

COMPORTAMIENTO DE MEZCLA DE PLASTICO POST-CONSUMO Y BIOMASA LIGNOCELULOSICA SOMETIDA A DEGRADACION TERMICA

J.D. González, M.R. Kim, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) - Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Ciudad Universitaria, (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina.
Tel. 45763383. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: Se estudia comparativamente la degradación térmica de mezclas de aserrín de álamo residuos de PET en proporción 1/1 con la de sus componentes individuales, en un reactor tubular operado bajo atmósfera inerte y a temperaturas en el rango de 400-600 °C. Se examina la incidencia de la temperatura sobre la conversión de la mezcla y sus componentes, evaluada a partir de las pérdidas de peso de los mismos. La presencia de PET en la mezcla reduce la formación del producto sólido residual (char), favoreciendo por consiguiente la generación de productos gaseosos y/o volátiles condensables, de reconocido potencial energético. La tendencia es más pronunciada conforme aumenta la temperatura de pirólisis, atribuible a la creciente liberación de volátiles evidenciada a partir de la caracterización química de los chars. La caracterización textural de éstos indica un pronunciado desarrollo de porosidad para aquellos resultantes de la pirólisis de la mezcla a 500 °C, sugiriendo su potencialidad de aplicación como adsorbente.

Palabras clave: co-pirólisis, residuo polimérico, biomasa, char, propiedades fisicoquímicas

INTRODUCCION

Cada año se producen en todo el mundo grandes cantidades de plásticos post-consumo como resultado de su extendido uso. En Argentina, éstos constituyen el 10% de los residuos sólidos municipales (Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2001). El consumo de poli (etilén tereftalato) (PET), en particular, ha experimentado un marcado crecimiento en los últimos años debido a la expansión del mercado de botellas para bebidas. La mayor parte de esos residuos plásticos se eliminan mediante incineración o disposición en rellenos sanitarios, lo que representa un problema ambiental por su escasa bio-degradabilidad. Sólo un pequeño porcentaje se recicla para obtener productos plásticos de menor calidad. La conversión termoquímica de los residuos de PET en productos químicos, combustibles líquidos o gaseosos, y productos sólidos con bajo nivel de impurezas, representaría, por lo tanto, una alternativa viable para su reutilización (Chiu y Cheng., 1999; Parra et al., 2004).

Por otro lado, la acumulación y/o el quemado a cielo abierto de grandes cantidades de biomasa en forma de aserrín, proveniente del procesamiento industrial de la madera, constituye otra amenaza para el ambiente. Frente a esta problemática, la degradación térmica de dichos residuos en atmósfera inerte (pirólisis), para la obtención de energía y/o productos con valor agregado, aparece como una opción interesante (Della Rocca et al., 1999).

Recientemente se ha propuesto el co-procesamiento térmico como una estrategia a fin de aprovechar el alto contenido energético de los residuos poliméricos y de la naturaleza ambientalmente favorable de los lignocelulósicos, en un intento de lograr tecnologías eficientes y sustentables para la generación limpia de energía (Pinto et al., 2002; Sharypov et al., 2002).

En este contexto, en el presente trabajo, se estudia comparativamente el comportamiento de mezclas compuestas en igual proporción por residuo de PET y aserrín de álamo, sometidas a degradación térmica en atmósfera exenta de oxígeno, respecto al de sus componentes. Se analiza la incidencia de la temperatura de pirólisis sobre la conversión de la mezcla y sus componentes como así también sobre la evolución de las características químicas y texturales de los productos sólidos resultantes de la degradación.

MATERIALES Y METODOS

Los materiales utilizados fueron aserrín de álamo (*Populus deltoide*), proveniente de un aserradero de la zona del Delta del Paraná, y residuos de envases descartables de bebidas gaseosas de poli(etilén tereftalato) (PET). El aserrín se tamizó y se seleccionó la fracción de tamaño de partícula inferior a 1 mm. El residuo de PET se molió hasta un tamaño adecuado (partículas menores a 1 mm). Se prepararon también mezclas de estos materiales en proporción 1/1 en peso.

Los ensayos de degradación térmica de muestras de los residuos individuales y de la mezcla se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable calefaccionado externamente, operando bajo atmósfera de N₂ (100 ml/min) y utilizando masas de muestra de alrededor de 10 g. En la Figura 1 se presenta un esquema del equipo empleado.

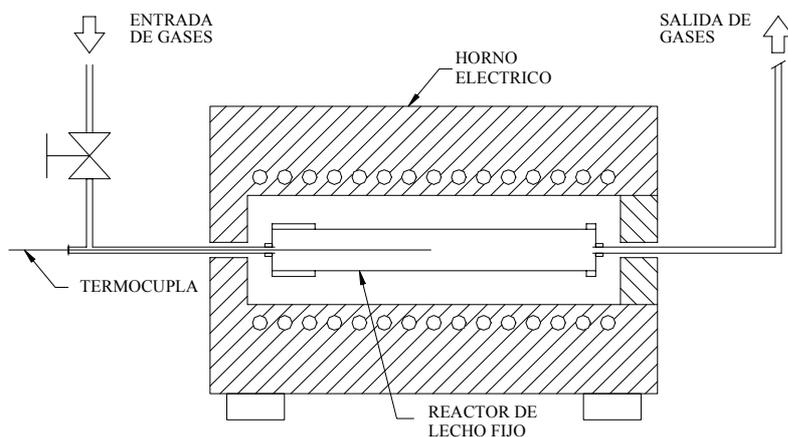


Figura 1: Esquema del equipo empleado para los ensayos de pirólisis.

Las muestras se trataron térmicamente a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura final de pirólisis preestablecida (400, 500 y 600 °C), manteniendo la misma durante una hora. Se procedió luego a su enfriamiento hasta temperatura ambiente, manteniendo la circulación de N₂. La conversión de cada muestra se calculó indirectamente pesando el producto sólido remanente y considerando la masa inicial utilizada.

La caracterización química de las muestras vírgenes y de los productos sólidos resultantes (chars) se llevó a cabo mediante los análisis próximo y elemental. El análisis próximo se realizó de acuerdo a normas convencionales, a fin de determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo. La composición elemental (%C, %H, %O, %N) se determinó usando un instrumento Carlo Erba EA 1108. Además, se realizó la caracterización textural de los chars a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C, previo desgasado de los mismos a 120 °C durante 2 h bajo flujo de He, empleando un sortómetro Micromeritics Gemini 2360. Se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}) de las muestras. El volumen total de poros (V_{TP}) se calculó a partir del volumen de N₂ adsorbido a la máxima presión relativa (p/p₀=0.99). El radio medio de poros se estimó como $r_{mp}=2V_{TP}/S_{BET}$, suponiendo poros paralelos y cilíndricos. Asimismo, se estimó el volumen de microporos (V_{micro}) aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) a las isothermas de adsorción de N₂ (Gregg y Sing, 1982).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 2 se presenta comparativamente la incidencia de la temperatura sobre la conversión del aserrín, del residuo de PET y de la mezcla de ambos. Como resultado de la degradación térmica se generan productos gaseosos, volátiles condensables, y un producto sólido residual (Della Rocca et al., 1999; Sharypov et al., 2002). Los mayores valores de conversión señalan, por consiguiente, una mayor generación de los primeros respecto al producto sólido remanente. Asimismo, puede apreciarse que, en iguales condiciones de operación, la conversión resulta superior para el residuo de PET que para el aserrín, mientras que la alcanzada para la mezcla es intermedia respecto a la determinada para los componentes individuales.

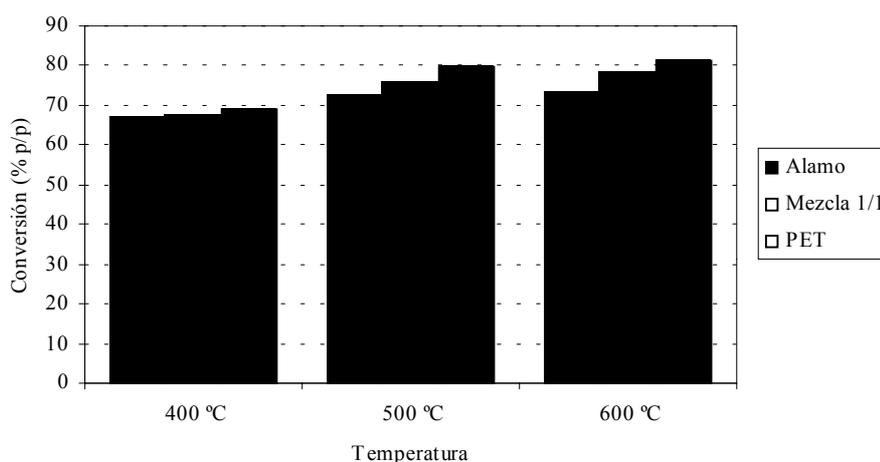


Figura 2: Efecto de la temperatura sobre la conversión del aserrín de álamo, del residuo de PET y de la mezcla aserrín/PET sometidas a degradación térmica.

La conversión de las muestras se incrementa al aumentar la temperatura de pirólisis, tanto para los materiales individuales como para la mezcla. Los resultados indican un aumento de la conversión más pronunciado para el residuo de PET (16%)

respecto al del aserrín (8%) al incrementar la temperatura de 400 °C a 500 °C. A 600 °C, las conversiones alcanzadas en ambos casos son sólo algo superiores respecto a las obtenidas a 500 °C. Esta tendencia puede explicarse considerando estudios previos sobre el comportamiento pirolítico de ambos materiales, realizados mediante análisis termogravimétrico (Grimm et al., 2001). El PET presenta una alta estabilidad térmica, ya que el material primero funde a temperaturas de alrededor de 250-300 °C. La degradación recién comienza a alrededor de 350 °C. Esta ocurre presumiblemente mediante la ruptura de las uniones éster de la cadena polimérica, que conduce a la formación de grupos terminales vinilo y carboxilo, y cuya escisión prosigue principalmente hasta 500 °C, produciendo numerosos compuestos gaseosos. A temperaturas superiores, el PET continúa degradándose aunque más levemente.

La degradación térmica del aserrín de álamo puede atribuirse a la descomposición de sus componentes biopoliméricos mayoritarios, holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) y lignina, que se degradan en distintos rangos de temperatura. Como para la mayoría de los materiales lignocelulósicos, la degradación del aserrín comienza a ~150 °C, es decir a una temperatura inferior a la del PET. A temperaturas hasta 350-400 °C, ésta se debería fundamentalmente a la descomposición de la holocelulosa, mientras que para temperaturas superiores la degradación de la lignina resultaría predominante.

En la Tabla 1 se presentan los análisis próximo y elemental para los materiales vírgenes y los productos sólidos (chars) resultantes a las distintas temperaturas de pirólisis. La Tabla 2 muestra los resultados de los análisis próximo y elemental de los chars generados a partir de mezclas PET/aserrín, en iguales proporciones en peso, a las temperaturas representativas del rango de degradación térmica empleadas.

Muestra	Alamo	Chars de álamo			PET	Chars de PET		
		Temp. de pirólisis	400 °C	500 °C		600 °C	-	400 °C
Análisis próximo ^(a)								
Volátiles (%)	71.4	48.2	30.1	31.7	86.0	47.5	10.4	8.3
Cenizas (%)	0.5	1.2	2.3	3.5	0.05	0.2	0.5	1.2
Carbono fijo (%) ^(c)	28.1	50.6	67.6	64.8	13.9	52.3	89.1	90.5
Análisis elemental ^(b)								
%C	48.3	69.3	82.0	87.8	63.5	70.6	91.5	92.4
%H	5.8	3.4	2.9	2.4	4.5	3.8	4.0	4.2
%N	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
%O ^(c)	45.8	27.0	14.9	9.6	31.9	25.4	4.3	3.2

(a) Base seca; (b) libre de humedad y cenizas; (c) estimado por diferencia

Tabla 1: Características químicas del aserrín de álamo, del residuo de PET, y de los productos sólidos resultantes de la degradación térmica a distintas temperaturas.

Muestra	Chars de mezclas PET/álamo (1/1)			
	Temp. de pirólisis	400 °C	500 °C	600 °C
Análisis próximo ^(a)				
Volátiles (%)		48.8	24.1	20.2
Cenizas (%)		1.1	2.0	3.5
Carbono fijo (%) ^(c)		50.1	73.9	76.3
Análisis elemental ^(b)				
%C		74.7	82.0	86.8
%H		3.3	2.9	2.1
%N		0.2	0.3	0.3
%O ^(c)		21.8	14.8	10.8

(a) Base seca; (b) libre de humedad y cenizas; (c) estimado por diferencia

Tabla 2: Características químicas de los productos sólidos (chars) resultantes de la pirólisis de las mezclas de PET y aserrín de álamo, en proporciones iguales.

En la Tabla 1, puede apreciarse que el contenido de volátiles y el porcentaje de carbono elemental son mayores para el residuo de PET que para el aserrín. Como se evidencia a partir de la comparación de los resultados determinados para los residuos y sus respectivos chars, la pirólisis promueve cambios pronunciados en la composición de ambos residuos. El contenido de volátiles, el %H y el %O disminuyen, mientras que la cantidad de cenizas, el %C y el %N se incrementan relativamente. La disminución del contenido de volátiles que presentan los chars, respecto a los residuos, indica claramente la liberación de éstos durante la pirólisis, la que se incrementa al aumentar la temperatura y resulta consistente con los resultados obtenidos para la conversión (Figura 2). La variación en la composición de los chars resultantes de las mezclas con la temperatura sigue la misma tendencia que para los derivados de sus componentes. Esta resulta también concordante con las

publicadas en la literatura para otras muestras lignocelulósicas (Cukierman et al., 1996). El mayor porcentaje de carbono determinado para el char de la mezcla a 400 °C sugiere algún tipo de interacción química entre sus componentes, que requiere ser profundizado. Con respecto a los principales productos gaseosos resultantes de la degradación térmica de distintas especies de madera y materiales lignocelulósicos en general, se han identificado óxidos de carbono, hidrocarburos de bajo peso molecular, e H_2 (Encinar et al., 2000). Para la degradación del PET, la información de la literatura indica que, además de éstos, se genera una amplia variedad de compuestos con alto potencial energético (Chiu y Cheng, 2000). A partir del análisis conjunto de los resultados, es posible inferir que los productos fluidos resultantes de la pirólisis de la mezcla de PET presentarían un mayor potencial para su empleo como combustibles que los obtenidos a partir del aserrín. Por consiguiente, el co-procesamiento de aserrín con PET resultaría conveniente ya que permitiría alcanzar rendimientos superiores de productos con mayor potencial energético, en comparación con los que se obtendrían de la pirólisis del aserrín individualmente.

Además de las variaciones en la composición, se examinó la evolución de las propiedades texturales con la temperatura de pirólisis, a partir de las mediciones de adsorción. En las Figuras 3-5 se ilustran las isothermas de adsorción determinadas sobre las muestras de los chars obtenidos a partir del aserrín de álamo, del residuo de PET y de las mezclas de ambos materiales, respectivamente, las que proveen información sobre sus estructuras porosas. En las figuras se muestran los volúmenes de nitrógeno adsorbidos expresados en condiciones normales de presión y temperatura por unidad de masa de muestra, V_a , en función de la presión relativa (p/p_0).

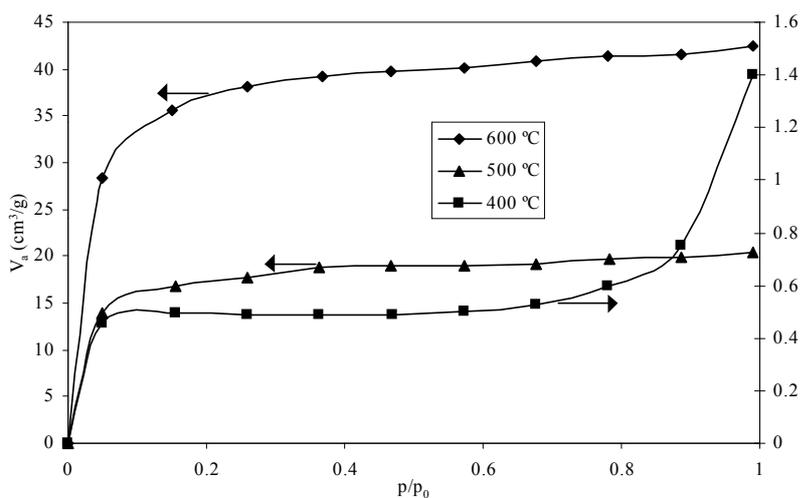


Figura 3: Efecto de la temperatura sobre las isothermas de adsorción de N_2 determinadas para los chars obtenidos a partir de aserrín de álamo.

La forma de las isothermas de los productos sólidos obtenidos a 500 y 600 °C a partir del aserrín y de las mezclas PET/aserrín se asemeja a las del tipo I, según la clasificación IUPAC (Gregg y Sing, 1982); éstas presentan una meseta bien definida en prácticamente todo el rango de presiones relativas, que es característica de sólidos microporosos. Las isothermas de los chars derivados del PET presentan características intermedias entre las de tipo I y II, mostrando un llenado progresivo de poros en todo el rango de presiones relativas. Para todos los chars obtenidos a 400 °C, las isothermas son similares a las de tipo II, que sugieren la presencia de poros de mayor tamaño. La contribución de microporos (V_{micro}) al volumen total de poros (V_{TP}) conjuntamente con el radio medio de poros (r_{mp}) consignados en la Tabla 3 son consistentes con las características señaladas. Como puede apreciarse en la tabla, para todos los materiales, los chars resultantes a 500 °C y 600 °C son predominantemente microporosos, mientras que el radio medio de poros es considerablemente mayor en aquellos obtenidos a 400 °C.

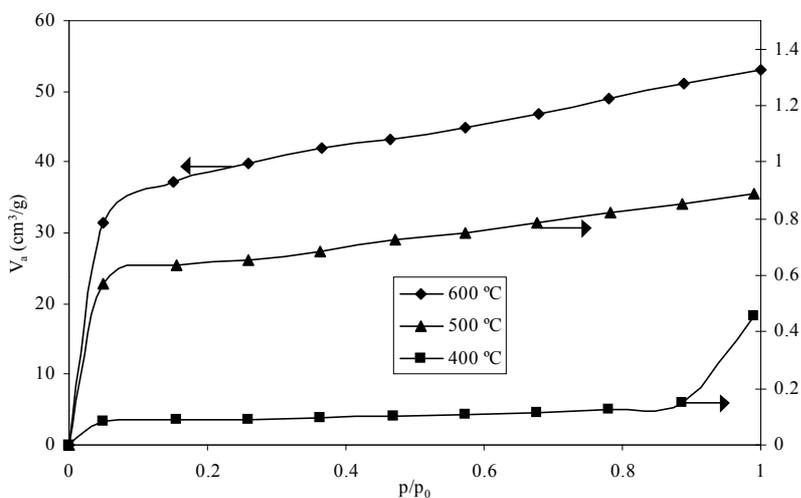


Figura 4: Efecto de la temperatura sobre las isothermas de adsorción de N_2 determinadas para los chars obtenidos a partir de residuo de PET.

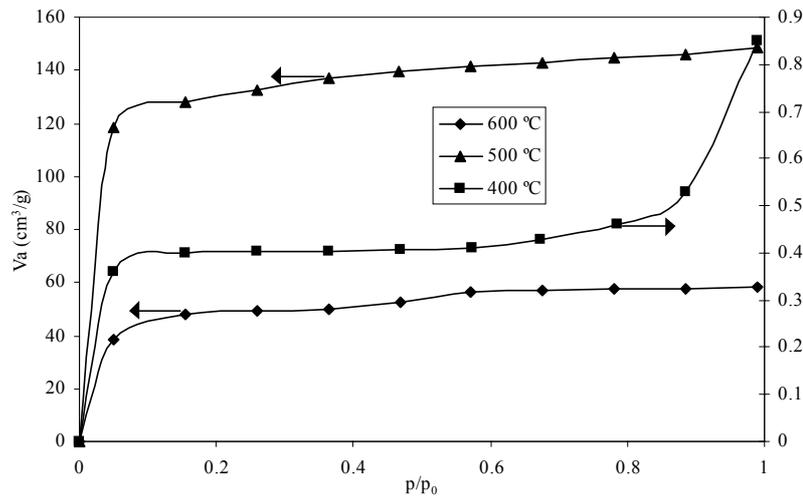


Figura 5: Efecto de la temperatura sobre las isotermas de adsorción de N_2 determinadas para los chars obtenidos a partir de mezclas de residuo de PET y aserrín de álamo.

Material	Alamo			PET			Mezclas álamo/PET		
	400 °C	500 °C	600 °C	400 °C	500 °C	600 °C	400 °C	500 °C	600 °C
V_{TP} (cm^3/g)	0.002	0.03	0.07	0.0007	0.001	0.08	0.001	0.22	0.09
r_{mp} (nm)	2.9	1.2	1.1	4.7	1.4	1.3	2.0	1.1	1.1
% microporos	35.5	91.7	96.2	21.4	73.0	81.2	48.6	97.8	90.8

Tabla 3: Características texturales de los chars preparados a partir de aserrín de álamo, de residuo PET y de sus mezclas.

En la Figura 6 se muestra la evolución del área BET de los productos sólidos con el aumento de la temperatura, para ambos residuos y su mezcla. El desprendimiento progresivo de material volátil con el incremento de la temperatura parece promover el desarrollo de nuevos poros y/o favorecer la expansión de los existentes, tornándolos progresivamente accesibles al nitrógeno. En el caso de los chars resultantes del aserrín de álamo, se puede observar un desarrollo pronunciado de la porosidad a partir de 500 °C, mientras que éste sólo tiene lugar al incrementar la temperatura de 500 a 600 °C, para aquellos generados de la degradación térmica del residuo de PET. A 400 °C, los valores de S_{BET} y V_{TP} evidencian que la porosidad de los productos sólidos derivados de ambos residuos y de la mezcla resulta muy limitada.

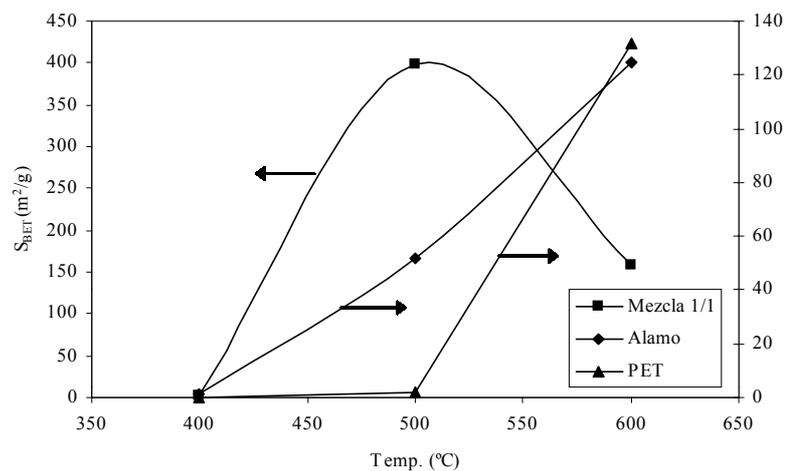


Figura 6: Incidencia de la temperatura de pirólisis sobre el área superficial de los residuos sólidos obtenidos.

Los datos indican que el área específica BET de los chars obtenidos de mezclas álamo/PET alcanza un máximo a 500 °C, decreciendo considerablemente a 600 °C. Este comportamiento podría atribuirse a que a partir de esta temperatura los volátiles liberados por ambos residuos, generan una atmósfera que favorecería la oxidación selectiva de átomos de carbono de la matriz resultante de la degradación, conduciendo al desarrollo más pronunciado de porosidad. Cuando se incrementa la temperatura de pirólisis a 600 °C, la oxidación se intensificaría promoviendo el ensanchamiento de poros y/o la coalescencia entre poros vecinos, lo que llevaría a la disminución de la S_{BET} para el char resultante. A temperaturas menores (400 °C), la evolución de los componentes volátiles no sería suficiente y/o su composición no resultaría adecuada para producir una

porosidad considerable, o bien esas reacciones de oxidación no resultarían cinéticamente favorables. Cuando se incrementa la temperatura de pirólisis a 600 °C, la oxidación se intensificaría promoviendo el ensanchamiento de poros y/o la coalescencia entre poros vecinos, o que llevaría a la disminución de la S_{BET} . El char preparado a 500 °C a partir de la mezcla álamo/PET presenta un área superficial BET relativamente grande (~400 m²/g), que le confiere un interesante potencial para su uso directo como material adsorbente, o para su posterior conversión en carbones activados mediante gasificación parcial empleando como agente activante vapor de agua o CO₂.

CONCLUSIONES

Se estudió en forma sistemática el comportamiento que experimentan mezclas de aserrín de álamo y de residuos de PET, en proporciones iguales en peso, al someterlas a degradación térmica en el rango de temperaturas comprendidas entre 400 y 600 °C, respecto al de sus componentes individuales.

La conversión de las mezclas a productos gaseosos y/o volátiles condensables resulta intermedio al de sus componentes en el rango de temperaturas de pirólisis investigadas. La comparación de los resultados para las mezclas con los de sus componentes indica que la presencia de PET en las mismas reduce la formación del producto sólido residual (char), favoreciendo por consiguiente la generación de productos gaseosos y/o volátiles condensables, de reconocido potencial energético. La tendencia es más pronunciada al aumentar la temperatura de pirólisis, y puede atribuirse a la creciente liberación de volátiles, que se refleja en las características químicas determinadas para los chars. La caracterización textural de éstos indica que la liberación de volátiles y presumiblemente su interacción podrían generar una atmósfera que propiciaría la oxidación del sólido, conduciendo al pronunciado desarrollo de porosidad encontrado para los chars resultantes de la pirólisis de la mezcla a 500 °C, de potencial aplicación como adsorbente.

Los resultados alcanzados indican que la pirólisis de mezclas de aserrín de álamo y de residuos de PET puede resultar una alternativa viable para su conveniente transformación en productos de utilidad, demostrando ciertas ventajas comparativas en relación a los componentes individuales.

REFERENCIAS

- Chiu S.J., Cheng W.H. (1999) Thermal degradation and catalytic cracking of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 63, 407-412.
- Chiu, S.J., Cheng W.H. (2000). Promotional effect of copper (II) chloride on the thermal degradation of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 56, 131-143.
- Cukierman A.L., Della Rocca P.A., Bonelli P.R., Casanello M.C. (1996). On the study of thermochemical biomass conversion. *Trends in Chemical Engineering* 3, 129-144.
- Della Rocca P., Cerrella E., Bonelli P., Cukierman A. (1999). Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization. *Biomass and Bioenergy* 16, 79-88.
- Encinar J.M., González J.F., González J. (2000). Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. *Fuel Processing Technology* 68, 209-222.
- Gregg S.J. y Sing K.S.W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press Inc., London.
- Grimm A.E., Bonelli P.R., Cukierman A.L. (2001). Degradación térmica de mezclas de residuos plásticos y lignocelulósicos: caracterización cinética. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. Vol. 5, 03.25-30.
- Parra J.B., Ania C.O., Arenillas A., Rubiera F., Palacios J.M., Pis J.J. (2004). Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste. *Journal of Alloys and Compounds* (en prensa).
- Pinto F., Franco C., André R.N., Miranda M., Gulyurtlu I., Cabrita I. (2002). Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes. *Fuel* 81, 291-297.
- Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Dirección de Calidad Ambiental (2001). Plan Nacional de Valorización de Residuos.
- Sharypov V.I., Marin N., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Kuznetsov B.N., Cebolla V.L., Weber J.V. (2002). Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64, 15-28.

ABSTRACT

Thermal degradation of mixtures composed by poplar sawdust and PET wastes in equal proportions is comparatively investigated with respect to their individual components, conducting experiments in a tubular reactor operated under inert atmosphere for temperatures comprised in the range 400-600 °C. The incidence of pyrolysis temperature on solid conversion, judged from weight losses, is examined. The presence of PET wastes in the mixture is found to reduce formation of the residual solid product (char), consequently favoring generation of gaseous and/or condensable volatile products of known energetic potentialities. The trend is more pronounced as pyrolysis temperature increases, owing to the growing release of volatile matter, as evidenced from chemical characterization of the resulting chars. Textural characterization of the latter also points to a pronounced development of porosity for the char arising from the mixture pyrolysis at 500 °C, suggesting its potential use as an adsorbent.

Keywords: co-pyrolysis; polymeric waste; biomass; char physicochemical properties