977; Lozanoff; 1979).

III.1.3.b - Características del árbol.

Es un árbol grande y de porte derecho. Sobrepasa los 35 metros de altura en lugares protegidos y, apenas alcanza los 2 metros, tomando una forma tortuosa y achaparrada, en las alturas. Su tronco es cilíndrico cónico y de pocas ramificaciones (Alfonso, 1940; Alonso, 1947; Tortorelli, 1956).

La propagación de la Lenga se efectúa exclusivamente por semilla, no obteniéndose brotes de cepas. En masas boscosas densas con muy poca luz, no se produce la renovación. En macizos de poca espesura se propaga en forma abundante. Es un árbol de crecimiento lento (Alfonso, 1940; Alonso, 1947; Constantino, 1950).

La albura es blanco rosada y el duramen amarillo rosado. Expuesto a la

intemperie se oscurece a medida que transcurre el tiempo. La madera es de textura fina y bastante homogénea. El grano es derecho y fácil de trabajar (Tortorelli, 1956; Lozanoff, 1979).

Se la considera una madera moderadamente pesada, con una densidad en estado verde de 0.8 a 0.9 g/cm³ y estacionada de 0.537 a 0.590 g/cm³ (Tortorelli, 1956).

III.1.3.c - Características estructurales.

i - Descripción macroscópica.

Leño de porosidad difusa, con poros extremadamente pequeños y muy numerosos, no visibles a simple vista. Los radios leñosos observados con lupa son muy finos y rectilíneos (Tortorelli, 1956).

ii - Descripción microscópica.

Vasos: están dispuestos irregularmente en el tejido, siendo casi todos ellos del tipo múltiple. Están constituidos por 2 a 4 poros, ubicados a lo largo de los radios leñosos. Son muy numerosos, de 300 - 400 vasos por mm², y pequeños, su diámetro máximo no sobrepasa los 65 µm, el diámetro medio los 30 µm y el mínimo los 20 µm. Estos son rectilíneos con perforaciones simples y tabiques pronunciadamente oblicuos. Posee dos tipos de puntuaciones unas opuestas, con contorno oblongo a circular y otras bien visibles, de tamaño mediano. Los vasos tienen de 300 a 800 µm de longitud y en las paredes se observan espaciamientos espiralados (Tortorelli, 1956).

Fibras y fibrotraqueidas: se disponen en sentido radial, comprimidas entre sí y sus paredes son delgadas. También posee numerosas fibras leñosas libriformes. Su longitud oscila entre los 600 y los 900 µm (Tortorelli, 1956).

Radios leñosos: son de trayecto rectilíneo a levemente sinuoso, su ancho oscila entre 7 y 10 µm. Son numerosos y están dispuestos

irregularmente. Algunos radios alcanzan a tener hasta 100 células apiladas siendo su altura media 350 μm (Tortorelli, 1956).

Parénquima leñoso: se encuentra ausente o es muy escaso, formado por células aisladas (Tortorelli, 1956).

Contenidos celulares: en el interior de algunos vasos hay tilosis poco notables (Tortorelli, 1956).

III.1.4 - Quebracho Blanco.

El género *Aspidosperma* de la familia Apocináceas tiene como principal representante en nuestro país al *Aspidosperma quebracho blanco* Schlecht, ya que sus congéneres conocidos como Palo Rosa, Guatambú Amarillo y Querandy poseen un área muy restringida, Misiones (Giacobbi, 1945).

Se encuentra distribuido en las provincias de Corrientes, Santa Fe, Santiago del Estero, Salta, Jujuy, Córdoba, Catamarca, Mendoza, La Rioja, San Juan, San Luis, Entre Ríos, Chaco y Formosa (Giacobbi, 1945; Tortorelli, 1956).

III.1.4.a - Aplicaciones.

La madera se utiliza con excelente resultado en tornería, carpintería, parquets, marcos para aberturas, tirantes para edificación y postes para cercos. Es aconsejable su uso en durmientes de ferrocarril, en cuyo caso se lo debe tratar previamente con preservantes para aumentar su duración, llegando así, a más de 25 años. Comúnmente, se lo utiliza para fabricar carbón, siendo ésta una industria muy difundida en Santiago del Estero. El carbón obtenido se consume despacio, deja poca ceniza y no produce chispa. El poder calorífico absoluto de la madera es de 3600 cal/g y el valor correspondiente al carbón es elevado, 6630 cal/g. La pirólisis de la madera produce: 35.8 % de carbón, 44.3 % de ácido piroleñoso y 7.5 % de alquitranes. Del ácido piroleñoso se puede obtener ácido acético, acetona y metanol (Giacobbi, 1945, Tortorelli, 1956; Tinto, 1977).

III.1.4.b - Características del árbol.

Es un árbol de gran porte, que alcanza los 20 m de altura y 90 cm de diámetro. De tronco esbelto y bastante recto, que proporciona buenos rollizos. No posee diferencia de coloración entre la albura y el duramen, siendo éstos amarillo ocre a rosado. El veteado es un espigado muy suave, de textura fina y homogénea, grano oblicuo a entrecruzado. Es una madera dura y pesada, cuya densidad en estado verde es de 1 g/cm³ y estacionada, 0.85 g/cm³. El contenido de humedad es de 14 % (Giacobbi, 1945; Tortorelli, 1956).

III.1.4.c - Características estructurales.

i - Descripción macroscópica.

Es un leño de porosidad difusa, con poros pequeños y vacíos, poco numerosos, solitarios y de forma elíptica. Posee radios leñosos muy numerosos, finos y rectilíneos (Tortorelli, 1956).

ii - Descripción microscópica.

Vasos: dispuestos irregularmente en el tejido, constituido por poros solitarios, rara vez presentan poros dispuestos tangencialmente. Tienen un diámetro muy variable y son de forma oval o elíptica, con frecuencia el diámetro es mayor en sentido radial; los poros pequeños son redondos. Son numerosos, encontrándose de 10 a 20 vasos por mm^2 y su tamaño oscila entre pequeño y mediano, con un diámetro medio de $160 \mu\text{m}$, el máximo de $240 \mu\text{m}$ y el mínimo de $80 \mu\text{m}$. Poseen una forma levemente sinuosa, con perforaciones simples y tabiques oblicuos y puntuaciones intervasculares alternas (Tortorelli, 1956).

Fibras: se encuentran dispuestas en forma irregular, con tendencia radial. En su mayoría son fibras libriformes, con puntuaciones simples, asimismo se encuentran fibrotraqueidas con puntuaciones muy pequeñas y abundantes. Son de pared gruesa y de tamaño mediano, de 900 a $1200 \mu\text{m}$ de longitud (Tortorelli, 1956).

Radios leñosos: son de trayecto rectilíneo, desviándose a la altura de los vasos de mayor diámetro. Son numerosos y están dispuestos irregularmente. Los radios alcanzan hasta 26 células de altura y tienen una altura media de $250 \mu\text{m}$. Su ancho medio es $43 \mu\text{m}$ (Tortorelli, 1956).

Parénquima leñoso: es difuso. Está constituido por células redondas u ovales de 16 a $25 \mu\text{m}$ de diámetro (Tortorelli, 1956).

Contenidos celulares: en los radios y parénquima leñosos se observan cristales de oxalato de calcio, encontrándose en mayor proporción en los radios.

III.2 - Preparación de los chars.

La celulosa (papel Whatman) se cortó en discos de 3×10^3 , 5×10^3 y 7×10^3 μm de diámetro. Para la preparación de las muestras de chars de las distintas maderas se realizó la molienda y el tamizado de las mismas sin corteza y se reservaron las fracciones de diámetro de partícula menores o iguales a $149 \mu\text{m}$.

Las muestras de chars se prepararon por devolatilización de los sólidos originales en atmósfera de nitrógeno a 610°C . Para ello se ubicaba cada muestra en un horno eléctrico por el que circulaba nitrógeno a temperatura ambiente, a fin de eliminar todo el oxígeno presente. Posteriormente, se calefaccionaba el sistema hasta la temperatura de pirólisis a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniéndose éste a 610°C por el lapso de una hora. Se procedía luego a enfriar la muestra hasta temperatura ambiente, manteniendo la circulación de nitrógeno.

Los chars así obtenidos se tamizaron, reservándose para las mediciones cinéticas las fracciones de diámetros de partícula menores o iguales a $88 \mu\text{m}$ para los chars de madera y lignina.

III.3- Caracterización química y estructural de las maderas y chars estudiados.

III.3.1- Análisis próximo.

El análisis próximo permite caracterizar a un combustible sólido en términos de su contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo. Los resultados de este análisis varían según el procedimiento utilizado (temperatura y velocidad de calentamiento, atmósfera bajo la cual se realiza el ensayo).

El contenido de humedad de la muestra se determina en condiciones de aire seco. Se denomina cenizas al residuo obtenido luego del quemado del sólido e involucra a todo el material mineral, generalmente formado por óxidos de calcio, magnesio, hierro y algunos alcalis. El residuo remanente luego de descontar el contenido de humedad, volátiles y cenizas se denomina carbono fijo y se lo considera como un residuo de hidrocarburos aromáticos polinucleados que resultan de la condensación producida durante la degradación térmica (Szekeley et al, 1976; Graboski y Bain, 1979).

Para la caracterización química de las muestras se llevó a cabo el análisis próximo de los aserrines y los chars de las diferentes maderas duras, cuyos diámetros de partícula están comprendidos entre 125 - 149 μm . La preparación de los chars se realizó como se ha explicado en la sección III.2.

III.3.1.a- Procedimiento.

i- Determinación de humedad: Se deja la muestra a 105 °C durante dos horas. Se repite el procedimiento hasta peso constante y los resultados obtenidos se informan en base húmeda.

ii - Determinación de volátiles: Se calienta el horno hasta 950 °C. La muestra se precalienta como sigue: en el borde exterior, con la puerta del horno abierta durante dos minutos (aproxim. a 300 °C) y luego tres minutos en la orilla del horno (a 500 °C). Las muestras se desplazan al interior del

horno y se dejan seis minutos a 950 °C con la puerta cerrada. Los resultados obtenidos se informan en base seca.

iii - Determinación de cenizas: Se somete la muestra a 750 °C durante seis horas. Los resultados se informan en base seca.

iv - Determinación de carbono fijo: El carbono fijo se calcula por diferencia a partir de los resultados en base seca.

III.3.2. - Análisis elemental.

Por medio de este análisis se obtiene la composición elemental del material combustible, informando el porcentaje de C, H, N y O del mismo. La muestra analizada debe estar perfectamente seca, ya que en caso contrario el contenido de hidrógeno que se determina resulta erróneo (Graboski y Bain, 1979).

Se llevó a cabo el análisis elemental para las muestras de chars preparadas a partir de diferentes especies de maderas duras, como así también el correspondiente a los chars de celulosa y lignina, utilizando un analizador Carlo Erba. Este consiste básicamente en una cámara de combustión donde se quema la muestra orgánica, y un sistema cromatográfico que permite el análisis de los gases de salida del proceso de combustión.

III.3.2a - Procedimiento.

La muestra a analizar se coloca en una cápsula de 4 mm de diámetro y 6 mm de altura, pesándose aproximadamente 0.6 a 1 mg de muestra en una microbalanza cuya precisión es de $\pm 0.1 \mu\text{g}$. La cápsula se cierra y se pliega formando una pastilla, teniendo sumo cuidado para que no se parta. Una vez finalizado el encapsulado se introduce ésta en la cámara de combustión, que consta en un horno y un tubo de combustión. La muestra se quema en el horno a 1000 °C en una atmósfera de helio enriquecido con oxígeno y la combustión de los productos liberados se completa en el tubo de combustión.

El carbono se convierte cuantitativamente en dióxido de carbono, el

hidrógeno en H₂O y el nitrógeno en óxidos de nitrógeno. Si la muestra contiene halógenos o sulfuros, éstos son absorbidos sobre plata. En un tubo secundario se remueve el exceso de oxígeno y se reducen los óxidos de nitrógeno a nitrógeno antes de entrar a la columna del sistema cromatográfico. La misma está rellena con Porapak QS y en ella se produce la separación del nitrógeno, hidrógeno y dióxido de carbono.

Los resultados obtenidos para cada muestra se comparan con diferentes sustancias patrón; la cantidad de standards es alta, a fin de asegurar una buena precisión en la determinación y verificar si existen variaciones durante la corrida. Los porcentajes de C, H, N se calculan comparando el área del pico cromatográfico de cada elemento de la muestra incógnita con el standard:

$$\% \text{ elem} = \frac{K_{\text{elem}} (A_{\text{m elem}} - A_{\text{std elem}})}{m_0} \quad (\text{III.1})$$

siendo m_0 , la masa de muestra inicial, K_{elem} , el factor de respuesta y $A_{\text{m elem}}$, $A_{\text{std elem}}$, las áreas de los picos cromatográficos de la muestra y la referencia, respectivamente. El factor de respuesta se determina con standards a partir de la siguiente ecuación:

$$K_{\text{elem}} = \frac{\% \text{ p/p std elem } m_{\text{std}_0}}{A_{\text{m elem}} - A_{\text{std elem}}} \quad (\text{III.2})$$

donde m_{std_0} es la masa inicial de la sustancia de referencia. Una vez determinado el porcentaje de C, H y N se calcula el porcentaje de oxígeno por diferencia (Howard, 1977).

III.3.3- Determinación de las isotermas de adsorción.

Se determinaron las isotermas de adsorción con nitrógeno como adsorbato a 77 K para las diferentes especies de madera y los chars de madera, empleando partículas cuyo diámetro es menor o igual a 149 μm . Además, para todos los chars estudiados se determinaron las isotermas de adsorción con dióxido de carbono a 298 K.

Las experiencias fueron realizadas en un sortómetro Micromeritics AccuSorb 2100 E que consta de un sistema de tubos de distribución de gas (adsorbato), un receptáculo que contiene la muestra del sólido previamente pesada y un sistema de conexión entre ambos.

El procedimiento seguido para hallar un punto de la isoterma se detalla a continuación: se introducía una muestra de peso conocido, utilizando entre 3 y 5 g de muestra en un recipiente limpio y seco. Se procedía a la desgasificación de la misma bajo vacío (presión menor a 2 mmHg), a fin de eliminar los gases y vapores adsorbidos por calentamiento a una temperatura ligeramente superior a 100 °C durante 8 horas. Se completaba el volumen con helio y se determinaba el volumen muerto. Se procedía a evacuar el helio, se introducía el gas (adsorbato) y se esperaba hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, el gas se desorbía por calentamiento de la muestra con circulación de helio puro. La cantidad desorbida se medía con una celda de conductividad térmica.

III.3.4 - Determinación de la densidad, porosidad y distribución de tamaño de poros con el porosímetro de mercurio.

Se hallaron estas propiedades para los cuatro chars de madera estudiados (Algarrobo Blanco, Caldén, Lengua y Quebracho Blanco) por medio de un porosímetro de mercurio Autoscan - 60 de 60000 psi de presión máxima. Asimismo, se completaron las mediciones para la distribución de tamaño de poros por sortometría utilizando nitrógeno a 77 K.

III.4 - Mediciones cinéticas.

III.4.1 - Descripción del equipo y procedimiento experimental.

Para llevar a cabo el estudio cinético de la combustión de los distintos chars, se utilizó una balanza termogravimétrica Netzsch STA-409 que opera con un sistema de alimentación y regulación de flujos acoplado a la misma, mediante análisis isotérmico.

El sistema de alimentación consistía en tubos de nitrógeno y aire de 99.999 % de pureza con sus correspondientes manoreductores. A la salida de cada tubo se conectaron filtros de sílica gel para asegurar que los gases utilizados estuvieran perfectamente secos. Los flujos de los gases se regulaban mediante válvulas aguja y se medían con caudalímetros capilares de ftalato de dioctilo, que permitían además verificar la constancia de caudal durante el transcurso de la experiencia. Los caudales de aire y nitrógeno se variaban mediante válvulas aguja de modo tal de obtener diferentes concentraciones de oxígeno (Fig. III.1).

La muestra pesada se colocaba en un portamuestra dentro del horno; se fijaba el caudal de nitrógeno, la velocidad de calentamiento en 5°C/min y se calefaccionaba bajo atmósfera de nitrógeno hasta la temperatura de reacción deseada. Una vez alcanzada esta temperatura, se fijaba el caudal de aire y mediante una válvula se lo conectaba al sistema, obteniéndose la mezcla de nitrógeno y oxígeno deseada. Se registraba en forma continua la pérdida de peso de la muestra en función del tiempo. Algunos ejemplos de los termogramas obtenidos para las diferentes muestras se presentan en las Figuras III.2 a III.7.

III.4.2. - Condiciones de operación.

Se llevaron a cabo ensayos preliminares con el fin de determinar las condiciones de operación a utilizar para los distintos chars. Las variables investigadas fueron: diámetro de partícula, concentración de oxígeno, temperatura de reacción y caudal de gas.

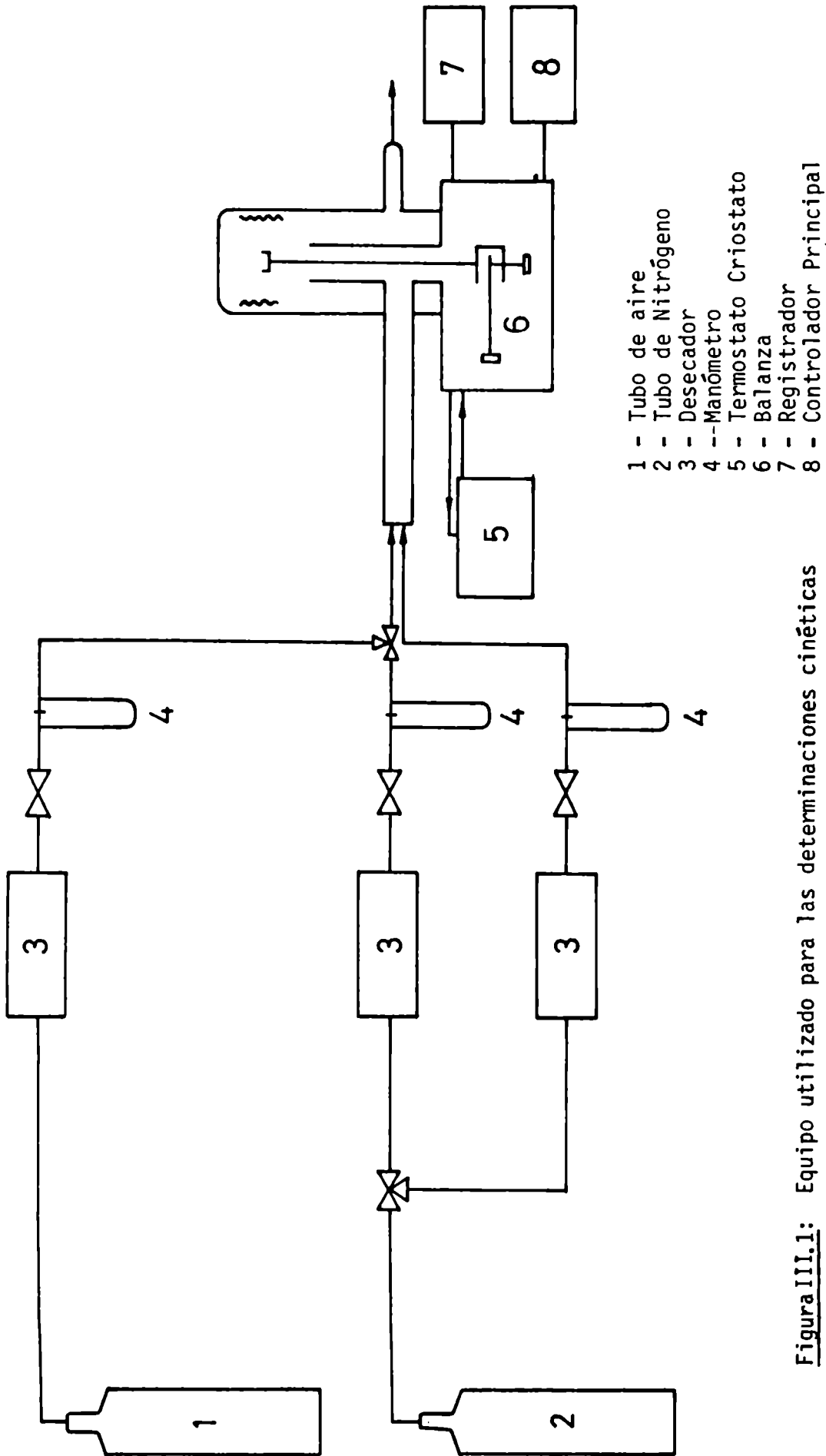


Figura III.1: Equipo utilizado para las determinaciones cinéticas

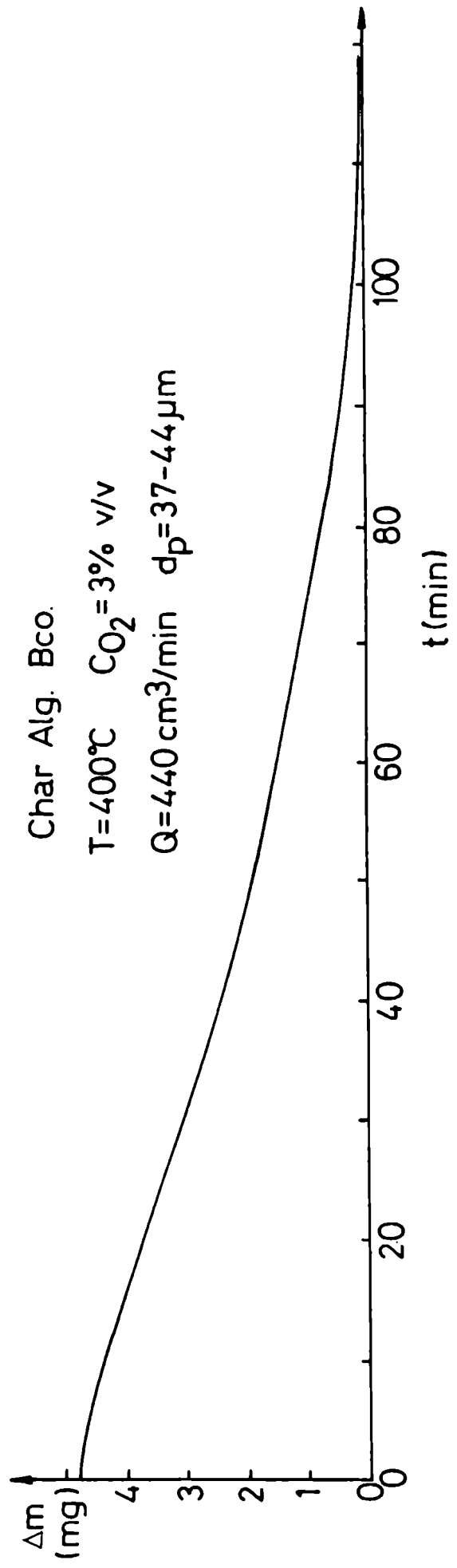


Figura III.2: Termograma correspondiente al char de Algarrobo Blanco.

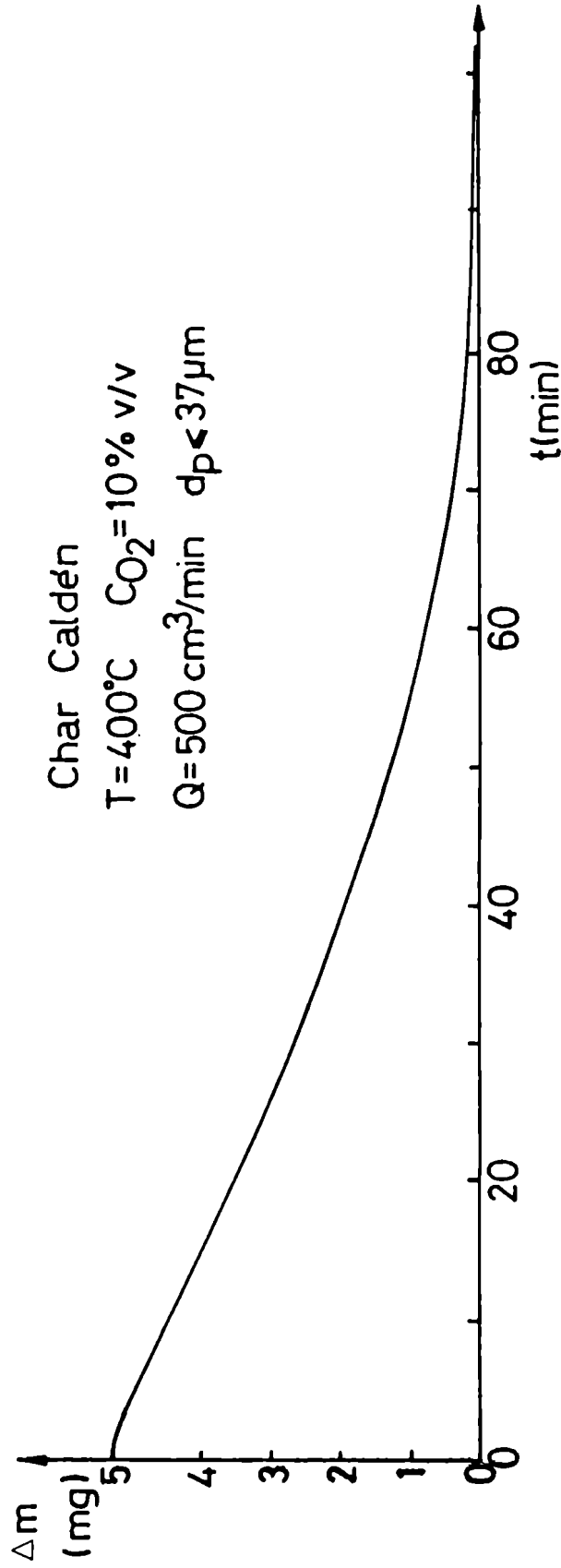


Figura III.3: Termograma correspondiente al char de Caldén.

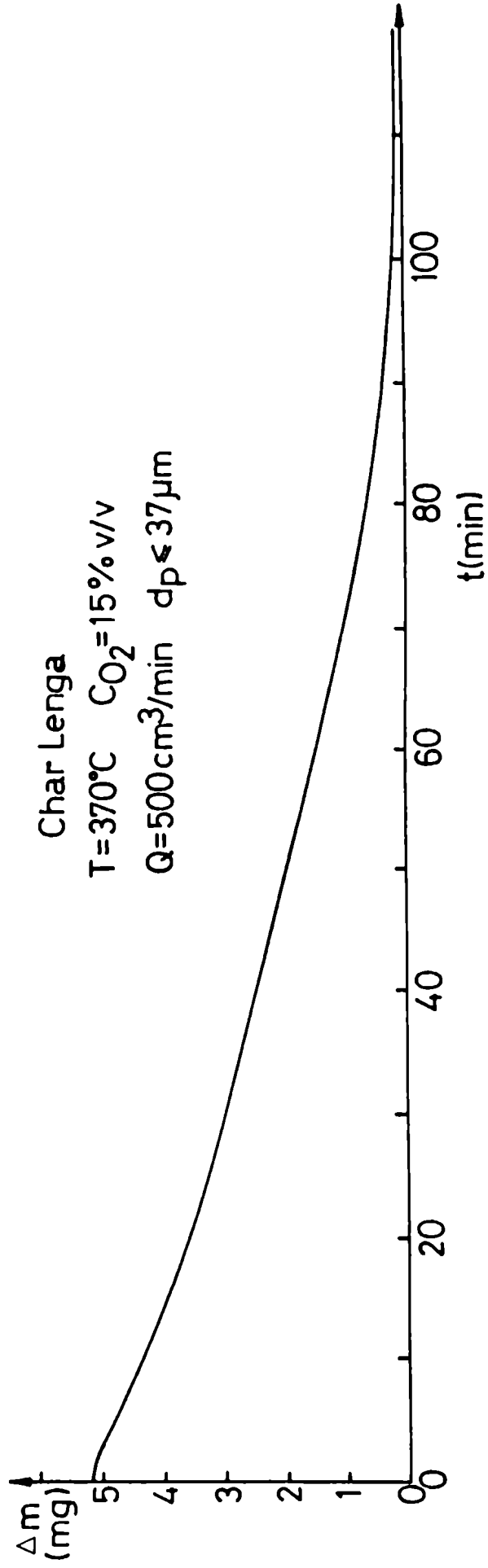


Figura III.4: Termograma correspondiente al char de Lengua.

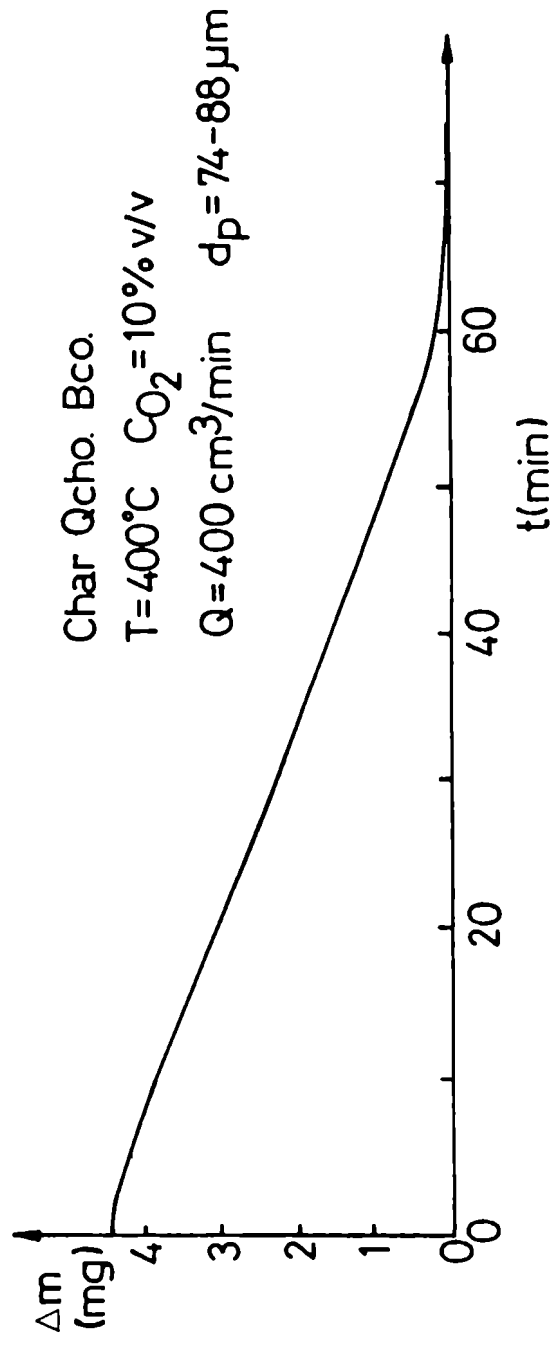


Figura III.5: Termograma correspondiente al char de Quebracho Blanco.

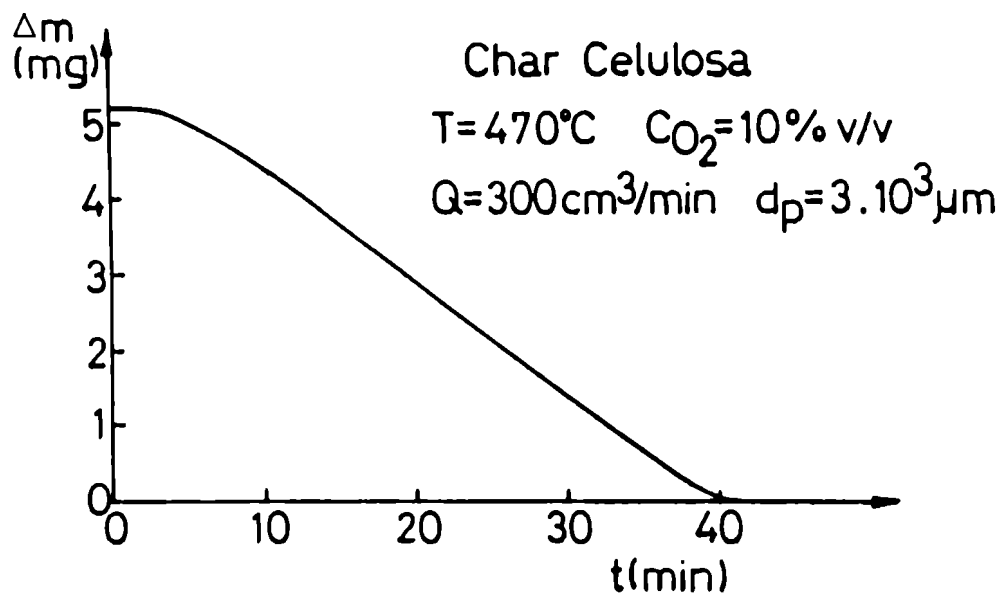


Figura III.6: Termograma correspondiente al char de Celulosa.

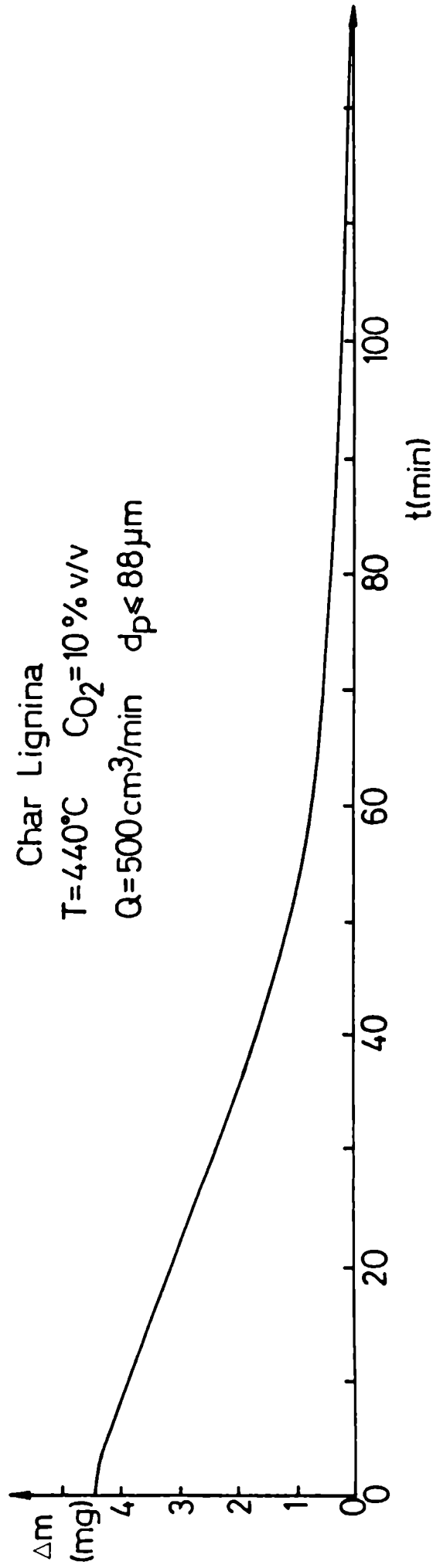


Figura III.7: Termograma correspondiente al char de Lignina.

En primer término se realizaron experiencias que permitieron verificar que los efectos difusionales a través del lecho y alrededor del portamuestras eran despreciables variando la masa de muestra entre 4 y 10 mg. Se verificó que la velocidad de reacción no es función del peso de la muestra si ésta es menor o igual a 6 mg (Fig. III.8). Se tuvo especial cuidado en esparcir la misma uniformemente en cada medición, de modo tal que las partículas formasen una monocapa.

Las mediciones cinéticas para cada char se llevaron a cabo a diferentes temperaturas de reacción y concentraciones de oxígeno. Las condiciones generales de operación utilizadas se presentan en la Tabla III.1. En la misma se indica también el número de experiencias realizadas para la determinación de los parámetros cinéticos de cada char.

III.4.3- Análisis térmico diferencial.

Como se describió en la revisión bibliográfica, el análisis térmico diferencial (DTA) se utiliza en forma cualitativa; la aparición de picos exotérmicos y/o endotérmicos permite asociar a los mismos con cambios que sufre la muestra, tales como: pérdida de agua y evolución de volátiles u oxidación. Se ha observado que el ancho y la altura de los picos obtenidos depende de las condiciones de operación, del material inerte utilizado como referencia, de la ubicación del portamuestras y de las termocuplas en el horno y, como así también de la forma de ubicación de la muestra en el portamuestra.

Las mediciones de análisis térmico diferencial y DTG se realizaron en atmósfera de nitrógeno y aire. Se analizaron las muestras de maderas pertenecientes a las especies Algarrobo Blanco, Quebracho Blanco y sus correspondientes chars. Las condiciones de operación fijadas para la determinación de estas experiencias en el rango de temperaturas de trabajo (25 a 600 °C) fueron velocidad de calentamiento, 6 °C/min y caudal de operación, 122 cm³/min. Se utilizó alúmina como muestra de referencia y se trabajó con 20 mg de muestra.

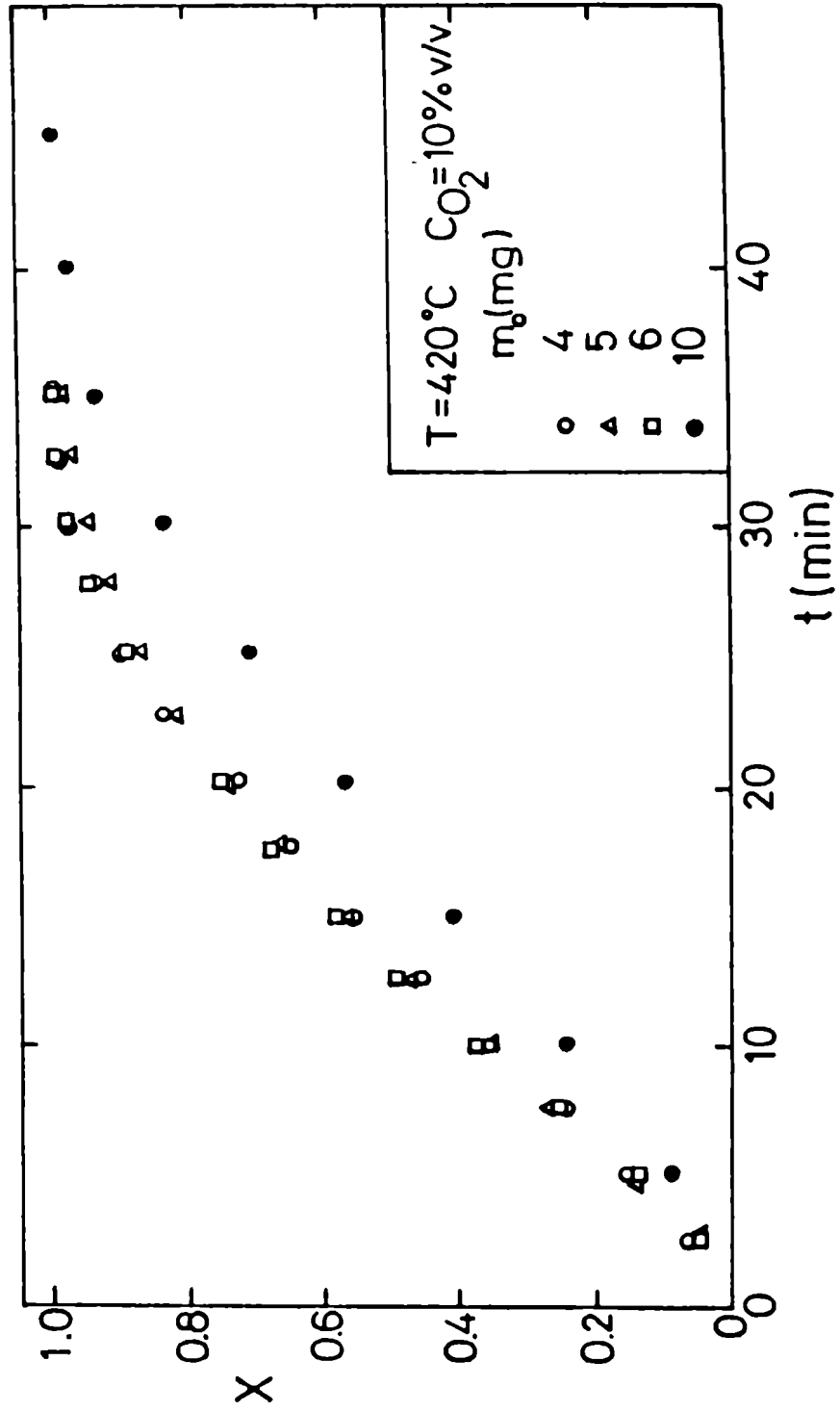


Figura III.8: Influencia de la masa en los resultados X vs t.

Tabla III.1

CONDICIONES DE OPERACION

	Char Celulosa	Char Queb. Bco.	Char Alg. Bco.	Char Lengua	Char Caldén	Char Lignina
Nº experiencias	45	55	55	65	60	25
vel. calent. (°C/min)	5	5	5	5	5	5
masa de muestra (mg)	6	6	6	6	6	6
caudal de gas (cm ³ /min)	200-350	350-440	400-500	440-500	440-500	500
Diam. de part. (micrones)	3000-7000	≤88	≤88	≤88	≤88	≤88
Rango Temp. (°C)	420-470	350-500	350-480	350-480	380-480	420-550
Conc. O ₂ (% v/v)	5-15	3-18	2-18	3-15	5-14	5-15

IV - RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

IV.1. - Caracterización química de las maderas y chars analizados.

IV.1.1. - Análisis próximo.

A fin de caracterizar las maderas y chars preparados por pirólisis de las mismas, se llevó a cabo el análisis próximo de las muestras de acuerdo a la técnica descrita en la sección III.3.1. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla IV.1. Se encuentra que el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo de las muestras de madera analizadas es similar a los informados en bibliografía para otras especies de madera (Boyle y Landers, 1969). Los valores de carbono fijo, cenizas y volátiles determinados para los chars estudiados difieren de los hallados en bibliografía para chars preparados a partir de otras especies de madera. Estas diferencias pueden atribuirse a variaciones en la composición de las muestras originales y, fundamentalmente, a la temperatura de tratamiento térmico y a la atmósfera circundante empleadas en la preparación de los mismos (Tabla IV.2).

Como era de esperar, el contenido de cenizas de las maderas es significativamente menor que el correspondiente a las muestras de carbón. Además, a partir de la Tabla IV.2, puede observarse que los materiales celulósicos son más fácilmente devolatilizables que los lignitos y los carbones bituminosos, ya que estos últimos presentan una estructura con mayor aromaticidad (Graboski y Bain, 1979).

IV.1.2 - Análisis elemental.

En la Tabla IV.3 se presentan los resultados obtenidos en el análisis elemental para los chars de las diferentes especies de madera y los correspondientes a los chars de celulosa y lignina. Cabe consignar que estos resultados han sido calculados tanto libres de humedad como también libres de

Tabla IV.1

Caracterización de las Maderas Duras y sus chars.

Análisis Próximo (Libre de humedad y Libre de humedad y cenizas).

	% humedad	Análisis próximo Libre de Humedad				Análisis próximo Libre de humedad y cenizas	
		% volátiles	% cenizas	% C fijo	% volátiles	C fijo	
Algarrobo Bco.	9.7	75.8	0.6	23.6	76.3	23.7	
Char	6.4	15.2	2.0	82.8	15.5	84.5	
Caldén	8.1	75.0	0.5	24.5	75.4	24.6	
Char	5.3	14.5	3.1	82.4	15.0	85.0	
Lenga	8.5	83.7	0.3	16.0	84	16	
Char	4.7	14.8	1.5	83.7	15	85.0	
Quebracho Bco.	9.6	79.6	0.7	19.7	80.8	19.8	
Char	6.7	12.2	3.3	84.5	12.6	87.4	

Tabla IV.2

Comparación de resultados de análisis próximo.
(libres de humedad) para maderas, carbones y chars.

MADERAS	% volátiles	% cenizas	% C Fijo	Referencias Bibliograficas
Abeto del oeste	84.8	0.2	15.0	Howlett y Gamache (1977)
Pino Douglas	86.2	0.1	13.7	Howlett y Gamache (1977)
Pino Blanco	84.4	0.5	15.1	Howlett y Gamache (1977)
Pino Ponderosa	87.0	0.2	12.8	Howlett y Gamache (1977)
Cedro	77.0	2.0	21.0	Howlett y Gamache (1977)
Pino California	76.2	0.3	23.5	Boley y Landers (1969)
Roble Alabama	74.7	3.3	21.9	Boley y Landers (1969)
Algarrobo Blanco	75.8	0.6	23.6	este trabajo
Caldén	75.0	0.5	24.5	este trabajo
Lenga	83.7	0.3	16.0	este trabajo
Quebracho Blanco	79.6	0.7	19.7	este trabajo
CARBONES				
Pittsburgh	33.9	10.3	55.8	Graboski y Bain (1979)
Wyoming Elko	44.4	4.2	51.4	Graboski y Bain (1979)
Lignito	43.0	10.4	46.6	Graboski y Bain (1979)
Carbón Subbituminoso de Río Turbio	37.7	17.1	45.2	Gutiérrez et al (1987)

Tabla IV.2 (continuación)

CHARS	% volátiles	% cenizas	% C Fijo	Referencias Bibliograficas
Pino California (420-550°C)	30.0	2.3	67.7	Howlett y Gamache (1977)
Pino California (425-940°C)	23.9	4.1	72.0	Howlett y Gamache (1977)
Roble (435-640°C)	25.8	14.9	59.3	Howlett y Gamache (1977)
Roble (570°C)	27.1	17.3	55.6	Howlett y Gamache (1977)
Algarrobo Blanco (610°C)	15.2	2.0	82.8	este trabajo
Caldén (610°C)	14.5	3.1	82.4	este trabajo
Lenga (610°C)	14.8	1.5	83.7	este trabajo
Quebracho Blanco (610°C)	12.2	3.3	84.5	este trabajo

Tabla IV.3

Análisis elemental de las muestras de chars preparadas a 610°C.
(libre de humedad y libre de cenizas)

Chars	libre de humedad						libre de humedad y cenizas			
	% C	% H	% N	% O	% cenizas	% C	% H	% N	% O	
Algarrobo Blanco	84.6	2.5	0.4	10.5	2.0	86.3	2.6	0.4	10.7	
Caldén	84.2	2.3	1.1	9.3	3.1	86.9	2.4	1.1	9.6	
Lenga	85.0	2.4	0.3	10.8	1.5	86.3	2.4	0.3	11.0	
Quebracho Blanco	87.1	1.25	0.7	7.65	3.3	90.1	1.3	0.7	7.9	
Celulosa	87.7	2.7	0.25	8.35	1.0	88.6	2.7	0.25	8.45	
Lignina	82.7	2.0	0.5	13.8	1.0	83.5	2.0	0.5	14.0	

humedad y cenizas. El contenido de cenizas informado es el correspondiente al determinado en el análisis próximo y el porcentaje de oxígeno se calcula por diferencia.

En la Tabla IV.4 se presentan los resultados encontrados en bibliografía para maderas, distintos tipos de carbón y chars de diferentes especies de maderas. Se encuentra que todos los materiales celulósicos tienen un contenido de carbono mucho menor que los carbones minerales; por otra parte, el contenido de oxígeno es generalmente alto debido a las uniones éter, alcohol y ácido presentes en los constituyentes de la madera. Para los chars de madera, las diferencias observadas en los porcentajes de carbono y oxígeno pueden atribuirse a variaciones en la composición de los sólidos originales y a las condiciones de preparación de los chars. La relación C/H y C/O es mayor en los chars que en el material original. Además, el porcentaje de N y S en los carbones minerales es mayor que el correspondiente a las maderas (Graboski y Bain, 1979).

IV.1.a - Relación entre los porcentajes elementales de las diferentes muestras analizadas.

A partir de los resultados del análisis elemental (libres de cenizas y humedad) se halló una relación inversamente proporcional entre los porcentajes de oxígeno y carbono (Figura IV.1) y directamente proporcional entre los porcentajes de hidrógeno y carbono, esta última válida hasta 89 % de carbono (Fig. IV.2). Estas tendencias coinciden con las presentadas por Neavel et al (1986) para diversas muestras de carbón mineral.

IV.1.b. - Relación entre el análisis elemental y el próximo para los chars de madera.

Como se muestra en las Figuras IV.3 a IV.5 fue posible relacionar el porcentaje de volátiles, determinado en el análisis próximo, con el porcentaje de carbono, y las relaciones O/C e H/C del análisis elemental. Las tendencias que se observan son similares a las encontradas por Neavel et al (1986).

Tabla IV.4

Comparación de maderas, carbones y chars. Análisis elemental.

(Libre de humedad)

MADERA	% C	% H	% S	% N	% O	% cenizas	Referencias Bibliograficas
Abeto del oeste	50.4	5.8	0.1	0.1	41.4	2.2	Graboski y Bain (1979)
Pino Douglas	52.3	6.3	-	0.1	40.5	0.8	Graboski y Bain (1979)
Pino California	53.5	5.9	-	0.1	40.3	0.2	Graboski y Bain (1979)
Nogal Americano	49.7	6.5	-	-	43.1	0.7	Graboski y Bain (1979)
Alamo	51.6	6.3	-	-	41.5	0.6	Graboski y Bain (1979)
Papel	43.4	5.8	0.2	0.3	44.3	6.0	Graboski y Bain (1979)
CARBON							
Pittsburgh	75.5	5.0	3.1	1.2	4.9	10.3	Graboski y Bain (1979)
Wyoming Elkol	71.5	5.3	0.9	1.2	16.9	4.2	Graboski y Bain (1979)
Lignito	64.0	4.2	1.3	0.9	19.2	10.4	Graboski y Bain (1979)
Carbón subbituminoso de Río Turbid	62.5	5.3	0.8	0.7	13.5	17.2	Gutiérrez et al (1987)

Tabla IV.4 (continuación)

CHARS	% C	% H	% S	% N	% O	% cenizas	Referencias Bibliograficas
Pino California (420-550°C)	75.6	3.3	0.2	0.2	18.4	2.3	Graboski y Bain (1979)
Pino California (425-940°C)	78.8	3.5	0.2	0.2	13.2	4.1	Graboski y Bain (1979)
Roble (435-640°C)	67.7	2.4	0.2	0.4	14.4	14.9	Graboski y Bain (1979)
Roble (570°C)	64.6	2.1	0.1	0.4	15.5	17.3	Graboski y Bain (1979)
CHARS							
Algarrobo Blanco (610°C)	84.6	2.5	-	0.4	10.5	2.0	este trabajo
Caldén (610°C)	84.2	2.3	-	1.1	9.3	3.1	este trabajo
Lenga (610°C)	85.0	2.4	-	0.3	10.8	1.5	este trabajo
Quebracho Blanco (610°C)	87.1	1.25	-	0.7	7.65	3.3	este trabajo
Celulosa (610°C)	87.7	2.7	-	0.25	8.35	1.0	este trabajo
Lignina (610°C)	82.7	2.0	-	0.5	13.8	1.0	este trabajo

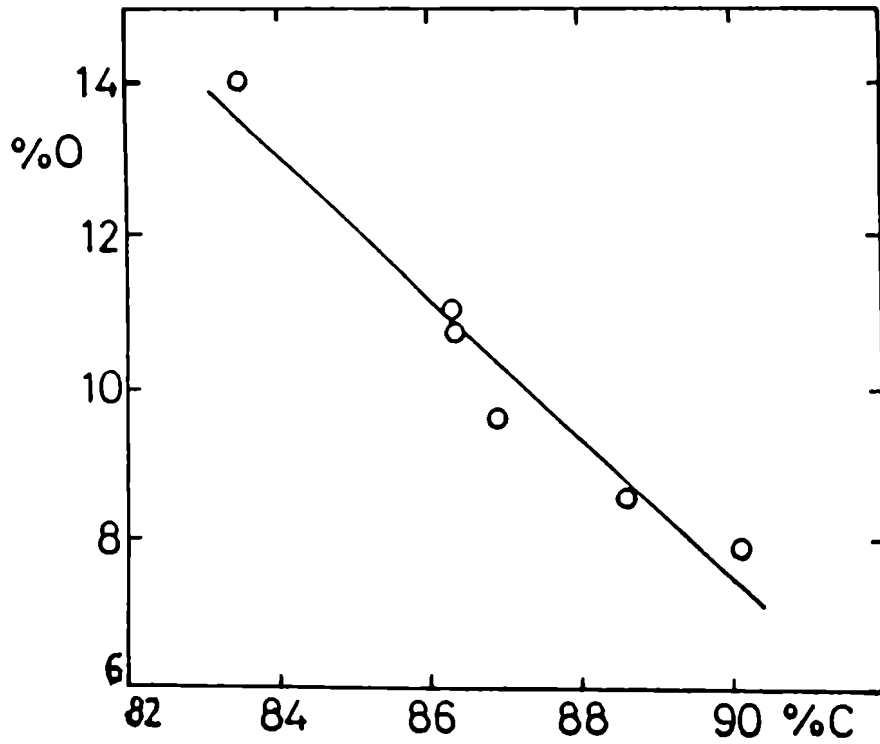


Figura IV.1: Relación entre el porcentaje de oxígeno y carbono (libre de humedad y cenizas) para los chars estudiados.

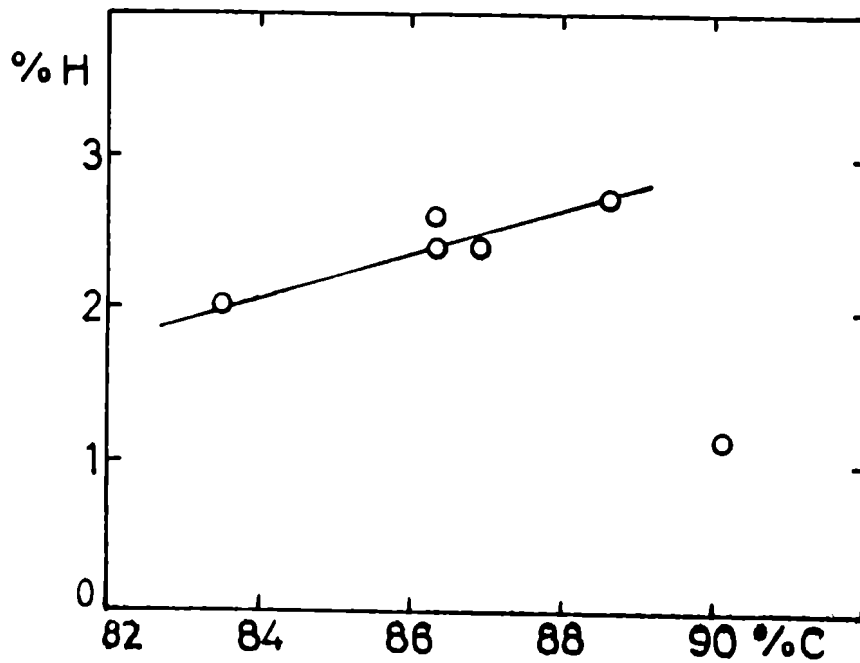


Figura IV.2: Relación entre el porcentaje de hidrógeno y carbono (libre de humedad y cenizas) para los chars estudiados.

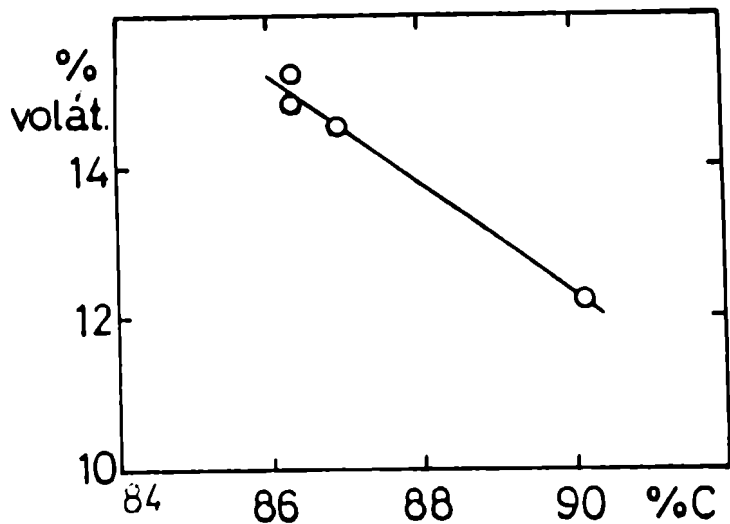


Figura IV.3: Relación entre el porcentaje de carbono y el porcentaje de volátiles (libre de hum. y cen.) para los chars de madera.

Figura IV.4: Porcentaje de volátiles vs. la relación O/C para los chars de madera.

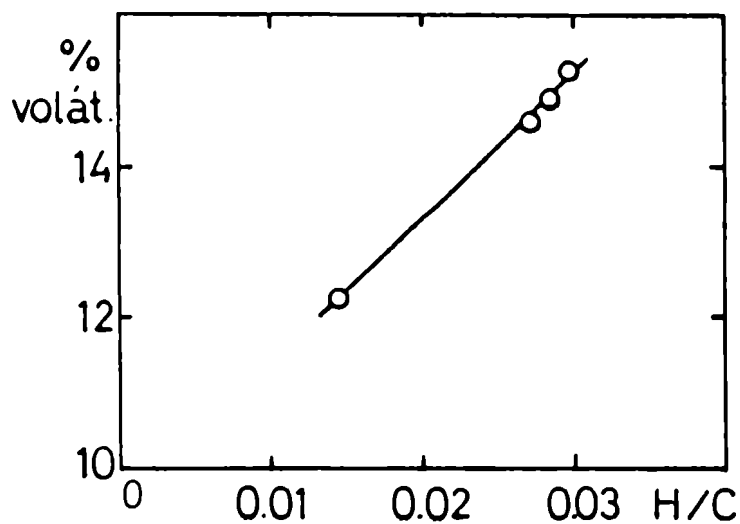
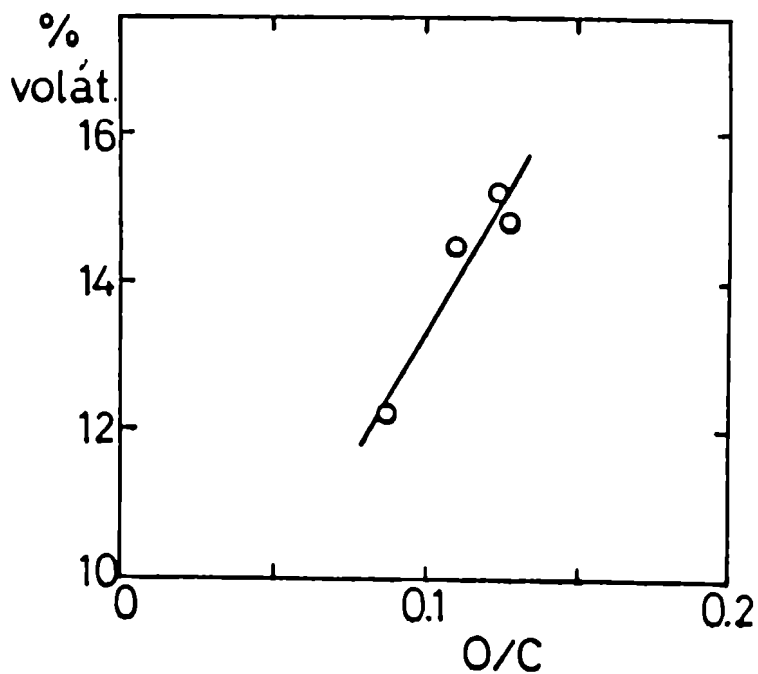


Figura IV.5: Porcentaje de volátiles vs. la relación H/C para los chars de madera.

IV.2 - Características estructurales de las muestras de maderas y chars estudiadas.

IV.2.1 - Isotermas de adsorción.

Diversos factores afectan la forma de las isotermas de adsorción y el alcance de la adsorción, como ser la temperatura de adsorción, el tamaño y la polarización de la molécula de adsorbato, la dificultad de acceso de la molécula de adsorbato a los microporos por la dimensión de los mismos y la heterogeneidad energética del adsorbente (Marsh, 1965).

Según Brunauer, Emmett y Teller (1937, 1938) las isotermas de adsorción se clasifican en cinco tipos, que se detallan en el Apéndice II. No obstante, ciertos sólidos pueden presentar isotermas que no se ajustan exactamente a uno de estos tipos, pudiendo resultar estas combinación de más de un tipo de isoterma, por ejemplo tipo I y IV o tipo I y III. Además, que una isoterma tenga un comportamiento de tipo II, III o IV no indica ausencia de microporosidad en el sólido (Greeg y Sing, 1982).

Se presentan a continuación las isotermas obtenidas para los sólidos estudiados trabajando con dos adsorbatos diferentes.

IV.2.1.a - Isotermas de adsorción de nitrógeno.

Las isotermas de adsorción utilizando nitrógeno a 77 K para las cuatro muestras de madera analizadas presentan un comportamiento similar y responden a una isoterma de tipo III, de acuerdo a la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Este tipo de isotermas es característico de interacciones débiles entre el gas y el sólido y describen materiales no porosos o macroporosos (Greeg y Sing, 1982). Su forma es convexa desde el origen (Fig. IV.6).

Las isotermas de adsorción obtenidas para los cuatro chars pueden corresponder a isotermas de tipo I que caracterizan a materiales microporosos

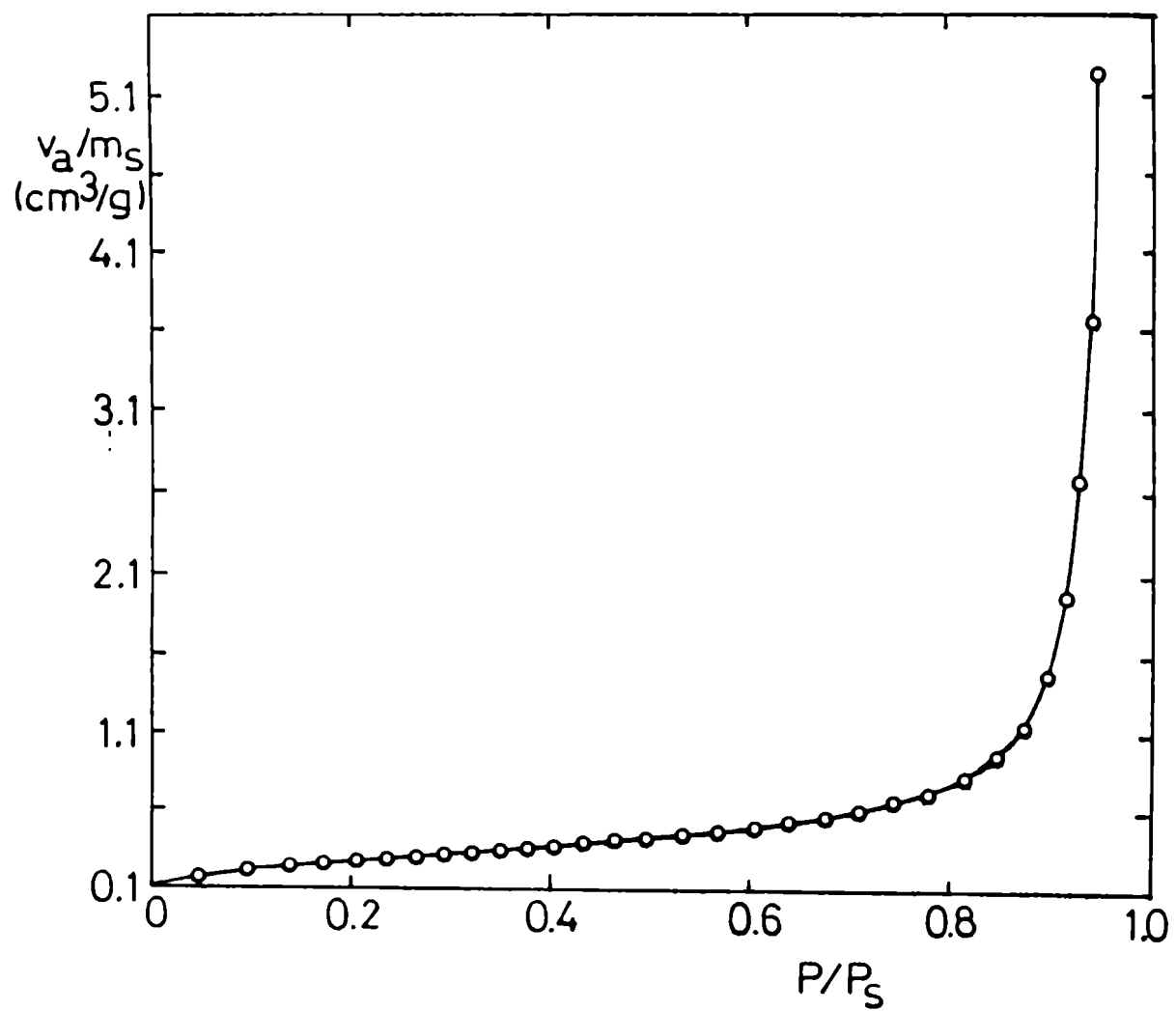


Figura IV.6: Isotherma de adsorción con nitrógeno a 77K.
Madera de Quebracho Blanco.

(Greeg y Sing, 1982). Los resultados obtenidos (Figura IV.7) son coincidentes con los hallados en bibliografía para chars de madera preparados a 400 y 600 °C (Beall et al, 1972; Beall 1974).

Cabe destacar que la adsorción con nitrógeno a 77 K sobre sólidos que presentan una importante microporosidad es muy lenta (Maggs, 1953; Walker y Kini, 1965; Bayer y Hofer, 1965), por lo que para algunos puntos de las isothermas se alcanzaba el equilibrio al cabo de cinco horas.

IV.2.1.b - Isotermas de adsorción de dióxido de carbono.

Las isothermas de adsorción de dióxido de carbono a 298 K para los chars de las diferentes muestras se presentan en la Figura IV.8. Según la clasificación establecida por Dubinin (1955) para materiales microporosos, la forma de estas isothermas indican una estructura de tipo I; la expresión para la misma se presenta en el Apéndice II. Este tipo de isothermas son características de muestras de carbón cuyos microporos tienen un diámetro comparable a la dimensión de la molécula adsorbida.

IV.2.3 - Determinación de la superficie específica.

Las superficies específicas para las muestras de maderas y los correspondientes chars se calcularon a partir de las isothermas de adsorción con nitrógeno mediante el método BET; este método se explica en el Apéndice II y los valores obtenidos se presentan en la Tabla IV.5. Asimismo, se determinaron las superficies específicas de los chars de madera, celulosa y lignina por adsorción con dióxido de carbono a 298 K a partir del volumen de microporos evaluado por aplicación de la ecuación de Dubinin - Radushkevich, considerando que la misma ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales (Tabla IV.5). El procedimiento seguido se detalla en el Apéndice II. Los valores obtenidos para los chars de las diferentes especies de maderas, a partir de las isothermas de adsorción con nitrógeno, son significativamente mayores a los determinados para las maderas originales. Esto puede atribuirse a que durante la pirólisis de las maderas, se produce la apertura de los poros por evolución de los volátiles (Gutierrez et al, 1988).

Además, los valores de superficie específica de nitrógeno de los chars

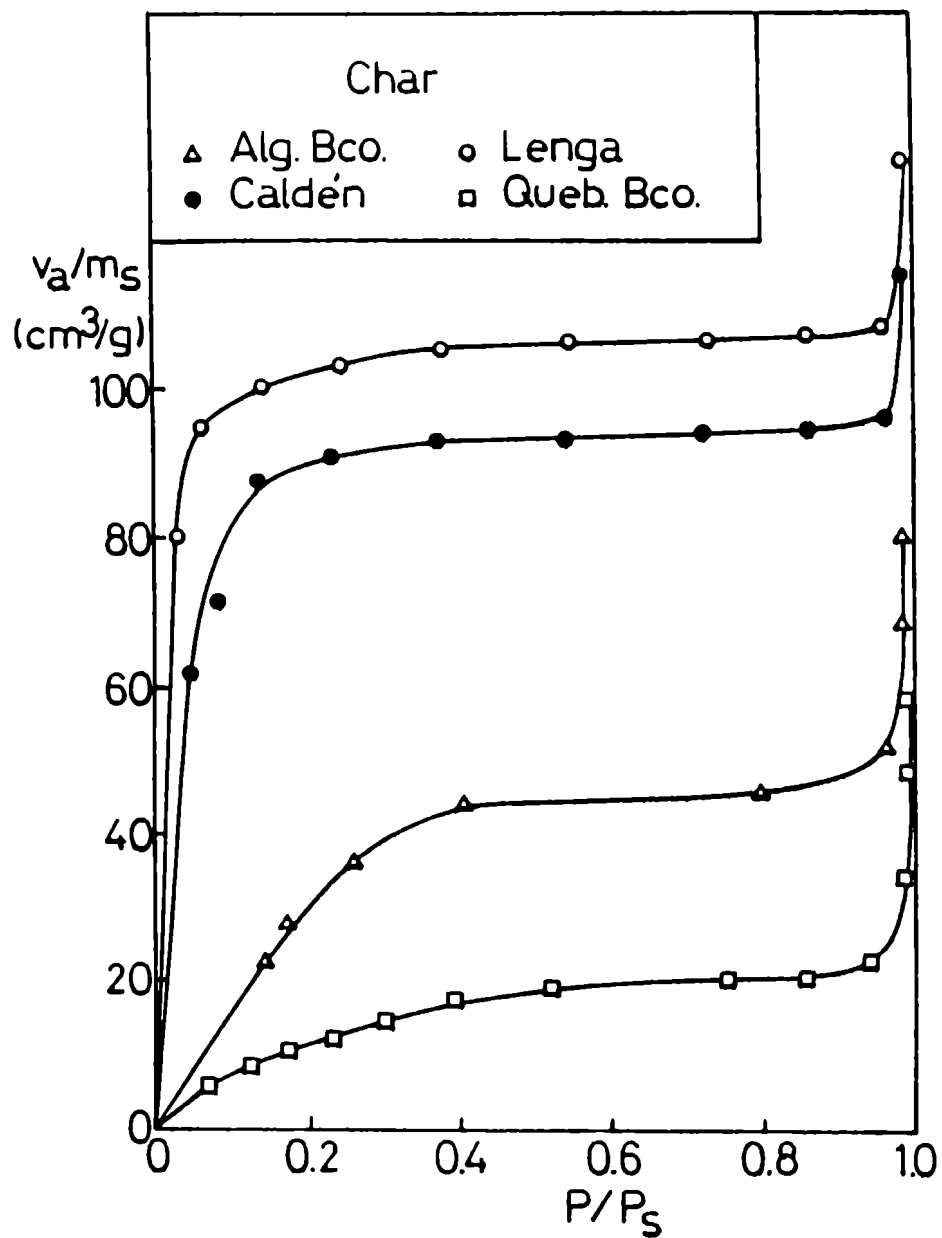


Figura IV.7: Isothermas de adsorción con nitrógeno a 77K.
Chars de maderas.

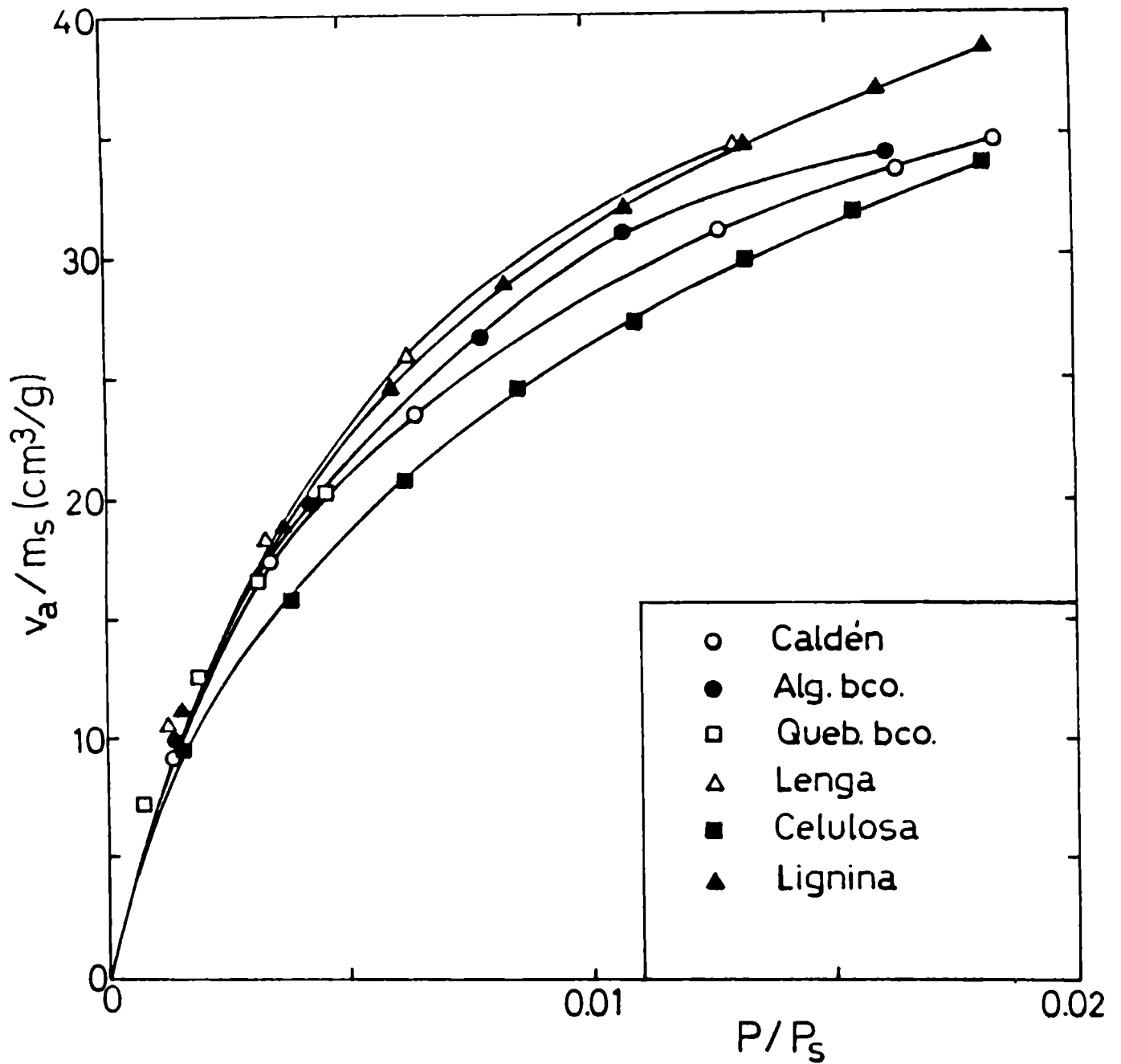


Figura IV.8: Isothermas de adsorción con dióxido de carbono a 298K.
Chars de maderas, celulosa y lignina.

Tabla IV.5

Superficie específica para las distintas
especies de maderas y chars.

Muestra	S_{N_2} (m ² /gr)	S_{CO_2} (m ² /gr)
Algarrobo Blanco Char	1.3 123	- 438
Caldén Char	0.9 317	- 439
Lenga Char	0.9 338	- 492
Quebracho Blanco Char	1.2 50	- 464
Celulosa Char	- -	- 433
Lignina Char	- -	- 522

de madera son menores que los determinados utilizando dióxido de carbono como adsorbato, en concordancia con los numerosos trabajos presentados en bibliografía para distintos tipos de carbón y chars preparados a partir de los mismos en diferentes condiciones. Este hecho se ha explicado en base a que la difusión del nitrógeno y el dióxido de carbono en algunos microporos es activada y la energía de activación para la difusión del nitrógeno es siempre mayor que la correspondiente al dióxido de carbono. Por otra parte, puesto que la velocidad de difusión depende de la temperatura, es razonable esperar que, cuando el nitrógeno se adsorba sobre las muestras de carbón o chars a 77 K, su velocidad de difusión en los poros sea lenta. En consecuencia, es posible que el área específica determinada a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K represente solamente la correspondiente a macroporos, mesoporos y microporos de mayor tamaño (López Peinado et al, 1985).

Las superficies específicas aparentes determinadas utilizando dióxido de carbono para los seis chars no difieren significativamente entre sí; los valores obtenidos son comparables con los encontrados por Shafizadeh (1982) para chars de materiales celulósicos preparados a una temperatura de tratamiento térmico de 600 °C.

IV.2.3.a - Influencia del porcentaje de carbono sobre la superficie específica.

Se analizaron los valores de superficie específica obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de dióxido de carbono en función del porcentaje de carbono libre de humedad y cenizas (Fig. IV.9) para los diferentes chars, encontrándose un mínimo, si bien hay que tener en cuenta la pequeña variación en el porcentaje de carbono que presentan las muestras. Este comportamiento es similar al encontrado por Gan et al (1972) para carbones minerales. Otros autores (Adschiri et al, 1986 y Ng et al, 1988) determinaron en cambio, una relación inversamente proporcional entre la superficie específica y el porcentaje de carbono libre de humedad y cenizas.

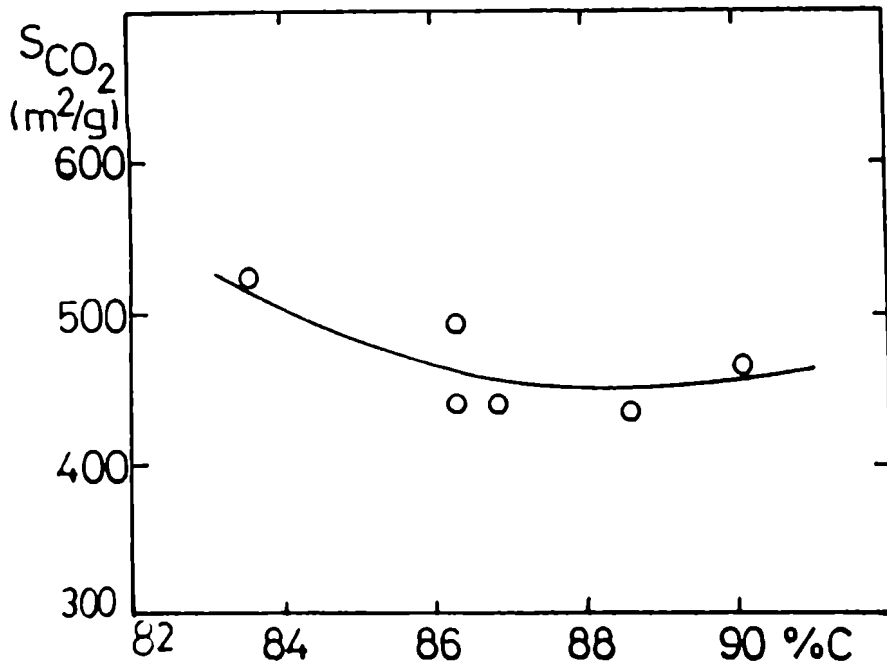


Figura IV.9: Relación entre la superficie específica determinada con CO₂ y el porcentaje de carbono (libre de humedad y cenizas).

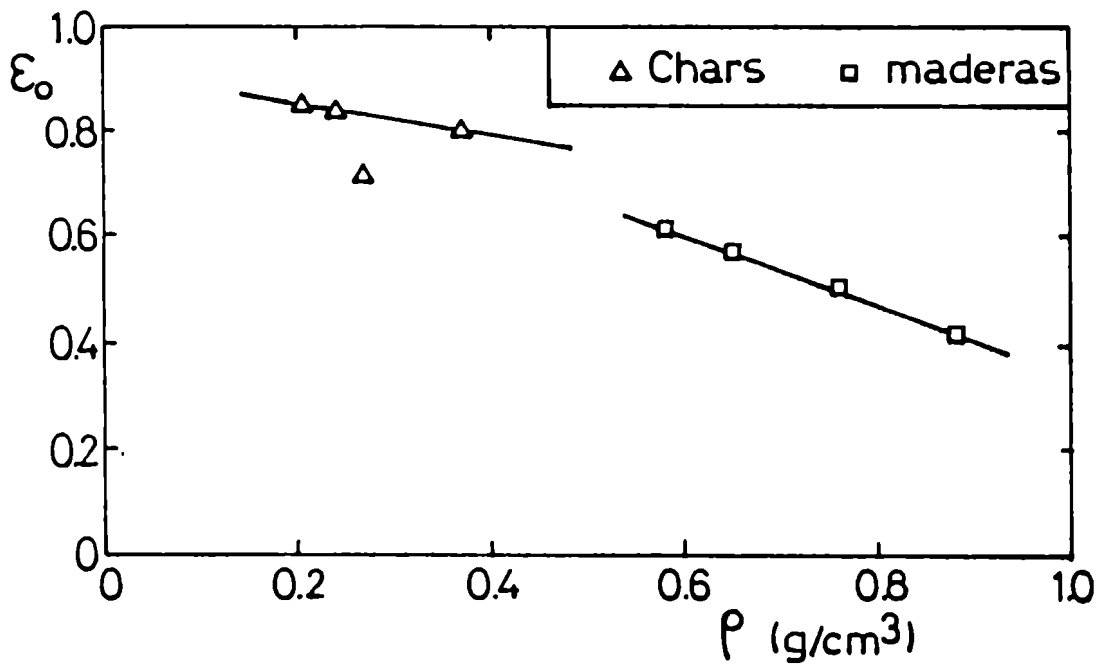


Figura IV.10: Relación entre la porosidad y la densidad aparente.

IV.2.4 - Porosidad, densidad real y densidad aparente.

A partir de las experiencias llevadas a cabo mediante el porosímetro de mercurio se determinaron la porosidad, la densidad aparente y la densidad real para los cuatro chars de madera. La porosidad se calculó como la relación entre el volumen de poros y el volumen total de la partícula. En la Tabla IV.6 se presentan los resultados obtenidos. Cabe consignar que los valores correspondientes al char de Algarrobo Blanco resultaron más bajos que lo esperado. A título informativo se incluyen en la misma, la densidad aparente, real y porosidad de las maderas utilizadas para la preparación de los chars (Tinto, 1977). Se encontró una relación lineal entre la densidad aparente y la porosidad, tanto para la madera como para los chars (Fig.IV.10).

Por otra parte, se calculó la densidad real a partir de la correlación desarrollada por Neavel et al (1986). Esta se basa en el análisis elemental del sólido y está dada por:

$$\rho_r = .0156 \% C - .04117 \% H + .02247 \% O + .0208 \% \text{ cenizas} \quad (\text{IV.1})$$

Aunque no se encontró una buena concordancia entre los valores predichos por esta correlación y los hallados experimentalmente en este estudio, hay que tener en cuenta que esta correlación ha sido desarrollada para carbones minerales. No obstante, es posible utilizar esta ecuación como primera aproximación para estimar la densidad real de un char de madera.

Asimismo, se relacionó la densidad real de los chars con el porcentaje de carbono libre de humedad y cenizas obtenido del análisis elemental encontrándose un mínimo (Fig. IV.11), tendencia similar a la planteada por Gan et al (1972).

Los valores de porosidad obtenidos para los chars de madera son similares a los encontrados en bibliografía (Adschiri et al, 1986) para muestras de carbón que presentan un contenido de carbono entre el 80 y 90 %. No se encontró una tendencia definida entre la porosidad y la superficie específica determinada por adsorción con dióxido de carbono o con nitrógeno.

Tabla IV.6

Comparación de los resultados de porosidad,
densidad aparente y densidad real.

Muestra	ϵ_0	ρ (g/cm ³)	ρ_r (g/cm ³)	Referencias
Algarrobo Bco. Char	0.504 0.71	0.76 0.27	- 0.933	Tinto (1977) este trabajo
Caldén Char	0.567 0.84	0.65 0.24	- 1.44	Tinto (1977) este trabajo
Lenga Char	0.614 0.85	0.58 0.206	- 1.34	Tinto (1977) este trabajo
Quebracho Bco. Char	0.414 0.8	0.88 0.37	- 1.89	Tinto (1977) este trabajo

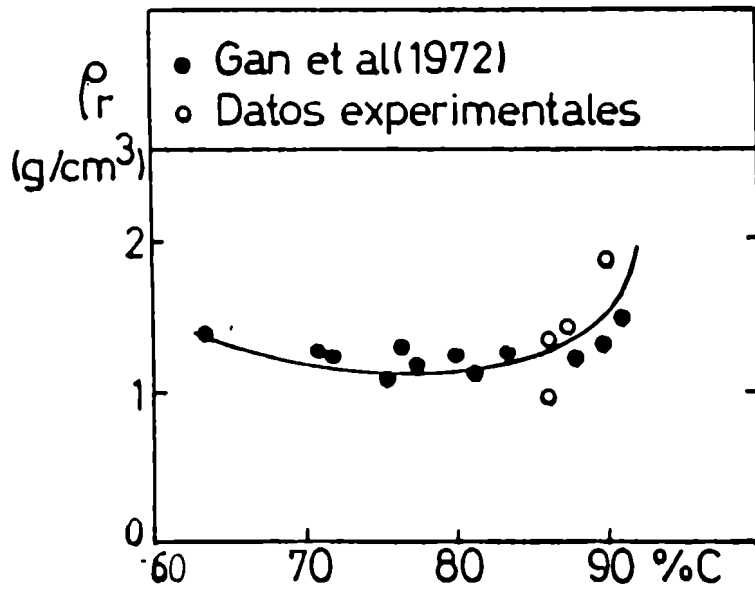


Figura IV.11: Relación entre la densidad real y el porcentaje de carbono (libre de humedad y cenizas).

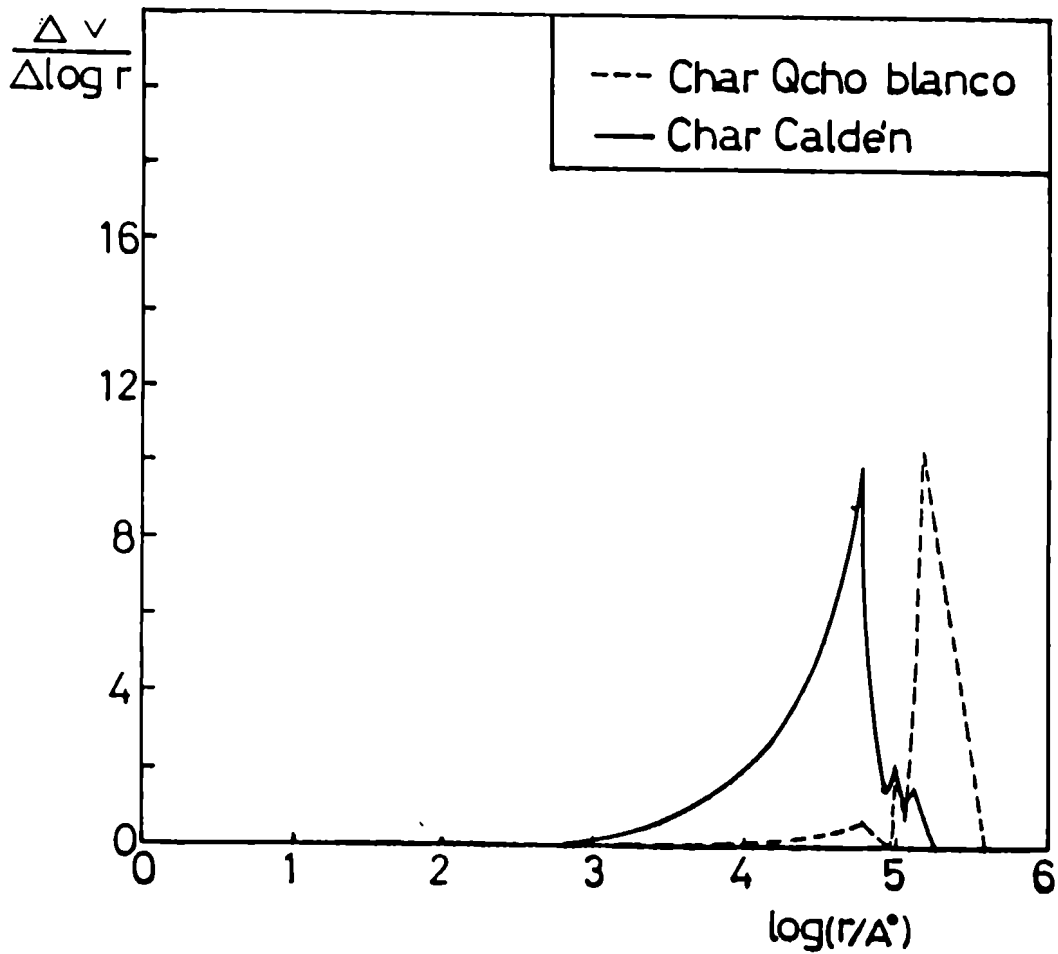


Figura IV.12: Distancia de tamaño de poros determinada mediante porosimetría de mercurio.

IV.2.5 - Distribución de tamaño de poros.

En las Figuras IV.12 y IV.13 se presenta la distribución de tamaño de poros para los cuatro chars de madera a partir de los resultados obtenidos mediante porosimetría de mercurio; el método de cálculo aplicado se detalla en el Apéndice III. Se observan picos importantes y otros de menor intensidad en la zona de macroporos. Estos resultados se complementaron con los obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K pudiendo detectarse poros de 7 Å, 8 Å y 12 Å de radio (región de microporos) para los chars de Lengua, Caldén y Algarrobo Blanco, respectivamente. Como era de esperarse, no se detectaron microporos para el char de Quebracho Blanco considerando el bajo valor de superficie específica de nitrógeno obtenido para el mismo. Las dimensiones de los macroporos obtenidas concuerdan con las halladas por Standish y Tanjung (1988) para otros chars de madera. Por otra parte, las dimensiones de los microporos son del orden de las determinadas mediante rayos X por Guinier et al (1955) y Von Bastian et al (1972). Asimismo, el cambio en la estructura de la madera durante la pirólisis se puede atribuir a la degradación térmica de la celulosa cristalina que genera microporos cuyo diámetro medio es 7 Å (Kalliat et al, 1983).

IV.2.6 - Microscopía electrónica de barrido.

A fin de visualizar la estructura de los chars estudiados se realizó el análisis de los mismos mediante microscopía electrónica de barrido. Las características anatómicas de las maderas originales que se pueden distinguir son escasas, a causa del método destructivo empleado para la preparación de los chars. Cabe señalar que en la mayor parte de los estudios realizados con microscopía electrónica (Mc Ginnes et al, 1971; Beall, 1972; Beall et al, 1974; Zicherman, 1981; Standish y Tanjung, 1988) se trabaja con láminas finas de char, mientras que este estudio se realizó con partículas de aserrín pirolizadas.

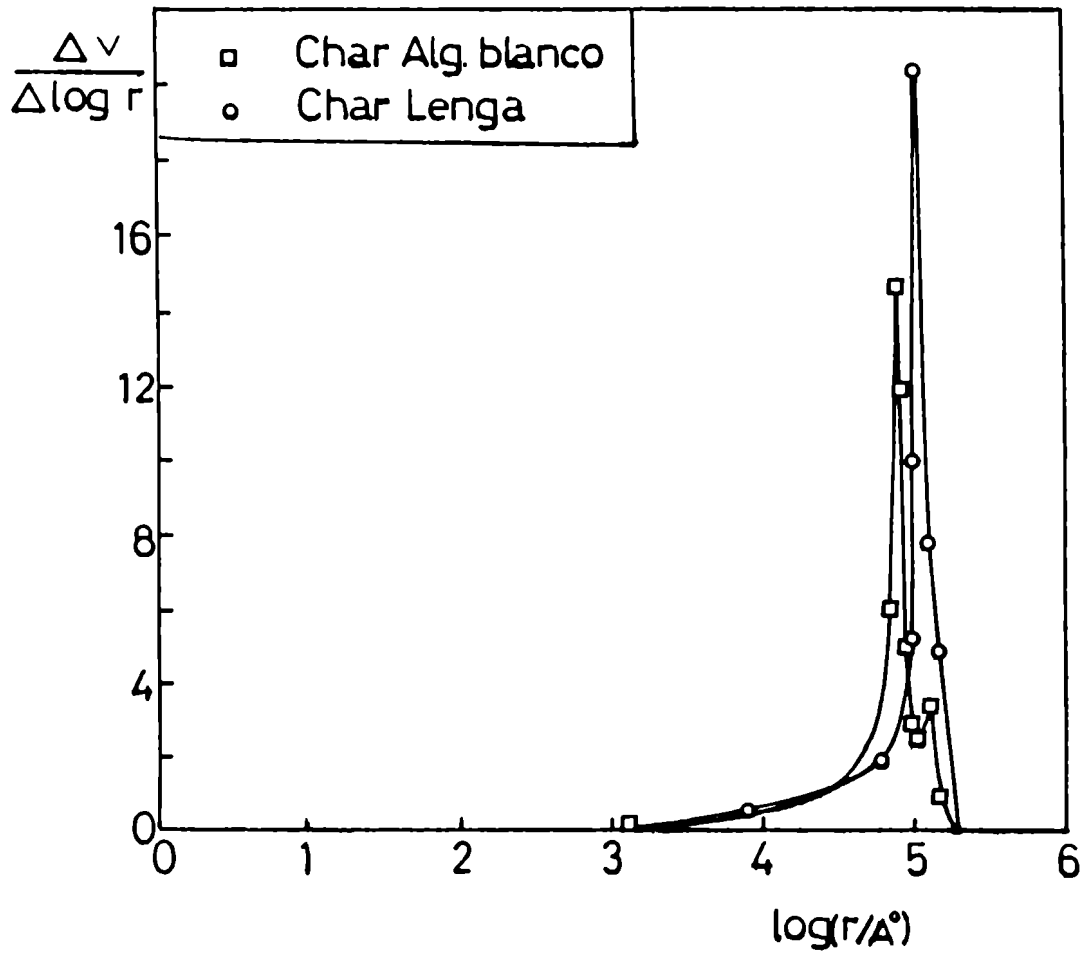


Figura IV.13: Distancia de tamaño de poros determinada mediante porosimetría de mercurio.

Para el char de celulosa se puede observar una estructura muy porosa y fibras muy desordenadas (Figs. IV.13 y IV.14) mientras que la correspondiente a lignina es también muy porosa y de aspecto esponjoso (Fig. IV.15).

Las fotografías obtenidas presentan para todos los chars de madera aspecto fibroso y una estructura porosa de tipo capilar direccional que puede provocar diferencias en la accesibilidad del gas en un sentido o en otro normal a éste (Figs. IV.16 a IV.22). Las estructuras de los chars de Algarrobo Blanco y Caldén son similares, presentando el Caldén poros más aislados y redondeados mientras que los del Algarrobo Blanco están más próximos entre sí pero son más achatados. El char de Lengua presenta una estructura más abierta, fibrosa y pequeños poros característicos. La estructura del char de Quebracho Blanco aparenta ser intermedia entre las correspondientes a los chars de Lengua, Algarrobo Blanco y Caldén.

La visualización de los poros y fibras por medio de la microscopía permite complementar el conocimiento de la estructura de las muestras. Asimismo, las dimensiones de poros observadas en las fotografías concuerdan con las determinadas mediante porosimetría de mercurio.

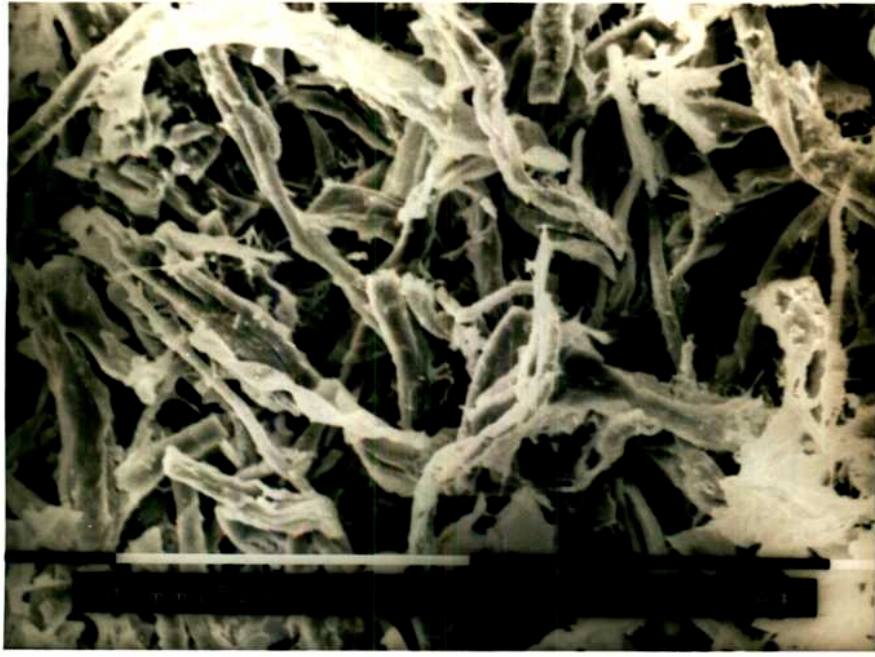


Figura IV.14: Estructura del char de Celulosa. SEM ($\times 500$)



Figura IV.15: Estructura del char de Celulosa. SEM ($\times 1000$)

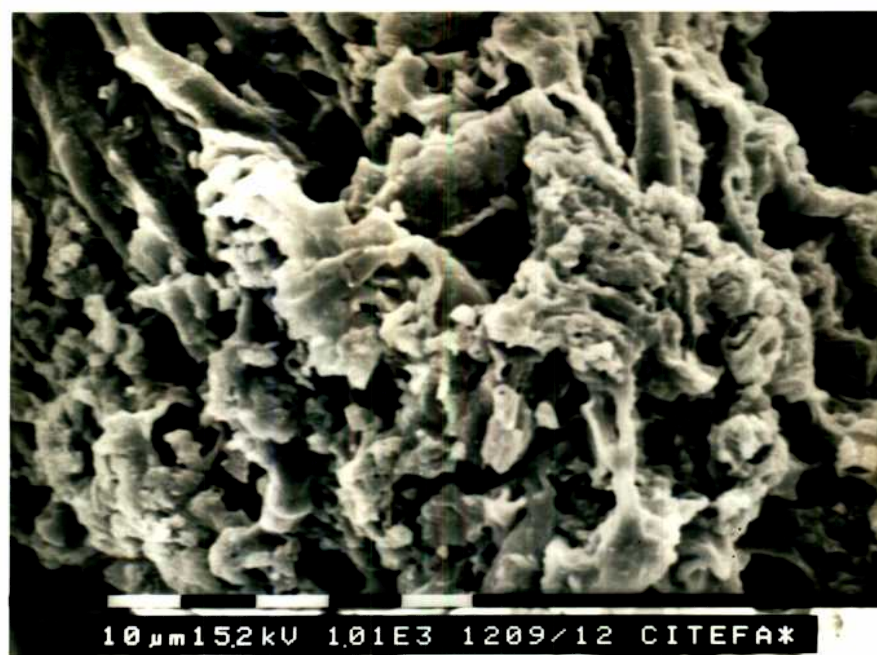


Figura IV.16: Estructura del char de Lignina. SEM ($\times 1000$)



Figura IV.17: Estructura del char de Caldén. SEM ($\times 1000$)



Figura IV.18: Estructura del char de Quebracho Blanco. SEM ($\times 1000$)



Figura IV.19: Estructura del char de Quebracho Blanco. SEM ($\times 1000$)



Figura IV.22: Estructura del char de Lengua. SEM ($\times 1000$)

IV.3 - Mediciones cinéticas.

La determinación de la cinética intrínseca de una reacción heterogénea debe realizarse en condiciones de control químico. Para asegurar la ausencia de efectos difusionales es necesario verificar que la velocidad de reacción no varíe con el diámetro de partícula ni con el caudal de gas.

A partir de los termogramas (Figs. III.2 a III.7) se determinó la pérdida de peso de la muestra a intervalos de tiempo fijos. Los resultados de pérdida de masa se expresaron en términos de la conversión del char (Tablas IV.7 a IV.12). Se calculó la conversión como la relación entre la masa inicial, a tiempo t y final (m_o , m_t y m_f) de cada experiencia analizada:

$$X = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (IV.2)$$

IV.3.1 - Determinación de la etapa controlante de la velocidad de reacción.

Las experiencias llevadas a cabo para cada uno de los chars en las condiciones de operación indicadas en la Tabla III.1 permitieron establecer en forma precisa el rango de diámetros de partícula y caudal total de gas para las cuales la velocidad de reacción está controlada por la etapa química.

IV.3.1.a. - Char de Algarrobo Blanco.

Se analizó la dependencia de los resultados experimentales con el caudal gaseoso a una temperatura de reacción de 400 °C y 10 % v/v de oxígeno. Se observó que los resultados obtenidos son independientes del caudal de gas si éste es mayor o igual a 440 cm³/min. Asimismo, se verificó que los efectos difusionales son despreciables si se trabaja con fracciones de diámetro de partícula menores o iguales a 62 µm (Fig. IV.23).

IV.3.1.b. Char de Caldén.

Tabla IV.7

Resultados obtenidos expresados como conversi3n vs. tiempo

Char de Lengua: $T = 370^{\circ}\text{C}$ $C_{O_2} = 15\% \text{ V/V}$ $Q = 500\text{cm}^3/\text{min}$ $dp \leq 37 \mu\text{m}$

t(min)	X	t(min)	X	t(min)	X
0	0	35.0	0.49	70.0	0.83
2.5	0.02	37.5	0.51	72.5	0.85
5.0	0.08	40.0	0.54	75.0	0.87
7.5	0.13	42.5	0.56	77.5	0.89
10.0	0.16	45.0	0.58	80.0	0.90
12.5	0.21	47.5	0.61	82.5	0.92
15.0	0.25	50.0	0.65	85.0	0.94
17.5	0.28	52.5	0.67	87.5	0.96
20.0	0.31	55.0	0.70	90.0	0.97
22.5	0.34	57.5	0.72	92.5	0.98
25.0	0.38	60.0	0.74	95.0	0.99
27.5	0.41	62.5	0.77	97.5	0.996
30.0	0.44	65.0	0.79	100.0	1.00
32.5	0.46	67.5	0.81		

Tabla IV.8

Resultados obtenidos expresados como conversi3n vs. tiempo

Char de Cald3n: $T = 400^{\circ}\text{C}$ $C_{O_2} = 10\% \text{ V/V}$ $Q = 500\text{cm}^3/\text{min}$ $dp \leq 37 \mu\text{m}$

t(min)	X	t(min)	X	t(min)	X
0	0	30.0	0.500	60.0	0.875
2.5	0.019	32.5	0.538	62.5	0.885
5.0	0.067	35.0	0.577	65.0	0.913
7.5	0.106	37.5	0.606	67.5	0.933
10.0	0.154	40.0	0.644	70.0	0.942
12.5	0.212	42.5	0.683	72.5	0.952
15.0	0.250	45.0	0.712	75.0	0.962
17.5	0.288	47.5	0.740	77.5	0.971
20.0	0.345	50.0	0.769	80.0	0.981
22.5	0.385	52.5	0.798	90.0	1.000
25.0	0.433	55.0	0.827		
27.5	0.462	57.5	0.846		

Tabla IV.9

Resultados obtenidos expresados como conversión vs. tiempo.

Char de Quebracho Blanco: $T = 400^{\circ}\text{C}$ $C_{O_2} = 10\% \text{ V/V}$ $Q = 400\text{cm}^3/\text{min}$
 $dp = 74\text{-}88 \mu\text{m}^2$

t(min)	X	t(min)	X	t(min)	X
0	0	22.5	0.364	45.0	0.750
2.5	0.023	25.0	0.409	47.5	0.795
5.0	0.057	27.5	0.455	50.0	0.841
7.5	0.091	30.0	0.500	52.5	0.875
10.0	0.136	32.5	0.545	55.0	0.909
12.5	0.182	35.0	0.591	57.5	0.955
15.0	0.227	37.5	0.636	60.0	0.977
17.5	0.273	40.0	0.670	62.5	0.989
20.0	0.318	42.5	0.705	65.0	1.000

Tabla IV.10

Resultados obtenidos expresados como conversión vs. tiempo.

Char de Algarrobo Blanco: $T = 400^{\circ}\text{C}$ $C_{O_2} = 3\% \text{ V/V}$ $Q = 440\text{cm}^3/\text{min}$
 $dp = 37\text{-}44 \mu\text{m}^2$

t(min)	X	t(min)	X	t(min)	X
0	0	37.5	0.473	75.0	0.817
2.5	0.011	40.0	0.495	77.5	0.839
5.0	0.022	42.5	0.527	80.0	0.860
7.5	0.054	45.0	0.559	82.5	0.882
10.0	0.086	47.5	0.581	85.0	0.892
12.5	0.118	50.0	0.613	87.5	0.903
15.0	0.151	52.5	0.634	90.0	0.925
17.5	0.194	55.0	0.645	92.5	0.946
20.0	0.215	57.5	0.667	95.0	0.957
22.5	0.258	60.0	0.699	97.5	0.968
25.0	0.301	62.5	0.710	100.0	0.978
27.5	0.344	65.0	0.731	102.5	0.989
30.0	0.376	67.5	0.753	105.0	0.994
32.5	0.409	70.0	0.774	107.5	1.000
35.0	0.430	72.5	0.796		

Tabla IV.11

Resultados obtenidos expresados como conversión vs. tiempo.

Char de Celulosa: $T = 470^{\circ}\text{C}$ $C_{O_2} = 10\% \text{ V/V}$ $Q = 300\text{cm}^3/\text{min}$
 $dp = 3 \times 10^3 \mu\text{m}$

t(min)	X	t(min)	X
0	0	25.0	0.585
2.5	0.009	27.5	0.651
5.0	0.028	30.0	0.717
7.5	0.075	32.5	0.792
10.0	0.151	35.0	0.868
12.5	0.217	37.5	0.925
15.0	0.283	40.0	0.981
17.5	0.358	42.5	0.991
20.0	0.434	45.0	1.000
22.5	0.503		

Tabla IV.12

Resultados obtenidos expresados como conversión vs. tiempo.

Char de Lignina: $T = 440^{\circ}\text{C}$ $C_{O_2} = 10\% \text{ V/V}$ $Q = 500\text{cm}^3/\text{min}$
 $dp \leq 88 \mu\text{m}$

t(min)	X	t(min)	X	t(min)	X
0	0	40.0	0.614	80.0	0.909
2.5	0	42.5	0.648	82.5	0.914
5.0	0.034	45.0	0.681	85.0	0.920
7.5	0.068	47.5	0.727	87.5	0.927
10.0	0.114	50.0	0.750	90.0	0.932
12.5	0.159	52.5	0.773	92.5	0.936
15.0	0.205	55.0	0.795	95.0	0.943
17.5	0.239	57.5	0.818	100.0	0.954
20.0	0.284	60.0	0.841	105.0	0.966
22.5	0.330	62.5	0.852	110.0	0.973
25.0	0.364	65.0	0.859	115.0	0.977
27.5	0.420	67.5	0.864	120.0	0.989
30.0	0.454	70.0	0.875	125.0	0.995
32.5	0.500	72.5	0.886	130.0	1.000
35.0	0.545	75.0	0.898		
37.5	0.580	77.5	0.905		

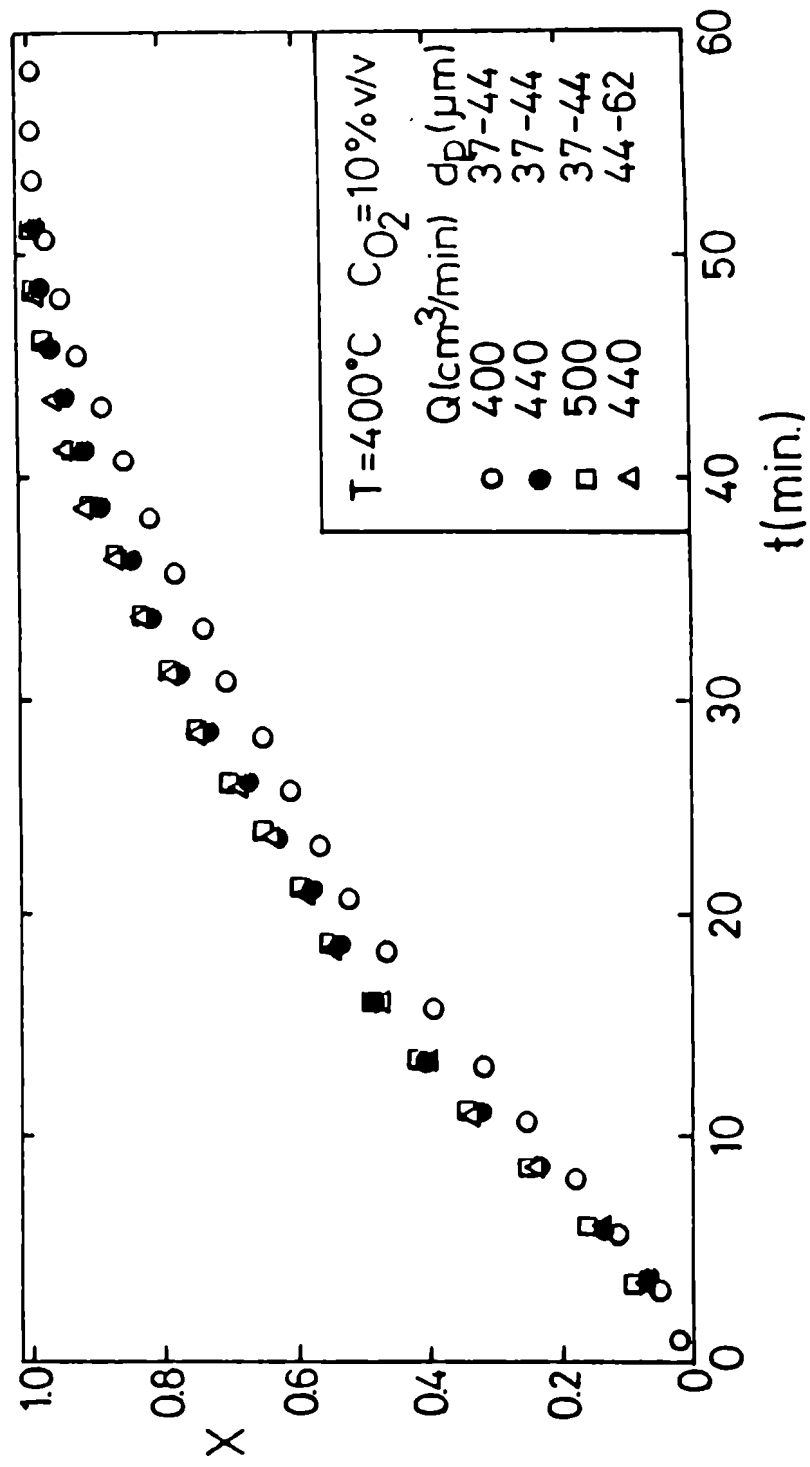


Figura IV.23: Influencia del diámetro de partícula y del caudal de gas.
Char de Algarrobo Blanco.

A una temperatura de reacción de 400 °C y 10 % v/v de oxígeno se lograron condiciones de control químico empleando partículas de diámetro menor o igual a 44 μm y caudales de gas mayores o iguales a 440 cm^3/min (Fig. IV.24).

IV.3.1.c - Char de Lengua.

Se llevó a cabo el análisis de resultados obtenidos a 400 °C y 10 % v/v de oxígeno. Se verificó la ausencia de efectos difusionales empleando diámetros de partícula menores o iguales a 44 μm y caudales de gas mayores o iguales a 440 cm^3/min (Fig. IV.25).

IV.3.1.d - Char de Quebracho Blanco.

Para determinar las condiciones de operación del char de Quebracho Blanco se realizaron experiencias a 440 °C y 10 % v/v de oxígeno. Se encontró que no existe variación en los resultados experimentales trabajando con diámetros de partícula menores o iguales a 74 μm y caudales de gas mayores o iguales a 400 cm^3/min (Fig. IV.26).

Asimismo, se observó que a 400 °C es posible extender el rango de diámetros de partícula hasta 88 μm (Fig. IV.27).

IV.3.1.e - Char de celulosa.

Se analizó la influencia del caudal de gas y el diámetro de partícula a 470 °C. Se encontró los resultados obtenidos son independientes del caudal y del diámetro de partícula para flujos de gas mayores o iguales a 300 cm^3/min y diámetros de partícula de menores a $5 \times 10^3 \mu\text{m}$ (Figs. IV.28 y IV.29).

IV.3.1.f - Char de lignina.

Las condiciones de operación adoptadas para el char de lignina fueron de 500 cm^3/min y diámetros de partícula menores o iguales a 88 μm .

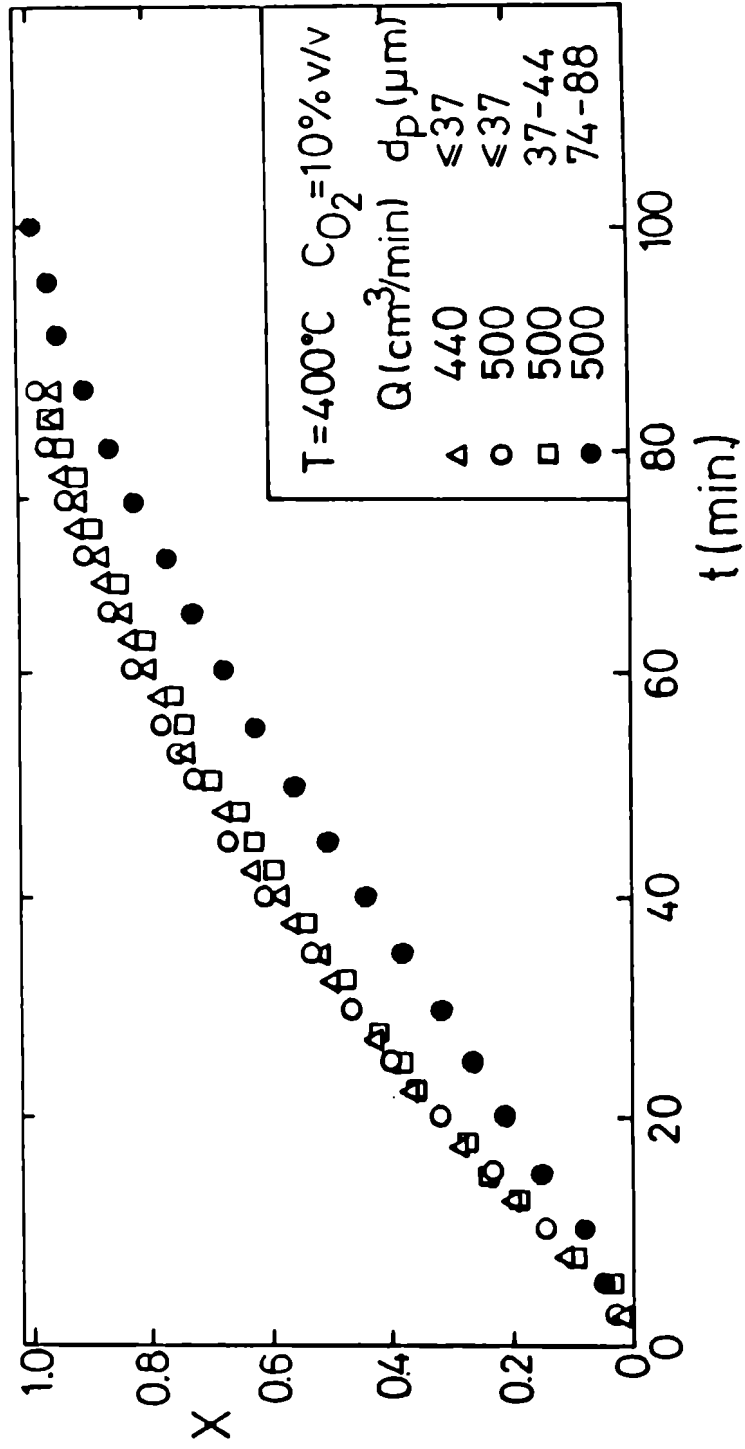


Figura IV.24: Influencia del diámetro de partícula y del caudal de gas.
Char de Caldén.

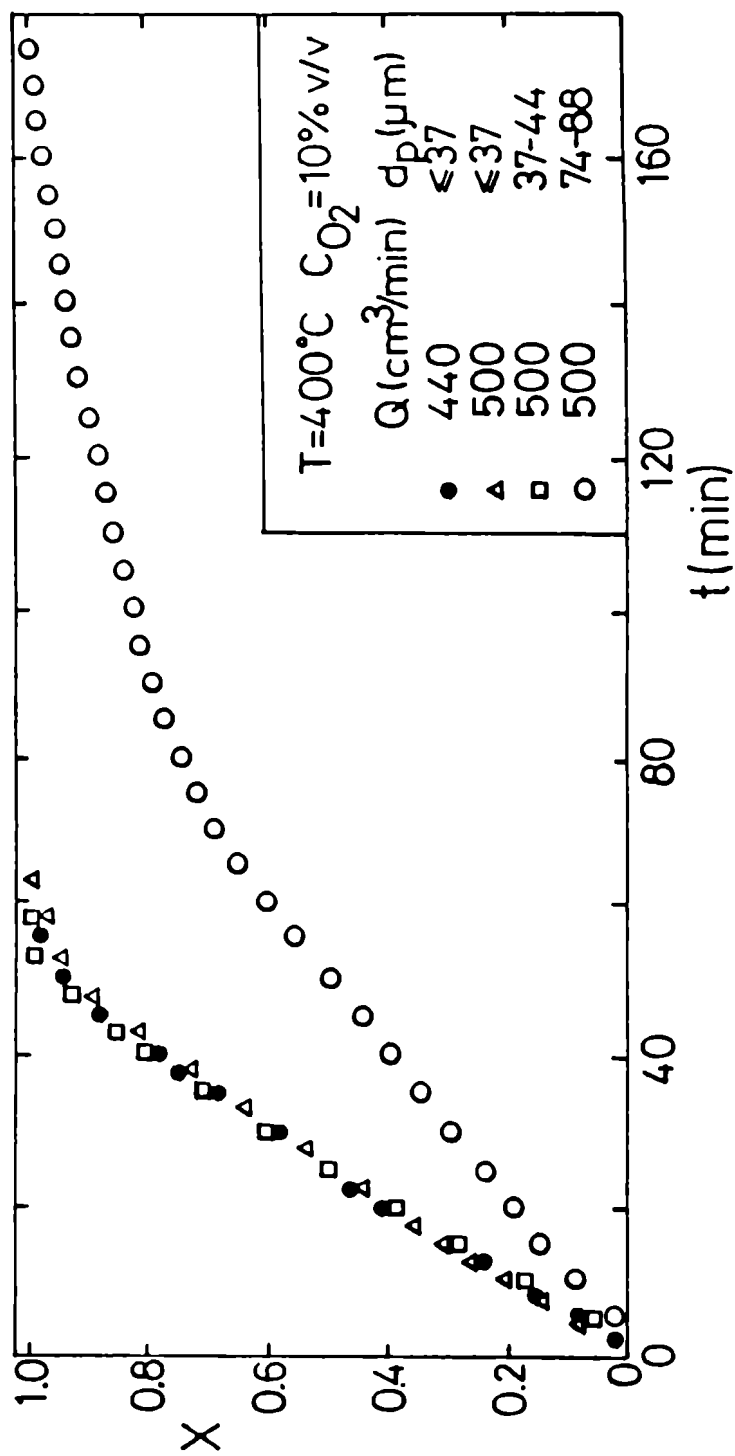


Figura IV.25: Influencia del diámetro de partícula y del caudal de gas.
Char de Lengua.

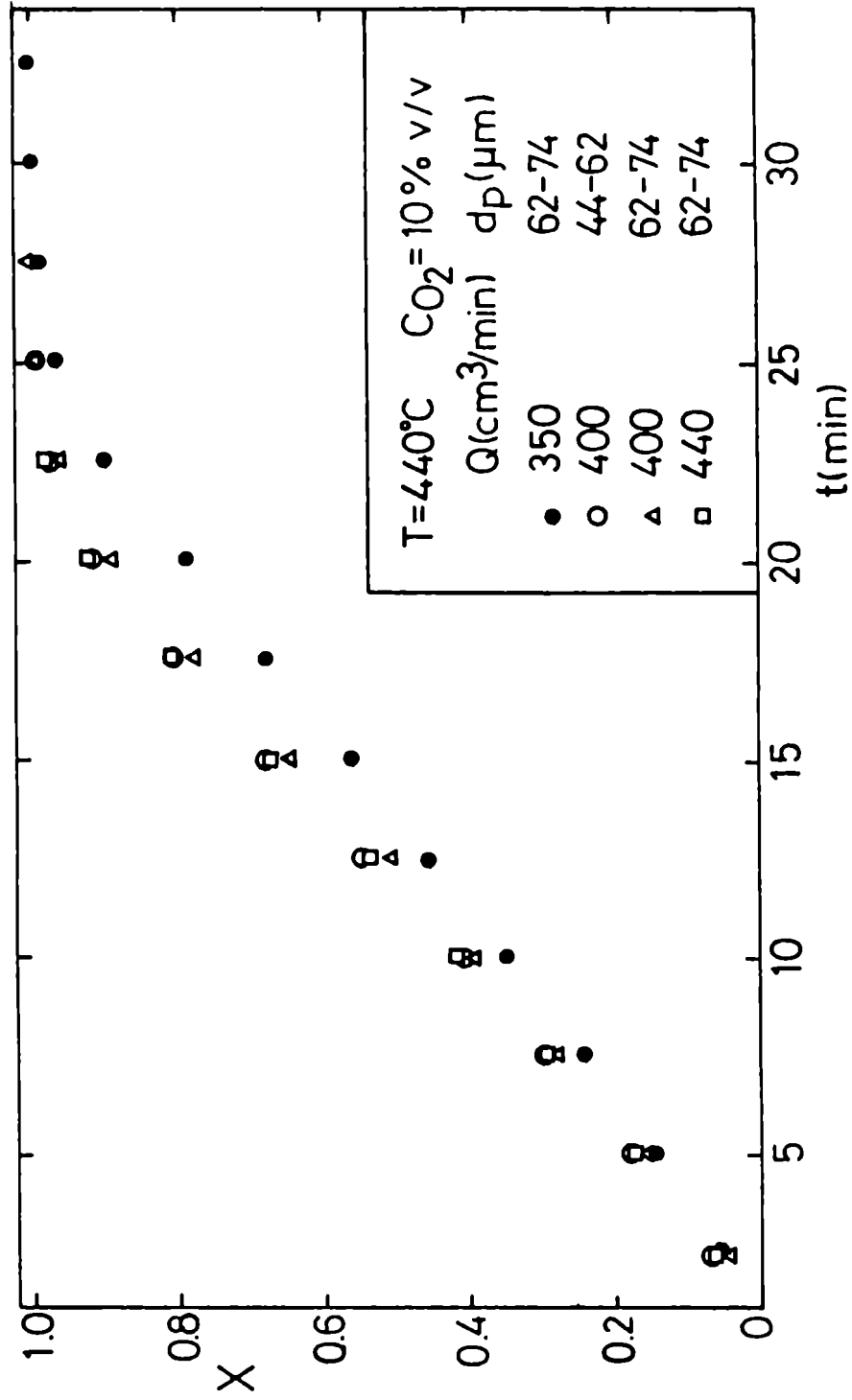


Figura IV.26: Influencia del diámetro de partícula y del caudal de gas. Char de Quebracho Blanco.

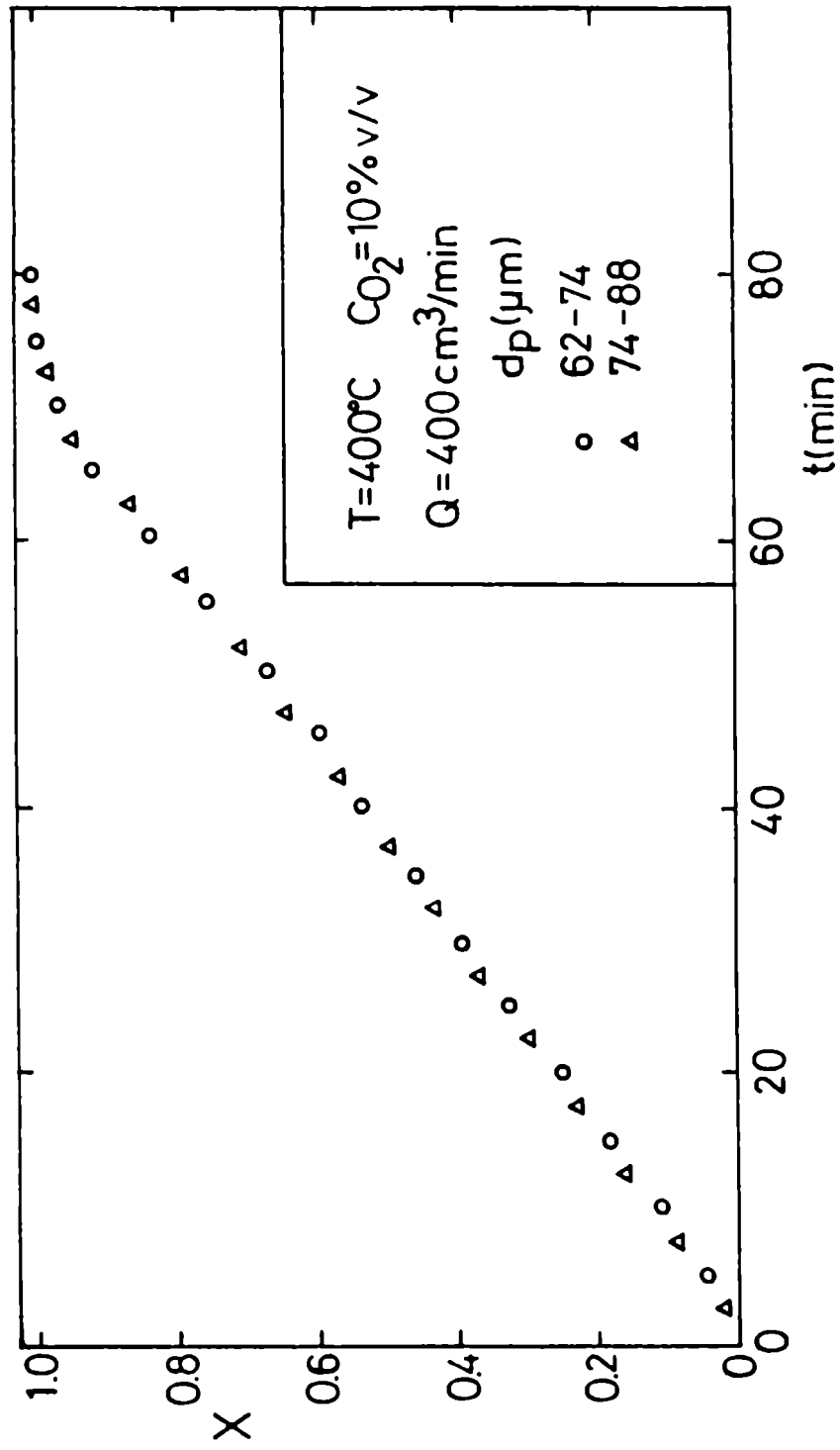


Figura IV.27: Influencia del diámetro de partícula.
Char de Quebracho Blanco.

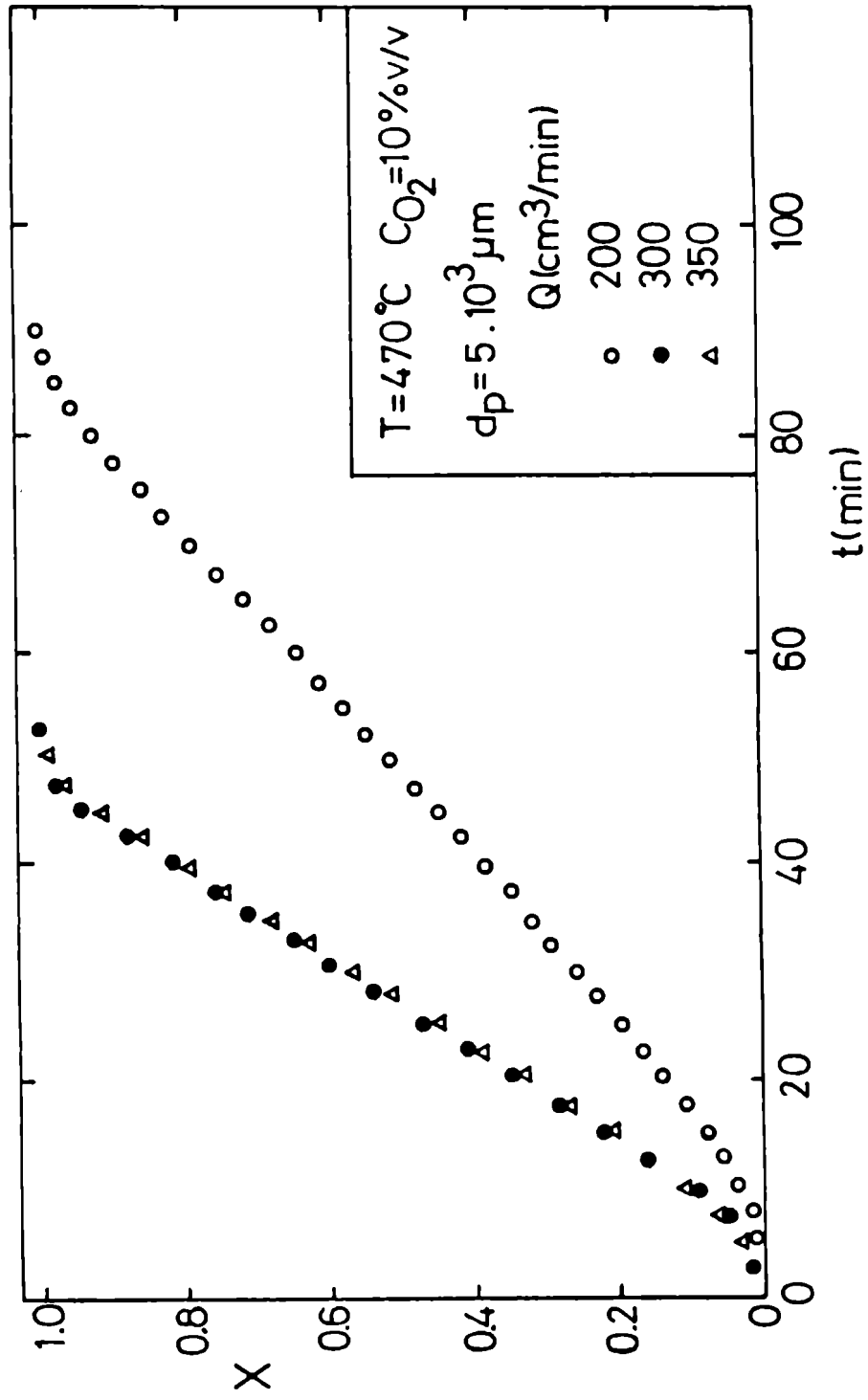


Figura IV.28: Influencia del caudal de gas.
Char de Celulosa.

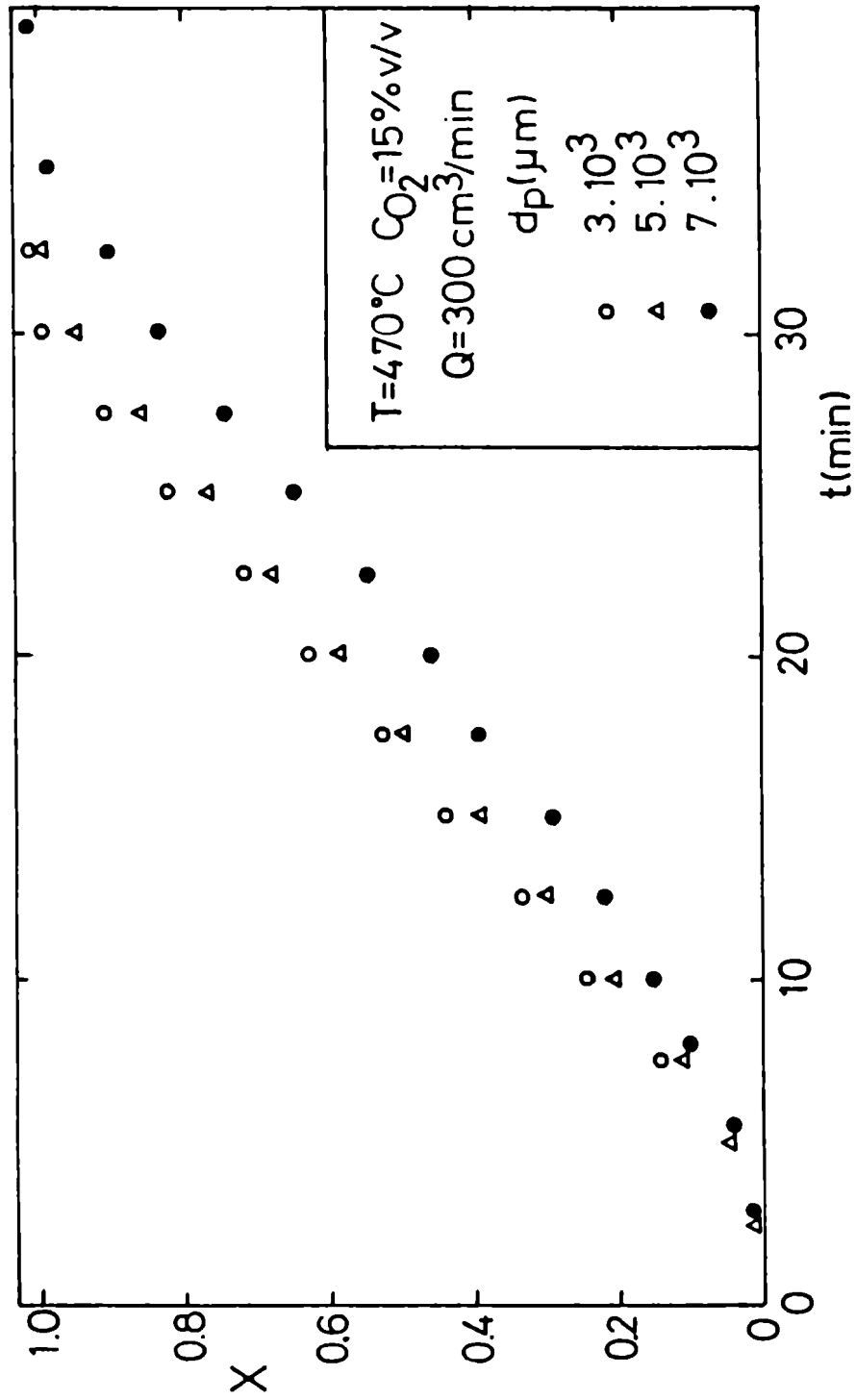


Figura IV.29: Influencia del diámetro de partícula.
Char de Celulosa.

IV.3.2- Influencia de la concentración de oxígeno y de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

En las Figuras IV.30 a IV.41 se presentan los resultados obtenidos como conversión versus tiempo para todos los chars estudiados a una dada temperatura para distintas concentraciones de oxígeno y a una dada concentración de oxígeno para distintas temperaturas.

IV.3.3- Características de las curvas X - t obtenidas.

Las curvas X vs t correspondientes a los chars de Algarrobo Blanco, Caldén, Lengua y lignina no presentan un comportamiento lineal (Figs. IV.30 a IV.33 y IV.36 a IV.39), sino que la velocidad de reacción varía con la conversión del sólido pasando por un máximo. Se buscó mediante un método computacional los valores de la velocidad de reacción máxima y la correspondiente conversión ($X_{m\acute{a}x}$). Para ello, se ajustaron los resultados obtenidos mediante un polinomio con cinco términos exponenciales utilizando una rutina de interpolación. Las curvas de velocidad de reacción obtenidas (dX/dt) se presentan en las Figuras IV.42 a IV.45.

Este comportamiento concuerda con otros resultados de bibliografía en los que se llevan a cabo estudios cinéticos de la reacción de chars de distintos tipos de carbón mineral en atmósfera de oxígeno (Dutta y Wen, 1977; Mahajan et al, 1978; Tseng y Edgar, 1984) y ha sido explicado en término de dos fenómenos competitivos que afectan el área superficial del sólido reactivo. A medida que ocurre la reacción, el carbono de la muestra se consume, provocando el crecimiento de los poros y el colapso de algunos de los poros generados con otros poros vecinos, por lo que el área específica disminuye. A bajos valores de conversión, la velocidad de colapso es pequeña y, por consiguiente, la velocidad de reacción aumenta, mientras que, a valores altos de conversión predomina el colapso de los poros y en consecuencia la velocidad de reacción disminuye.

A partir de las curvas conversión versus tiempo obtenidas para todos los chars estudiados (Figs. IV.30 a IV.41) se encuentra que la reacción de

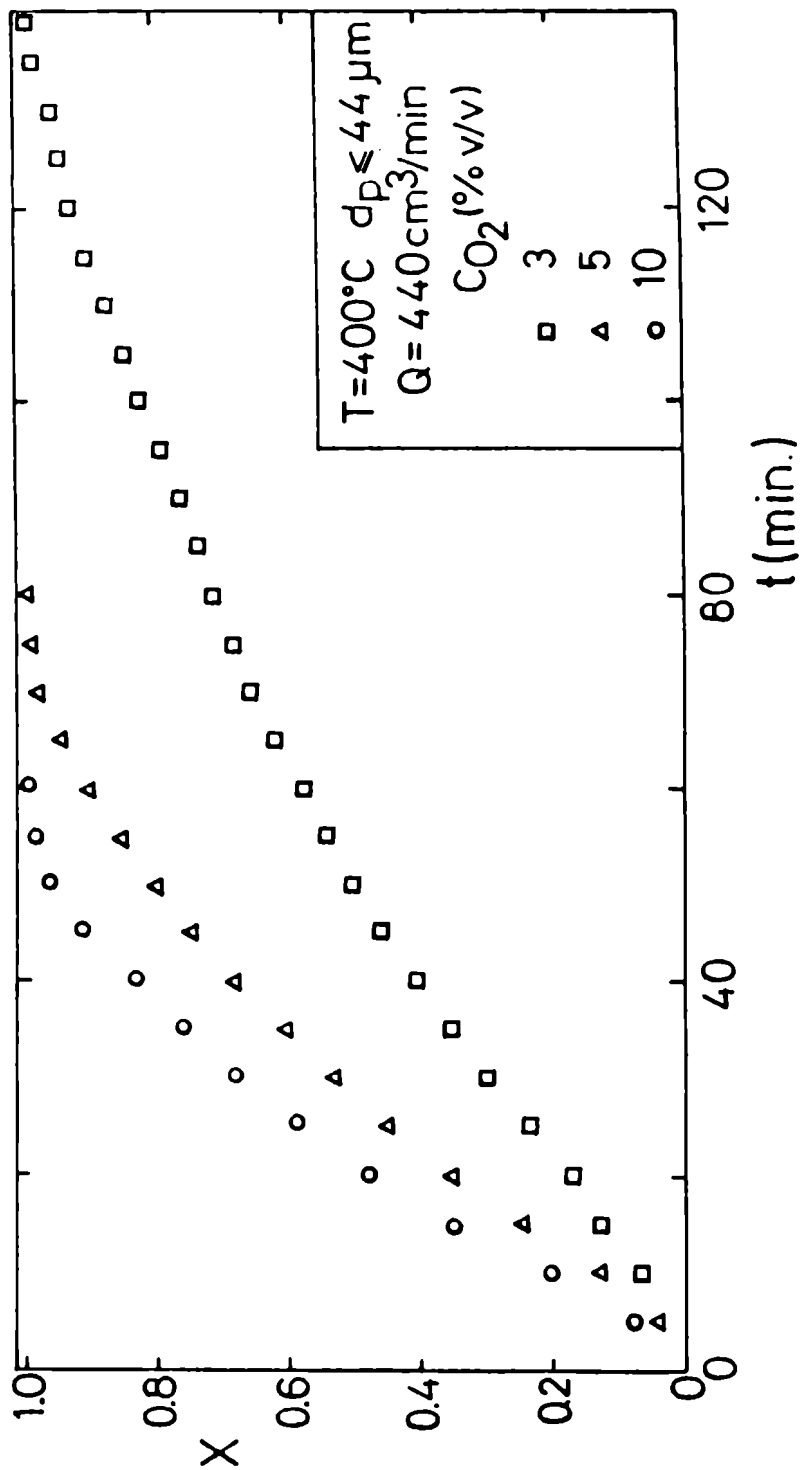


Figura IV.30: Variación de la conversión con el tiempo y la concentración de oxígeno.
Char de Algarrobo Blanco.

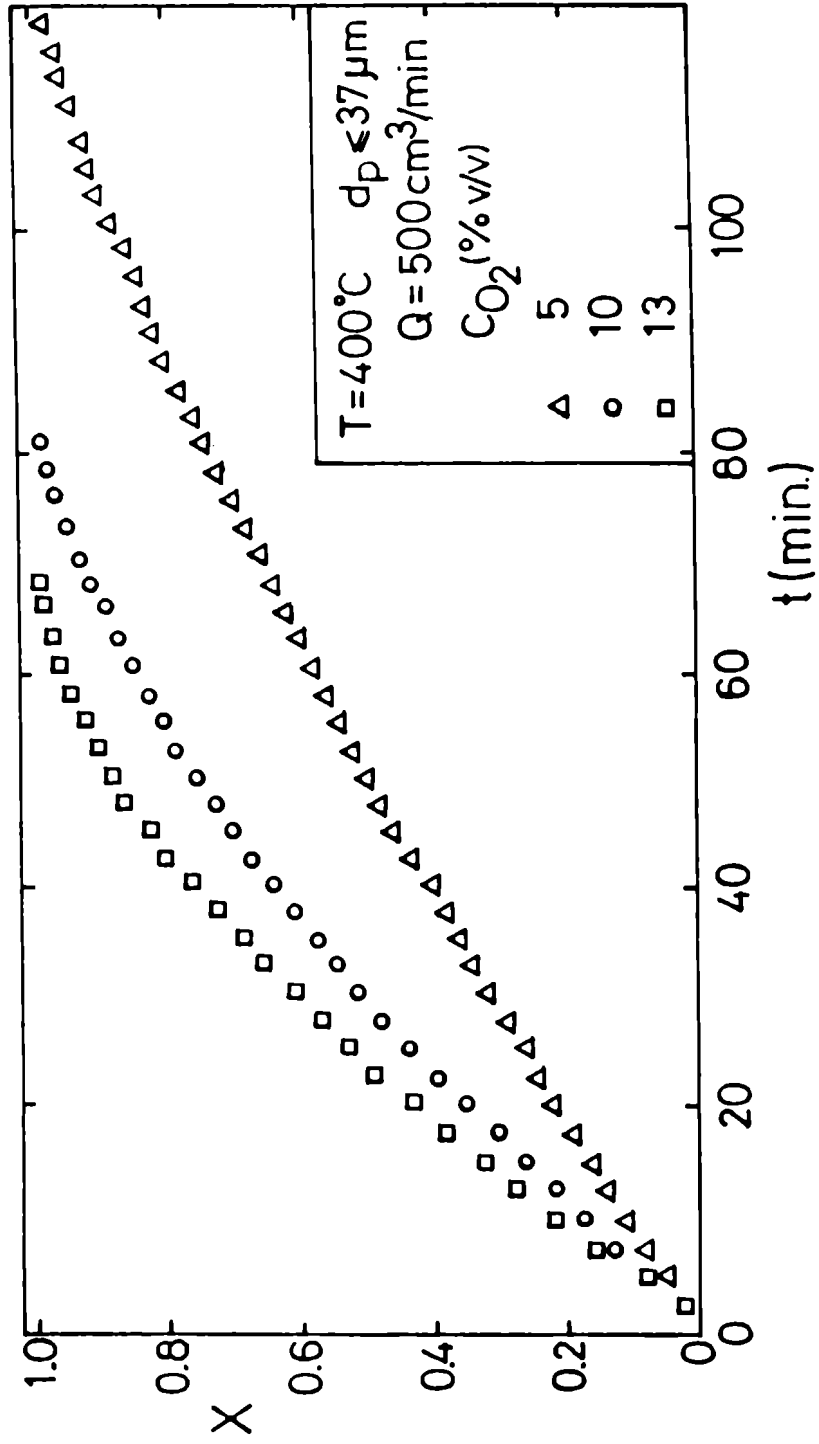


Figura IV.31: Variación de la conversión con el tiempo y la concentración de oxígeno.
Char de Caldén.

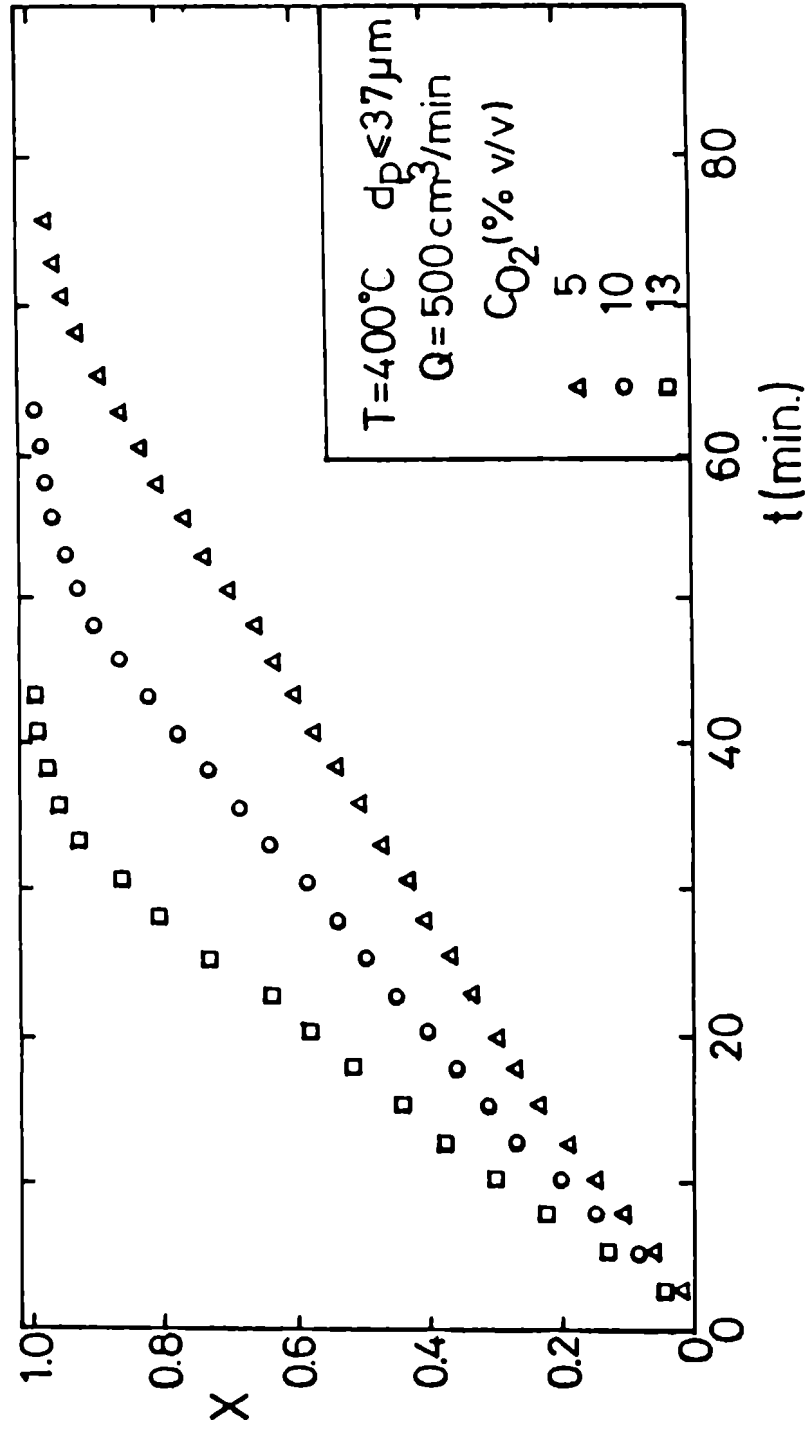


Figura IV.32: Variación de la conversión con el tiempo y la concentración de oxígeno.
Char de Lengua.

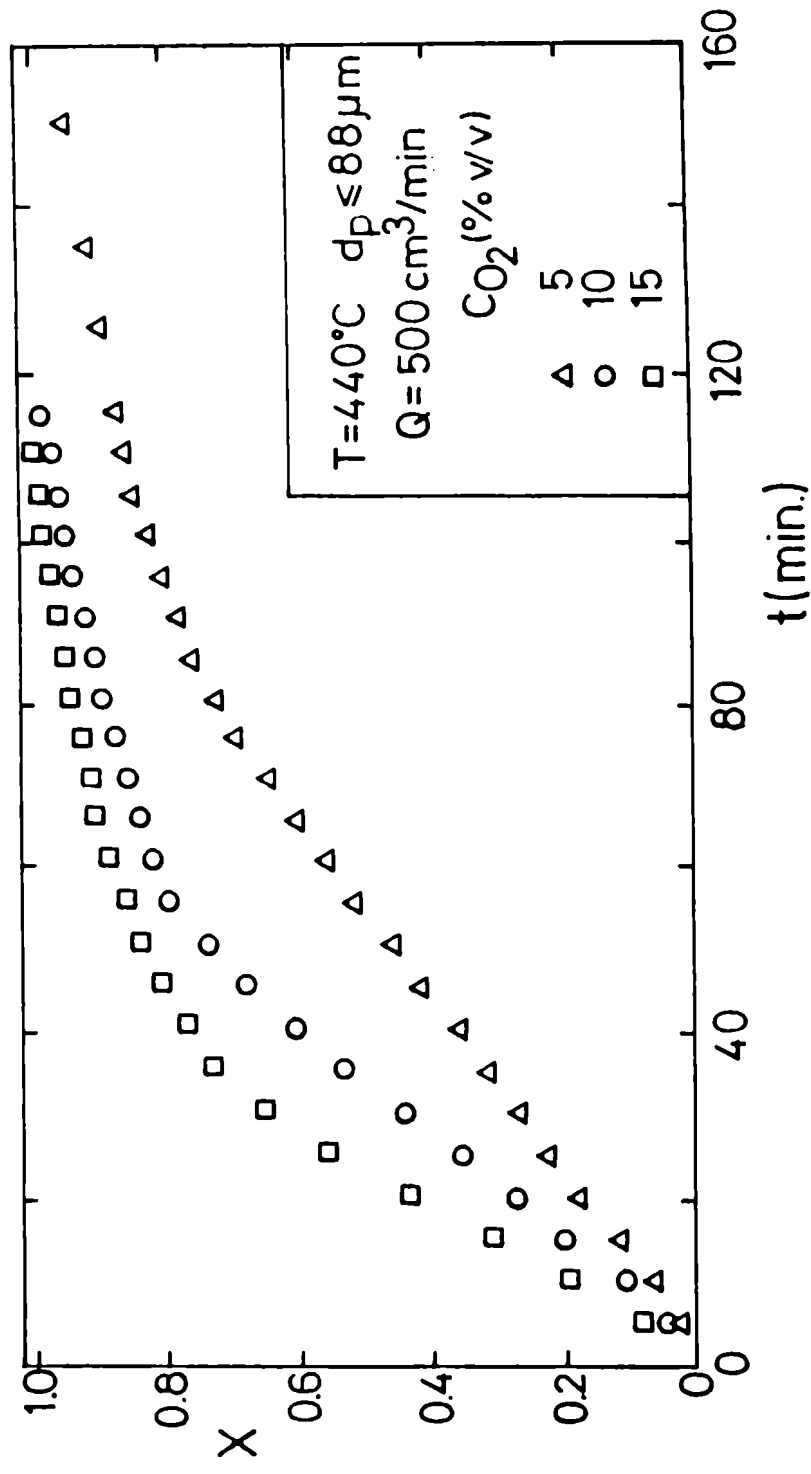


Figura IV.33: Variación de la conversión con el tiempo y la temperatura de reacción.
 Char de Lignina.

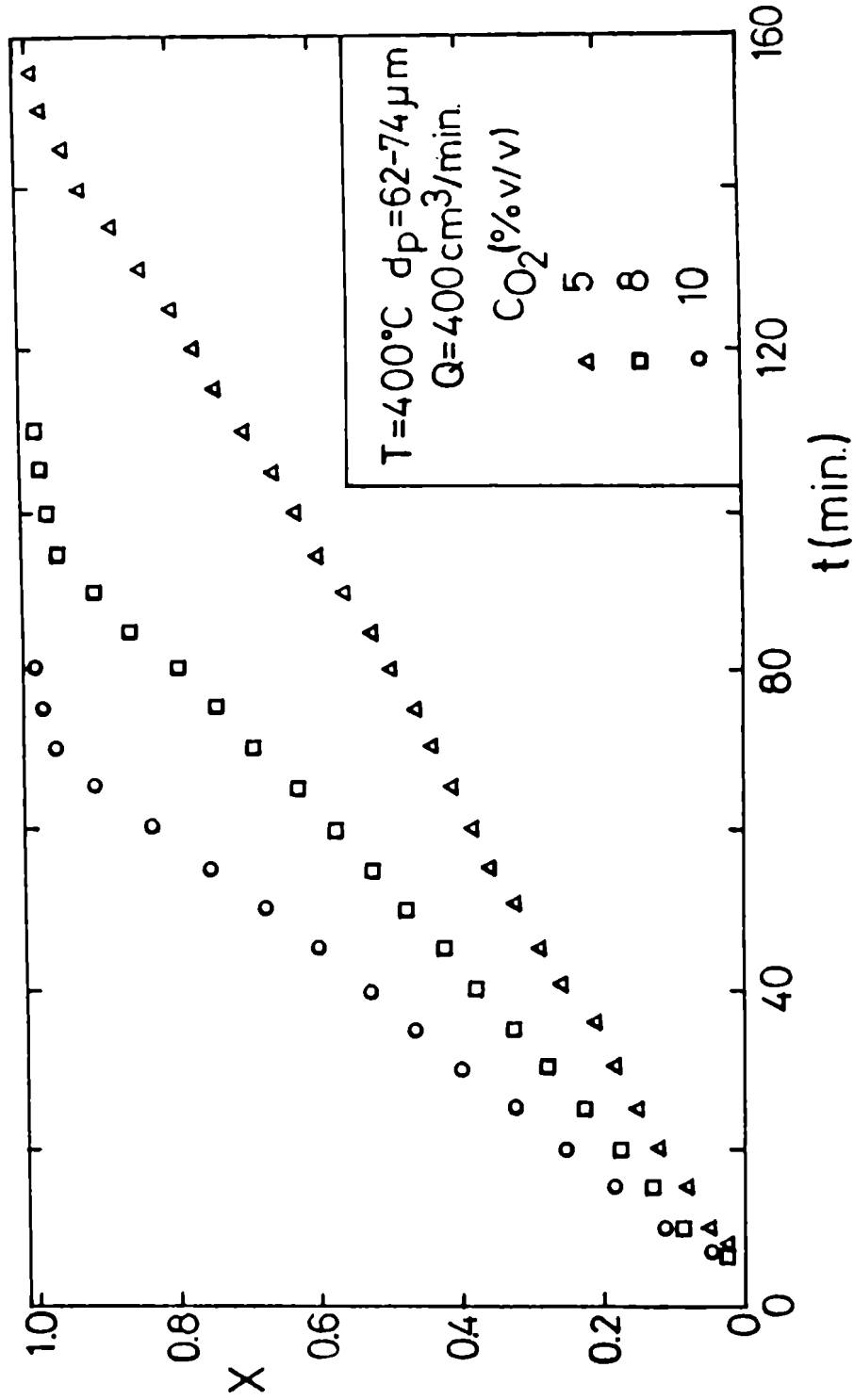


Figura IV.34: Variación de la conversión con el tiempo y la concentración de oxígeno.
Char de Quebracho Blanco.

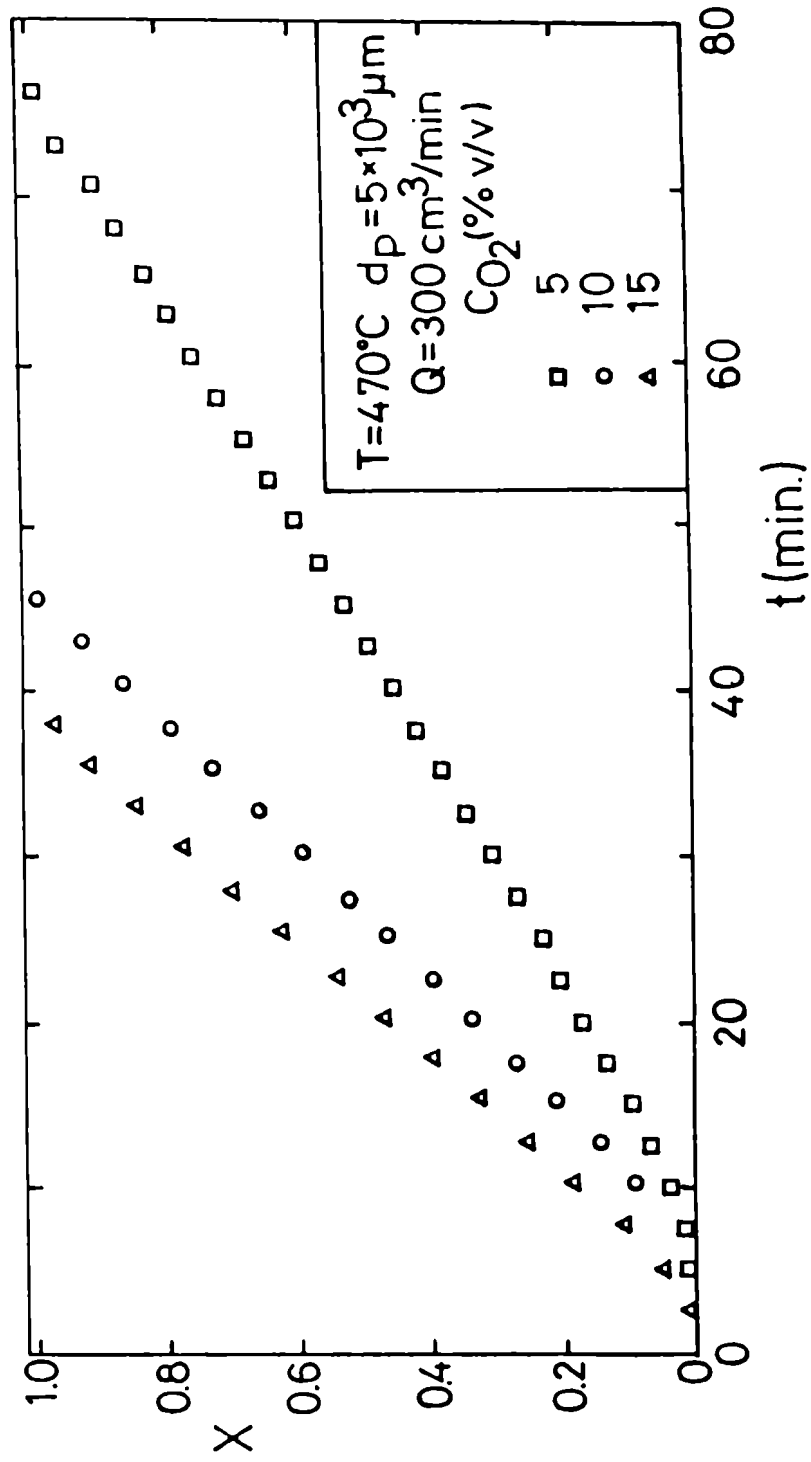


Figura IV.35: Variación de la conversión con el tiempo y la concentración de oxígeno.
Char de Celulosa.

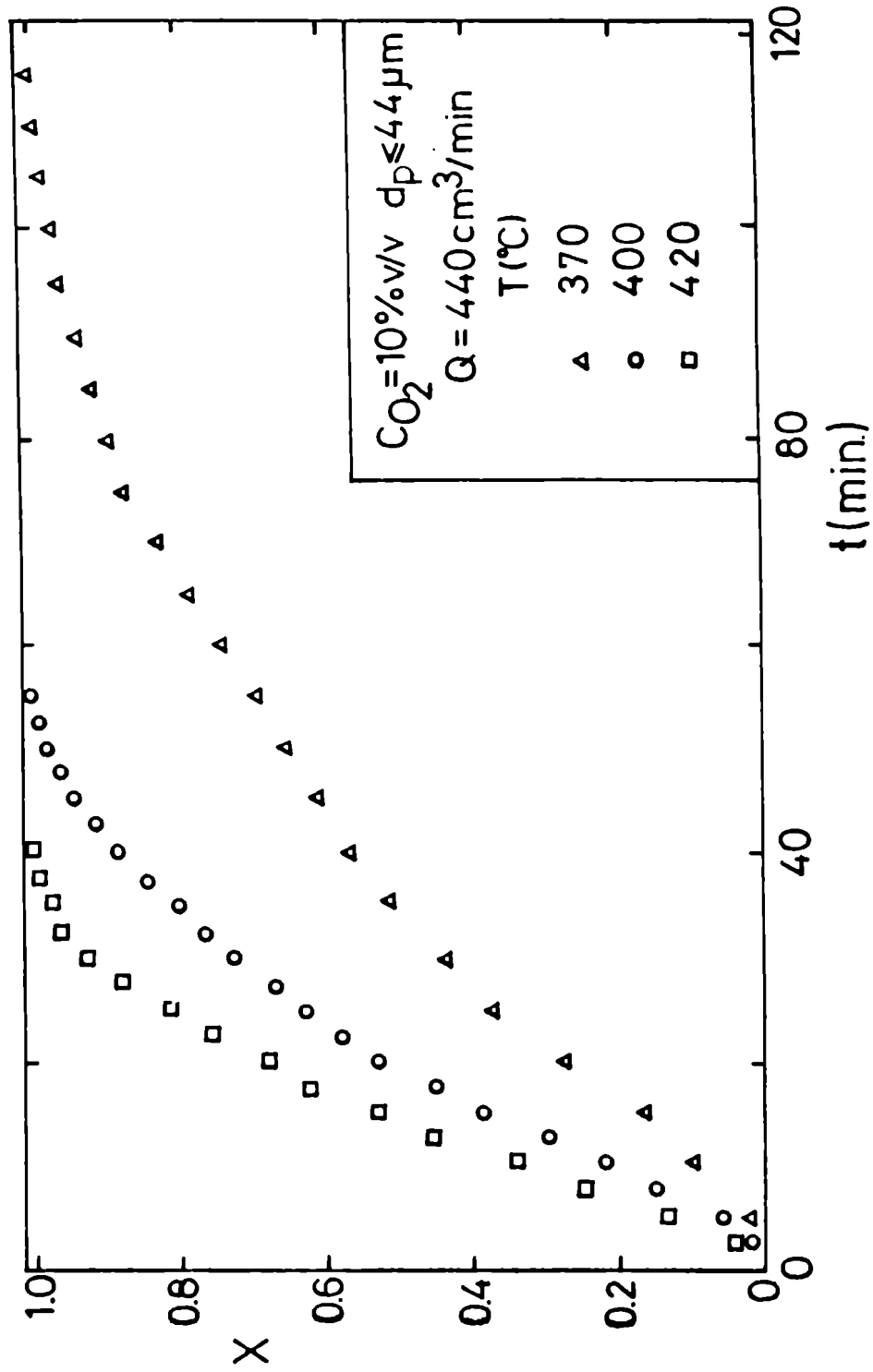


Figura IV.36: Variación de la conversión con el tiempo y la temperatura de reacción.
 Char de Algarrobo Blanco.

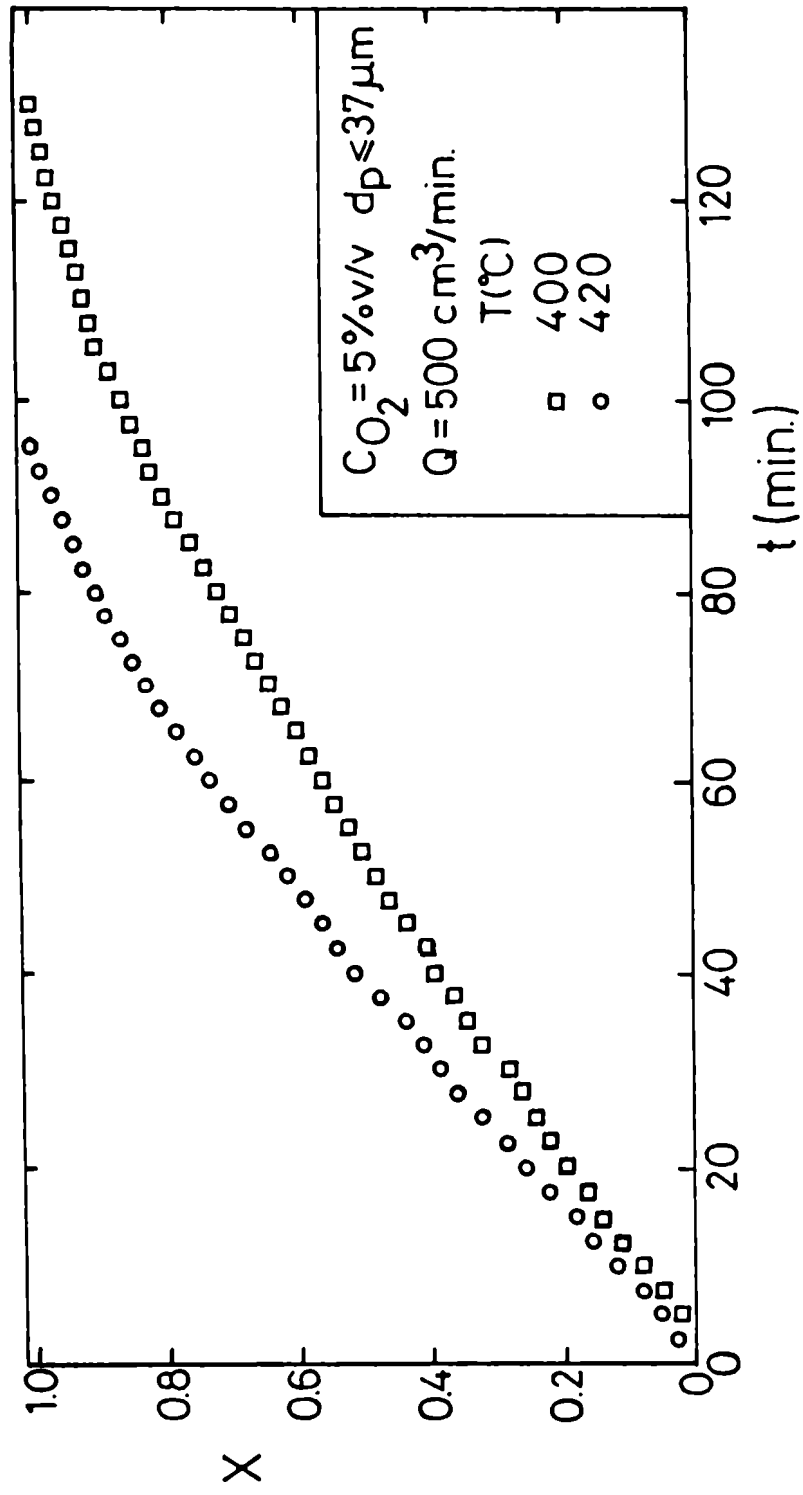


Figura IV.37: Variación de la conversión con el tiempo y la temperatura de reacción.
Char de Caldén.

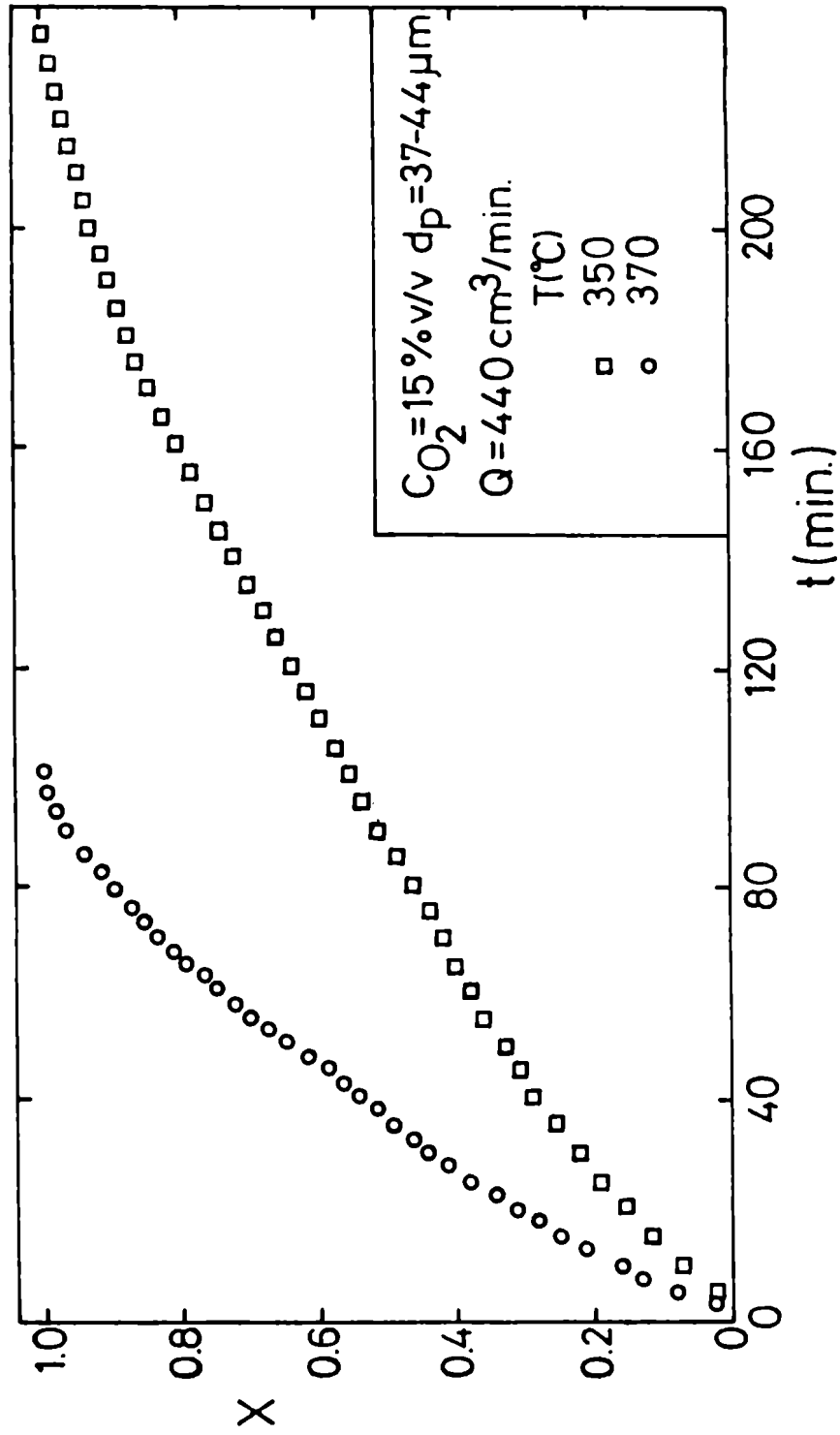


Figura IV.38: Variación de la conversión con el tiempo y la temperatura de reacción.
Char de Lengua.

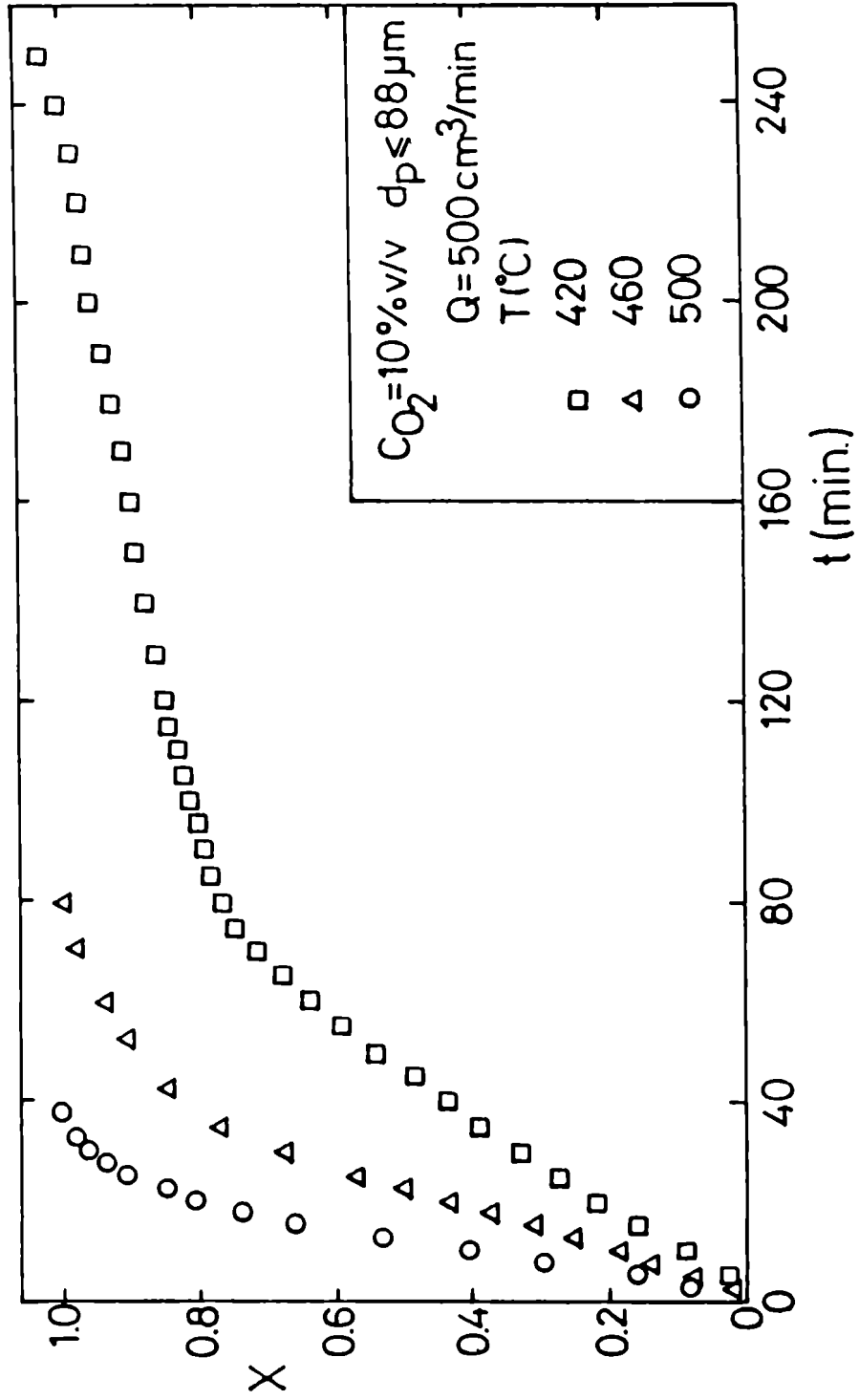


Figura IV.39: Variación de la conversión con el tiempo y la temperatura de reacción.
Char de Lignina.

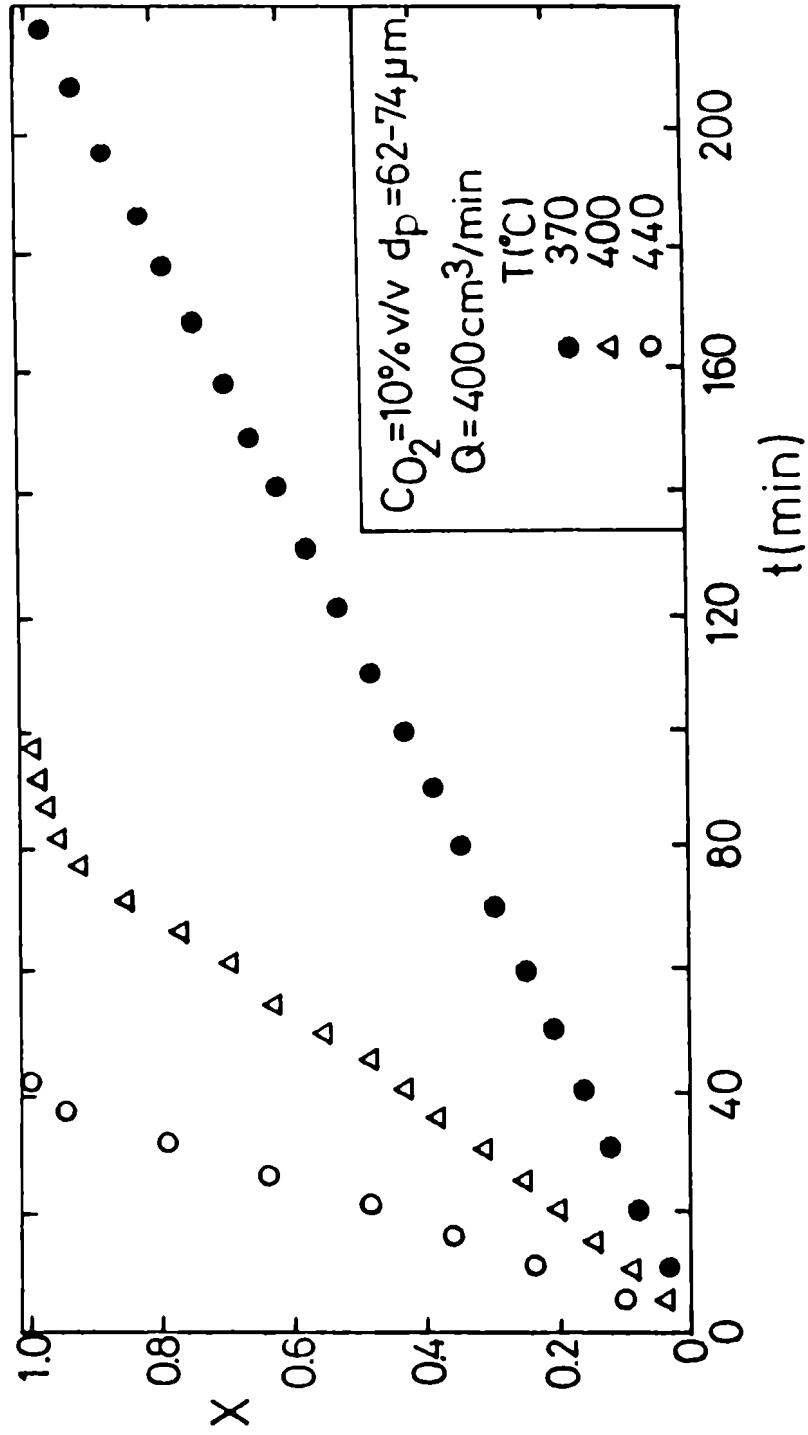


Figura IV.40: Variación de la conversión con el tiempo y la temperatura de reacción.
Char de Quebracho Blanco.

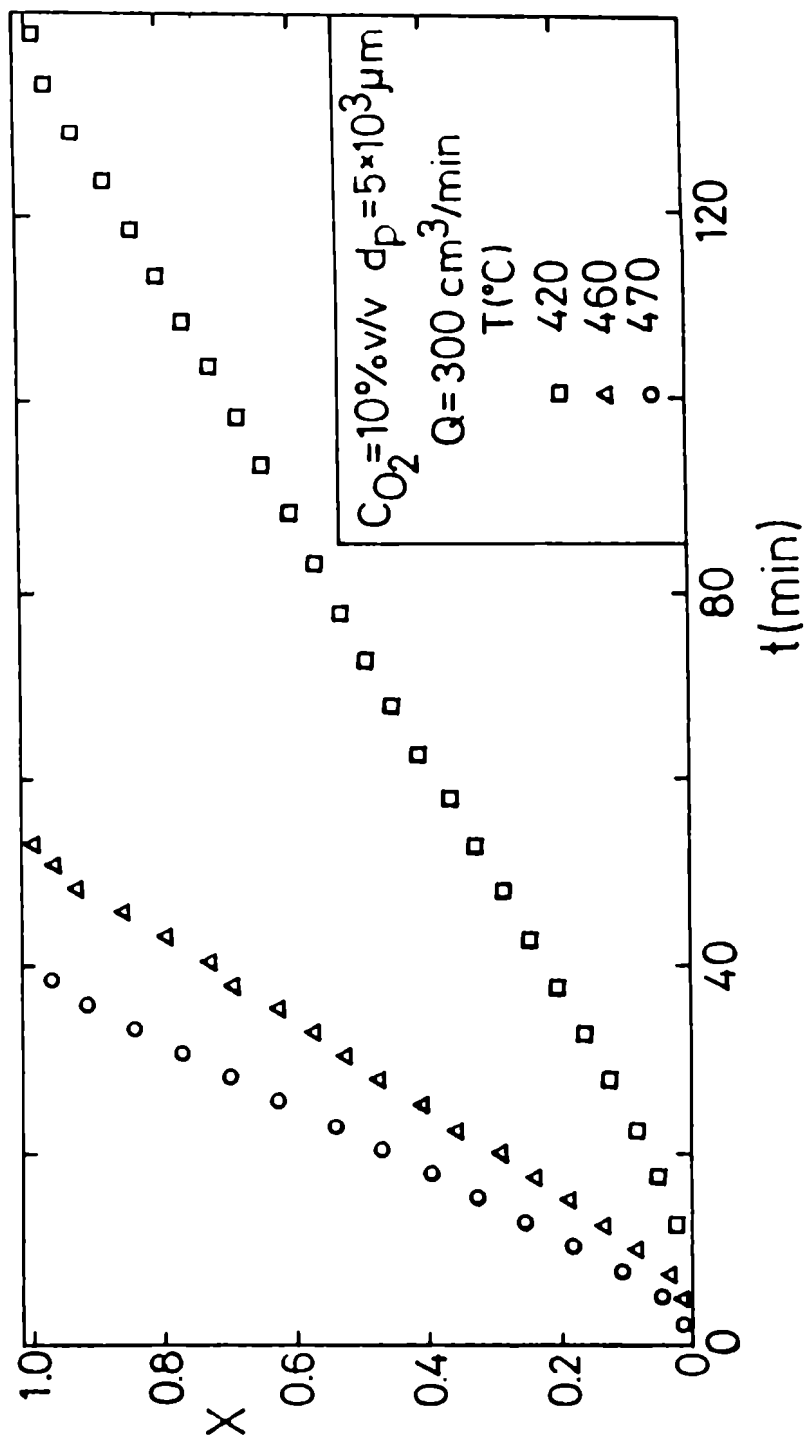


Figura IV.41: Variación de la conversión con el tiempo y la temperatura de reacción.
Char de Celulosa.

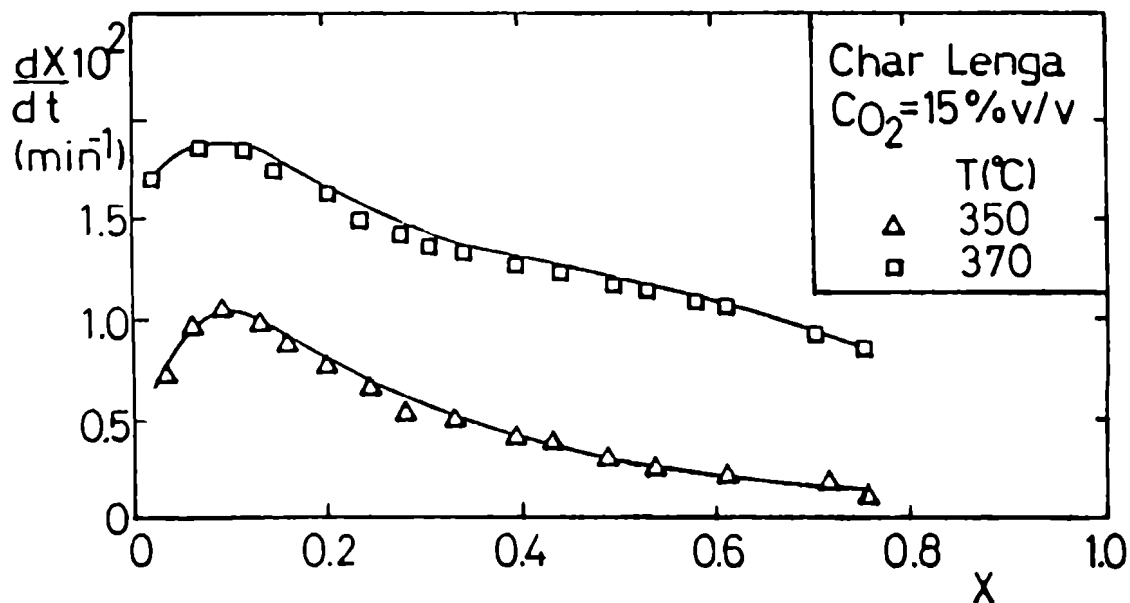


Figura IV.42: velocidad de reacción vs. conversión

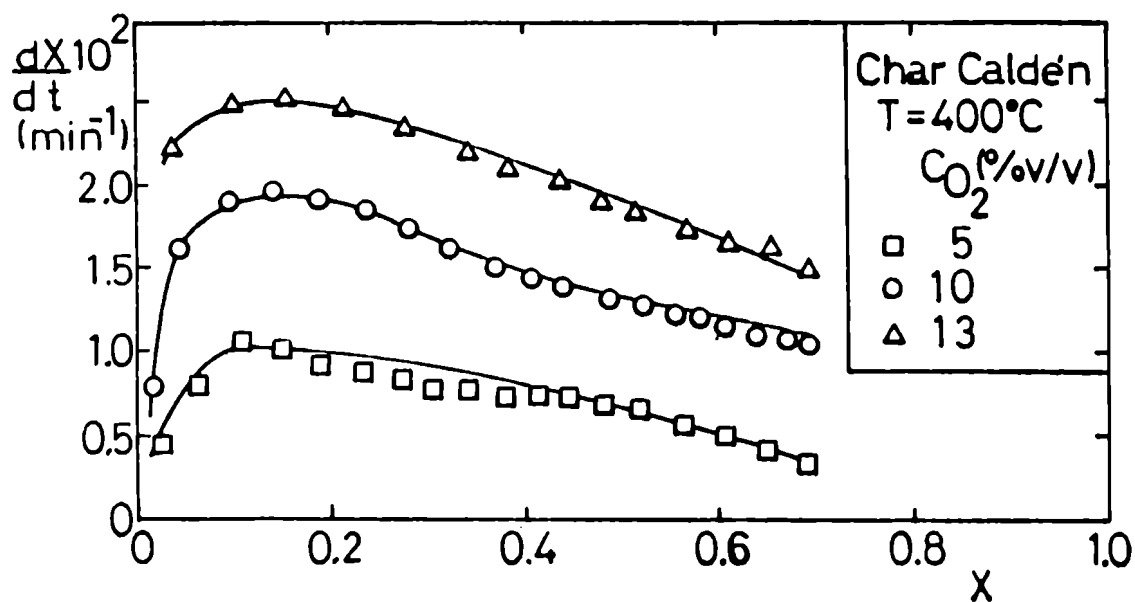


Figura IV.43: velocidad de reacción vs. conversión

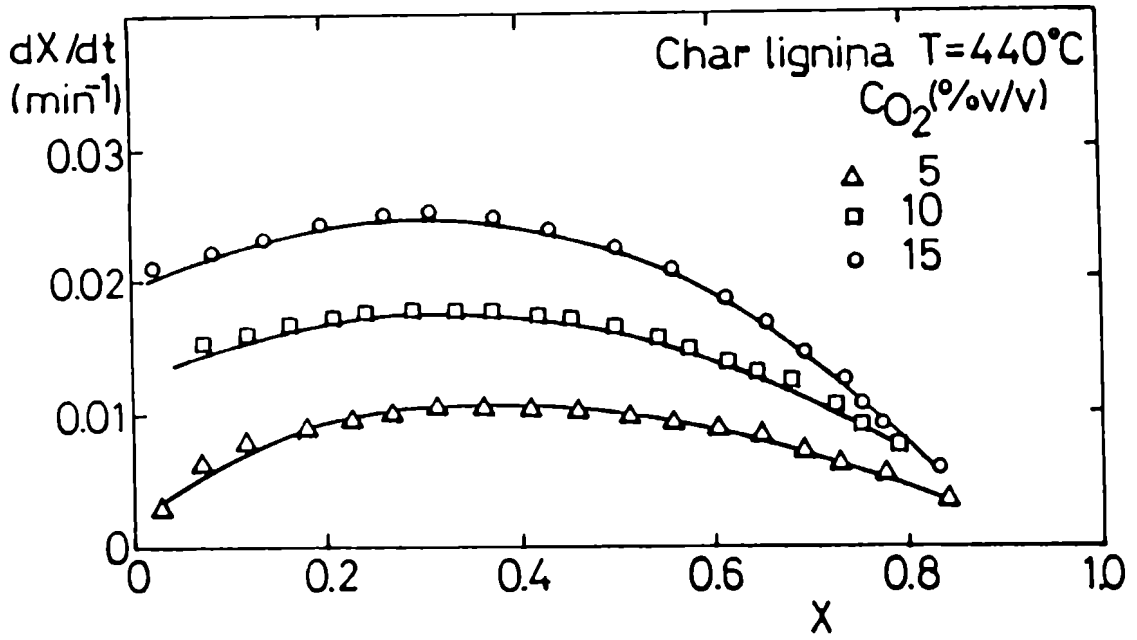


Figura IV.44: velocidad de reacción vs. conversión.

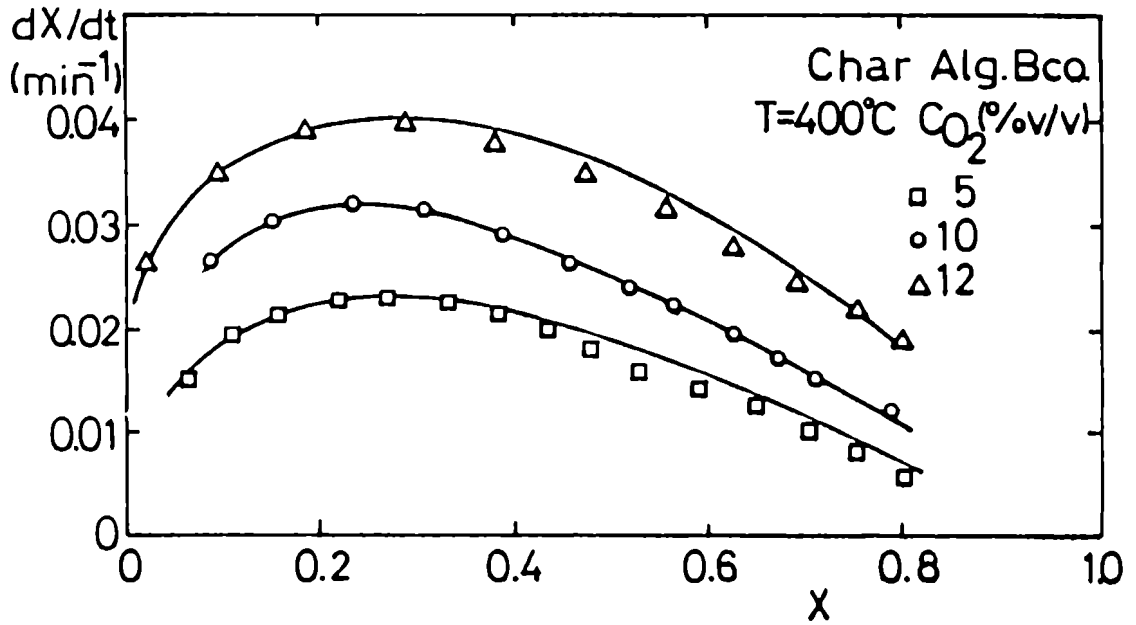


Figura IV.45: velocidad de reacción vs. conversión.

combustión no es inmediata. La pérdida de peso resulta significativa unos minutos después de la admisión del oxígeno al sistema; se encuentra que este tiempo es diferente dependiendo del char estudiado y de las condiciones de operación utilizadas. Estas evidencias indican que existe un período inicial transiente o tiempo de inducción que es necesario tener en cuenta. En este período ocurren dos procesos simultáneos sobre la superficie del char: la formación de óxido y su posterior desorción como monóxido de carbono (Tucker y Mulcahy, 1968).

Asimismo otros investigadores, como Radovic et al (1983) encontraron un comportamiento similar para la gasificación con aire de chars de lignito demineralizados preparados por pirólisis en atmósfera de nitrógeno a distintas temperaturas y tiempos de tratamiento térmico. El mismo fue atribuido a limitaciones difusionales iniciales y a la apertura de poros parcialmente cerrados en la estructura original del char.

En función de las características de los resultados obtenidos, encontradas también por otros autores, se procedió a corregir las curvas conversión versus tiempo de todos los chars estudiados, sustrayendo el tiempo de inducción a cada tiempo de reacción medido.

IV.4 - Evaluación de los parámetros cinéticos intrínsecos.

Los parámetros cinéticos intrínsecos se calcularon mediante la aplicación de modelos sólido reactivo - gas; además, para aquellas muestras de chars que presentan máximo en la velocidad de reacción, los mismos se evaluaron a partir de la velocidad de reacción calculada alrededor del valor de conversión correspondiente al máximo.

A fin de determinar el orden de reacción se analizaron las experiencias realizadas a una dada temperatura de reacción y distintas concentraciones de oxígeno. Por otra parte, para el cálculo de la energía de activación se analizaron las experiencias a las temperaturas y concentraciones de oxígeno para las que se verificó control químico.

IV.4.1 - Análisis de los resultados experimentales en base a modelos sólido reactivo - gas.

IV.4.1.a - Modelo homogéneo.

Se analizaron los resultados experimentales de todos los chars en estudio considerando válido el modelo homogéneo. La ecuación cinética para control químico está dada por:

$$\frac{dX}{dt} = k_v P_{O_2}^n (1 - X)^m \quad (IV.3)$$

i - Chars de Algarrobo Blanco, Caldén, Lengua y lignina.

Se aplicó el modelo homogéneo a los resultados experimentales obtenidos para estos chars, encontrándose que el ajuste no es satisfactorio.

ii - Chars de celulosa y Quebracho Blanco.

A partir de los resultados conversión versus tiempo obtenidos para las

distintas temperaturas y concentraciones de oxígeno, (Figs. IV.34, IV.35, IV.40 y IV.41) se observa que existe una relación lineal hasta un nivel de conversión de 0.95, la velocidad de reacción es constante e independiente de la fracción de sólido sin reaccionar. En consecuencia, es válido considerar que el orden respecto del sólido (m) es igual a cero (Figs. IV.46 y IV.47).

- Determinación del orden de reacción y de la energía de activación.

El orden de reacción se calculó a partir de la ecuación (IV.3) considerando el orden respecto del sólido igual a cero, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\log \frac{dX}{dt} = \log k_v + n \log P_{O_2} \quad (IV.4)$$

Analizando los resultados obtenidos a distintas concentraciones de oxígeno y a una temperatura de 470 °C para el char de celulosa y 400 °C para el char de Quebracho Blanco se determinaron los órdenes de reacción para ambos chars (Figura IV.48).

Asimismo, fue posible determinar la energía de activación considerando la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 e^{(-E/RgT)} P_{O_2}^n \quad (IV.5)$$

A partir de los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de oxígeno en el rango de temperaturas correspondiente a control químico, 420 - 470 °C para el char de celulosa y 350 - 440 °C para el char de Quebracho Blanco, se determinaron los valores de energía de activación (Fig. IV.49) de acuerdo a la expresión (IV.6):

$$\ln \frac{dX/dt}{P_{O_2}^n} = \ln k_0 - \frac{E}{RgT} \quad (IV.6)$$

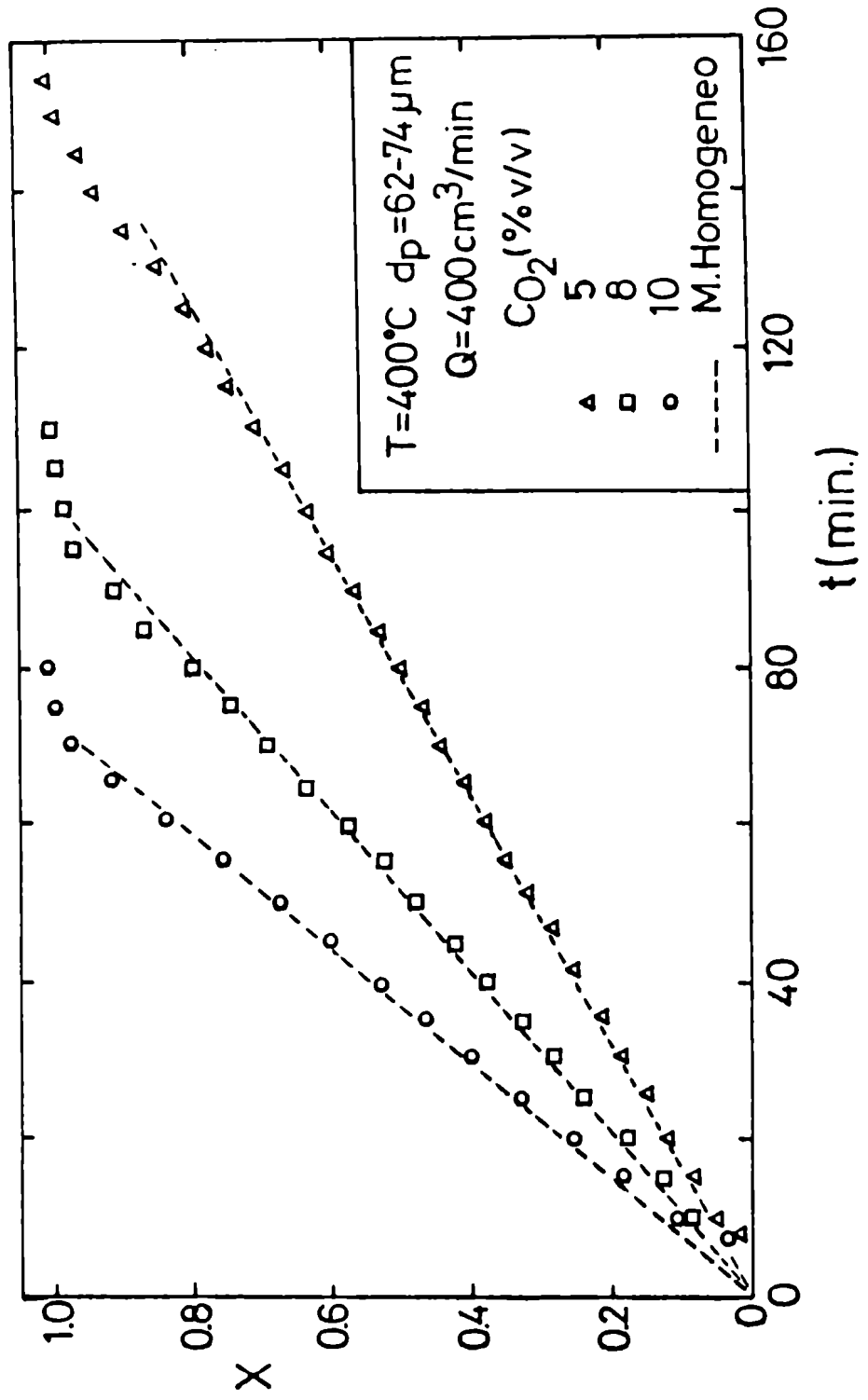


Figura IV.46: Modelo homogéneo.
Char de Quebracho Blanco.

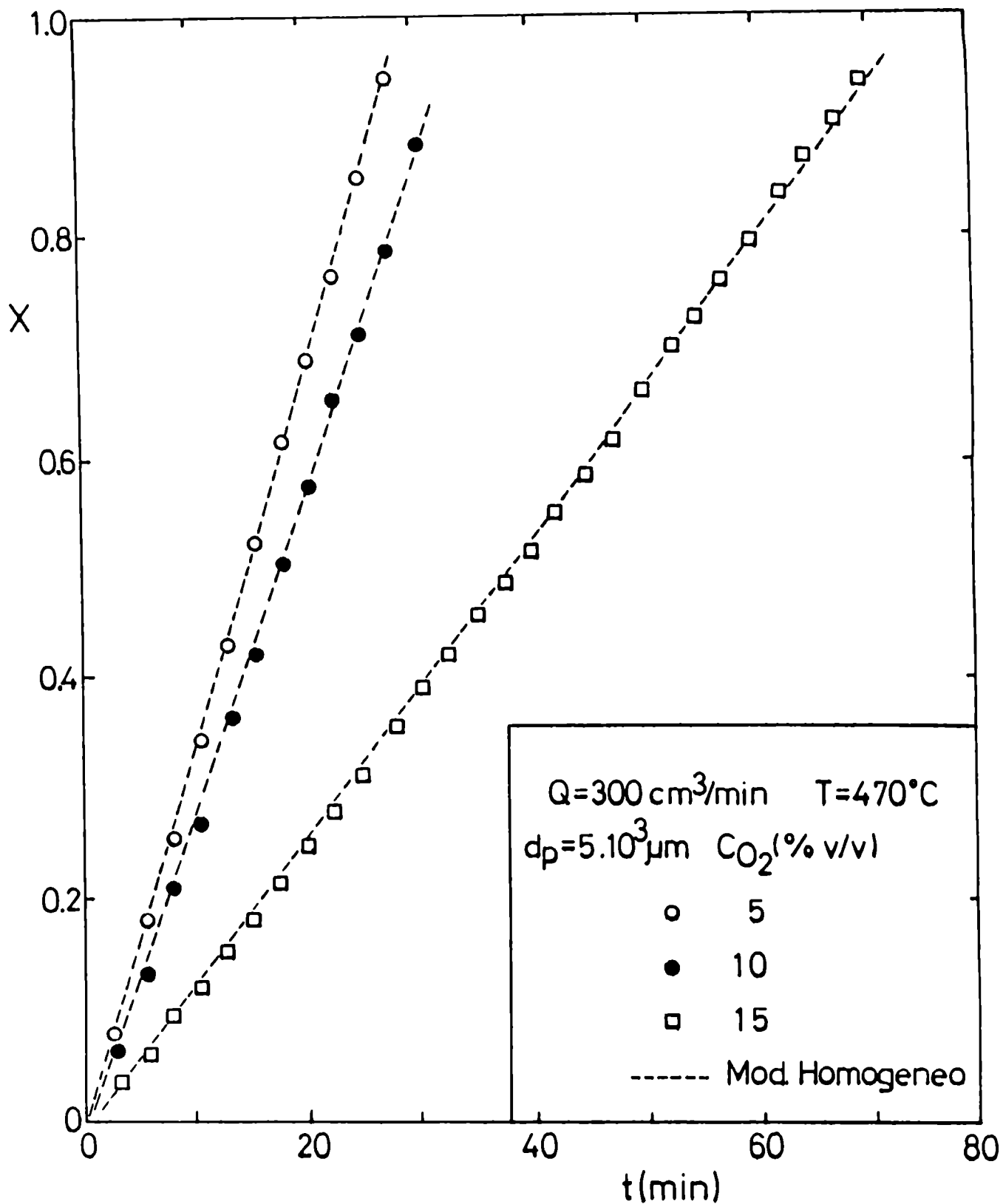


Figura IV.47: Modelo homogêneo.
Char de Celulosa.

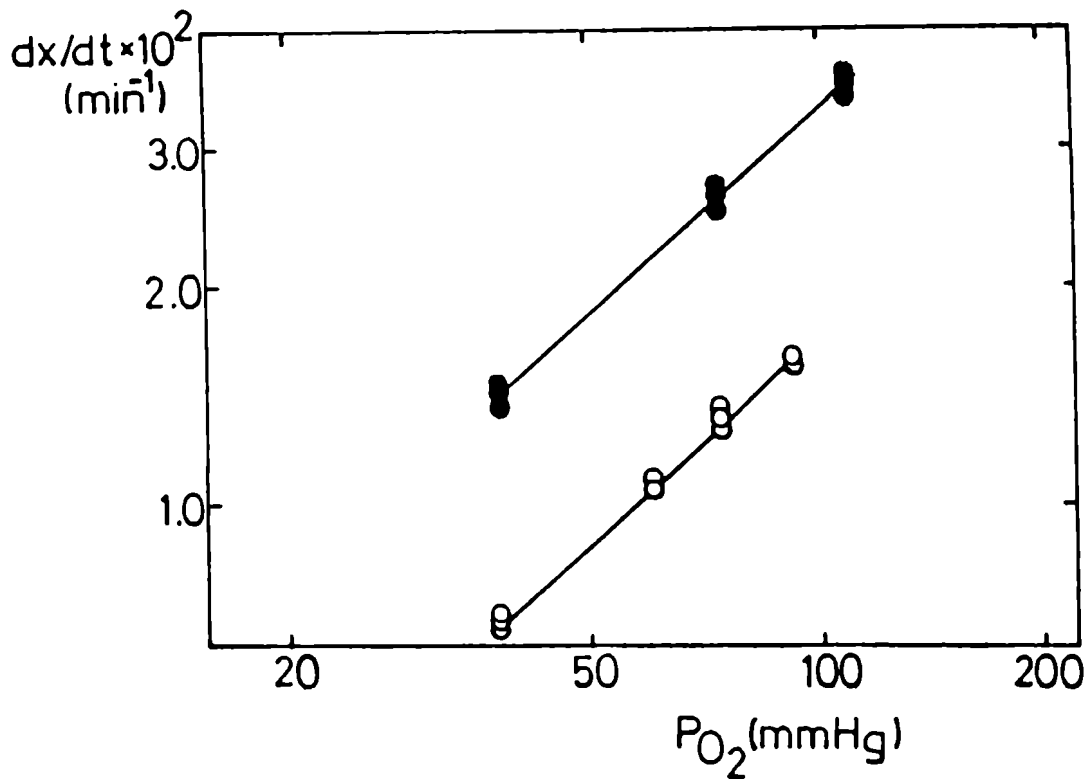


Figura IV.48: Orden de reacción a partir del modelo homogéneo.

- Char de Celulosa - $n=0.83$
- Char de Quebracho Blanco - $n=0.92$

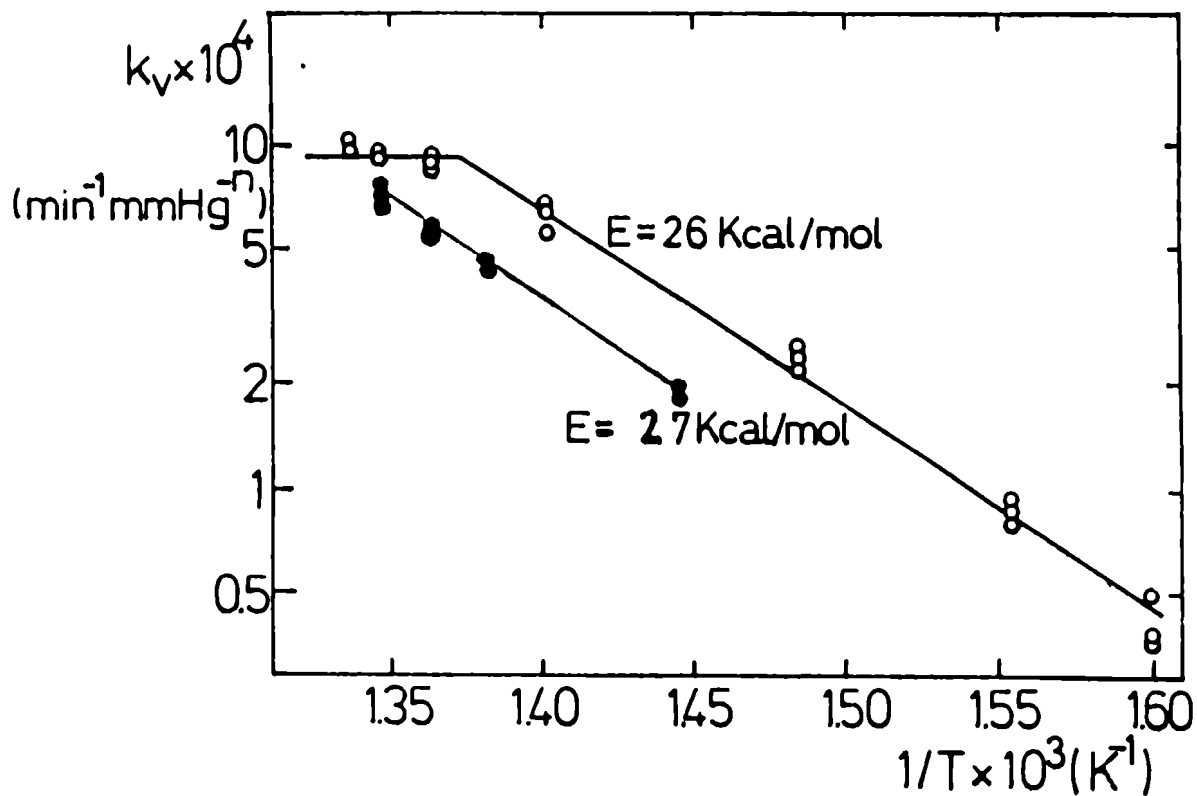


Figura IV.49: Energía de activación a partir del modelo homogéneo.

- Char de Celulosa
- Char de Quebracho Blanco

A temperaturas de reacción mayores a 440 °C, no se observa una dependencia significativa de la velocidad de reacción con la temperatura para el char de Quebracho Blanco.

En la Tabla IV.13 se presentan las condiciones de operación utilizadas para determinar ambos parámetros cinéticos (orden de reacción y energía de activación).

IV.4.1.b - Modelo de poros al azar.

Puesto que las curvas conversión versus tiempo para los chars de Algarrobo Blanco, Lengua, Caldén y lignina presentan un máximo en la velocidad de reacción, se aplicó el modelo de poros al azar. El parámetro estructural ψ se evaluó a partir de la expresión:

$$X_v \text{ máx} = 1 - \exp((2 - \psi)/2\psi) \quad (\text{IV.7})$$

Los valores de los parámetros estructurales encontrados fueron 5 para los chars de algarrobo blanco y lignina y 2.6 para los chars de lengua y caldén.

Como el parámetro ψ depende únicamente de las características estructurales iniciales del sólido, éste se mantiene prácticamente constante para todas las mediciones.

Para llevar a cabo el ajuste de los resultados experimentales al modelo se aplicó el método de Regula Falsi, a fin de poder hallar el valor óptimo de $d\tau/dt$ que minimiza la diferencia entre las curvas experimental y del modelo. La expresión integrada de la ecuación (II.37) considerando σ tendiendo a infinito:

$$X = 1 - \exp(-\tau (1 + \psi \tau/4)) \quad (\text{IV.8})$$

A partir del análisis realizado se concluyó que el modelo de poros al azar ajusta satisfactoriamente a los resultados obtenidos para los cuatro chars (Figs. IV.50 a IV.53).

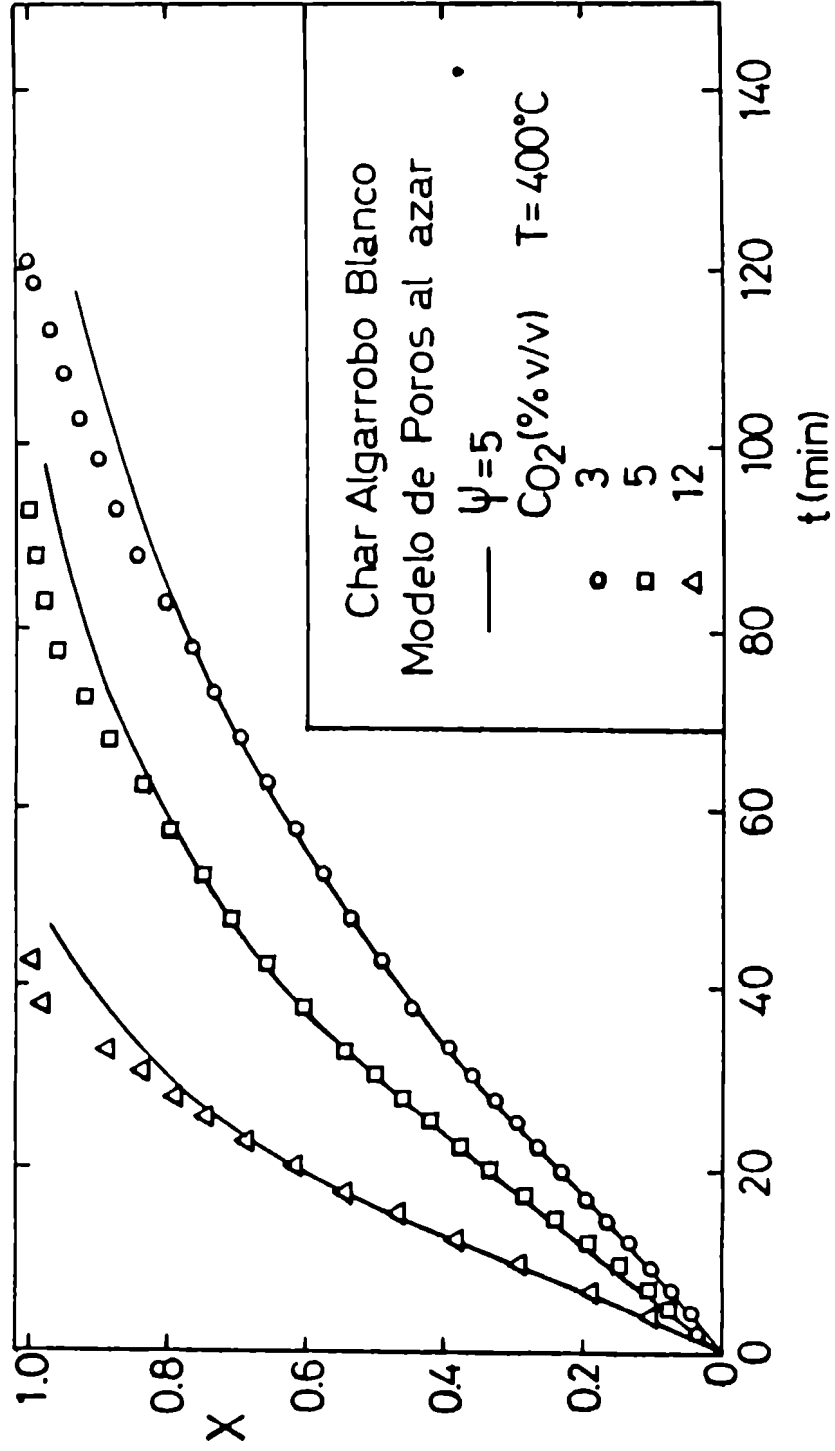


Figura IV.50: Modelo de poros al azar. Char de Algarrobo Blanco.

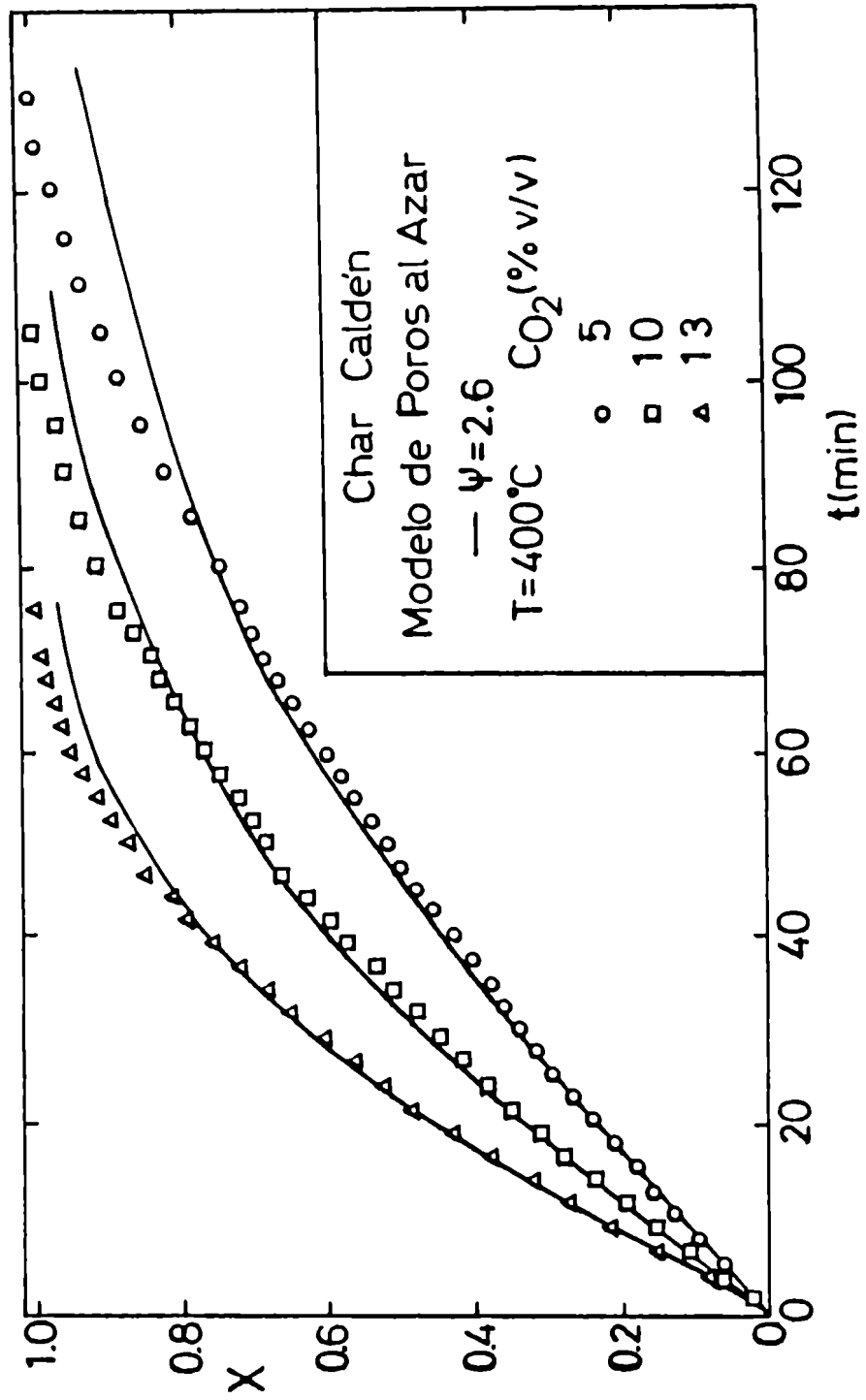


Figura IV.51: Modelo de poros al azar. Char de Caldén.

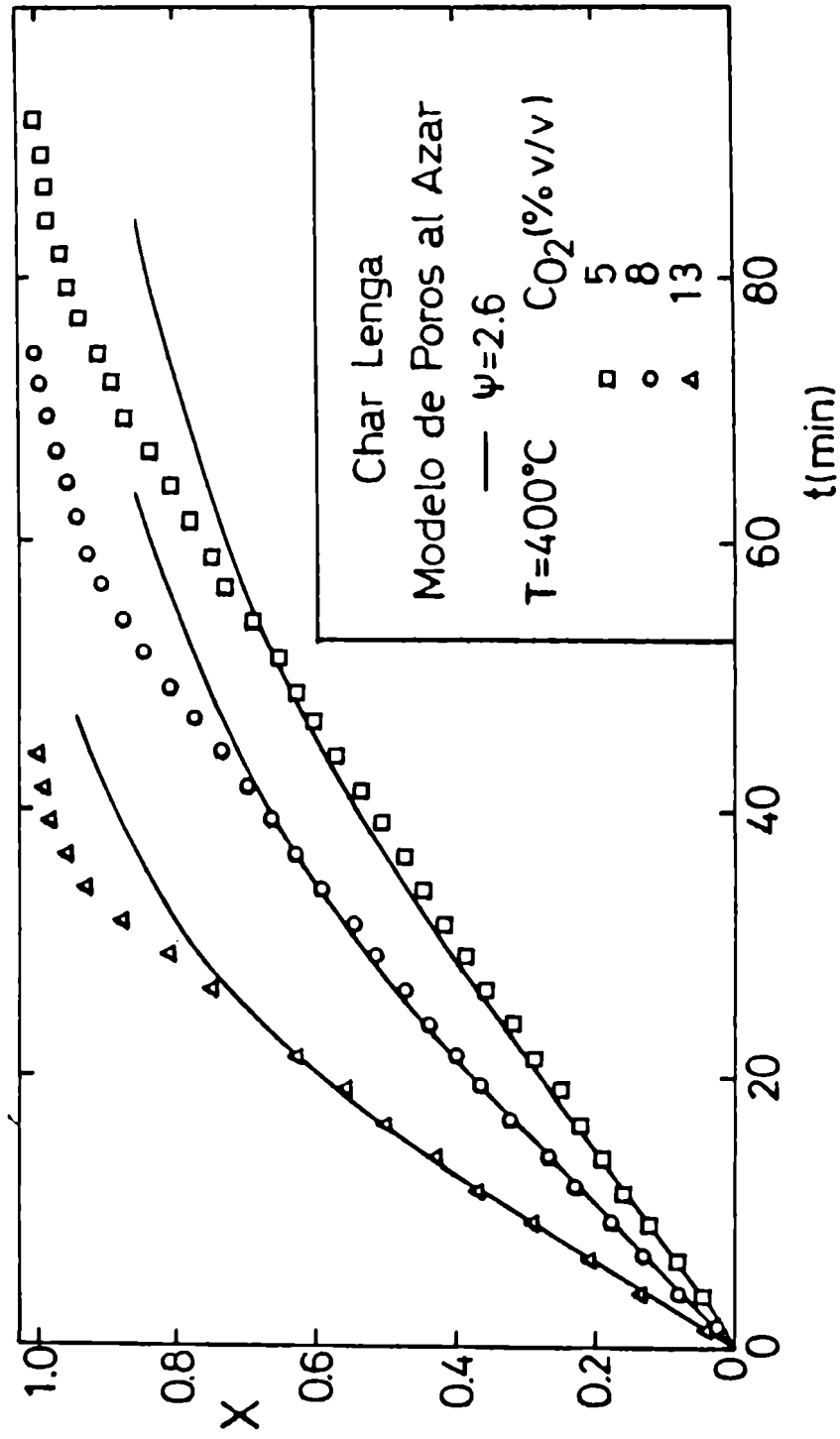


Figura IV.52: Modelo de poros al azar. Char de Lengua.

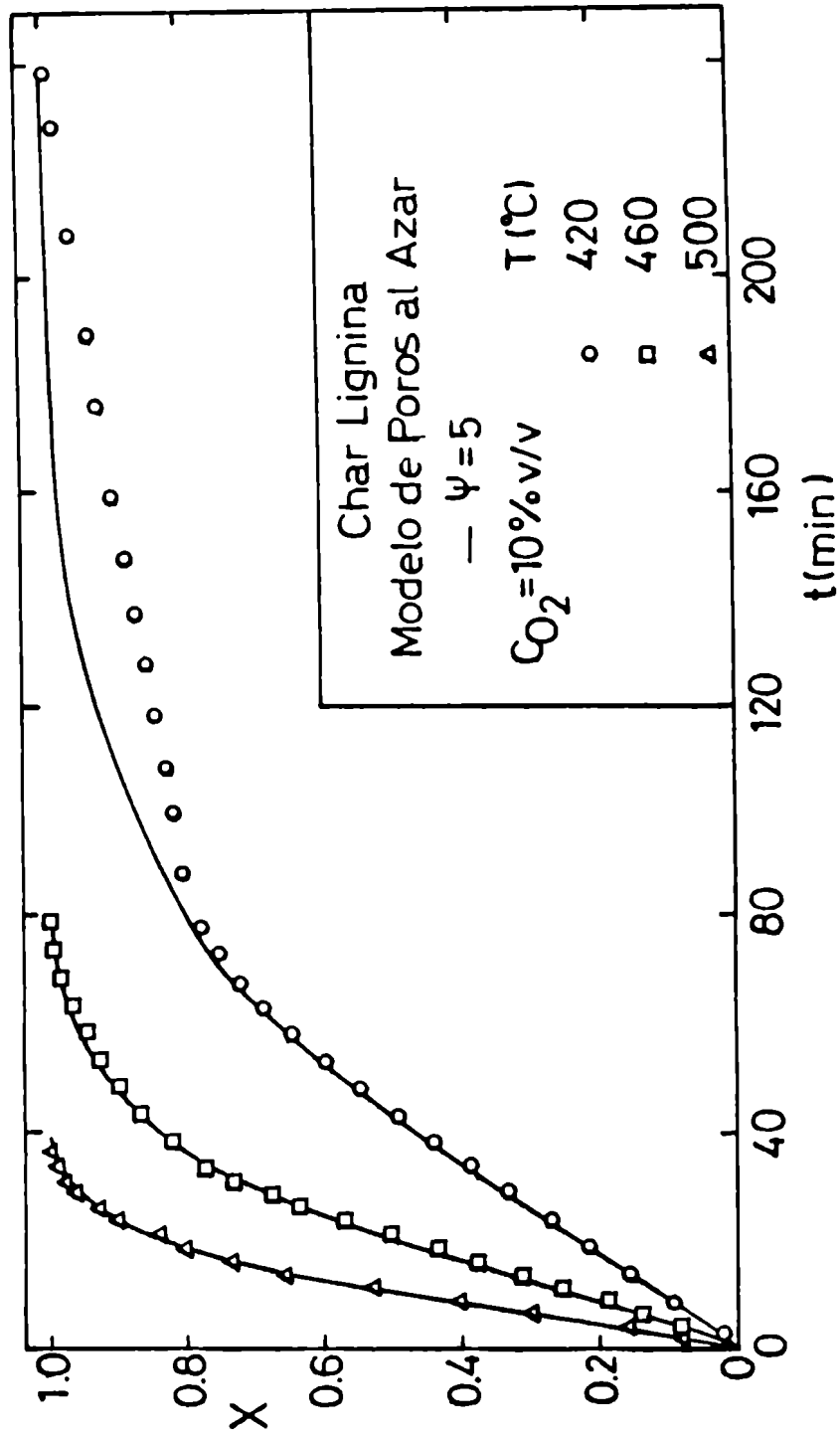


Figura IV.53: Modelo de poros al azar. Char de Lignina.

-Determinación del orden de reacción y la energía de activación a partir del modelo.

A fin de determinar el orden de reacción se analizaron las experiencias realizadas a una temperatura de reacción fija (400 °C para los chars de Algarrobo Blanco, Lengua y Calden y 440 °C para el char de lignina) y diferentes concentraciones de oxígeno. El orden de reacción se calculó representando en un gráfico doble logarítmico $d\tau/dt$ vs la concentración de oxígeno (Fig. IV.54), a partir de la siguiente relación lineal:

$$\log \frac{d\tau}{dt} = \log \frac{k'_s S_o}{(1 - \varepsilon_o)} + n \log C_{O_2} \quad (IV.9)$$

Para el cálculo de la energía de activación se analizaron todas las experiencias realizadas a las diversas concentraciones de oxígeno en el rango de temperaturas de reacción correspondientes a control químico. Se consideró válida la expresión de Arrhenius representando el $\ln((d\tau/dt)C_{O_2}^n)$ vs $1/T$ (Fig. IV.55), que proviene de la siguiente relación lineal:

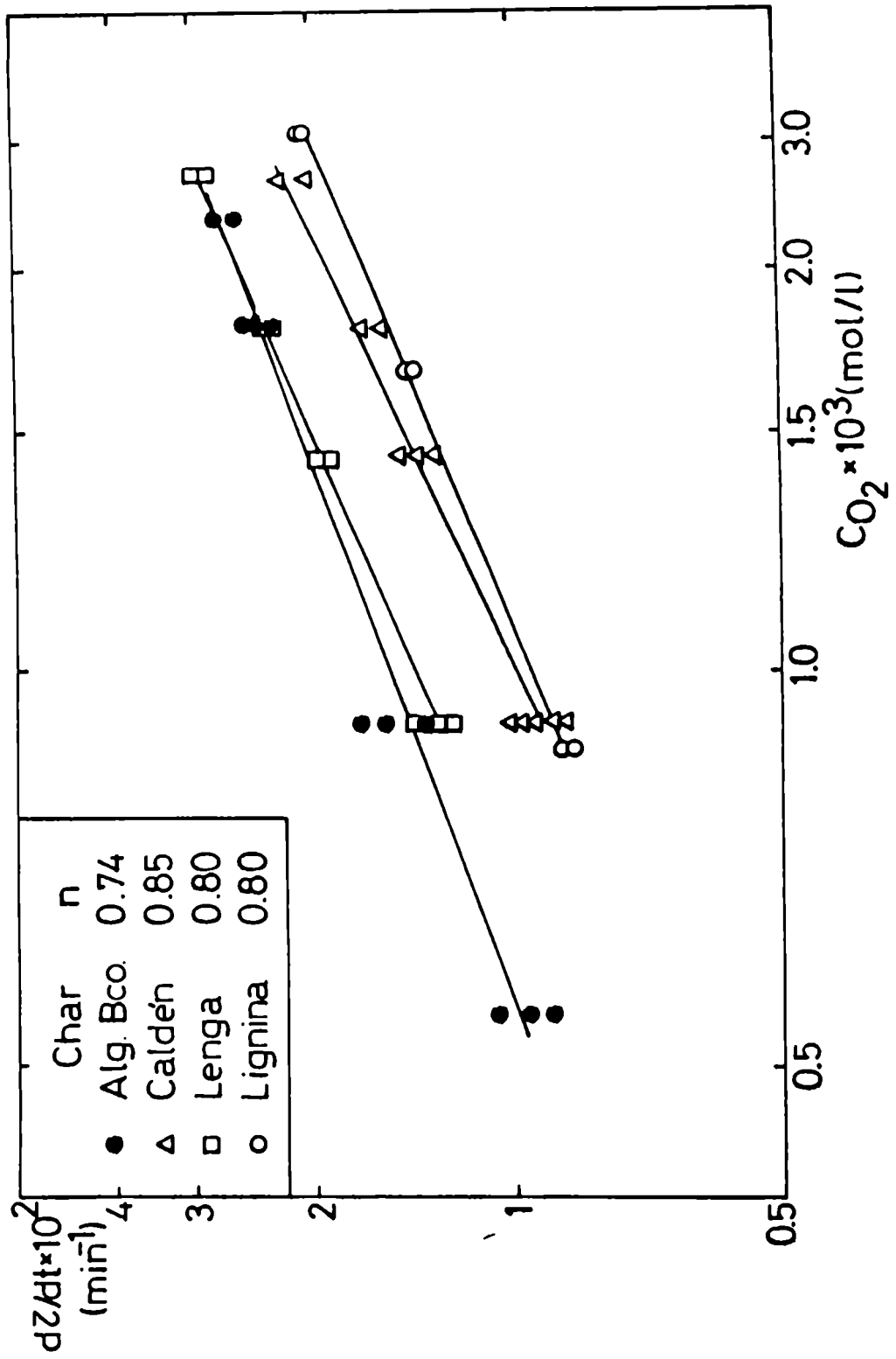
$$\ln \frac{(d\tau/dt)}{C_{O_2}^n} = \ln \frac{k'_s S_o}{(1 - \varepsilon_o)} = \ln \frac{k_o S_o}{(1 - \varepsilon_o)} - \frac{E}{R_g T} \quad (IV.10)$$

Los valores de los parámetros cinéticos (orden de reacción y energía de activación) y las condiciones de operación utilizadas para los cuatro chars se encuentran detallados en la Tabla IV.13.

IV.4.1.c - Otros modelos aplicados.

Se ejemplifica el comportamiento cinético de la reacción de combustión para los chars estudiados que presentan un máximo en la velocidad de reacción, analizando los resultados obtenidos para el char de Algarrobo Blanco aplicando otros modelos de reacción sólido - gas.

i - Modelo de frente móvil.



., Figura IV.54: Orden de reacción a partir del modelo de poros al azar.

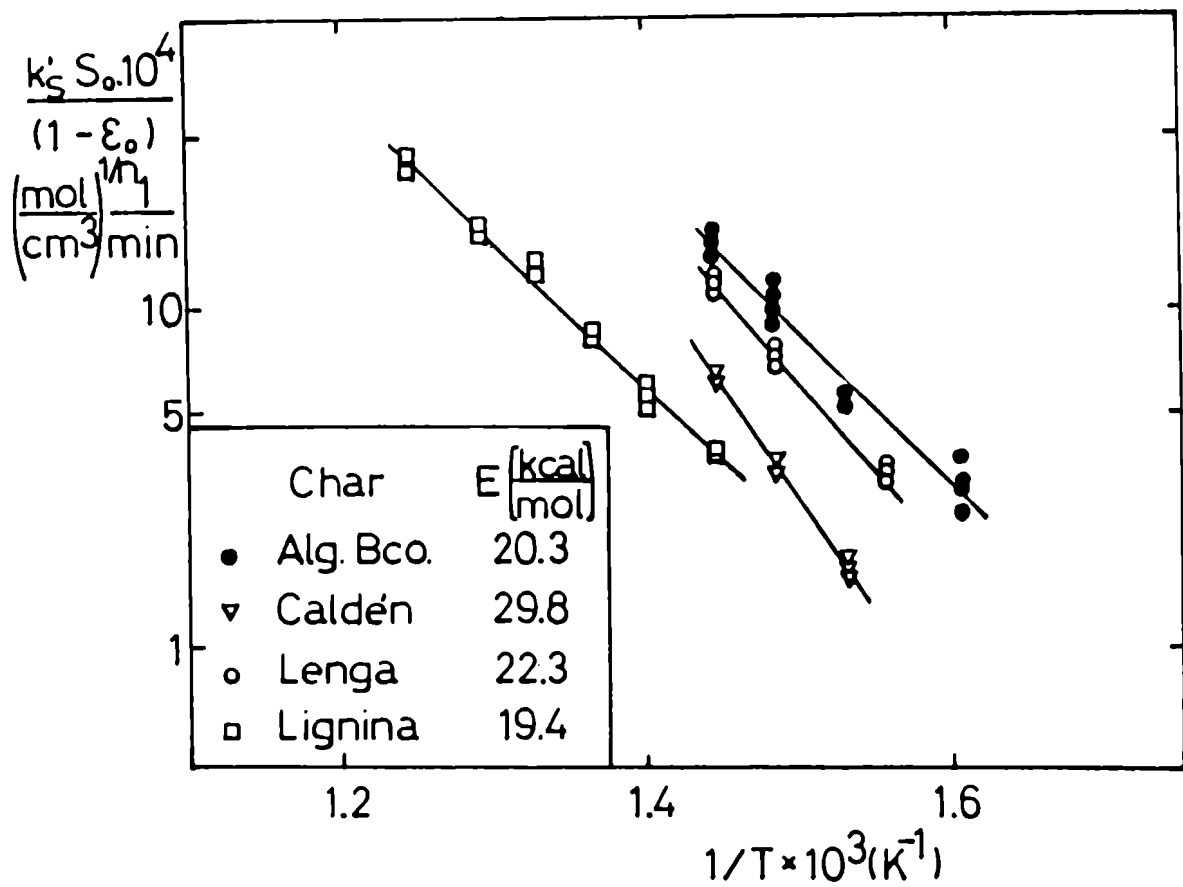


Figura IV.55: Determinación de la energía de activación mediante el modelo de poros al azar.

Tabla IV.13

Determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos:
orden de reacción y energía de activación calculados a partir de modelos
sólido reactivos gas y evaluados a $(dX/dt)_{x_{m\acute{a}x}}$

Chars analizados	Modelo	$X_{m\acute{a}x}$	T(°C)	C_{O_2} % V/V	n	T(°C)	C_{O_2} % V/V	E (kcal/mol)
Algarrobo Blanco	Poros al azar $dX/dt _{x_{m\acute{a}x}}$	0.25	400	3 a 12	0.74 ± 0.04	350 a 420	3-18	20.3 ± 0.8
			400	3 a 12	0.75 ± 0.04	350 a 420	3-18	19.1 ± 0.8
Caldén	Poros al azar $dX/dt _{x_{m\acute{a}x}}$	0.11	400	5 a 13	0.85 ± 0.06	380 a 420	5-14	29.8 ± 0.8
			400	5 a 13	0.78 ± 0.06	380 a 420	5-14	25.1 ± 1.3
Lenga	Poros al azar $dX/dt _{x_{m\acute{a}x}}$	0.11	400	5 a 13	0.80 ± 0.04	350 a 420	5-15	22.3 ± 0.6
			400	5 a 13	0.79 ± 0.02	350 a 420	5-15	20.1 ± 0.6
Quebracho Blanco	Homogéneo		400	5 a 13	0.92 ± 0.05	350 a 440	3-18	26.0 ± 0.6
Celulosa	Homogéneo		470	5 a 15	0.83 ± 0.06	420 a 470	5-15	27.0 ± 0.7
Lignina	Poros al azar $dX/dt _{x_{m\acute{a}x}}$	0.3	440	5 a 15	0.80 ± 0.02	420 a 520	5-15	19.4 ± 0.6
			440	5 a 15	0.88 ± 0.02	420 a 520	5-15	19.3 ± 0.5

Los resultados obtenidos para el char mencionado se analizaron en base al modelo de frente móvil, encontrándose que el ajuste no resulta satisfactorio (Fig. IV.56).

ii - Modelo volumétrico.

Se utilizó la expresión analítica obtenida por Kulkarni y Ramachandran (1980) para geometría esférica y órdenes de reacción m y n iguales a uno. Para hallar el tiempo adimensional se calculó la constante de reacción y se verificó el ajuste del modelo mediante un programa de computadora, utilizando un método de prueba y error, para diferentes módulos de Thiele. Para un módulo de Thiele unitario, el modelo no ajusta los resultados obtenidos. Asimismo, al variar el módulo de Thiele a 0.1 no se afecta significativamente el ajuste, encontrándose que el mismo no resulta satisfactorio (Figura IV.57).

iii - Modelo de Gavalas.

Este modelo representa en forma adecuada el comportamiento del char (Fig. IV.56). No obstante, se prefirió aplicar el modelo de poros al azar, ya que este modelo tiene la facilidad de describir sistemas que presenten o no máximo en la velocidad de reacción y es más flexible, describiendo en determinadas condiciones otros modelos más específicos.

iv - Modelo de Petersen.

Con el fin de aplicar este modelo a los resultados del char de Algarrabo Blanco se implementó un programa en computadora, utilizando el método de Regula Falsi. Se encontró que este modelo ajusta los resultados experimentales hasta 75 % de conversión. Estos resultados concuerdan a su vez con los establecidos por Bhatia y Perlmutter (1981) ya que el modelo de Petersen (1957) coincide con el modelo de poros al azar cuando el valor del parámetro estructural es 5 (Figura IV.58).

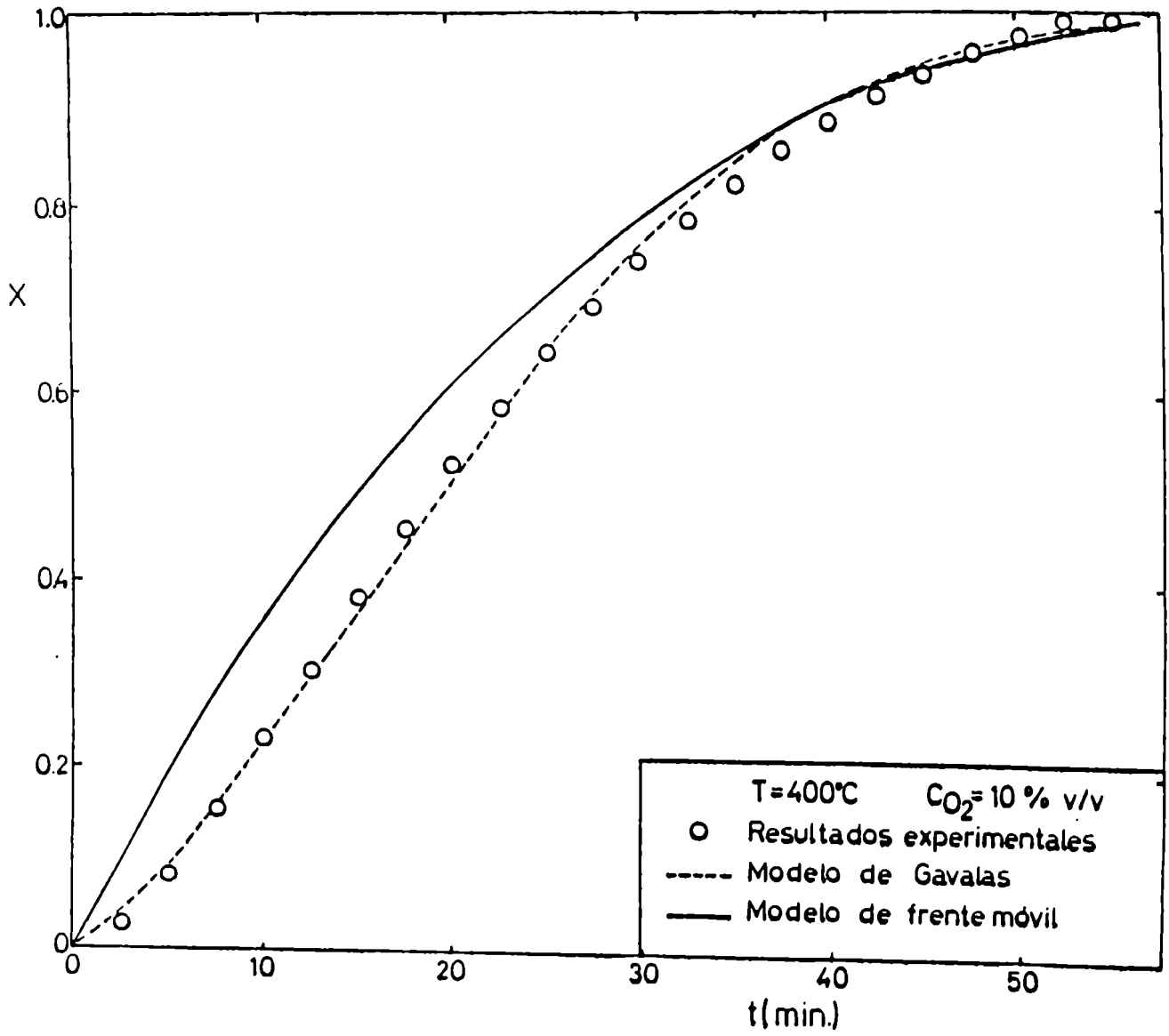


Figura IV.56: Modelo de frente móvil y de Gavalas aplicado al char de Algarrobo Blanco.

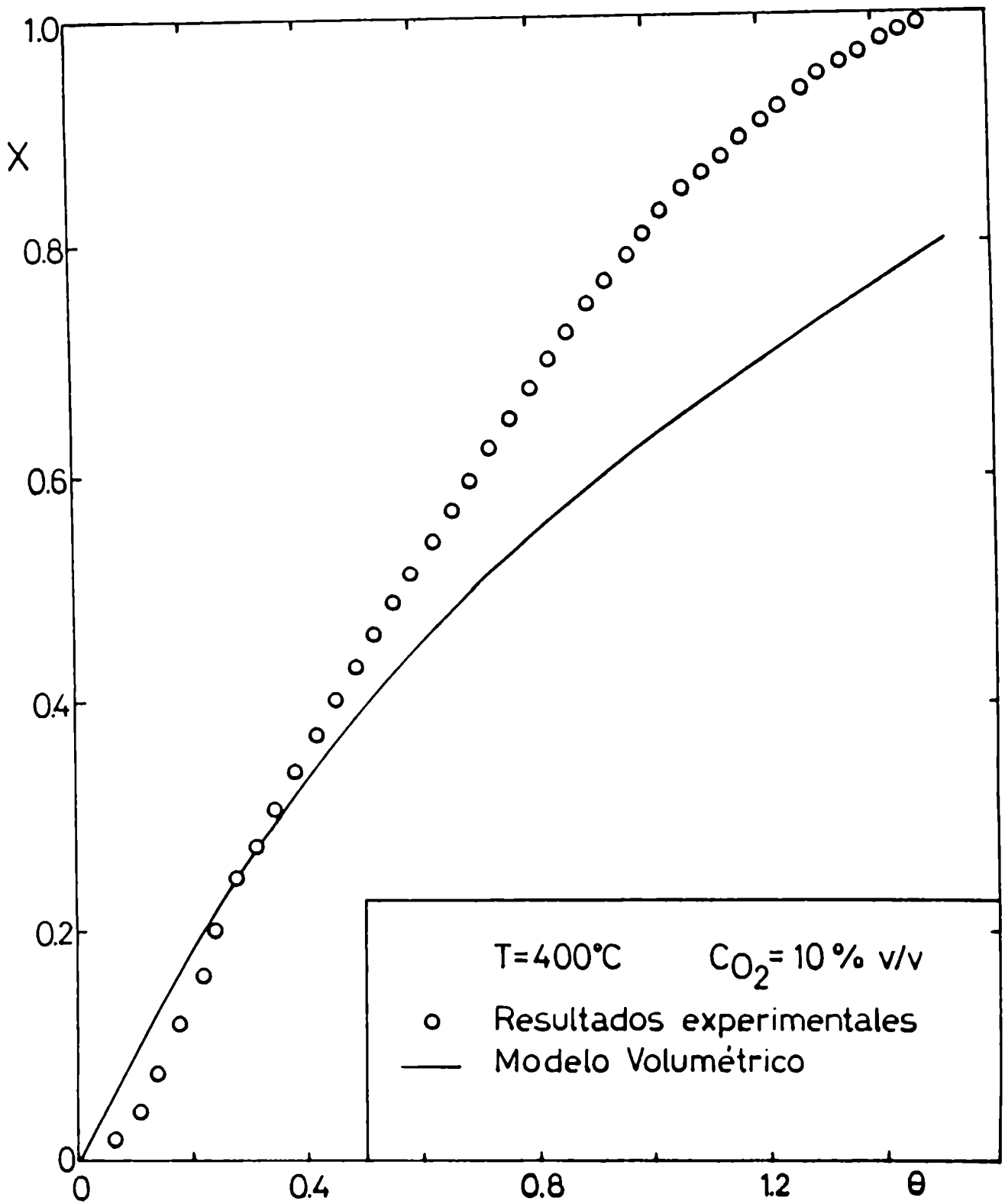


Figura IV.57: Modelo volumétrico aplicado al char de Algarrobo Blanco.

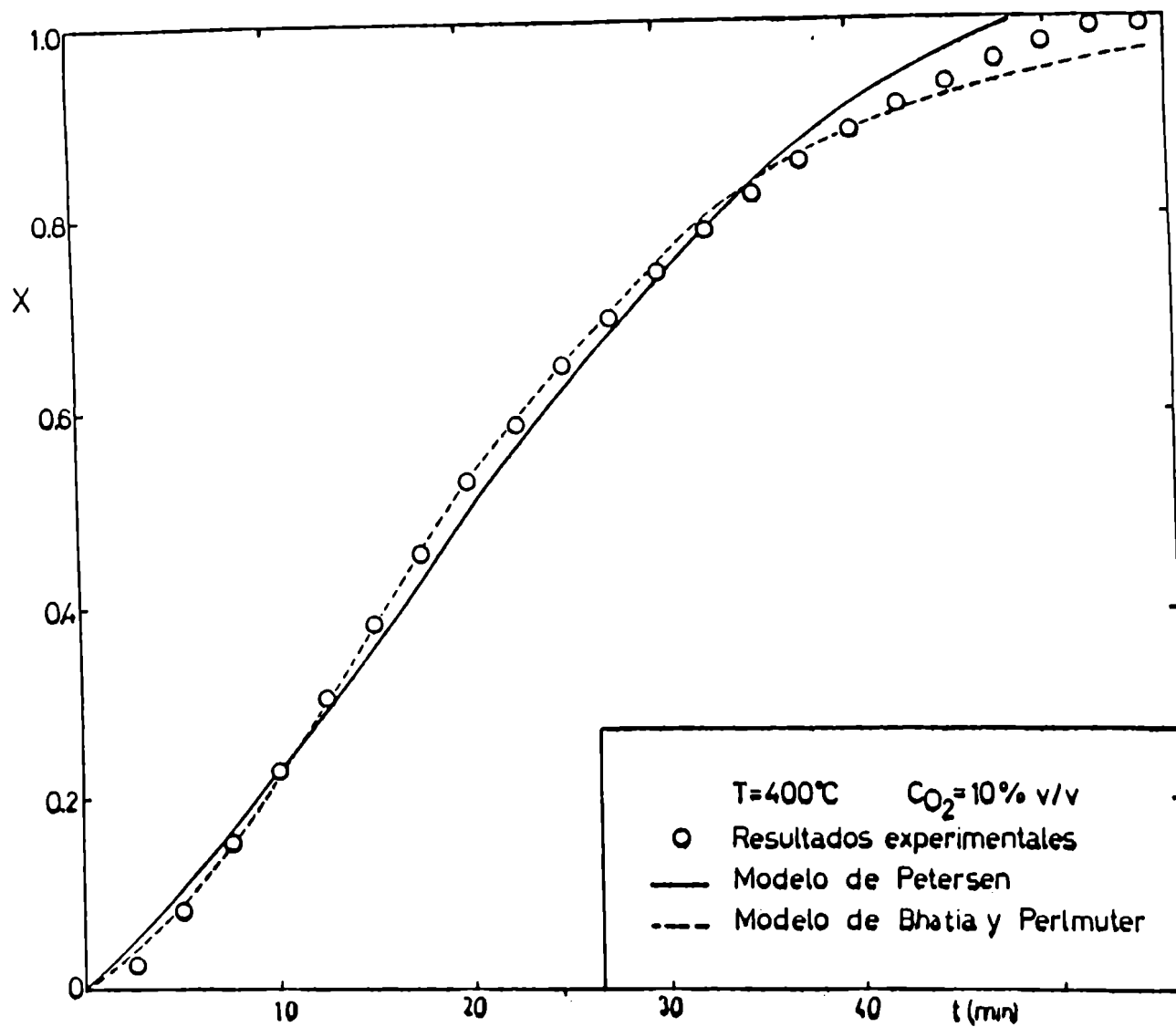


Figura IV.58: Modelo de Petersen y de poros al azar aplicado al char de Algarrobo Blanco.

IV.4.2 - Determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos evaluando la velocidad de reacción a un nivel de conversión fijo.

Como se explicó anteriormente, la velocidad de reacción presenta un máximo, para los chars de Algarrobo Blanco, Caldén, Lengá y lignina, que corresponde a niveles de conversión alrededor de 0.25, 0.11, 0.11 y 0.3, respectivamente (Figs. IV.42 a IV.45). En consecuencia, se evaluó la velocidad de combustión para cada char a estos niveles de conversión.

El orden de reacción se calculó representando en un gráfico doble logarítmico la velocidad de reacción evaluada a la conversión que corresponde a la máxima velocidad de reacción $(dX/dt)|_{x=x_{máx}}$ vs la presión parcial de oxígeno. Para ello se analizaron las experiencias correspondientes a una temperatura de reacción (400 °C para los chars de Algarrobo Blanco, Caldén y Lengá y, 440 °C para el char de lignina) y las distintas concentraciones de oxígeno utilizadas (Fig. IV.59). La energía de activación se determinó representando $\ln ((dX/dt)|_{x=x_{máx}}/P_{O_2}^n)$ vs $1/T$ para todas las temperaturas de reacción y concentraciones de oxígeno (Fig. IV.60). En la misma Figura se incluyen los resultados correspondientes a los chars de Quebracho Blanco y celulosa.

Las condiciones experimentales y los parámetros cinéticos determinados a partir de la velocidad de reacción evaluada a un nivel de conversión fijo se detallan en la Tabla IV.13.

Las diferencias entre los parámetros cinéticos determinados a partir del modelo de poros al azar o evaluando la velocidad de reacción para una dada conversión fija, pueden atribuirse a que en el primer caso estos parámetros se calculan considerando el comportamiento del char para todo el rango de conversiones, mientras que en el último, el análisis se lleva a cabo únicamente a un nivel de conversión. Cabe mencionar que son numerosos los trabajos encontrados en bibliografía, para chars de carbón, en los cuales los parámetros cinéticos se evalúan a partir de la velocidad de reacción a un nivel de conversión fijo. Esto se debe principalmente a la complejidad inherente a este tipo de reacciones y, en consecuencia, a la dificultad en la caracterización del comportamiento de las mismas mediante la aplicación de

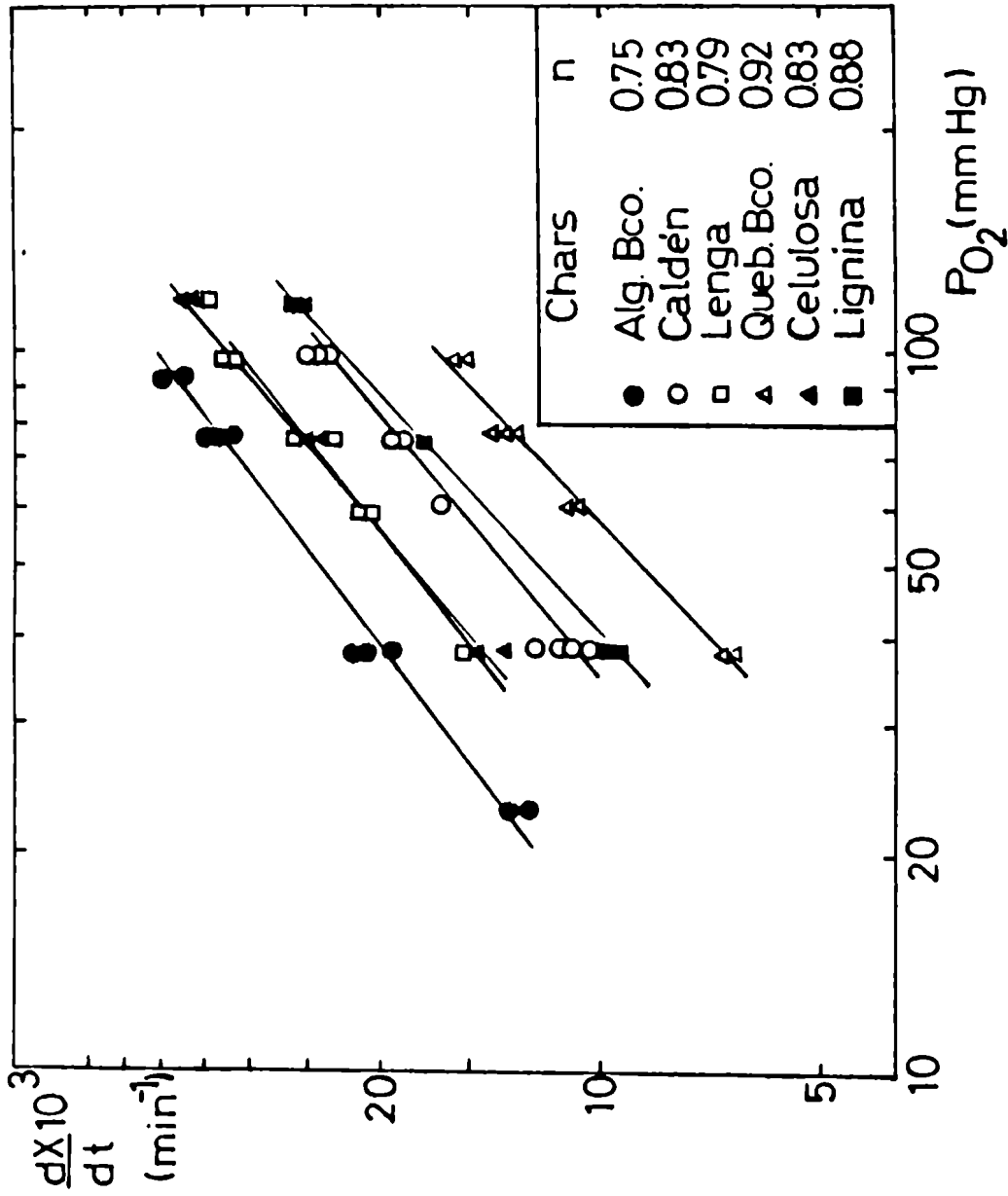


Figura IV.59: Determinación del orden de reacción evaluando la velocidad de reacción a un nivel de conversión fija.

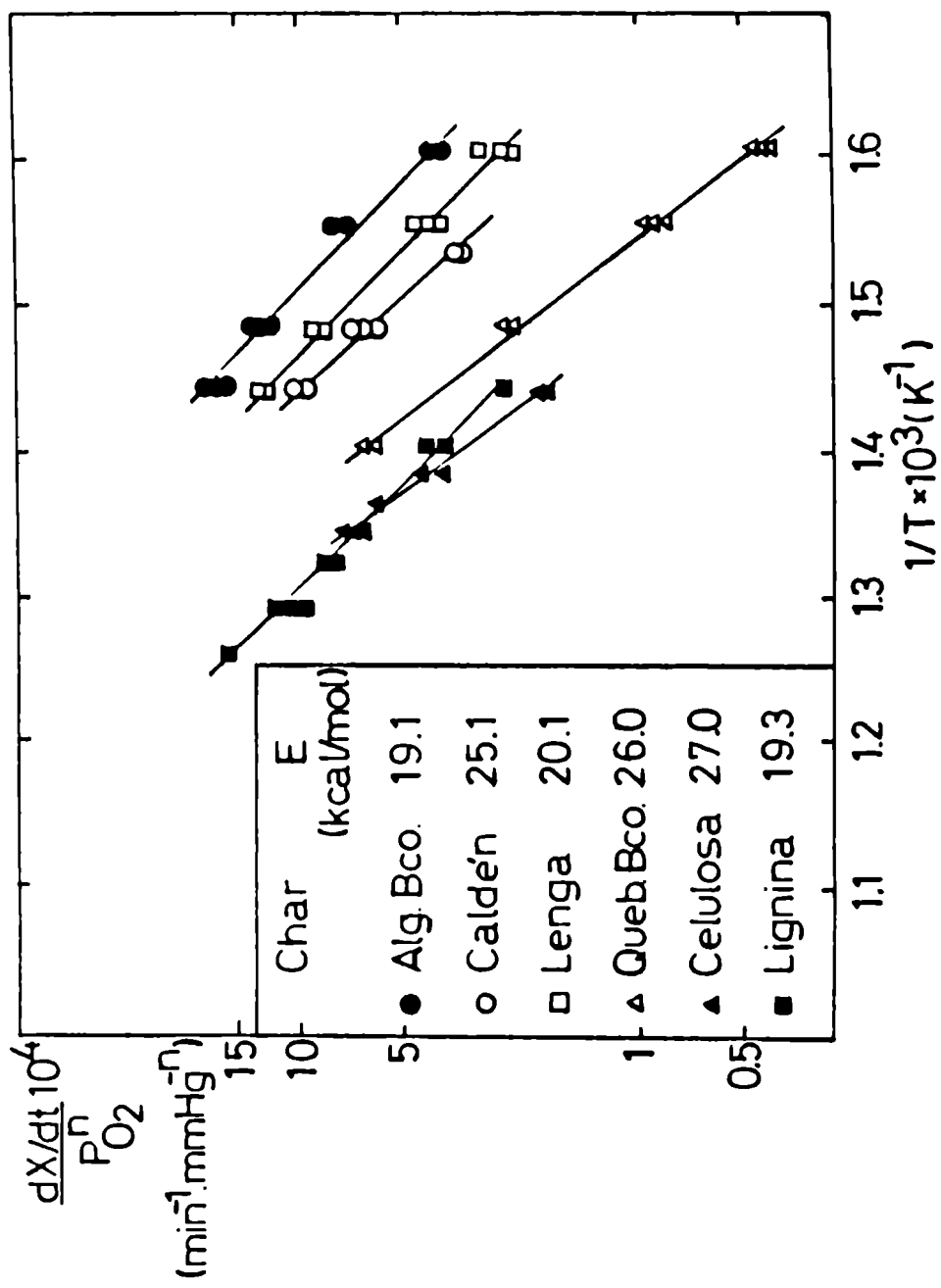


Figura IV.60: Energía de activación calculada evaluando la velocidad de reacción a un nivel de conversión fijo y modelo homogéneo.

modelos sólido reactivo - gas.

La mayoría de los investigadores suponen para la degradación térmica de celulosa y madera, en diversas atmósferas (vacío, nitrógeno, Helio, aire) una cinética de primer orden. Los órdenes de reacción encontrados aquí para la reacción de combustión en condiciones de control químico para todos los chars estudiados, calculados a partir de un modelo o determinando la velocidad de reacción a una conversión fija, son menores que uno.

La comparación entre los valores de energía de activación obtenidos en este estudio y los encontrados en bibliografía para la degradación térmica de madera o sus principales componentes en atmósfera de aire u oxígeno resulta dificultosa ya que la mayor parte de estos trabajos han sido llevados a cabo empleando los sólidos originales, es decir sin devolatilizar (pirólisis), y/o no se han verificado si las condiciones de operación para las cuales se realizan las mediciones corresponden a control químico. Por esta razón, se realiza la comparación con valores correspondientes a la reacción de combustión de diferentes chars de carbón en rangos de temperatura similares a los de este estudio. Los valores de energía de activación encontrados para los chars de Quebracho Blanco, Caldén y celulosa en este trabajo, es decir los que presentan un contenido de oxígeno menor del 10 %, son similares a los informados por distintos autores para chars de carbón; entre ellos se mencionan los valores de 28.6 Kcal/mol, para lignito devolatilizado a 550 °C en un rango de temperaturas comprendido entre 350 y 400 °C informado por Guerin et al (1970), 31 Kcal/mol, hallado por Dutta y Wen (1977) a 424 - 576 °C para carbón bituminoso devolatilizado a 1020 °C, 29 Kcal/mol, determinado por Tseng y Edgar (1984) para lignito pirolizado a 1000 °C en un rango de temperaturas comprendido entre 350 y 550 °C y con el valor de 29 Kcal/mol, obtenido por Gutierrez et al (1987) a 440 - 500 °C para carbón subbituminoso de Río Turbio pirolizado a 950 °C.

Por otra parte, se encuentra que los chars de maderas son más reactivos que los correspondientes a los componentes individuales analizados, celulosa y lignina, resultando los chars de Algarrobo Blanco y Lengua los más reactivos (Fig. IV.60). A su vez, la reactividad del char de lignina es mayor que la correspondiente al char de celulosa. En base a estos resultados se podría

inferir que la mayor reactividad es provocada por la influencia conjunta de los tres componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) o por el efecto catalítico que producen las impurezas de la madera.

IV.4.4 - Influencia de las características químicas y estructurales sobre la reactividad de las muestras.

Se estudió la influencia de la la composición y la superficie específica sobre la reactividad. Se encontró que la reactividad de los chars de madera (a 400 °C y 10 % v/v de oxígeno) aumenta con el porcentaje de oxígeno (libre de humedad y cenizas) que contienen las mismas (Fig. IV.61). Esta tendencia es similar a la hallada por Dutta y Wen (1977) para la combustión de chars de carbón en aire a 500 °C. Asimismo, se encontró una tendencia decreciente de la energía de activación de los chars estudiados a medida que aumenta el porcentaje oxígeno (libre de humedad y cenizas) de las muestras (Fig. IV.62). Arai et al (1983) encontraron también una tendencia similar analizando la influencia del porcentaje de oxígeno sobre la energía de activación para la combustión de muestras de biomasa pirolizadas a distintas temperaturas.

Se halló una relación exponencial decreciente entre la reactividad de los diferentes chars de madera a 400 °C y el contenido de carbono que varía entre 83.5 y 90.1 % (libre de humedad y cenizas) para las muestras estudiadas (Fig. IV.63). La expresión encontrada fue:

$$\frac{dX/dt}{P_{O_2}^n} = 9.2 e^{-.12\%C} (\text{min}^{-1} \text{atm}^{-1}) \quad (\text{IV.11})$$

Esta relación es similar a la encontrada por Fung y Kim (1984) para la reactividad de diferentes chars y carbones minerales en aire a 500 °C, para porcentajes de carbono comprendidos entre 63 y 93.5 % (libre de humedad y de cenizas).

$$\frac{dX/dt}{P_{O_2}^n} = 6.8 e^{-.12 \%C} (\text{min}^{-1} \text{atm}^{-1}) \quad (\text{IV.12})$$

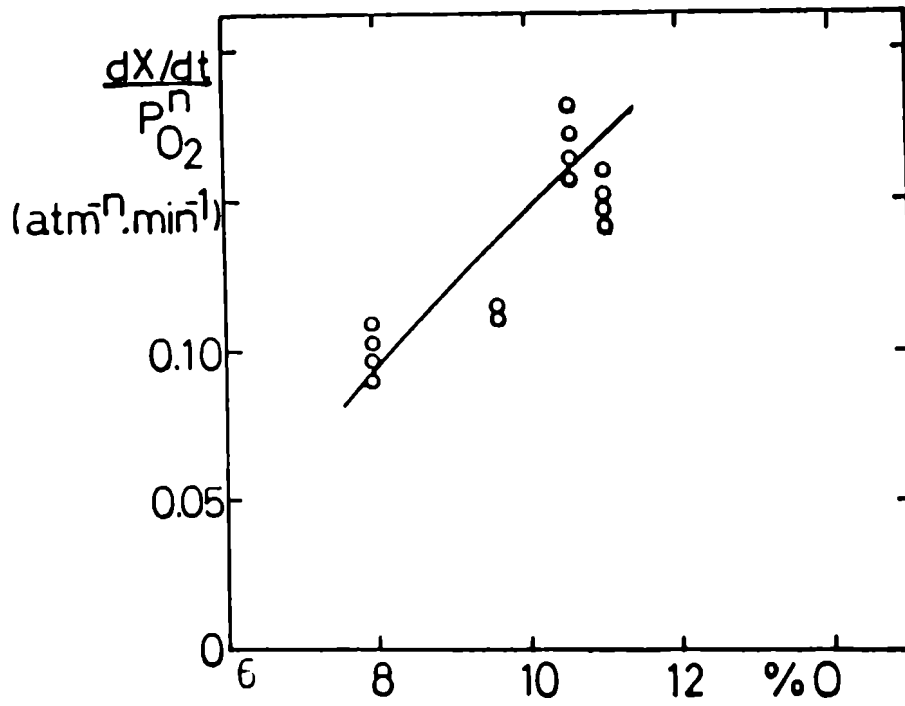


Figura IV.61: Influencia del porcentaje de oxígeno (libre de humedad y cenizas) sobre la reactividad.

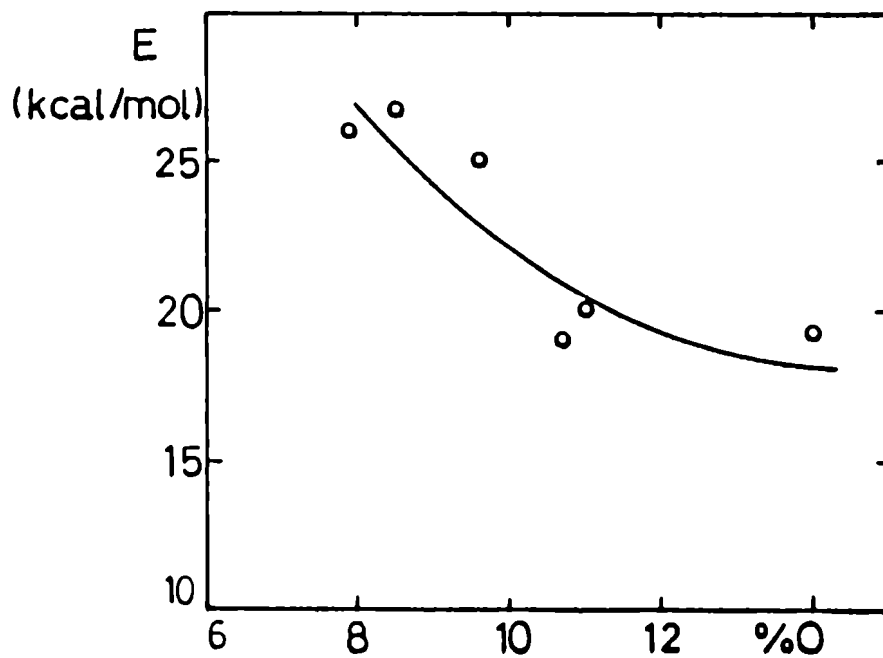


Figura IV.62: Influencia del porcentaje de oxígeno (libre de humedad y cenizas) sobre la energía de activación.

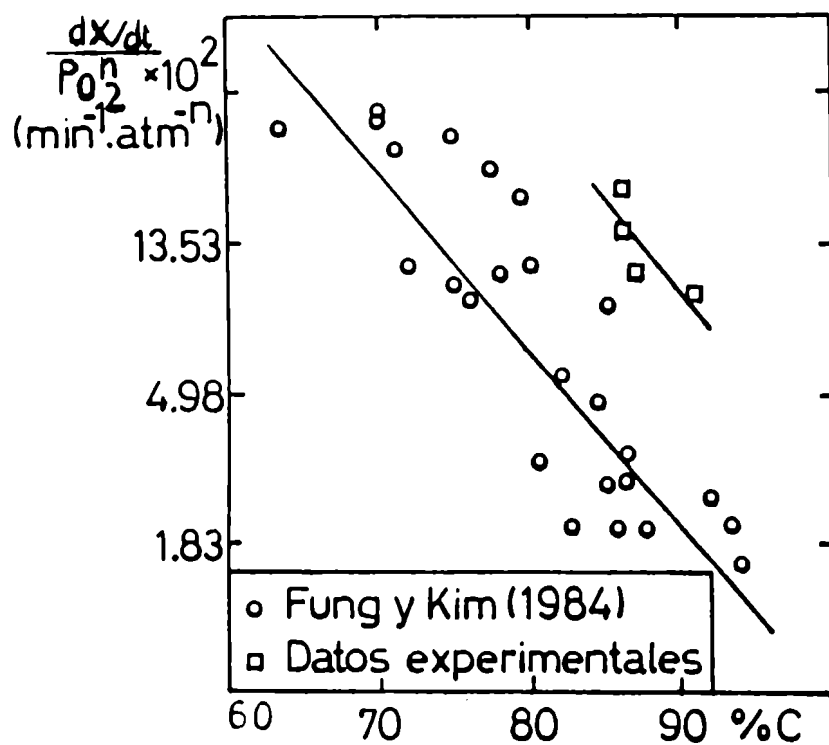


Figura IV.63: Influencia del porcentaje de carbono sobre la reactividad.

Asimismo, se encuentra una tendencia creciente si se analiza la reactividad en función de las relaciones O/C e H/C.

No fue posible establecer una relación entre la reactividad y las superficies específicas calculadas a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno y de dióxido de carbono. Esto podría atribuirse a que no toda la superficie original del char participa en la reacción y a diferencias morfológicas de la estructura porosa de las muestras.

IV.6 - Determinación de los parámetros cinéticos para control difusivo.

Se realizaron algunas experiencias para los chars de las diferentes maderas duras y para el char de lignina a temperaturas de reacción mayores a la máxima indicada en la Tabla IV.13 para cada caso. A partir de los resultados experimentales analizados como conversión versus tiempo se observó que existe una relación lineal.

Se hallaron los órdenes de reacción y considerando válida la expresión de Arrhenius, se determinaron los valores de energía de activación aparentes. En las Figuras IV.64 y IV.65 se presentan el gráfico de orden de reacción aparente y el diagrama de Arrhenius ($\text{Co}_2 = 5\% \text{ v/v}$), respectivamente. En este último no se incluyen los puntos experimentales a fin de visualizar mejor los regímenes de reacción para cada char.

A partir de la Figura IV.65, es posible observar el cambio de control químico a control de transferencia de masa en el film gaseoso para los chars de Quebracho Blanco, Algarrobo Blanco y lignina encontrando que la energía de activación es muy pequeña. A fin de estimar el coeficiente de transferencia de masa se aplicó el modelo de frente móvil con control en película externa a los resultados obtenidos para estos chars. A una dada temperatura, se encontró una relación lineal entre la velocidad de reacción y la presión de oxígeno y de la pendiente de la misma, se halló el número de Sherwood. El mismo era muy pequeño verificando así el control en la película externa. A partir del número de Sherwood se calculó el coeficiente de transferencia de masa, siendo éste de del orden de 0.53 a 1.5 cm/min para los chars de Algarrobo Blanco, Quebracho Blanco y lignina para un diámetro de partícula comprendido entre 44 μm y 88 μm . Los valores obtenidos son similares al hallado por Patel et al (1988) para la combustión de un char de lignito de 75 - 90 μm determinado con un sistema de análisis termogravimétrico del mismo tipo al utilizado aquí.

Por otra parte, del diagrama de Arrhenius (Fig. IV.65) se encuentra que los valores de energía de activación correspondientes a los chars de Lengua y

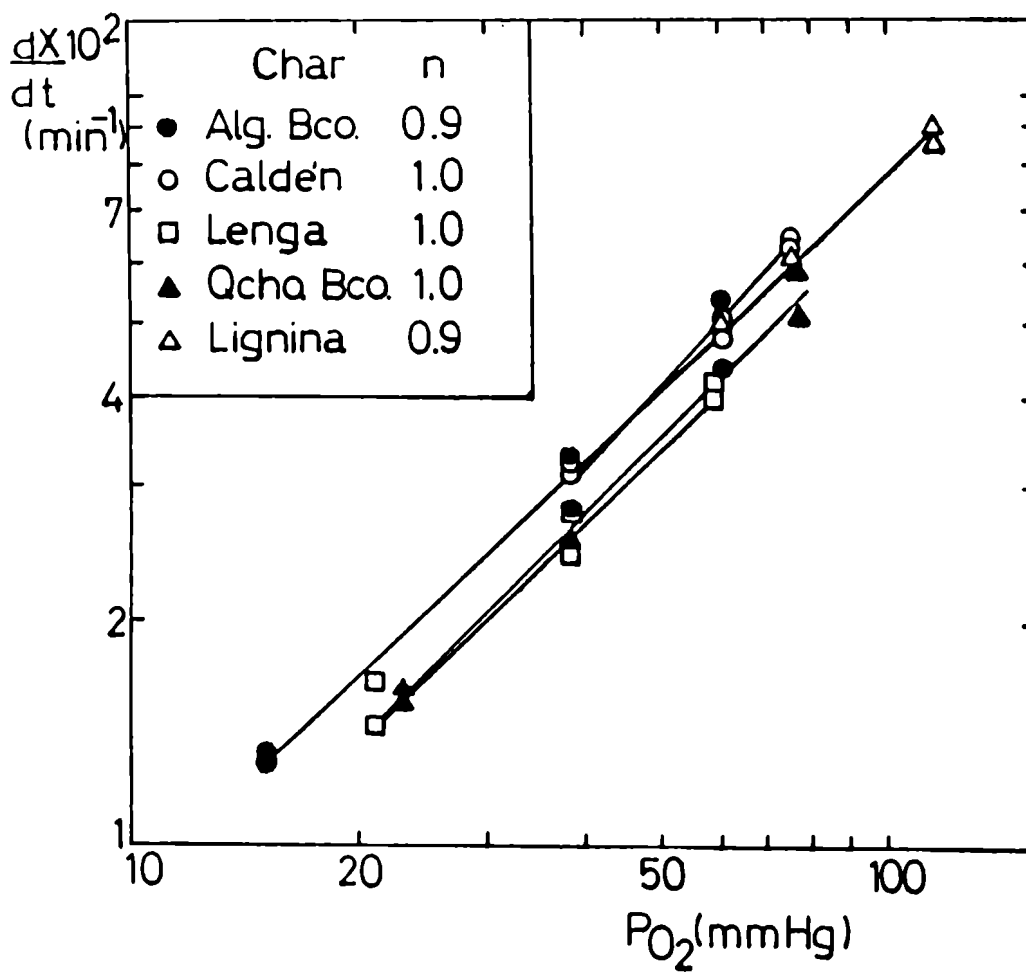


Figura IV.64: Determinación del orden de reacción aparente.

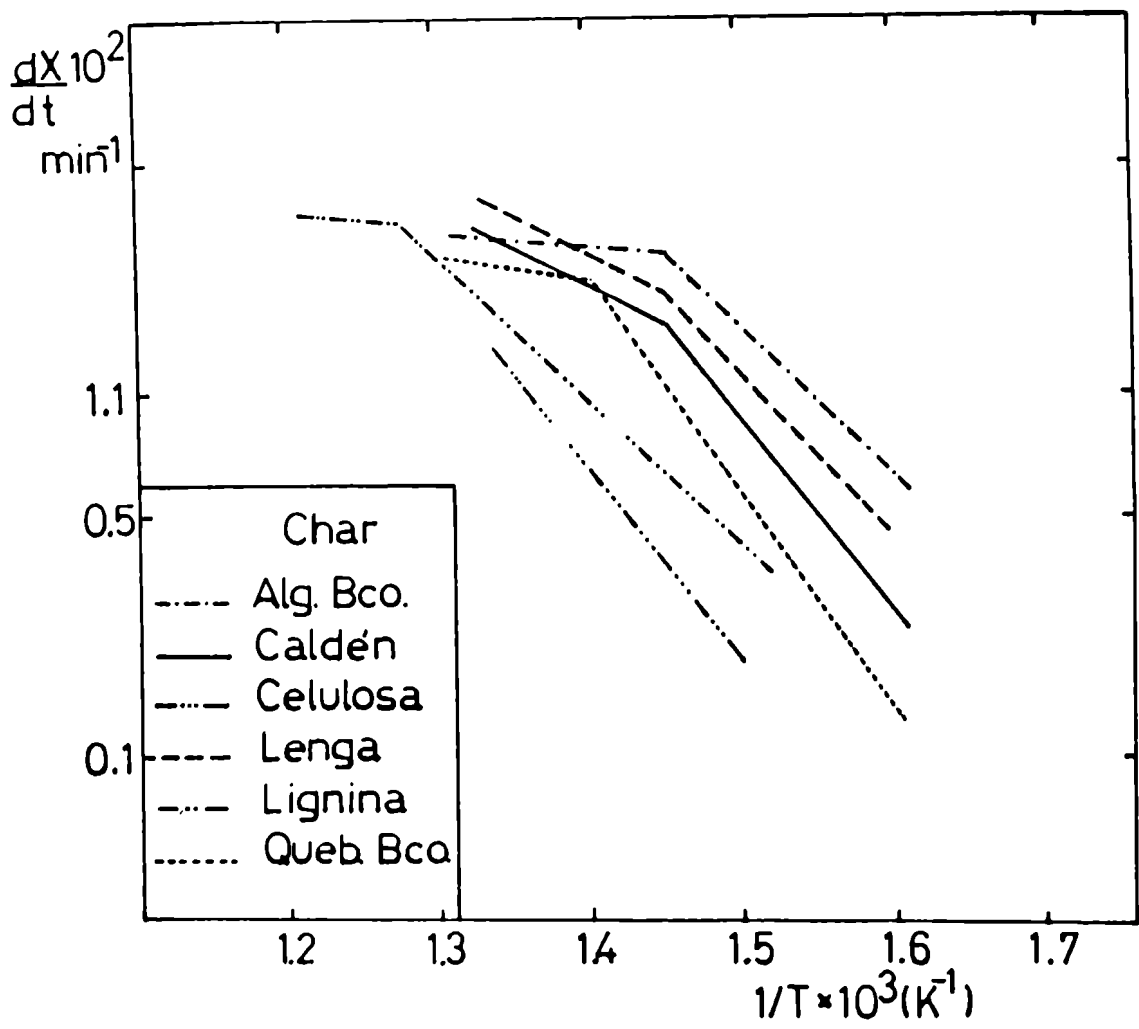


Figura IV.65: Diagrama de Arrhenius. Control químico y difusivo.
 $C_{O_2} = 5\% \text{ V/V.}$

Caldeñ son menores que los correspondientes a control químico. Normalmente este comportamiento se atribuye a control difusivo en poros o mixto. Se calculó el módulo de Thiele encontrándose valores de éste mayores a 0.3, indicando que el control mixto es apreciable a temperaturas mayores a 440 °C.

IV.7 - Análisis térmico diferencial.

En la Tabla IV.14 se informan los resultados obtenidos para las dos maderas, Quebracho Blanco, Algarrobo Blanco y sus chars. En las Figuras IV.66 a IV.68 se ejemplifica el comportamiento de estas muestras, presentándose los DTA en aire y nitrógeno para una madera y el DTA correspondiente al char en aire.

A partir de las experiencias analizadas en atmósfera de nitrógeno pudo observarse que los DTA correspondientes a las dos especies de maderas, Quebracho Blanco y Algarrobo Blanco, presentan un primer pico debido a la deshidratación de las muestras y un segundo atribuible a la devolatilización de la celulosa, hemicelulosa y lignina, principales componentes de la madera, con un máximo a 335- 340 °C. Como era de esperarse, en aire, aparece un pico adicional a temperaturas más altas asociado a la oxidación del sólido residual (char).

Asimismo, operando en aire, los chars obtenidos a partir de estas maderas presentaban el pico correspondiente a la pérdida de agua y el debido a la oxidación de los mismos.

Si bien fue posible diferenciar los picos para las reacciones de pirólisis y/u oxidación, no pudieron ser detectados los correspondientes a la pirólisis de cada uno de los tres principales componentes de la madera.

Tabla IV.14

Resultados obtenidos por análisis térmico diferencial y DTG.

	Análisis térmico diferencial			DTG mín. a T(°C)
	ATM	T(°C)	Pico	
Quebracho Blanco	N ₂	70-110	Zona endotérmica.	335
		200-400	Pérdida de agua. Zona exotérmica. Evolución de volátiles.	
Quebracho Blanco	aire	70-100	Zona endotérmica.	285 422
		260-470	Pérdida de agua. Zona exotérmica.	
		máx 305 máx 422	Comb. vol. de la mad. Oxidación del char	
Char Quebracho Blanco	aire	70-110	Zona endotérmica.	436 469
		370-550	Pérdida de agua. Zona exotérmica.	
		máx 436 máx 469	Picos atribuidos a oxidación del char.	
Algarrobo Blanco	N ₂	70-110	Zona endotérmica.	340
		250-500	Pérdida de agua. Zona exotérmica. Evolución de volátiles.	
	aire	70-110	Zona endotérmica.	292 400
		250-500	Pérdida de agua. Zona exotérmica.	
		máx 315 máx 400	Comb. volátiles. Oxidación del char.	
Char Algarrobo Blanco	aire	70-110	Zona endotérmica.	393
		240-500	Pérdida de agua. Zona exotérmica. Oxidación del char.	
		máx 393		

Figura IV.66: DTA de Quebracho Blanco en aire.

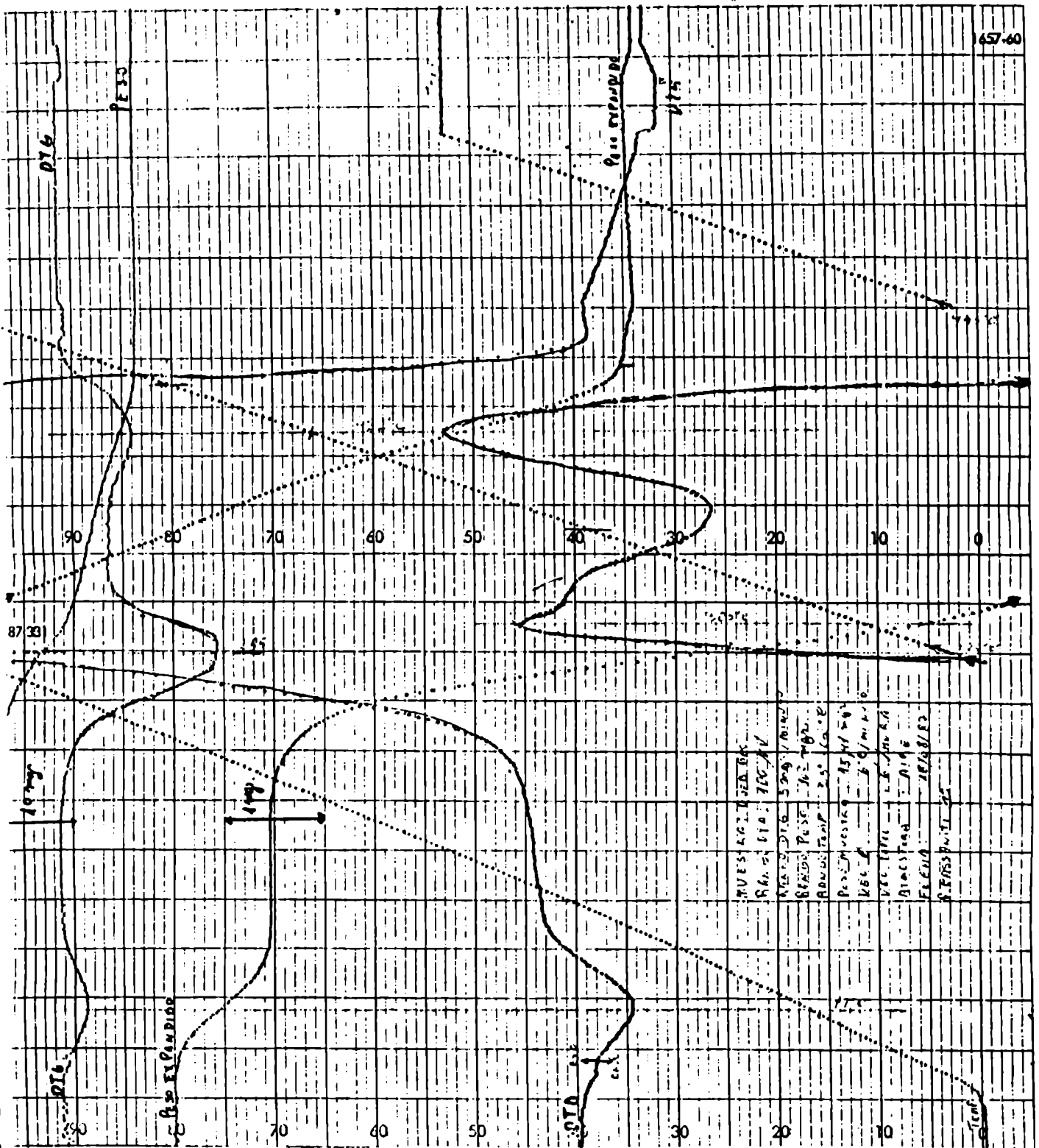


Figura IV.67: DTA del char de Quebracho Blanco en aire.

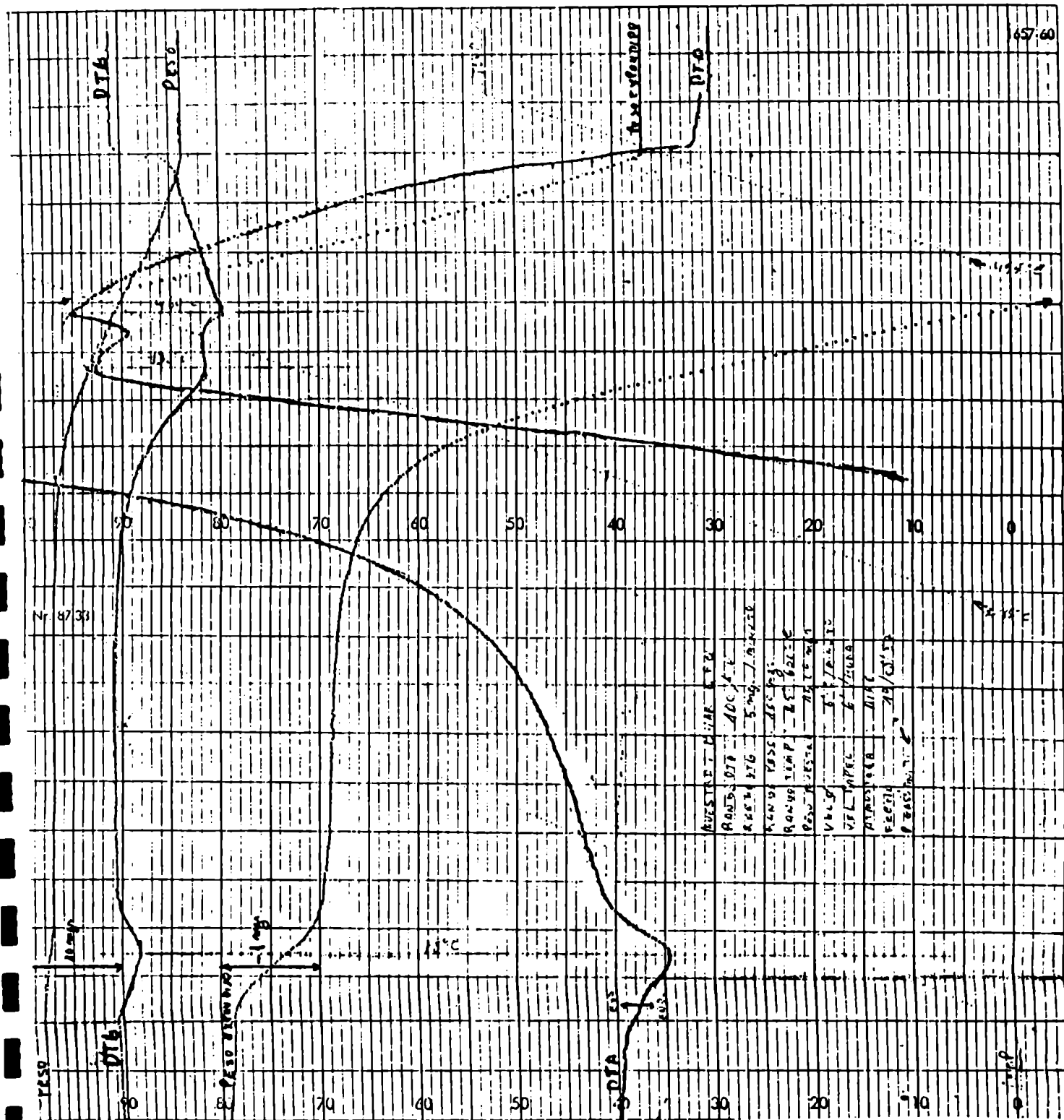
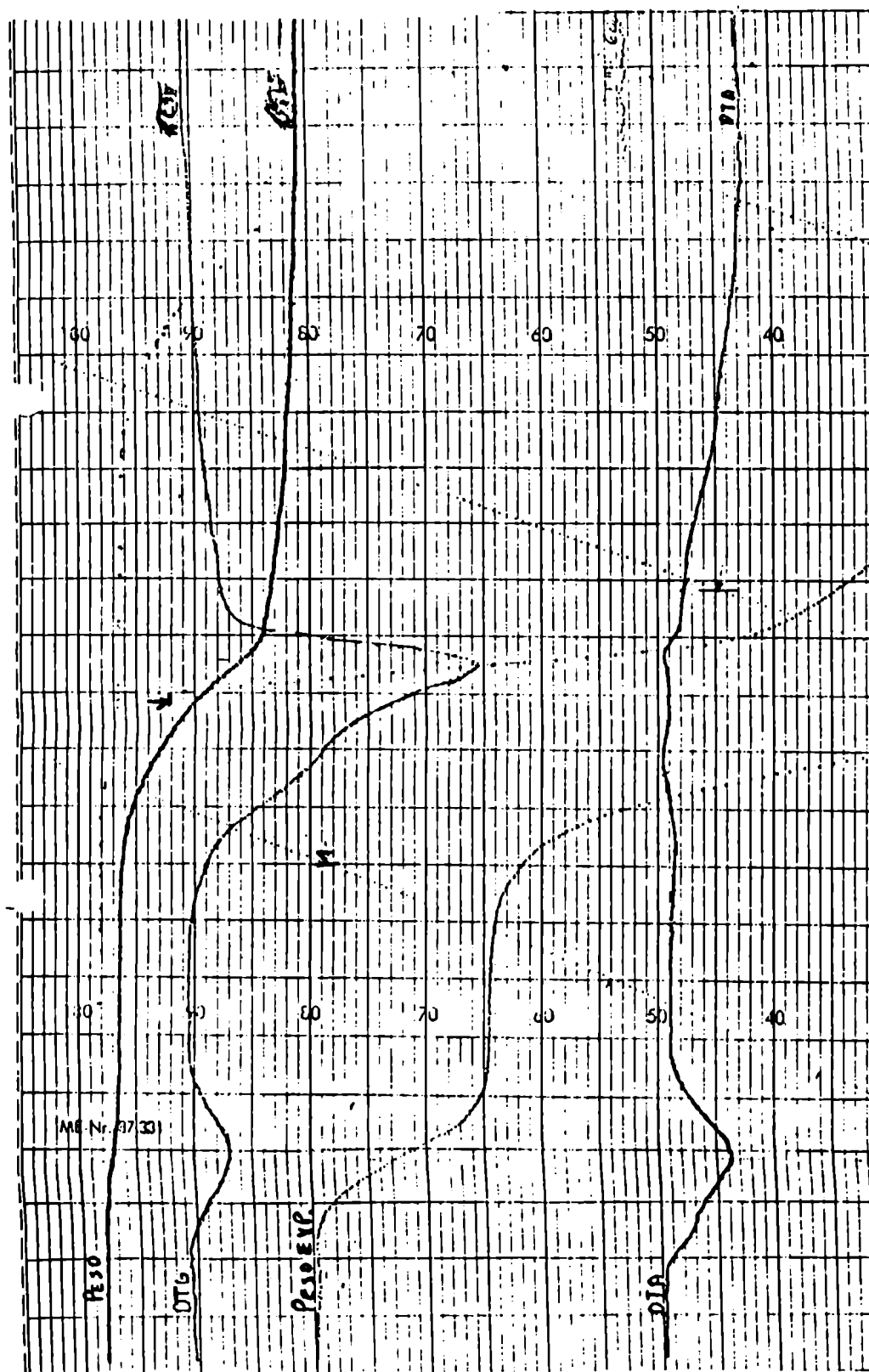


Figura IV.68: DTA de Quebracho Blanco en nitrógeno.

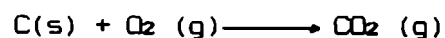


V. - ANALISIS DE LA COMBUSTION DE UNA PARTICULA DE MADERA.

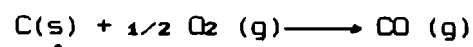
Numerosos autores han estudiado el modelado de la reacción de combustión, tanto para carbón como para madera, aplicando métodos numéricos y resolviendo sistemas complejos mediante métodos computacionales. El primer estudio teórico del quemado de la madera fue realizado por Bamford et al (1946), combinando las ecuaciones de conducción y generación de calor en un sólido pirolizado y considerando cinética de primer orden. Este modelo básico fue usado posteriormente por numerosos investigadores. Fan et al (1977) propusieron un modelo de reacción volumétrico con transferencia simultánea de masa y energía. Maa y Bailie (1978) propusieron el modelo de frente móvil para describir la pirólisis a altas temperaturas.

Se han planteado diferentes esquemas de reacciones en serie y en paralelo, para representar el proceso de combustión. Bukur y Amundson (1982) utilizaron un modelo para la combustión de char de carbón que es una extensión del modelo de película única, considerando una resistencia cinética finita. Analizaron dos casos límites:

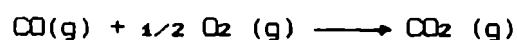
- la oxidación inmediata del monóxido de carbono sobre la superficie de la partícula. La reacción considerada es:



- la oxidación del monóxido de carbono fuera de la capa límite que rodea a la partícula de carbón. Por lo tanto, sobre la superficie ocurre:



Luego el monóxido de carbono es oxidado en la fase gaseosa:



La velocidad de la reacción de combustión puede estar limitada por la

difusión de oxígeno hacia la partícula y/o por la velocidad de consumo de oxígeno producida por la reacción química sobre la superficie de la partícula.

V.1. - Balances de masa y energía.

V.1.1 - Pirólisis.

En el proceso de pirólisis los volátiles pueden transferir calor por convección desde el sólido caliente a la superficie. Según Roberts (1971) el calor de convección entre los gases de pirólisis y el sólido no influye en el proceso.

Si se considera que existe control externo de transferencia de calor, la temperatura en el interior del sólido puede suponerse uniforme. Así, la ecuación del balance de energía resulta:

$$V \rho_s c_p \frac{dT_c}{dt} = \frac{A_p K_g (T_b - T_c)}{r_o (1 - r_o/b)} + A_p \epsilon \sigma_{SB} (T_b^4 - T_c^4) + \sum (-\Delta H_i) k_i(T_c) (m_i - m_{i_f}) \quad i=1,2,3 \quad (V.1)$$

Los balances de masa para cada componente se plantean considerando el modelo volumétrico y cinética de primer orden.

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_i(T_c) (m_i - m_{i_f}) \quad i=1,2,3 \quad (V.2)$$

donde $k_i(T_c) = k_{oi} \exp(-E_i/(R_g T_c))$ (V.3)

Se tiene en cuenta la variación de la densidad durante la pirólisis producida por la liberación de volátiles, planteando una relación lineal entre el radio y la masa de la partícula y considerando a su vez el encogimiento del sólido.

$$r_c = r_o (1 - .367 (1 - \Sigma mi / \Sigma mi_o)) \quad (V.4)$$

Asimismo, se supone que la capacidad calorífica del sólido varía linealmente con la pérdida de masa de la partícula, considerando como valor final la capacidad calorífica del char.

$$c_p = c_{pf} + (c_{po} - c_{pf}) \frac{(\Sigma mi - \Sigma mi_f)}{(\Sigma mi_o - \Sigma mi_f)} \quad (V.5)$$

V.1.2 - Combustión.

El balance de energía para la reacción de combustión se plantea como:

$$V \rho_B c_p \frac{dT_c}{dt} = \frac{A K_p (T_b - T_c)}{r_c (1 - r_c/b)} + e \sigma_{SB} A_p (T_b^4 - T_c^4) + \sum_{j=1,2} A_p \nu_B k_1'(T_c) C_g X_{O_2_{sup}} (-\Delta H_j) \quad (V.6)$$

Siendo ν_B , el factor estequiométrico, igual a 1 si se considera la oxidación inmediata del monóxido de carbono sobre la superficie de la partícula, correspondiendo ΔH_j al calor de combustión a dióxido de carbono. Si se asume que la oxidación del monóxido de carbono ocurre fuera de la capa límite circundante a la partícula de carbón ν_B es igual a 2, y ΔH_j es el calor de combustión a monóxido de carbono.

Para la combustión del char se supuso válido el modelo de frente móvil sin formación de capa de cenizas, considerando además que las propiedades físicas del char, densidad y calor específico, se mantienen constantes. La velocidad de combustión está dada por:

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{\nu_B P M_B k_1'(T_c) C_g X_{O_2_{sup}}}{\rho_B} \quad (V.7)$$

donde $x_{O_2 \text{ sup}} = \frac{x_{O_2 \text{ seno}}}{\left(1 + \frac{k_1'(T_c)}{D}\right) r_c (1 - r_c/b)}$ (V.8)

V.2 - Consideraciones del Modelo.

Se llevó a cabo el estudio de la pirólisis y la combustión de una partícula esférica de madera. Se planteó como primera etapa la pirólisis de ésta, considerando que se pirolizan simultáneamente sus tres constituyentes principales. Como el tiempo de pirólisis es muy pequeño comparado con el de combustión y la evolución de volátiles no permite que el oxígeno alcance la superficie debido al flujo contrario de gases producidos, se pudieron analizar ambos procesos por separado.

Para determinar la constante de reacción de pirólisis de cada componente se utilizaron los parámetros cinéticos determinados por Min (1977). Los valores de estos parámetros se detallan en la Tabla V.1. Con el fin de calcular la masa de char una vez finalizada la etapa de pirólisis, se utilizaron los porcentajes determinados por Beall et al (1974). Según estos autores, el char producido a 600 °C consiste en 5 % de la masa inicial de celulosa, 20 % de la masa inicial de hemicelulosa y 40 % de la masa inicial de lignina.

Se planteó que la pirólisis se vuelve desprezable una vez consumido el 75 % de la partícula de madera, considerando válida la afirmación de Oren (1987). Este autor supone que la masa de madera seca, compuesta por 75 % de volátiles, 23 % de carbono fijo y 2 % de cenizas, se reduce después de la pirólisis, quedando tan sólo un 10 % de volátiles y un 60 % de carbono fijo. Una vez liberados los volátiles que impiden el acceso del oxígeno a la superficie del char, este último difunde a través de la capa límite hacia la superficie del sólido y comienza la combustión.

Para la reacción de combustión se utilizaron los valores de los parámetros cinéticos determinados por Field et al (1967) (Tabla V.1). Los valores de las propiedades físico - químicas empleadas se detallan en la Tabla V.1.

Tabla:V.1

Valores de los parámetros utilizados en el modelo.

Parámetros cinéticos para la reacción de pirólisis (Min, 1977).

$$\begin{array}{ll} k_{o1} = 2.35 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1} & E1 = 39.8 \text{ Kcal/mol} \\ k_{o2} = 8.67 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1} & E2 = 29.6 \text{ Kcal/mol} \\ k_{o3} = 7.6 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1} & E3 = 33.8 \text{ Kcal/mol} \end{array}$$

Calor de pirólisis (Roberts, 1971).

$$\Delta H1 = -17.2 \text{ cal/g de celulosa}$$

$$\Delta H2 = -17.2 \text{ cal/g de hemicelulosa}$$

$$\Delta H3 = -95.7 \text{ cal/g de lignina}$$

Parámetros cinéticos para la reacción de combustión (Field et al, 1967).

$$k1' = 3.21 \cdot 10^6 \text{ (cm/min)} T_c \exp(-17976/T_c)$$

Calor de combustión

$$\Delta H_{cO} = -2233 \text{ cal/g char}$$

$$\Delta H_{cO2} = -8042 \text{ cal/g char}$$

$$\text{Densidad (Pyle y Zaror, 1984)} = 0.45 \text{ g/cm}^3$$

Capacidad calorífica (Pyle y Zaror, 1984).

$$cp_o = 0.6 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

$$cp_f = 0.2 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

Emisividad $e=1$

$$\text{Espesor de la capa límite } b = 1.25 r_c \text{ (cm)}$$

Tabla:V.1 (continuación)

Difusividad de oxígeno en aire

$$D = 5.262 \cdot 10^{-4} \bar{T}^{1.75} \text{ cm}^2/\text{min}$$

Conductividad térmica del aire

$$K_g = 6.8197 \cdot 10^{-5} \bar{T} + 2.761 \cdot 10^{-3} \text{ cal/ min cm K}$$

Composición promedio de las maderas duras y blandas. (Libre de hum).

	Duras (% p/p)	Blandas (% p/p)
celulosa	46.7	57.3
hemicelulosa	27.3	14.2
lignina	26.0	28.5

V.3 - Resultados.

Se estudió la influencia de la temperatura inicial de la partícula y del fluido, concentración de oxígeno y composición de la madera sobre el tiempo de quemado y la evolución de la temperatura de la partícula.

El análisis se llevó a cabo considerando los dos casos límites para la reacción de combustión.

a- Reacción de oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono infinitamente rápida.

b- Oxidación del monóxido de carbono fuera de la capa límite de la partícula de carbón.

Con el fin de comparar las velocidades de combustión a diferentes condiciones se definió el tiempo de quemado como el tiempo requerido para alcanzar el 99 % de conversión. Se encontró que los resultados de tiempo de quemado obtenidos son independientes de la temperatura inicial de la partícula variando la misma entre 373 y 573 K (Tabla V.2). Se fijó la temperatura de alimentación en 373 K.

Se analizó la evolución de la temperatura de partícula y del tiempo de quemado (conversión 0.99) para las maderas duras y blandas. Se consideró la composición promedio de hemicelulosa, celulosa y lignina según la Tabla V.1. Se comprobó que no existían diferencias significativas en los resultados obtenidos al variar la composición.

V.3.1 - Pirólisis.

En el proceso de pirólisis las curvas fueron prácticamente coincidentes para un mismo radio inicial notándose un gran salto de temperatura al comenzar la combustión.

Se comprobó que el tiempo de pirólisis (conversión 0.666) aumenta

Tabla: 42

Tiempos de quemado para diferentes Temperaturas
 iniciales de partícula.
 ($r_0 = 0.1 \text{ cm}$; $X_{O_2} = 0.10$)

T_b (K)	T_o (K)		
	373	473	573
1123	3.43 (3.43)	3.36 (3.43)	3.32 (3.43)
1173	1.7 (1.75)	1.66 (1.75)	1.64 (1.65)
1273	0.49 (0.57)	0.49 (0.57)	0.48 (0.57)

Nota: Los tiempos de quemado están expresados en min
 Los valores entre paréntesis corresponden a la
 oxidación a CO.

cuando disminuye la temperatura del fluido y aumenta el radio de partícula, aunque siempre es menor que treinta segundos.

Se observó una variación muy pequeña en la temperatura final de partícula al modificar la temperatura del fluido entre 1273 K y 1073 K. Dicha diferencia es aproximadamente de 30 K para radios de 1 cm, incrementándose a 60 K para radios de 0.1 cm. Asimismo, se encontró que al disminuir el radio de partícula de 1 cm a 0.1 cm, el valor de la temperatura de la partícula aumenta aproximadamente en 100 K.

V.3.2 - Combustión.

V.3.2.a - Reacción de monóxido de carbono a dióxido de carbono infinitamente rápida.

En las Figuras V.1 y V.2 se presenta la evolución de la temperatura de partícula para diferentes condiciones de operación. A altas temperaturas de fluido y alta concentración de oxígeno, el aumento de la temperatura de partícula es más pronunciado. La temperatura de las partículas de mayor tamaño aumenta lentamente y alcanza un máximo al finalizar la combustión. La temperatura de las partículas pequeñas alcanza un máximo al comienzo de la reacción de combustión y luego tiende rápidamente a la temperatura de fluido. La diferencia en la conducta se debe a que la capa límite alrededor de la partícula es proporcional al radio de la misma; por lo tanto al aumentar el radio es mayor la resistencia a la transferencia masa, por consiguiente, la concentración de oxígeno en la superficie es menor y la velocidad de reacción es más lenta. Por otra parte, la temperatura de la partícula permanece en un valor alto porque se dificulta la disipación del calor generado.

A 20 % v/v de oxígeno y 1273 K en partículas de tamaño pequeño (0.1-0.2 cm de radio) la temperatura de partícula alcanza valores cercanos a los 1470 K para tender rápidamente a la temperatura de fluido. Para radios de 0.5-1 cm la temperatura de partícula aumenta lentamente, llegando a su valor máximo (aprox. 1480 K) al terminar la reacción de combustión.

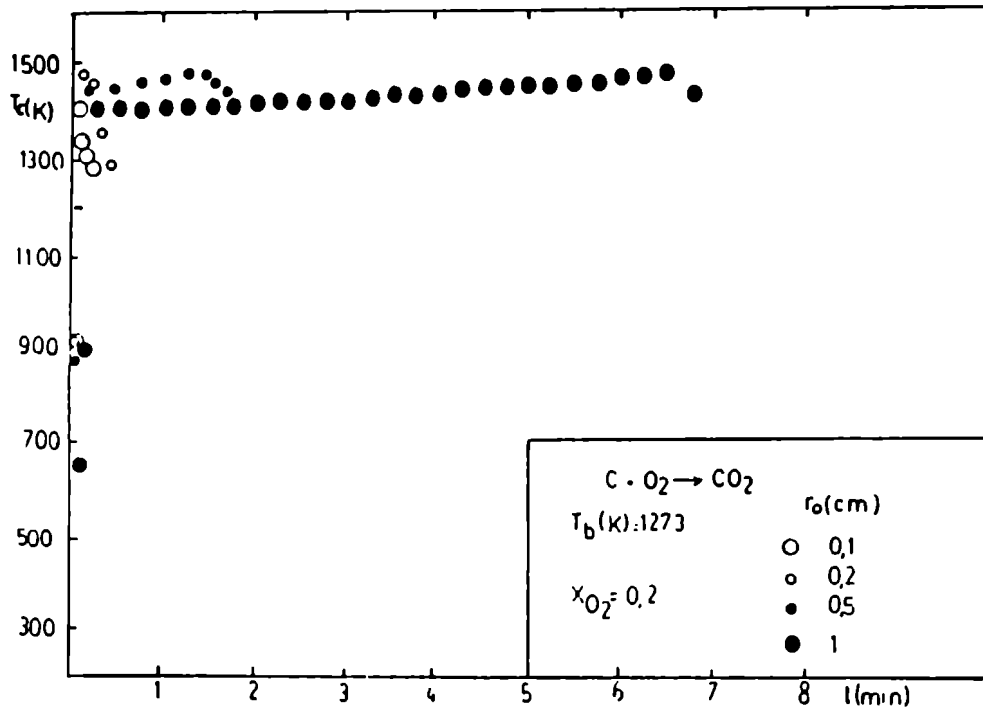


Figura V.1: Evolución de la temperatura de partícula en el tiempo a 1273 K y 20 % v/v de oxígeno.

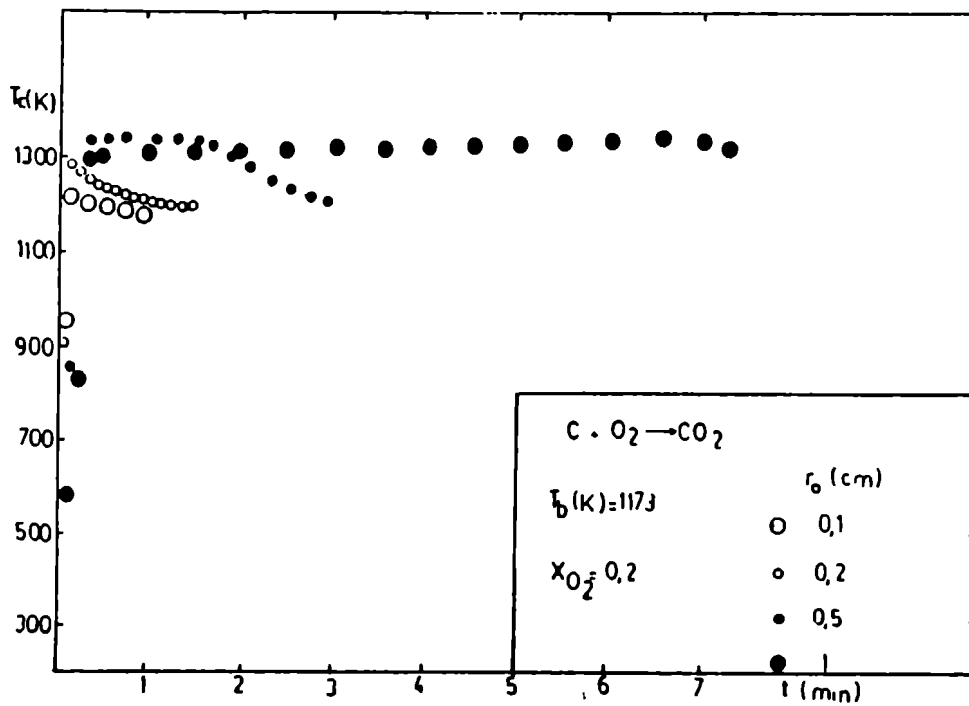


Figura V.2: Evolución de la temperatura de partícula en el tiempo a 1173 K y 20 % v/v de oxígeno.

A 1173 K y 20 % v/v de oxígeno se obtuvieron curvas de características similares, aunque el salto térmico es menor. Las temperaturas alcanzadas por la partícula son de 1200 ,1300 y 1340 K para radios de 0.1, 0.2 y 0.5 cm, respectivamente.

A 1123 y 1073 K y 20 % v/v de oxígeno la temperatura de partícula al comienzo de la reacción de combustión sobrepasa en 20 a 30 K a la temperatura de fluido tendiendo luego lentamente a ésta.

A 10 % v/v de oxígeno el aumento de la temperatura no es tan acentuado ya que la reacción ocurre más lentamente. Para altas temperaturas de fluido y 0.5-1 cm de radio de partícula, la temperatura alcanzada al comienzo de la reacción de combustión se mantiene prácticamente constante hasta conversión 0.9, cayendo luego lentamente a la temperatura de fluido (Figura V.3).

Para radios de partícula de 0.1-0.2 cm, se observó el mismo comportamiento para todas las temperaturas de fluido estudiadas. En la Figura V.4 se presentan las curvas para 0.2 cm de radio y las diferentes temperaturas de fluido a 10 % v/v de oxígeno. La temperatura alcanza un valor máximo al comienzo de la combustión, que supera la temperatura de fluido, manteniéndose prácticamente constante durante toda la reacción.

Es posible explicar el comportamiento de las curvas considerando que, para partículas de mayor tamaño, la disipación de calor es más lenta y por lo tanto la temperatura de partícula se mantiene en un valor alto por más tiempo. Asimismo, las partículas de menor radio, al tener mayor área expuesta, disipan más rápidamente el calor y por lo tanto tienden rápidamente a la temperatura del fluido.

V.3.2.b - Oxidación de monóxido de carbono fuera de la capa límite de la partícula de carbón.

Como cabe esperar, el efecto en la temperatura de partícula es menor, ya que la reacción de oxidación sobre la superficie es incompleta y el calor de combustión es menor.

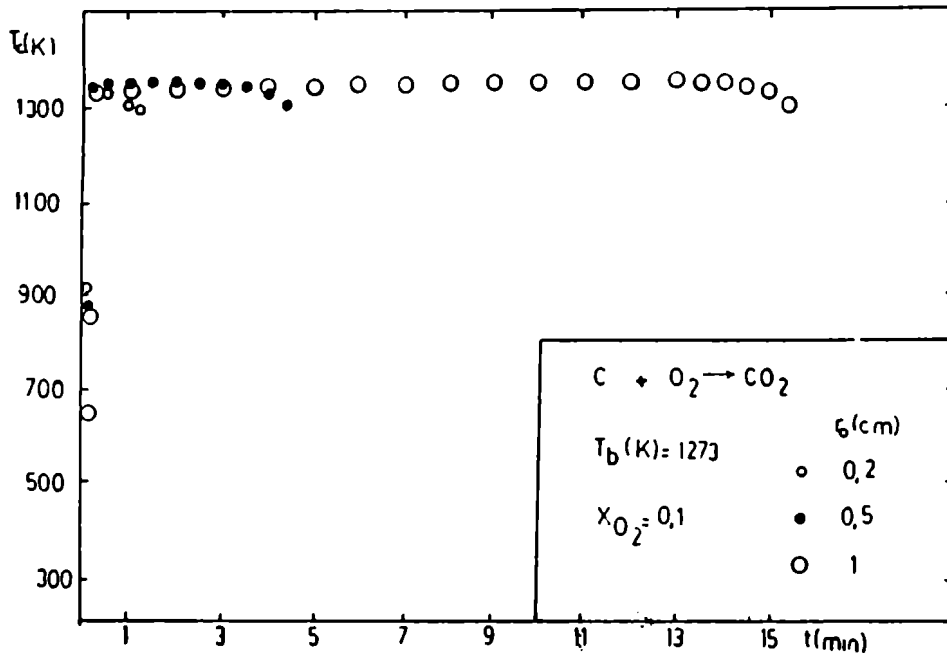


Figura V.3: Evolución de la temperatura de partícula en el tiempo a 1273 K y 10 % v/v de oxígeno.

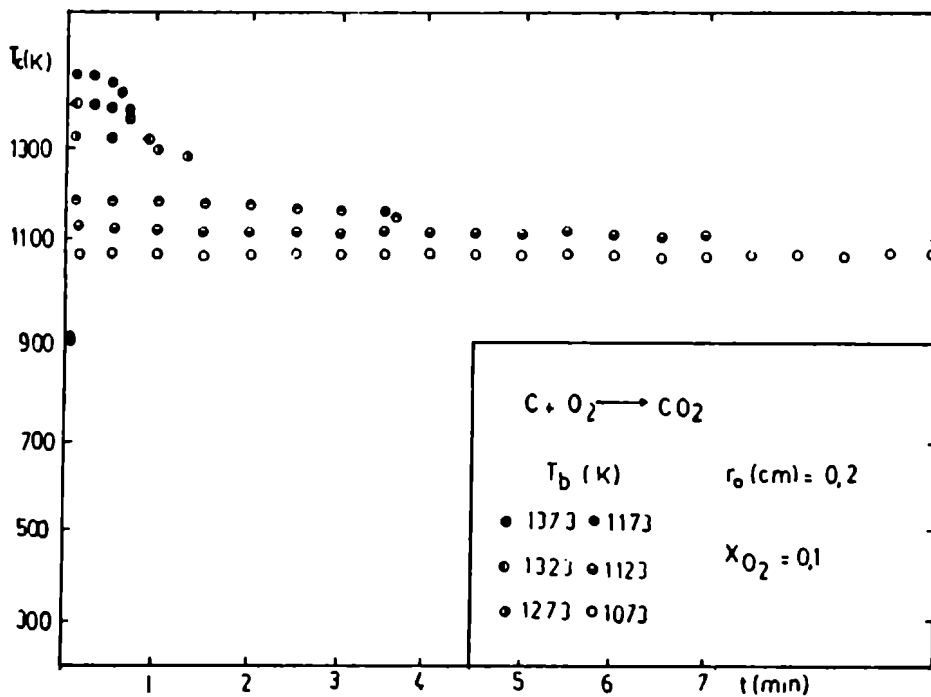


Figura V.4: Evolución de la temperatura de partícula en el tiempo para 10 % v/v de oxígeno y 0.2 cm de radio inicial.

Para partículas de tamaño pequeño (0.1-0.2 cm de radio) el comportamiento es similar para cualquiera de las temperaturas de fluido o concentraciones de oxígeno estudiadas. La temperatura alcanza su valor máximo al comienzo de la reacción de combustión y luego cae a la temperatura de fluido. La caída es menos pronunciada si se disminuye la temperatura de fluido o se baja la concentración de oxígeno.

Cabe destacar el comportamiento de las curvas para radios de 0.5-1 cm. A altas temperaturas de fluido la temperatura de partícula se mantiene a niveles elevados tendiendo a aumentar ligeramente al finalizar la combustión. Al disminuir la temperatura de fluido se revierte la tendencia comportándose de la misma forma que las partículas pequeñas.

En la Figura V.5 se presentan las curvas temperatura de partícula versus tiempo a 1273 K y 20 % v/v de oxígeno para los distintos diámetros de partícula (0.1 a 1 cm de radio).

V.3.3- Tiempo de quemado.

En las Tablas V.3 y V.4 se presentan los resultados obtenidos para todas las concentraciones de oxígeno, temperaturas de fluido y radios de partícula estudiados. Se observa que el tiempo de quemado es mucho mayor para bajas temperaturas de fluido, siendo más acentuada la diferencia a concentraciones bajas de oxígeno donde la fuerza impulsora es menor.

A 1273 K y 20 % v/v de oxígeno, a medida que disminuye el radio la relación entre los tiempos de quemado para la reacción de combustión a monóxido y dióxido de carbono es mayor, mientras que a bajas temperaturas de fluido (1123 K) esta tendencia se invierte.

Para pequeños tamaños de partícula (0.1-0.2 cm de radio) a cualquiera de las concentraciones de oxígeno analizadas, la diferencia de los tiempos de quemado entre las dos reacciones de combustión disminuye a medida que disminuye la temperatura de fluido.

Graficando en escala logarítmica los tiempos de quemado en función del

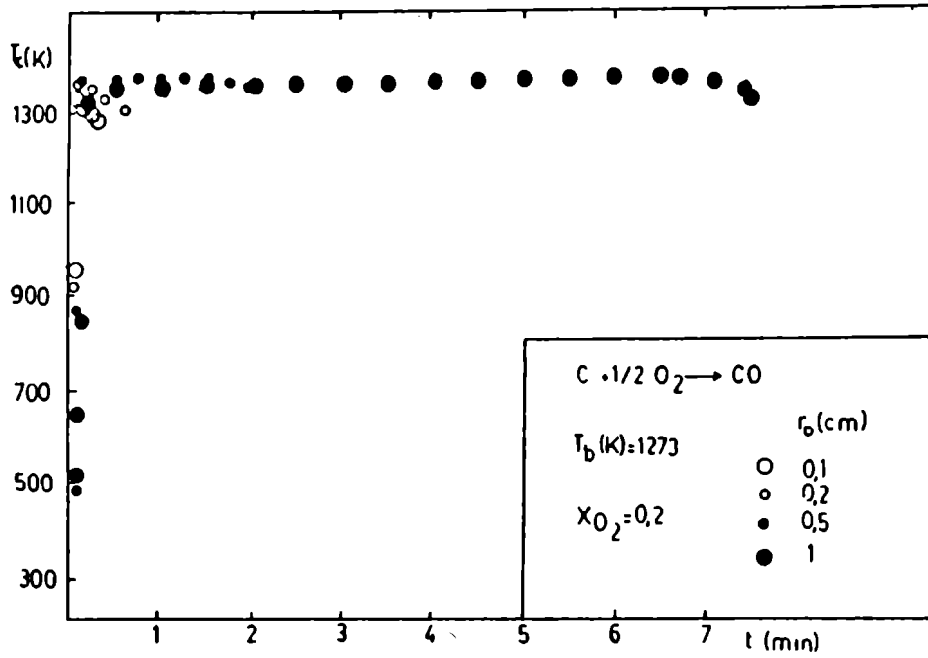


Figura V.5: Evolución de la temperatura de partícula con el tiempo a 1273 K y 20% v/v de oxígeno. Oxidación a CO.

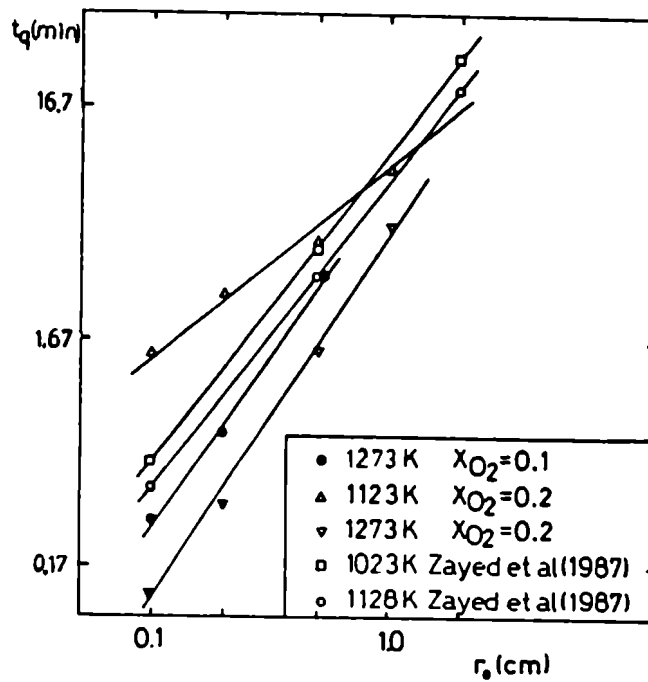


Figura V.6: Relación entre el tiempo de quemado y el radio de partícula.

Tabla V.3

Tiempos de quemado para diferentes tamaños de partícula
 $(X_{O_2} = 0.20)$

$T_b(K)$	$r_o(cm)$			
	0.1	0.2	0.5	1
1073	3.4 (3.57)	6.4 (6.95)	13.2 (16.5)	21.9 (32.9)
1123	1.53 (1.70)	2.7 (3.30)	4.6 (16.5)	9.4 (16.0)
1173	0.70 (0.80)	1.08 (1.57)	2.20 (4.00)	7.0 (10.0)
1273	0.15 (0.24)	0.31 (0.51)	1.50 (1.90)	5.70 (6.60)

Nota: Los tiempos de quemado están expresados en min
 Los valores entre paréntesis corresponden a la
 oxidación a CO.

Tabla V.4

Tiempos de quemado para diferentes tamaños de partícula
 $(x_{O_2} = 0.10)$

T_b (K)	r_0 (cm)			
	0.1	0.2	0.5	1
1073	7.2 (7.3)	14.0 (14.4)	33.7 (36.3)	70.0 (75.4)
1123	3.3 (3.5)	6.43 (6.90)	15.8 (17.6)	33.7 (39.3)
1173	1.65 (1.75)	3.2 (3.6)	8.1 (10.0)	20.7 (24.7)
1273	0.5 (0.56)	1.0 (1.25)	3.8 (4.5)	13.3 (14.5)

Nota: Los tiempos de quemado están expresados en min
 Los valores entre paréntesis corresponden a la
 oxidación a CO.

tamaño de partícula, se observa que que a 20 % v/v de oxígeno la pendiente aumenta, de .8 a 1.6, al variar la temperatura del fluido entre 1123 y 1273 K (Fig. V.6). Este cambio de pendiente se debe a que a mayor temperatura la velocidad de reacción aumenta y se produce un cambio de control químico a control de transferencia de masa en la película externa. En un sistema isotérmico la pendiente a bajas temperaturas, control químico, es uno y la pendiente toma el valor correspondiente al Sherwood, que es constante e igual a dos, al cambiar el control a transferencia de masa en película externa. Las diferencias en los valores de las pendientes obtenidas aquí, se las puede atribuir a la influencia del tiempo de pirólisis, ya que este tiempo no es despreciable en partículas pequeñas. Diversos autores (Massoudi, 1978; Zayed et al, 1987) encontraron una dependencia similar a la determinada en este trabajo, entre el tiempo de quemado y el diametro de partícula.

V.3.4 - Variación de la constante cinética para la reacción de combustión.

Como existe una gran disparidad en los valores de constantes cinéticas de reacción hallados en bibliografía, se analizó que efecto produce la variación de la constante cinética de la reacción de combustión. Se observó que el comportamiento es similar al correspondiente a constantes cinéticas más bajas, alcanzando temperaturas de partícula mucho más altas y tiempos de quemado más pequeños. Los tiempos de quemado para un mismo radio aumentan ligeramente al bajar la temperatura de fluido (Tabla V.5).

En la Figura V.7 se comparan las curvas con diferentes constantes cinéticas a 1273 K y 20 % v/v de oxígeno para 0.5 y 1 cm de radio. A menor concentración de oxígeno se observó el mismo efecto aunque el incremento en la temperatura es menor debido a la menor fuerza impulsora.

V.3.5 - Comportamiento en estado estacionario.

Se analizó la relación entre la temperatura de partícula y la temperatura de fluido en estado estacionario. El comportamiento para la pirólisis de

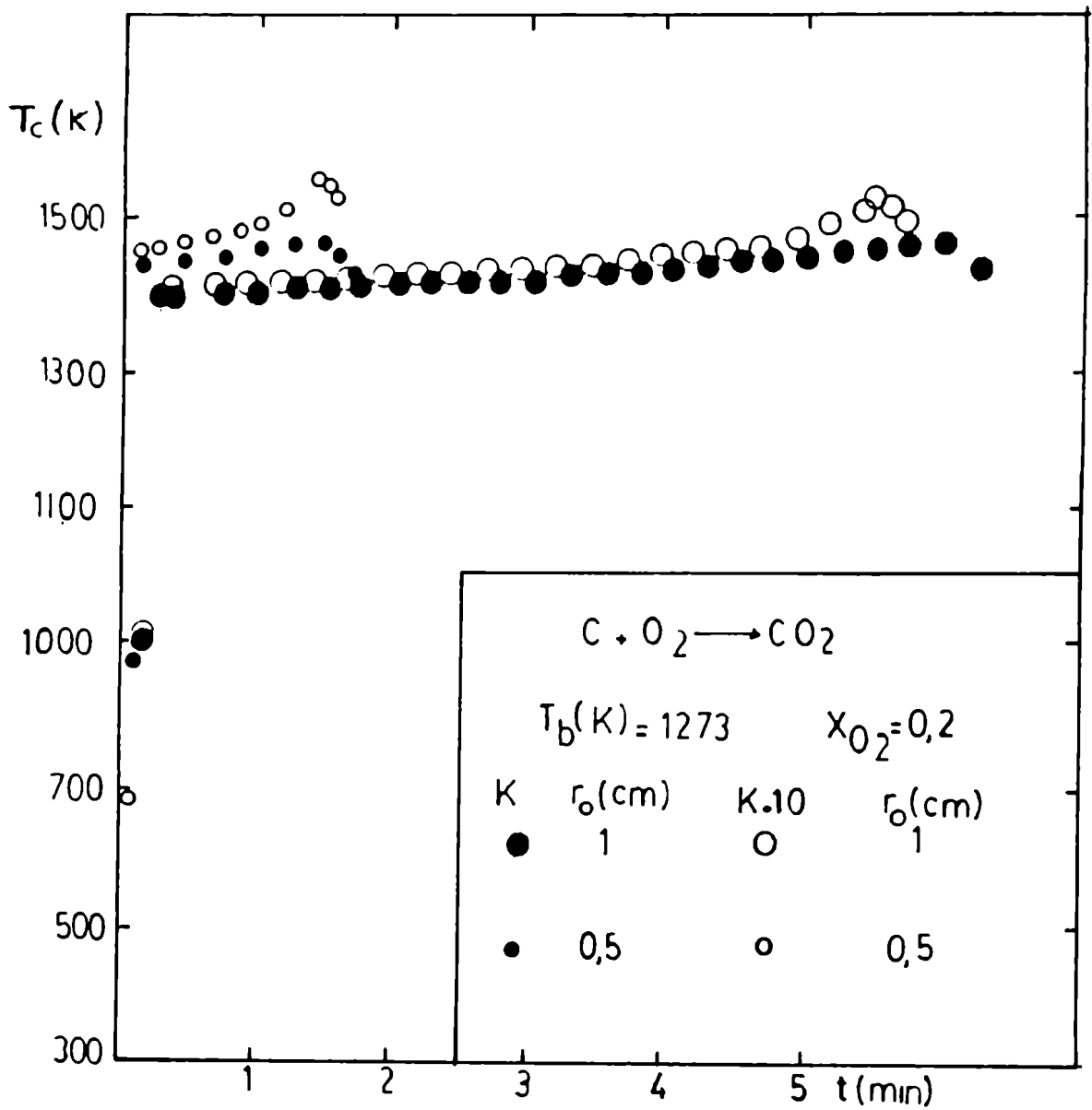


Figura V.7: Evolución de la temperatura de partícula con el tiempo para diferentes constantes cinéticas de combustión.

Tabla V.5

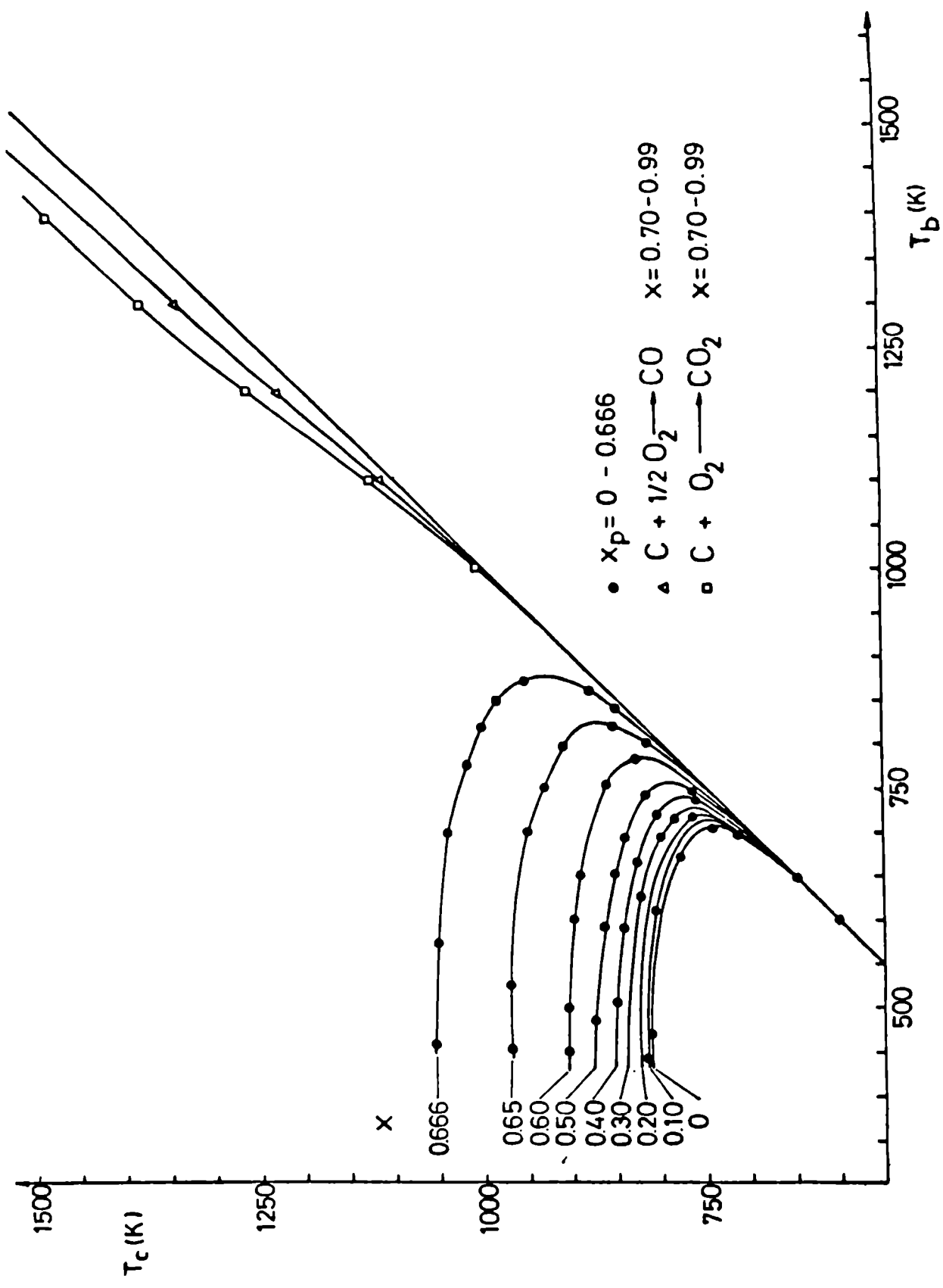
Tiempos de quemado para diferentes tamaños de partícula
(oxidación a CO_2 , $X_{\text{O}_2} = 0.20$)

T_b (K)	r_0 (cm)			
	0.1	0.2	0.5	1
1073	0.11 (0.58)	0.28 (1.07)	1.51 (3.92)	6.0 (13.9)
1123	0.08 (0.27)	0.26 (0.67)	1.43 (3.30)	5.70 (12.5)
1173	0.07 (0.17)	0.24 (0.55)	1.40 (3.10)	5.50 (11.7)
1273	0.06 (0.13)	0.22 (0.46)	1.30 (2.70)	5.20 (11.0)

Nota: Los tiempos de quemado se expresan en min
Los valores entre paréntesis corresponden a $X_{\text{O}_2} = 0.10$.

maderas duras y blandas presenta una pequeña variación para conversiones bajas, superponiéndose a conversiones altas. Se encontraron dos valores de temperatura de partícula a la misma temperatura de fluido (Figura V.8). Dichos valores tendien a igualarse al aumentar la temperatura de fluido. Para maderas duras esta temperatura crítica aumenta desde 705 a 878 K al aumentar la conversión de 0 a 0.666. Un efecto similar se obtiene para las maderas blandas disminuyendo la diferencia al aumentar la conversión. El brazo más bajo corresponde al estado estacionario estable y el más alto al inestable. No se encontró el tercer brazo característico de este tipo de curvas, que corresponde a control de transferencia de masa.

Para la combustión del char se analizaron los casos límites de la reacción de combustión (oxidación a monóxido y dióxido de carbono, Figura V.8). Se observó en ambos casos un solo estado estacionario donde la temperatura de la partícula aumenta al incrementar la temperatura del fluido, siendo independiente de las distintas conversiones analizadas. Asimismo, como cabe esperar, este sobrecalentamiento es menor para la reacción de oxidación a monóxido de carbono, ya que su calor de combustión es menor que el de la reacción a dióxido de carbono.



VI. - CONCLUSIONES.

En el presente trabajo, se llevó a cabo la caracterización química y estructural de cuatro diferentes especies de maderas duras y de celulosa y lignina, dos de sus principales componentes, devolatilizadas en atmósfera de nitrógeno (chars), como así también la determinación de los parámetros cinéticos para la reacción de combustión de las mismas. Asimismo, se propuso un modelo que permite simular el comportamiento de la pirólisis y combustión de una partícula de madera. A partir de los estudios realizados en esta tesis, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

Los resultados obtenidos mediante la caracterización química permiten determinar e interrelacionar la composición de las muestras, encontrando, en todos los casos, que aquellas con menor contenido de carbono presentan un mayor contenido de oxígeno y un menor contenido de hidrógeno y compuestos volátiles. Estas relaciones concuerdan con las encontradas en bibliografía para materiales carbonosos.

Los resultados de la caracterización estructural indican que las maderas presentan características de sólidos macroporosos; los correspondientes a los chars de maderas y de celulosa y lignina evidencian además la presencia de microporos. La distribución de tamaño de poros de los chars de maderas, mediante porosimetría de mercurio y adsorción de nitrógeno, permiten determinar macroporos y microporos del orden de 7 a 17 μm y de 7 a 12 Å de radio, respectivamente.

Las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica permiten visualizar la estructura de las distintas muestras, las diferencias morfológicas existentes entre las mismas y corroboran los resultados de distribución de tamaño de macroporos de los chars de maderas determinados a partir de la porosimetría de mercurio. Las muestras de chars de madera presentan un aspecto fibroso y una estructura porosa de tipo direccional capilar.

A partir del estudio cinético se determinaron los parámetros cinéticos intrínsecos, orden de reacción y energía de activación. La evaluación de los

mismos se realizó a partir del ajuste de los resultados experimentales mediante modelos sólido reactivo - gas. El comportamiento de los chars de celulosa y Quebracho Blanco se representa satisfactoriamente mediante el modelo homogéneo. En cambio, ninguno de los dos modelos más sencillos, frente móvil y homogéneo, ajustaba adecuadamente los resultados obtenidos para los cuatro chars restantes y fue necesario recurrir a modelos más complejos, que consideran simultáneamente las intersecciones entre los poros y los cambios en la estructura durante la reacción química. En este sentido, el modelo de poros al azar representa adecuadamente el comportamiento de los chars de Algarrobo Blanco, Caldén, Lenga y lignina en atmósfera de oxígeno.

Los parámetros cinéticos para aquellos chars que presentan un máximo en la velocidad reacción se determinaron también evaluando la velocidad de reacción a un nivel de conversión fijo. Las diferencias entre los parámetros cinéticos determinados a partir del modelo de poros al azar o considerando la velocidad de reacción para una dada conversión fija pueden atribuirse a que en el primer caso estos parámetros se calculan considerando el comportamiento del char para todo el rango de conversiones, mientras que en el último el análisis se lleva a cabo únicamente a un nivel de conversión.

Los valores de energía de activación para la reacción de combustión de los chars cuyo contenido de oxígeno es menor que el 10 %, celulosa, Quebracho Blanco y Caldén son similares entre sí y coinciden con los encontrados en bibliografía para chars de diferentes tipos de carbón en rangos similares de temperatura. A su vez, estos valores son mayores que los correspondientes a la reacción de combustión de chars que presentan un contenido de oxígeno mayor del 10 %, Algarrobo Blanco, Lenga y lignina.

Los chars de maderas son más reactivos que los correspondientes a los componentes analizados, celulosa y lignina, resultando los chars de Algarrobo Blanco y Lenga los más reactivos. Esta mayor reactividad es provocada por la influencia conjunta de los tres constituyentes principales de la madera.

Se analizaron algunas experiencias para los chars de maderas duras y de lignina a temperaturas de reacción mayores a las correspondientes a control químico y se estableció para cada caso las condiciones de operación donde se

produce el cambio de control.

Considerando conjuntamente los resultados obtenidos a partir de la caracterización química y estructural de los chars y los correspondientes al estudio cinético se concluye que el comportamiento de un char de madera en atmósfera de oxígeno depende significativamente de la estructura y la composición química del mismo y de las modificaciones morfológicas durante el transcurso de la reacción.

El estudio de la pirólisis y combustión de una partícula esférica de madera indica que el comportamiento de la misma no es significativamente diferente entre las maderas duras o blandas y la temperatura inicial de partícula no afecta apreciablemente los resultados obtenidos.

Para la combustión a dióxido de carbono de partículas de char de madera cuyos radios son superiores a 0.5 cm, se observa que a temperaturas bajas de fluido o concentraciones bajas de oxígeno, condiciones de operación de un lecho fluidizado, la temperatura de partícula se mantiene constante y el tiempo de quemado es mayor a 10 minutos. Asimismo, analizando la reacción de combustión a monóxido de carbono se encuentra que la temperatura de la misma se mantiene constante durante toda la reacción, como consecuencia del menor calor de combustión. Por otra parte, considerando valores mayores para la constante cinética, el comportamiento, en ambos casos (reacción de combustión a dióxido y monóxido de carbono), es similar al correspondiente a los valores más bajos de las constantes cinéticas, alcanzando temperaturas de partícula más elevadas y tiempos de quemado más pequeños.

En estado estacionario, la pirólisis de la partícula de madera presenta, para cada valor de conversión, dos estados uno estable y otro inestable. Para las reacciones de combustión a monóxido y dióxido de carbono se observa un sólo estado estable independiente de la conversión, siendo el sobrecalentamiento menor para la reacción de oxidación a monóxido de carbono.

Apéndice I: Método Klason.

Este método consiste en la remoción de celulosa y otros componentes por hidrólisis, dejando a la lignina como un residuo insoluble. Primeramente se extraen las grasas, resinas, pigmentos, ácidos orgánicos y aceites volátiles del aserrín seco con una mezcla 1:2 alcohol-benceno. Se lava la muestra con agua, se seca y se agrega H_2SO_4 70 % enfriado previamente a $10\text{ }^{\circ}C$. La mezcla se agita antes que se produzca la gelatinización (aprox. 3 min.) y luego se coloca en un baño frío. Después de una hora, cuando la mezcla comienza a aclararse, se vuelve a agitar durante 10 min, para asegurar el contacto del ácido con el aserrín. Se deja decantar durante 15 horas en un baño a $10\text{ }^{\circ}C$. Se diluye la mezcla con agua (37 o 38 vol), se agita bien y se la calienta a reflujo durante 4 horas. Se filtra el producto y se lo lava con agua caliente. La lignina obtenida es luego secada y tamizada (Hawley, 1952).

Apéndice II: Adsorción física.

La adsorción física es el resultado de la interacción generalmente débil (como consecuencia de las fuerzas de Van der Waal's) entre un gas y un sólido. Todo el gas adsorbido puede ser removido sin variar la temperatura. Asimismo, el grado de adsorción es proporcional a la superficie cubierta y disminuye al aumentar la temperatura.

La cantidad de gas adsorbido por un sólido bajo condiciones de equilibrio se expresa como porcentaje de masa o volumen de gas en condiciones normales por unidad de masa de sólido (adsorbente). La representación de las isothermas de equilibrio se realiza como porcentaje adsorbido versus la presión relativa, que es la relación entre presión de equilibrio y la presión de saturación.

Brunauer, Emmett y Teller (1937, 1938) han clasificado las isothermas de adsorción en cinco tipos. Las isothermas de tipo I siguen el comportamiento descrito por Langmuir y representan a los sólidos microporosos. Estos materiales poseen poros de dimensiones comparables a la de una molécula de gas, por lo tanto el campo de potencial de las paredes vecinas se superpone produciendo un aumento apreciable en la adsorción, llenando completamente los poros a presiones bajas. Se caracterizan por poseer un plateau que es aproximadamente horizontal el cual puede mostrar una cola al acercarse a la presión de saturación.

Las otras isothermas son desviaciones de este comportamiento, por no cumplir alguna de las suposiciones del modelo (no interacción entre centros activos ocupados y libres, centros con la misma actividad, calor de adsorción constante, etc). Las isothermas de tipo II describen sólidos no porosos. Su forma es sigmoidea y aumenta hacia el infinito cuando la presión relativa se aproxima a la unidad, como consecuencia de la formación de multicapas de espesor indefinido. Las isothermas de tipo III y V indican que el sólido es macroporoso o no poroso. Las de tipo III tienen una forma convexa en toda su extensión; esto indica la formación de multicapas de espesor indefinido. Las isothermas de tipo V tienen forma convexa y tienden a un valor máximo al aproximarse a la presión de saturación. Las de tipo IV representan el comportamiento de sólidos mesoporosos. Son similares a las de tipo II y su

diferencia con éstas radica en que a presiones relativas cercanas a la unidad tienden a un valor máximo de adsorción.

A.II.1 - Determinación de superficie específica. Método BET.

Un método muy común para medir superficies específicas se basa en la adsorción física de un gas sobre la superficie de un sólido.

Brunauer, Emmet y Teller (1937, 1938) modificaron la expresión de Langmuir, extendiéndola a adsorción en multicapas. La expresión se obtiene igualando la velocidad de condensación de las moléculas de gas sobre la superficie y la velocidad de evaporación de las mismas.

$$\frac{P}{v_a (P_s - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)}{v_m C} \frac{P}{P_s} \quad (\text{A.II.1})$$

Esta ecuación supone la formación de infinitas capas cuando P/P_s se aproxima a la unidad, y por consiguiente es aplicable a la adsorción con multicapas de espesor indefinido, pero libre de condensación capilar. Asimismo, esta ecuación representa satisfactoriamente a las isothermas de tipo II y III cuando la presión relativa toma valores entre 0.05 y 0.5.

Representando $P/(v_a(P_s - P))$ en función de la presión relativa se obtiene una recta, cuya ordenada I es $1/(v_m C)$ y su pendiente P' , $(C-1)/(v_m C)$. A partir de éstas es posible calcular el volumen adsorbido que corresponde a una monocapa:

$$v_m = \frac{1}{I + P'} \quad (\text{A.II.2})$$

Para determinar la superficie específica es necesario calcular el área cubierta por molécula adsorbida s . Este valor ha sido objeto de numerosas investigaciones. Brunauer y Emmett (1937), propusieron que s es el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están distribuidas en paquetes bidimensionales; la ecuación propuesta está dada por:

La expresión a partir de la cual se calcula la superficie específica es:

$$S_{esp} = \frac{v_m N_A s}{V} \quad (A.II.4)$$

donde v_m y V se expresan en CNPT. Esta ecuación se reduce a:

$$S_{esp} = 0.2687 s v_m \quad (A.II.5)$$

Los valores de s utilizados para en el cálculo de superficie específica son 16.2 \AA^2 y 21.75 \AA^2 para el nitrógeno y dióxido de carbono, respectivamente.

A.II.2 - Determinación del volumen de microporos a partir de la ecuación de Dubinin y Radushkevich.

Dubinin (1966) y Spencer y Bond (1966) cuestionaron el uso de la ecuación de BET en la interpretación de las isotermas de adsorción de materiales microporosos, ya que los microporos se llenan antes que se forme la monocapa y una molécula de adsorbato se comparte entre las superficies de poro.

Dubinin y Polanyi (1958) investigaron la adsorción de diferentes gases (adsorbatos) sobre sólidos microporosos y desarrollaron la teoría del potencial de adsorción propuesta por Polanyi (1955). Las isotermas de adsorción de microporos se dividieron en dos clases. De estructura de primer tipo: los sólidos poseen microporos muy pequeños que aumentan el efecto de la adsorción potencial como resultado de la superposición de las fuerzas de atracción de las paredes opuestas y, de estructura de segundo tipo, donde los poros del sólido son apreciblemente más grandes y las fuerzas de atracción de las paredes opuestas no se superponen.

Dubinin y Radushkevitch (1965) estiman el volumen de microporos como una función gaussiana de la distribución de tamaño de microporos y consideran que el proceso involucrado en el llenado de los microporos es función de la energía libre de adsorción. Para las isotermas de adsorción de estructura de primer tipo plantearon la siguiente expresión:

$$v_p = v_0 \exp\left(-\frac{2.303 R_g^2 T^2 (\log P_0/P)^2}{\beta'^2}\right) \quad (\text{A.II.6})$$

siendo v_p , el volumen adsorbido por gramo de sólido a P/P_0 medido en CNTP, v_0 , el volumen de microporos a presión relativa unitaria, β' , el coeficiente de afinidad, que depende de las características del adsorbato. Aplicando logaritmos, esta ecuación puede ser transformada en una relación lineal:

$$\log v_p = \log v_0 - D' (\log P_0/P)^2 \quad (\text{A.II.7})$$

donde $D' = 2.303 k' R_g^2 T^2 / \beta'^2 \quad (\text{A.II.8})$

y k' el coeficiente de ajuste que depende de las dimensiones de los microporos.

Representado el $\log v_p$ en función del $(\log P_0/P)^2$ se obtiene una recta; a partir de la ordenada al origen se puede determinar el volumen de microporos. Si la adsorción se restringe a la formación de una monocapa, el valor del volumen de microporos es similar al volumen de monocapa (v_m) obtenido por la ecuación de BET. Cuando la adsorción se caracteriza por la formación de multicapas, este gráfico deja de ser lineal en todo el intervalo de P_0/P y el volumen correspondiente a la formación de una monocapa se halla extrapolando la sección lineal del mismo. Esta ecuación ha sido ampliamente utilizada en la determinación de superficies específicas de diferentes tipos de carbones, pues los mismos se caracterizan por poseer una estructura microporosa.

Para obtener la superficie específica del sólido se utiliza la ecuación A.II.5, reemplazando v_m por el valor obtenido para el volumen de microporos (v_0).

Apéndice III: Determinación de la curva de distribución de tamaño de poros.

La distribución de volumen de poros se puede obtener a partir de las curvas de penetración con mercurio y de las isotermas de adsorción. En ambos casos para determinar las curvas de distribución de macro y microporos se representa la $dv/d(\log r)$ en función del $\log r$. El pico indica el tamaño de poro más frecuente. Se detalla a continuación el procedimiento a seguir para obtener el valor correspondiente a cada radio de poro por ambos métodos.

El método de penetración con mercurio se basa en que éste no moja a la mayoría de las superficies sólidas debido a la considerable tensión superficial que posee. Si se desea introducir el mismo en los poros, la presión aplicada dependerá del diámetro de los mismos. Por lo tanto, si se mide el volumen de mercurio que penetra en los poros en función de la presión aplicada, se podrá expresar tal relación bajo la forma volumen-diámetro de poro.

Ritter y Drake (1945) hallaron una expresión que permite relacionar la presión aplicada con el radio del poro, igualando la fuerza debida a la tensión superficial, que tiende a mantener el mercurio fuera del poro, con la fuerza aplicada.

$$r_p = \frac{-2 \gamma \cos \theta}{P} \quad (\text{A.III.1})$$

donde θ es el ángulo de contacto entre el mercurio y la pared del poro y γ , la tensión superficial del mismo a una temperatura determinada. Considerando un valor medio de ángulo de contacto para el mercurio con distintos sólidos de 140° , la expresión se reduce a:

$$r_p (A^\circ) = \frac{175 \mu m}{P (\text{psia})} \quad (\text{A.III.2})$$

El segundo método basado en la determinación de las isotermas de adsorción (Smith, 1979) considera a los poros del sólido como verdaderos capilares. Estos capilares generan una presión determinada que es mayor cuanto menor es el diámetro del poro. Por consiguiente, un gas que se

encuentra a una presión menor que la de saturación y cuyo líquido moje al sólido, puede condensar en el interior del capilar. Si se establece una relación entre la presión y el radio de poro máximo en el cual se produce la condensación, es posible transformar la isoterma en una relación volumen - diámetro de poro.

La ecuación de Kelvin relaciona la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco del líquido. Debido a que parte del gas se adsorbe en la superficie γ , por consiguiente, no está presente en el condensado, la relación de Kelvin debe corregirse con respecto al espesor δ de las capas adsorbidas. La ecuación se transforma en:

$$(r-\delta) = \frac{-2 \gamma \cos \theta'}{R_g T \rho_l \ln (P/P_s)} \quad (\text{A.III.2})$$

donde ρ_l es la densidad molar del líquido condensado, γ , la tensión superficial y θ' , el ángulo de contacto entre la superficie y el condensado. Si se especifican los valores de la ecuación (A.III.2) para nitrógeno líquido se obtiene:

$$(r-\delta) = \frac{-4.14}{\log (P/P_s)} \quad (\text{A.III.3})$$

El espesor δ depende de la relación P/P_s . La ecuación que permite vincular ambas variables es la siguiente:

$$\delta = 3.54 \left[\frac{-5}{\ln (P/P_s)} \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{A.III.4})$$

Nomenclatura

$A_{m_{elem}}, A_{std_{elem}}$	Area de los picos cromatográficos de la muestra y la referencia (cm^2)
A_p	Area de partícula (m^2)
b	Espesor de la capa límite (cm)
B_{12}	Constante de colocación de la segunda derivada. Modelo volumétrico.
CA	Concentración del gas A (mol/cm^3)
CA_b	Concentración del gas A en fase gaseosa (mol/cm^3)
CA_c	Concentración del gas A en la interface del núcleo sin reaccionar (mol/cm^3)
CA_s	Concentración del gas A en la superficie (mol/cm^3)
CB_o, CB	Concentración inicial y a tiempo t del sólido B (mol/cm^3)
C	Constante de la ecuación BET
C_g	Concentración de gas (mol/cm^3)
C_{O_2}	Concentración de oxígeno (%v/v)
c_p, cp_o, cp_f	Capacidad calorífica de la partícula a tiempo t, inicial y final ($cal/g ^\circ C$)
dp	Diámetro de partícula (μm)
D'	Coefficiente de la ecuación de Dubinin - Radushkevich
D	Coefficiente de difusión del oxígeno en nitrógeno (cm^2/min)
D_e	Difusividad efectiva del gas A en el sólido B (cm^2/min)
D_{e0}	Difusividad efectiva del gas A en la capa de producto (cm^2/min)
e	Emisividad

Nomenclatura (continuación)

Energía de activación (Kcal/mol)

Energía de activación para la reacción de
combustión (Kcal/mol)

Energía de activación para la pirólisis de cada
uno de los constituyentes de la madera (Kcal/mol)

Función de densidad de probabilidad para el radio del
poro

Constante del modelo de Petersen

Ordenada al origen. Método BET.

Constante cinética volumétrica para la pirólisis de
cada uno de los constituyentes de la madera (min^{-1})

Coefficiente de ajuste. Ecuación Dubinin -
Radushkevich

Constante cinética por unidad de superficie para
la reacción de combustión (cm/min)

Constante cinética por unidad de superficie (cm/min)

Constante cinética por unidad de superficie. Modelo
de poros al azar ($\text{cm}^{3n+1}/\text{min mol}^n$)

Constante volumétrica de reacción. Modelo homogéneo
(min^{-1})

Factor pre - exponencial (min^{-1})

Factor pre - exponencial para cada uno de los
constituyentes de la madera (min^{-1})

Coefficiente de transferencia de masa (cm/min)

Factor de respuesta ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

Coefficiente de conductividad térmica del aire
(cal/min cm K)

Nomenclatura (continuación)

l_0	Longitud total del poro por unidad de volumen de partícula (cm/cm^3)
m_i, m_f, m_t	Masa inicial, final y a tiempo t de cada constituyente de la madera (g)
$m_{c,i}, m_{c,f}, m_{c,t}$	Masa inicial, final y a tiempo t del char (mg)
m, n	Ordenes de reacción para el sólido y el gas, respectivamente
m_s	Masa adsorbente (g)
m_{std}	Masa inicial de la sustancia standard (μg)
N_A	Número de Avogadro
N_0, N_t	Parámetros estructurales. Modelo de Gavalas
$p(r_{p_0}), p(r_p)$	Distribución de tamaño de poros inicial y generalizada
P'	Pendiente de la ecuación de BET
P	Presión parcial de gas (mmHg)
P_{O_2}	Presión parcial de oxígeno (mmHg)
P_s	Presión de saturación de gas (mmHg)
PM_B	Peso molecular del sólido B (g/mol)
Q	Caudal gaseoso (cm^3/min)
r_0	Radio inicial de la partícula (cm)
r_c	radio del núcleo sólido sin reaccionar (cm)
r	Radio de la partícula a tiempo t (cm)
r_p, r_{p_0}	Radio del poro y radio inicial del poro (cm)
r_{a_0}, r_{a_t}	Radio inicial y en la interfase del grano (cm)
RA	Velocidad de reacción del componente A ($\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ min}$)
Re	Número de Reynolds
R_g	Constante universal de los gases ideales ($\text{cal}/\text{mol K}$).
S	Area cubierta por una molécula adsorbida (Å^2)
S_{esp}	Superficie específica del sólido (m^2/g)

Nomenclatura (continuación)

Superficie específica determinada mediante nitrógeno y dióxido de carbono (m^2/g)

Superficie específica a tiempo t e inicial por unidad de volumen de sólido (m^2/cm^3)

Número de Smidth

Número de Sherwood

Temperatura de reacción ($^{\circ}C$)

Temperatura media de reacción (K)

Temperatura de fluido (K)

Temperatura de partícula (K)

Tiempo de quemado (min)

Tiempo de reacción (min)

Tiempo de reacción completa (min)

Volumen adsorbido (cm^3/g)

Volumen adsorbido de una monocapa (cm^3/g)

Volumen de microporos adsorbido (cm^3/g)

Volumen de microporos adsorbido a presión relativa unitaria (cm^3/g)

Volumen de la partícula (cm^3)

Volumen de gas adsorbido (cm^3/g)

Pesos de colocación integrales

Conversión del sólido

Conversión del sólido a velocidad de reacción máxima

Fracción molar de oxígeno sobre la superficie de la partícula

Fracción molar de oxígeno en el seno del gas

Nomenclatura (continuación)

Letras griegas

β'	Coefficiente de afinidad
β	Factor de geometría de la partícula
δ	Espesor de capas adsorbidas (Å°)
$\varepsilon, \varepsilon_0$	Porosidad y porosidad inicial del sólido
ν_A, ν_B	Coefficientes estequiométricos
θ	Tiempo de reacción adimensional
Ψ	Concentración de gas acumulada a tiempo t (mol)
ΔH_i	Calor de pirólisis para cada constituyente de la madera (cal/g)
ΔH_j	Calor de combustión a CO y a CO ₂ (cal/g)
Δm	Pérdida de masa (mg)
ρ_B	Densidad del sólido (g/cm^3)
ρ, ρ_r	Densidad aparente y densidad real del sólido (g/cm^3)
ρ_l	Densidad molar del líquido condensado (mol/cm^3)
σ_{SB}	Constante de Stefan Boltzman ($\text{cal/cm}^2 \text{ min K}^4$)
σ	Parámetro de tamaño de partícula. Modelo de poros al azar
τ	Tiempo de reacción adimensional
ψ	Parámetro estructural. Modelo de poros al azar
ϕ	Módulo de Thiele
γ	Tensión superficial
ν	Velocidad de reacción definida como dr_p/dt (cm/min)
ϑ	Angulo de contacto entre el mercurio y la pared del poro.
ϑ'	Angulo de contacto entre el gas condensado y la pared del poro.

Bibliografía

Abe F., Energy from Forest Biomass, 129 (1982)

Adschiri T., Shiraha T., Kojima T. y Furusawa T., Fuel, 65, 1688 (1986)

Akita K., Rep. Fire Res. Inst. Japan, 9, 10 (1956)

Akita K. y Kase M., J. Polym. Sci., part A1, 5, 833 (1967)

Allan G. G. y Mattila T., Lignins, Sarkanen K. y Ludwig C. H. ed., Wiley Interscience, (1971)

Alfonso J. L., Organismo Oficial del Centro Arg. de Ing. Agr., enero - febrero (1940)

Alonso J. L., La Lengua, Min. Agr. de la Nación, 264, 61 (1947)

Antal M. J., Friedman H. L. y Rogers F. E., Comb. Sci. and Techn., 21, 141 (1980)

Arai N., Hasatani M. y Sugiyama S, Internat Chemical Eng, 23, 1, 99 (1983)

Arseneau D. F., Can. J. Chem., 39, 1915 (1961)

Arseneau D. F., Can. J. Chem., 49, 632 (1971)

Aussman J. M. y Watson C. C., Chem. Eng. Sci., 17, 323 (1962)

Bamford C. H., Crank J. y Malan P. H., Proc. Cambridge Phil. Soc, 42, 166 (1946)

Barrett E. P, Joyner L. G y Halenda P. P., J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951)

Basualdo M. A. y Togo J., El Algarrobo en Santiago del Estero, (1985)

- Bayer J. y Hofer L. J. E, Fuel, 44, 443 (1965)
- Beall F. C., Wood Fiber, 1, 3, 215 (1970)
- Beall F. C., Wood Sci, 5,2, 102 (1972)
- Beall F. C., Blankenhorn P. R. y Moore G. R., Wood Science, 6, 3, 212 (1974)
- Beaumont O. y Schwob Y., I&EC Process Design & Dev., 23, 4, 637 (1984)
- Berkowitz N., Fuel, 36, 355 (1957)
- Berkowitz N., Mattuck J B y Noguchi T, J. Appl. Polym. Sci., 7, 709 (1963)
- Bhatia S. K. y Perlmutter D. D., AIChE Journal, 26, 3, 379 (1980)
- Bhatia S. K. y Perlmutter D. D., AIChE Journal, 27, 2, 226 (1981)
- Blankenhorn P. R., Barnes D. P., Kline D. E. y Murphey W. K., Wood Science, 11, 1, 23 (1978)
- Boley C. C. y Landers W. S., Bureau Res. Mines Report, 7282 (1969)
- Boyero M. A., Prosopis Caldenia Burk en la Argentina, IFONA (1983)
- Bradbury A. G. W., Sakai Y. y Shafizadeh F., J. of Appl. Polym. Sci., 23, 3271 (1979)
- Broido A., Pyrodynamics, 4, 243 (1966)
- Broido A. y Weistein M., Comb. Sci. Technol., (1972)
- Broido A y Nelson M. A., Comb. and Flame, 24, 263 (1975)
- Brown H. P., Panshin A. J., Forsaith C. C., Textbook of Wood Tech., II, Mc Graw Hill (1952)

- Browne F. L., U. S. Dept. Agr. Forest Serv. Rep, 2136 (1958)
- Browne F. L. y Tang W. K., Fire Res. Abstr. Rev., 4, 76 (1962)
- Brunauer S, Pure Appl. Chem., 48, 401 (1976)
- Brunauer S., Emmett P. H. y Teller E., J. Am. Chem. Soc., 59, 1553 (1937)
- Brunauer S., Emmett P. H. y Teller E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
- Bukur D. y Amundson N, Chem. Eng. Sci., 37,1 17 (1982)
- Burkart A., De Darwiniana, 3, 2 (1939)
- Calvelo A. y Smith J. M., Chem. Proceeding, 3, 1 (1970)
- Casteel J. L., Pringle O. A., Lin J. S., Schmidt P. W., Slocum D. H., Mc Ginnes E. A. y Beall F. C., Wood and Fiber, 10, 6 (1978)
- Constantino I. N., Rev. Fac. Agr. (1950)
- Cullis C. F., Hirschler M. M., Townsend R. P. y Visanuvimol V., Comb. and Flame, 49, 235 (1983)
- Cullis C. F., Hirschler M. M., Townsend R. P. y Visanuvimol V., Comb. and Flame, 49, 249 (1983)
- Cutter B. E. y Mc Ginnes Jr. E. A., Wood and Fiber, 13, 1, 39 (1981)
- Chatterjee P. K. y Conrad C. M., Textile Res. J., 36, 487 (1966)
- Chatterjee P. K., J. Appl. Polym. Sci., 12, 1859 (1968)
- Chornet E. y Roy C., Thermoch. Acta, 35, 389 (1980)
- Dollimore D. y Hoat J. M., Thermoch. Acta, 45, 87 (1981)

Dollimore D. y Hoat J. M., *Thermoch. Acta*, 45,103 (1981)

Domansky R. y Rendos F., *Holz. Rosh. Werkstoff*, 20, 473 (1962)

Dubinín M. M., *Chem. Rev.*, 60, 235 (1960)

Dubinín M. M., *Chem. and Physics of Carbon*, 11, 51, Walker P. L. ed, E. Arnold: London (1966)

Dudukovic M. P. y Lamba H. S., *Chem. Eng. Sci.*, 33, 303 (1978)

Dutta S. y Wen C. Y., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 16, 1, 31 (1977)

Dutta S. y Wen C. Y., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 16, 1, 20 (1977)

Eickner H. W., *Forest Products Journal*, 194 (1962)

Ergun S., *Coal conversion Technol., Energy Sci. and Technol.*, Wen C. Y., Stanley Lee E., Addison Wesley Pub. Co., 1 (1979)

Evans M., Vithanadurage I. y Williams A., *Journal of The Inst. of Energy*, 179 (1981)

Evans D. D. y Emmons H. W., *Fire Research*, 1, 57 (1977)

Fairbridge C., Ross R. A. y Spooner P., *Wood Science and Technol.*, 9, 257 (1975)

Fairbridge C., Ross R. A., Sood S. P., *J. of Applied Pol. Sci.*, 22, 2, 497 (1978)

Fairbridge C. y Ross R. A., *Wood Science and Technol.*, 12, 169 (1978)

Fan L., Fan L., Miyanami K., Chen T. y Walawender W., *Can. J. Chem. Eng.*, 62, 394 (1977)

Fang P. y Mc Ginnis G. D., *Appl. Polym. Symp.*, 28, 363 (1975)

- Fang P. y Mc Ginnis G. D., Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lygnins Symp., Shafizadeh, Sarkanen and Tillman ed, (1976)
- Field M. A., Gill D. W., Morgan B. B. y Hawksley P. G. W., Combustion of Pulverizaed Coal, BCURA Leatherhead, Cheney and sons, Bambury, England, (1967)
- Fong P. y Roos R. A., Wood Science, 13, 2, 87 (1980)
- Friedman H. L., J. Polym. Sci., C 6, 183 (1964)
- Fung D. P. C. y Kim S. D., Fuel, 63, 1197 (1984)
- Gavalas G. R., AIChE Journal, 26, 4 , 577 (1980)
- Gan H., Nandi S. P. y Walker P. L. Jr., Fuel, 51, 272 (1972)
- Giacobbi O., Almanaque del Minist. de Agric. de la Nación, 20 (1945)
- Goos A. W, The thermal descomposition of wood", Wood Chemistry (1952)
- Graboski M. y Bain R., A Survey of Biomass Gasification, SERI, II, 21 (1979)
- Greeg S. J., Sing K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity; 2nd ed., Academic Press Inc. (1982)
- Guerin H. Siemieniowska T. Grillet Y. y Francois M., Carbon, 8, 727 (1970)
- Guinier A., Fournet G., Walker C. B. y Yudowitch K. L., Small angle scattering x rays, N York, Wiley J and Sons (1955)
- Gutierrez M. C., Cukierman A. L. y Lemcoff N. O., Reactivity of solids, 4, 227 (1987)
- Hamor R. J., Smith I. W. y Tyler R. J., Comb. and Flame, 21, 153 (1973)
- Harker J. H. y Backhurst, Fuel and Energy, Academic Press, (1981)

- Hawley L. F., Combustion of Wood, 19, Wise L E and Jahn E C ed, Wood Chemistry 2da. ed. Reinhold. N. Y., (1952)
- Hemati M. y Laguerie C., Chem. Eng. Journal, 35, 147 (1987)
- Hemati M. y Laguerie C., Chem. Eng. Journal, 35, 157 (1987)
- Herrera A., Soria S. y de Araya C. P., Holz als Roh - und Werkstoff, 44, 357 (1986)
- Hirata T., Ringyo Shikenjo Kenkyu Hokoku, 263, 1 (1974)
- Howard J. B. y Essenhigh R. H., Ind. Eng. Chem., 58,1, 15 (1966)
- Howard E. T., Wood Sci, 5, 2, 194 (1973)
- Howarth C. J., Instrumental Organic Elemental Analysis, 75 (1977)
- Ishida M. y Wen C. Y., AIChE Journal, 14, 2, 311 (1968)
- Jahn E. C., Progress in Biomass conversion, 3, Sakarnen K V, Tillman D A, Jahn E C ed, academic press, 2 (1982)
- Juneja S. C., Wood Science, 7, 3, 201 (1975)
- Kalliat M., Kwak C. Y. y Schmidt P. W., Wood Sci. Technol., 17, 241 (1983)
- Kanury A. M., Combustion and Flame, 18, 75 (1972)
- Kato K. y Komorita H., Agr. Biol. Chem., 32, 21 (1968)
- Kilzer F. J. y Broido A., Pyrodynamics, 2, 151 (1965)
- Kishimoto S. y Sugiura G., Energy from Forest Biomass, 87 (1982)

- Koutche V. y Carmelich J. N. F., Boletín del Minist. de Agric. de la Nación, 3 (1936)
- Kryla J. M., Wood Science, 13, 1, 18 (1980)
- Kulkarni B. D. y Doraiswamy L. K., Multiphase Reactor Systems, (1983)
- Kulkarni B. D. y Ramachandran P. A., Ind. Eng. Proc. Des. Dev., 19, 467 (1980)
- Lee S. B. y Kim I. H., Biotechnology and Bioengineering, 25, 33 (1983)
- Lewellen P. C., Peters W. A. y Howard J. B., Sixteenth Int. Symp. on Combustion, Massachusetts Inst. of Technol, Aug , 1471 (1976)
- Lipska A. E. y Parker W. J., J. Appl. Polym. Sci., 10, 1439 (1966)
- Lipska A. E. y Wodley F. A., J. Appl. Polym. Sci., 13, 851 (1969)
- López Peinado A., Rivera Utrilla J., López González J. D. y Mata Arjona A., Adsorption Sci Technol, 2, 31 (1985)
- Lozanoff J., Actas 3^{er} Congreso For. Arg., 25 - 30 set. (1979)
- Luss D. y Amundson N. R., AIChE J., 15, 194 (1969)
- Maa P. S. y Bailie R. C., The 84th National Meeting AIChE, Atlanta, Georgia, Feb. (1978)
- Mac Carter R. J., Text. Res. J., 42, 709 (1972)
- Mack P. S. y Donaldson D. J., Textile Res. J., 37, 1063 (1967)
- Madorsky S. L., Hart V. E. y Straus S., J. Res. Natl. Bur. Stand., 56, 343 (1956)

- Madorsky S. L., Hart V. E. y Straus S., J. Res. Natl. Bur. Stand., 60, 343 (1958)
- Maggs F. A. P., J. Am. Chem. Soc., 169, 793 (1953)
- Marsh H., Fuel, 44, 253 (1965)
- Marsiglia O., Pasado, Presente y Futuro del Género Prosopis en la Rep. Arg., IFONA, (1983)
- Martin S., Tenth Symp. (Internat.) on Combustion, The Comb. Institute: Pittsburg, 877 (1965)
- Massoudi M. S., Wood Sci., 10, 4, 176 (1978)
- McEnaney B. y Weedon C. J., Proc. 3rd. Conf. Industrial Carbon and Graphite, Society of Chemical Industry, London, 207 (1971)
- Meredith J. M. y Plank C. A., J. Chemical and Eng. Data, 12, 2, 259 (1967)
- Miller C. A. y Ramohalli K. N. R., Comb. Sci. and Technol., 46, 249 (1986)
- Milne T. A. y Soltys M, Solar Energy Research Institute. In house research task. 3322.11 (1979)
- Min K., Comb. and Flame, 30, 285 (1977)
- Murphey W. K. y Masters K. R., Wood Sci., 10, 3, 139 (1978)
- Murphey W. K., Elder T. J. y Blankenhorn P. R., Wood and Fiber, 12, 1, 12 (1980)
- Murphy E. J., J. Polym. Sci., 58, 649 (1962)
- Murty K. A. y Blackshear P. L., Pyrodynamics, 4, 285 (1966)

- Madorsky S. L., Hart V. E. y Straus S., J. Res. Natl. Bur. Stand., 60, 343 (1958)
- Maggs F. A. P., J. Am. Chem. Soc., 169, 793 (1953)
- Marsh H., Fuel, 44, 253 (1965)
- Marsiglia O., Pasado, Presente y Futuro del Género Prosopis en la Rep. Arg., IFONA, (1983)
- Martin S., Tenth Symp. (Internat.) on Combustion, The Comb. Institute: Pittsburg, 877 (1965)
- Massoudi M. S., Wood Sci., 10, 4, 176 (1978)
- McEnaney B. y Weedon C. J., Proc. 3rd. Conf. Industrial Carbon and Graphite, Society of Chemical Industry, London, 207 (1971)
- Meredith J. M. y Plank C. A., J. Chemical and Eng. Data, 12, 2, 259 (1967)
- Miller C. A. y Ramohalli K. N. R., Comb. Sci. and Technol., 46, 249 (1986)
- Milne T. A. y Soltys M, Solar Energy Research Institute. In house research task. 3322.11 (1979)
- Min K., Comb. and Flame, 30, 285 (1977)
- Murphey W. K. y Masters K. R., Wood Sci., 10, 3, 139 (1978)
- Murphey W. K., Elder T. J. y Blankenhorn P. R., Wood and Fiber, 12, 1, 12 (1980)
- Murphy E. J., J. Polym. Sci., 58, 649 (1962)
- Murty K. A. y Blackshear P. L., Pyrodynamics, 4, 285 (1966)

- Nanassy A. J. y Fung D. P. C., *Wood Sci*, 7, 3, 232 (1975)
- Neavel R. C., Smith S. E., Hippo E. J. y Miller R. N, *Fuel*, 65, 312 (1986)
- Ng S. H., Fung D. P. C. y Kim S. D., *Fuel*, 67, 700 (1988)
- Oren M. J., Karunakaran K. P., Pegg M. J. y MacKay G. D. M., *Fuel*, 66, 9 (1987)
- Patel M. M., Grow D. T. y Young B. C., *Fuel*, 67, 165 (1988)
- Petersen E. E., *AIChE Journal*, 3, 4, 443 (1957)
- Phillips A. M. y Becker H. A., *Comb. and Flame*, 46, 221 (1982)
- Poots V. J. P. y Mc Kay G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1117 (1979)
- Pyle D. L. y Zaror C. A., *Chem. Eng. Sci.*, 39, 1, 147 (1984)
- Radovic L. R., Walker P. L. Jr. y Jenkins R. G., *Fuel*, 62, 849 (1983)
- Ramachandran P. A. y Doraiswamy L. K., *AIChE Journal*, 28, 6 (1982)
- Ramachandran P. A. y Smith J. M., *AIChE J.*, 23, 353 (1977,a)
- Ramiah M. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 1323 (1970)
- Roberts A. F. y Clough, *Nignth Symp. (Intern.) on Combustion*, Academic New York, 158 (1963)
- Roberts A. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 244 (1970)
- Roberts A. F., *Comb. and Flame*, 14, 261 (1970)
- Roberts A. F., *Comb. and Flame*, 17, 79 (1971a)

- Roberts A. F., 13th Int. Symp. on Combustion (Pitts: The Combustion Institute), 893 (1971)
- Rogers F. E. y Ohlemiller T. J., Comb. Sci. and Technol., 24, 129 (1980)
- Ross R. A. y Fong P., Conservation and Recycling, 4, 15 (1981)
- Ross R. A. y Fikis D. V., The Can. J. of Chem. Eng., 58, 230 (1980)
- Schwenker R. F. y Pascu E., Ind. Eng. Chem. Data Ser., 2, 83 (1957)
- Schwenker R. F. y Pascu E., Ind. Eng. Chem., 50, 91 (1958)
- Schwenker R. F. y Beck L. R., J. Polym. Sci., C 2, 331 (1963)
- Shafizadeh F., Adv. Carbohydr. Chem., 23, 419 (1968)
- Shafizadeh F., J. Polym. Sci., part c, 36, 21 (1971)
- Shafizadeh F., J. Appl. Polym. Sci., Symposium, 28, 153 (1975)
- Shafizadeh F., Progress in Biomass Conversion, Sakarnen K. V., Tillman D. A., Jahn E. C. ed., Academic Press, 3, 51 (1982)
- Shafizadeh F. y Bradbury G. W., J. Appl. Polym. Sci., 23, 1431 (1979)
- Shafizadeh F. y Fu L., Carbohydr. Res., 29, 113 (1973)
- Shafizadeh F. y Mc Ginnes G. D., Carbohid. Research, 16, 273 (1971)
- Shafizadeh F., Mc Ginnes G. D y Philpot C. W., Carbohid. Research, 25, 23 (1972)
- Shivadev V. K., Emmons H. W., Comb. and Flame, 22, 223 (1974)
- Siau J. F., Flow in wood, Syracuse University Press, Syracuse, N York, 40 (1971)

Siau J. F., Kanagawa Y. y Petty J. A., Wood and Fiber, 13, 1, 2 (1981)

Slocum D. H., Mc Ginnes E. A. y Beall F. C. (1973)

Slocum D. H., Mc Ginnes E. A. y Beall F. C., Wood Sci, 11, 1, 42 (1978)

Soltes E. J y Elder T J, Pyrolysis, (1979)

Soltes E. J, Wiley T. y Lin K., Biotech. Bioeng. Symp, 11, 125 (1981)

Spener D. H. T. y Bond R. L., Coal Science, Adv. in Cham. Ser., 55, American Chem. Soc; N. Y. (1966)

Stamm A. J., Ind. and Eng. Chem., 48, 3, 413 (1956)

Stamm A. J., Wood and cellulose science, N York, Ronald press, (1964)

Stamdish N. y Tanjung A. F. A., Fuel, 67, 666 (1987)

Steward F. R/, Richard E. y O'Donnell G. Fire Safety J., 3, 139 (1981)

Szekely J. y Evans J. W., Chem. Eng. Sci., 26, 1901 (1971,a,b,c)

Szekely J., Evans J. W. y Sohn H., Gas - Solid Reactions, Academic Press, N. Y. (1976)

Tang W K, The Effect of Inorganic Salts on Pyrolysis, ignition and Combustion of Wood, α Cellulosa and Lignin, Ph D Thesis, Univ. of Wisconsin (1964)

Tang W. K. y Neill W. K., J. Polym. Sci. 6, 65 (1964)

Tang W. K, U. S. Dept. Agr. Forest Serv. Res., 71 (1967)

Tang W K y Eickner H W, Madison, WI: USFS Forest Products Lab. Research Paper FPC -82 (1968)

Zayed R. S., Oren M. J. y MacKay G. D. M., *Fuel*, 66, 1166 (1987)

Zaror C. A. y Pyle D. L., *Proc. Indian Acad. Sci. (Engg. Sci.)*, 5, Pt. 4, 269 (1982)

Zicherman J. B., *Wood Sci. Technology.*, 15, 237 (1981)