

# Caracterización energética del MARABÚ



Reinier Abreu-Naranjo \* \*\*

Ester Foppa-Pedretti \*

Osvaldo Romero-Romero \*\*

Giovanni Riva \*

Ingeniero Químico

Ciencias Agrarias

Ingeniero Químico

Ingeniero Mecánico

\* SAIFET - Facoltà di Agraria, Università Politecnica delle Marche, Polo Montedago - Via Breccie Bianche, 1 - 60131 Ancona.

Tfno: +39 071 2204167. reinier.abreu@gmail.com,

e.foppa@univpm.it, g.riva@univpm.it

\*\* CEEPI (Centro de estudio de energía y procesos industriales)\_

Universidad Sancti Spiritus, Cuba.

Tfno: +53 41 336155. osvaldo@bibliocuss.suss.co.cu

Recibido: 01/03/2010 • Aceptado: 12/04/2010

## Energy characterization of MARABÚ

### ABSTRACT

- Forest biomass marabú (*Dichrostachys cinerea*) is a wild shrub, that covers a large number of hectares in Cuba and that could become an important source of renewable energy; as biomass was subjected to physical chemical characterization, using specifications techniques of the European Committee for Standardization (CEN), and the main points of the pyrolysis process was identified by thermo-gravimetric analysis to evaluate the feasibility of its use as energy source. The study helped to show that this biomass has suitable characteristics for using as an energy source, a heating value  $\geq 19100$  kJkg<sup>-1</sup>, 3,4% of ash and a melting temperature of 1460°C and also low in chlorine and sulfur.
- The thermo-gravimetric analysis pointed out two areas of well-defined pyrolysis reaction: the active zone, dominated by the decomposition of hemi-cellulose and cellulose, and the passive one, marked by the lignin decomposition; actually it occurs in a wide range of temperature, lower rate of degradation and overlapping decomposition of the other components. It was also shown a weight loss of 60% for the former.
- **Key words:** characterization, marabú, thermo-gravimetric analysis, pyrolysis.

### RESUMEN

La biomasa forestal marabú (*Dichrostachys cinerea*) es un arbusto que cubre de forma silvestre un elevado número de hectáreas en Cuba y que se podría convertir en una importante fuente de energía renovable; por lo que su biomasa se sometió a caracterización química física, utilizando especificaciones técnicas del *Comité Europeo para Estandarización* (CEN), y se le determinaron los principales puntos del proceso de pirólisis mediante análisis termo-gravimétrico para su posible utilización como fuente energética.

El estudio permitió demostrar que esta biomasa posee adecuadas características para su uso como fuente de energía, un poder calórico superior igual 19100 kJkg<sup>-1</sup>, 3,4% de ceniza y una temperatura de fusión de 1460 °C, así como también bajos contenidos de cloro y azufre. El análisis termo-gravimétrico permitió identificar dos zonas de reacción de pirólisis bien definidas: la zona activa, donde predomina la descomposición de la hemicelulosa y celulosa, y la pasiva marcada por

la descomposición de la lignina; sin embargo ésta ocurre en un amplio rango de temperatura, menor velocidad de degradación y se sobrepone a la descomposición de los otros componentes. Además se observó una pérdida de peso del 60% para la primera zona.

**Palabras claves:** caracterización, marabú, análisis termo-gravimétrico, pirólisis.

### 1. INTRODUCCIÓN

La motivación para el desarrollo y utilización de combustibles alternativos tiene su base principalmente en dos razones: el carácter no renovable de los combustibles fósiles y la preocupación por el cambio climático. Los principales portadores de energías renovables son: solar, eólica, la geotérmica, la hidráulica y la biomasa.

En particular el interés en la energía de la biomasa, o bioenergía, ha aumentado por ser una fuente que se puede generar a nivel local (por ej. residuos urbanos, de la agricultura

y/o cultivos energéticos) y por su amplia disponibilidad: la tercera, entre los recursos de energía primaria, después del carbón y el petróleo, además de ser potencialmente neutral en relación con las emisiones de CO<sub>2</sub> (McKendry, 2002). Por otro lado, por sus características los cultivos energéticos se perfilan como los de mayor aplicación e interés: unas de sus ventajas es la homogeneidad cuando se usa como materia prima, lo que facilita la operación del proceso tecnológico y la calidad del producto final (Skodras et al., 2006, Angelini et al., 2009).

El marabú como comúnmente es conocido en Cuba podría ser utilizado como cultivo energético por sus cualidades.

amoníaco, fertilizantes, adhesivos, solventes, etc) y energía (syngas, biodiesel) (Damartzis et al., 2009, Di Blasi, 2008).

La pirólisis puede ser definida como la conversión termoquímica de la biomasa, en ausencia de oxígeno, a productos gaseosos, líquidos y sólidos. La proporción exacta de los productos finales depende del proceso de pirólisis utilizado (la temperatura, presión, tiempo de residencia de los gases... Bridgwater, 2003). Vale la pena mencionar que la pirólisis es el primer paso en la gasificación y combustión, además de ser un importante proceso termoquímico en sí.

Por otro lado, el análisis termo-gravimétrico es una de las técnicas más aplicadas para estudiar y caracterizar la dinámica

## DICHROSTACHYS CINEREA (MARABÚ)

*Dichrostachys cinerea* (marabú) principalmente originario de África y del sudeste de Asia. Su introducción en Cuba ocurrió a mediados del siglo XIX, no se sabe exactamente cómo. Existen dos hipótesis: fue introducida como planta ornamental o por la diseminación de sus semillas en ganado importado. Es un arbusto o árbol pequeño, que alcanza por lo común alturas máximas de 4 a 5 m y crece desde 0 a 1500 m de altitud sobre el nivel del mar (en Cuba sobrepasa los 800 msnm).

Tiene un amplio rango en cuanto a precipitaciones, que pueden ser desde menores que 800 mm hasta mayores que 2000 mm. Sin embargo no tolera terrenos inundados. Los suelos pueden ser desde ligeros arenosos hasta arcillosos pesados, desde ácidos hasta calizos y ultrabásicos.



Por otro parte, son varias las tecnologías que ilustran la literatura para la conversión de materiales lignocelulósicos, desde el tratamiento físico al biológico y a los termoquímicos. Las transformaciones termoquímicas presentan mayores opciones para un futuro cercano (Gassner and Marechal, 2009). La pirólisis, así como la gasificación de la biomasa para la producción de biocombustibles y otros productos químicos, son los procesos fundamentales de un área emergente de la ingeniería conocida como “*Green Process Engineering*”, que aplica herramientas para un desarrollo sostenible y para la producción ambientalmente segura de productos químicos, conocida como biorefinería, ruta alternativa a la tradicional del petróleo (producción de

de descomposición térmica de los pseudo componentes de los materiales lignocelulósicos. Esto ha sido reportado por varios investigadores en el estudio de diferentes biomásas tales como, cáscara de arroz (Ghaly and Mansaray, 1999), pino (*softwood*) y roble (*hardwood*) (Gronli et al., 2002), residuos de la cosecha de maíz (Kumar et al., 2008), así como para la determinación de los parámetros cinéticos, que, juntos con estudios de transporte de masa y energía, permiten optimizar el diseño de un reactor, desde el punto de vista rendimiento, conversión y eficiencia.

El estudio pretende caracterizar química-física y termogravimétricamente en una atmósfera de nitrógeno al marabú, a manera de investigación básica para su

posible utilización como materia prima en procesos de transformaciones termoquímicas. A diferencia de otros autores que sugieren su uso para la producción de bioetanol (Prabhakar, 2009), el estudio se enfoca en los procesos de conversiones termoquímicas por ser una alternativa de mayor aplicabilidad técnica y económica en la actualidad.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 . METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA-FÍSICA DEL MARABÚ

Las muestras de marabú fueron tomadas de la región central de Cuba y transportada al Departamento SAIFET de la Facultad de Agraria de la *Universidad Politécnica delle Marche*, Italia. La biomasa fue previamente analizada y certificada por la *Delegación Provincial de la Agricultura de Sancti Spiritus*, Cuba. La caracterización química física se realizó por las especificaciones técnicas CEN para cada análisis como se cita en la Fig.1. Los autores solo hacen mención a las normas utilizadas en el estudio, pues cada una de ella detalla el procedimiento a seguir.

### 2.2. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE LA PIRÓLISIS DEL MARABÚ

El estudio termo-gravimétrico se realizó con un instrumento TGA-DTA (STA PT – 1600), en el cual se utilizó una masa aproximada de  $12 \times 10^{-6}$  Kg., tamaño de partícula de  $1 \times 10^{-3}$  m hasta una temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$ , en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de  $6,6 \times 10^{-2}$   $\text{ls}^{-1}$  y velocidades de calentamiento  $8,3 \times 10^{-2}$   $^{\circ}\text{Cs}^{-1}$ . Para la caracterización de los principales parámetros de la devolatilización se tuvo en cuenta el procedimiento sugerido por Gronli & Di Blasi (2002).

- 1- Identificación del proceso de pirólisis de la zona activa (descomposición de la hemicelulosa y celulosa) y la zona pasiva (descomposición de la lignina).
- 2-  $T_{\text{onset}}$ : temperatura calculada con la extrapolación del pico parcial de la descomposición de la hemicelulosa, que marca el inicio de la zona activa y la descomposición de la hemicelulosa.
- 3-  $(-dw/dt)_{\text{sh}}$  y  $T_{\text{sh}}$ : son la máxima velocidad de descomposición global de la hemicelulosa y la temperatura correspondiente, respectivamente.

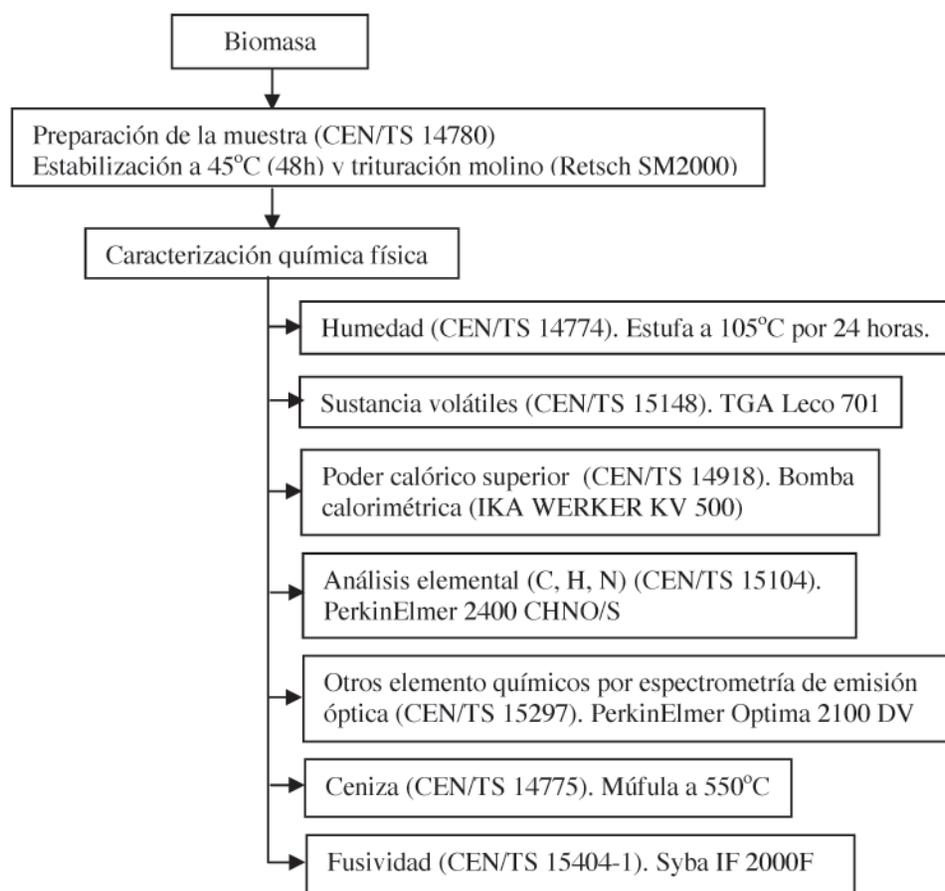


Figura 1: Diagrama de bloque de la metodología utilizada para la caracterización química-física del marabú

- 4-  $(-dw/dt)_{\text{peak}}$  y  $T_{\text{peak}}$ : son la máxima velocidad de descomposición global de la celulosa y la temperatura correspondiente, respectivamente.
- 5-  $T_{\text{offset}}$ : es la temperatura extrapolada de la curva  $(-dw/dt)$  y marca el fin de la descomposición de la celulosa.

Por otra parte, en un experimento termo-gravimétrico se realizan miles de mediciones de las tres variables, masa, tiempo y temperatura. En las condiciones, en que se llevó a cabo el estudio, se registró aproximadamente 7800 mediciones, y, como en toda medida de carácter experimental, existe un margen de error en los datos medidos. Sin embargo para un mejor estudio y observación de la dinámica de la degradación de la biomasa varios investigadores proponen el uso de las curvas *derivative thermogravimetric* (DTG), principalmente porque pequeños cambios en las curvas TG son amplificadas en las curvas DTG (Brazier and Schwartz, 1978). No obstante pequeños errores también son amplificadas, por lo que realizar la curva de DTG de la TG no es una asunto trivial y se debe dar un tratamiento matemático adecuado si se quiere obtener un resultado confiable (Caballero and Conesa, 2005).

Para filtrar los datos se utilizó el Método Savitzky-Golay, ecuación 1 (Savitzky and Golay, 1964):

$$W_i = \sum_{n=-n_L}^{n_R} c_n W_{i+n} \quad (1)$$

Donde  $w_i$  fracción peso,  $n_L$  es el número de puntos utilizados a la izquierda del punto  $i$  y  $n_R$  es el número utilizado a la derecha y  $c_n = \frac{1}{n_L + n_R + 1}$  y para cálculo de las curvas DTG se realizó por aproximación de diferencia finita, ecuación 2 (Caballero and Conesa, 2005).

$$\frac{dw_i}{dT} \approx \frac{w_{i+1} - w_{i-1}}{2\Delta T} \quad (2)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL E INMEDIATA DEL MARABÚ

Los resultados del análisis elemental e inmediato se muestran en la tabla 1 y 2 respectivamente. Cada análisis se realizó con dos réplicas; sin embargo es válido señalar que la composición de la madera varía de especie a especie y, dentro de la misma especie, puede variar de acuerdo al hábitat, edad, suelo y ubicación en el árbol (tronco, ramas y raíces) (Pereira, 1988).

Las muestras analizadas pertenecen al tronco del arbusto.

Los valores de los resultados del análisis elemental e inmediato son similares a lo que reporta la literatura para

otros materiales lignocelulósicos, residuos del maíz (Kumar et al., 2008) y el bagazo de caña (de Souza-Santos, 2005), los cuales han sido ampliamente estudiados y utilizados en diferentes aplicaciones para su aprovechamiento energético.

Componente	Marabú	Desv.St	Residuos maíz <sup>1</sup>	Bagazo caña de azúcar <sup>2</sup>
C	49,40	1,12	47,4	49,6
H	6,12	0,43	5,01	5,71
N	0,79	0,03	0,77	0,21
O	40,24	1,52	38,09	41,1
S	0,05	0,002	0,31	0,03

Tabla 1: Análisis elemental del marabú, residuos de maíz y bagazo de caña. (% peso seco)

El porcentaje de ceniza es similar al del bagazo de caña e inferior al del residuo de maíz, con una temperatura de fusión de 1460°C, lo que permite clasificarla como alta temperatura de fusión de acuerdo a estudio realizado para diferentes clases de biomásas (Corinaldesi, 2008). Este es un parámetro a tener en cuenta cuando se utiliza biomasa como materia prima en procesos termoquímicos por su influencia directa en la eficiencia energética y elevar los costos de mantenimientos, debido a las incrustaciones que se producen. Igualmente otro parámetro importante es el contenido de energía (poder calorífico superior): para el marabú se determinó igual a 19100 kJkg<sup>-1</sup>, con una desviación estándar de 140 kJkg<sup>-1</sup>, algo superior al residuo de maíz (Kumar et al., 2008), bagazo de caña (de Souza-Santos, 2005) y al de cáscara de arroz (14420 – 18310 kJkg<sup>-1</sup>) (Ghaly and Mansaray, 1997), por lo que se considera alto para esta clase de biomasa.

Componente	Marabú	Desv.St	Residuos maíz <sup>1</sup> /	Bagazo caña de azúcar <sup>2</sup> /
cenizas	3,4	0,46	8,18	3,31
volátiles	77,26	2,06	74,85	65,24
PCS (KJ/KG)	19100	140	18450	18900

Tabla 2: Análisis inmediato del marabú, residuos de maíz y bagazo de caña. (% peso seco)

Los resultados de las determinaciones de los metales pesados arrojaron una mayor presencia de Ni, seguido por Pb y Cu respectivamente y en menor cuantía por el Cr, Cd y el Ar; los valores se resumen en la Tabla 3. Como se hizo mención anteriormente, en la composición influyen numerosos factores y pueden variar. Por otro lado, aunque no está al alcance del estudio, es reportado en la literatura que la

<sup>1</sup> Fuente: GHALY, A. E. & MANSARAY, K. G. 1997. Physical and thermochemical properties of rice husk. . Energy Sources, 19, 989-1004.

<sup>2</sup> Fuente: DE SOUZA-SANTOS, M. L. 2005. Solid Fuels Combustion and Gasification Modeling, Simulation, and Equipment Operation. In: MARCEL DEKKER, I. (ed.). New York: State University at Campinas São Paulo, Brazil.

presencia de estos compuestos, en menor o mayor cantidad, influye como catalizador en el proceso de descomposición de los materiales lignocelulósicos (Khalil et al., 2008).

Componente	Valores (mg/kg)	Desv.St
As	Valor < de 0,05	<sup>-3</sup>
Cd	0,22	0,08
Cr	0,32	0,18
Cu	2,33	0,18
Hg	0,05	0,01
Ni	4,75	0,72
Pb	2,60	0,83

Tabla 3: Composición de metales pesados en el marabú

### 3.2. ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DE LA PIRÓLISIS DEL MARABÚ

La Fig. 2 muestra las curvas de pérdida de masa porcentual (TG) y la derivada de la pérdida de peso (DTG) respecto a las temperaturas obtenidas para la pirólisis del marabú en una atmósfera inerte y una velocidad de calentamiento de  $8.3 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  hasta una temperatura de 700  $^\circ\text{C}$ .

Como se observa en la Fig.2, las curvas de la devolatilización del marabú tienen un comportamiento

conforme a la de otros materiales lignocelulósicos analizados anteriormente en similares condiciones, y que han sido propuesto para su uso como materia prima en el proceso de pirólisis, tales como los residuos de maíz (Kumar et al., 2008), aliso (*Alnus incana*), haya (*Fagus sylvatica*) (Gronli et al., 2002). Durante la degradación del marabú se puede observar tres zonas bien definidas: una primera donde ocurre la deshidratación o pérdida de humedad que finaliza cercana a los 105 $^\circ\text{C}$ , la zona activa de pirólisis, con dos picos característicos, la descomposición de la hemicelulosa y celulosa en un rango de temperatura de 220 a 359 $^\circ\text{C}$  y la zona de pirólisis pasiva, con un decrecimiento de la velocidad de pérdida de masa debido a que predomina la descomposición de la lignina, lo cual ocurre en amplio rango de temperatura y se sobrepone a la descomposición de los otros componentes: esto se debe a que es una molécula con una estructura más compleja respecto a la hemicelulosa y celulosa, de mayor peso molecular y un orden de reacción cercano a cero (Kumar et al., 2008, Jeguirim and Trouvé, 2009).

Las características de la degradación del marabú se muestran en la Tabla 3, pérdida de masa porcentual, temperaturas y velocidades de degradación. Los resultados exhiben que a la temperatura  $T_{offset}$  (359  $^\circ\text{C}$ ) hay una pérdida de masa del 60 %, lo cual se debe que esta temperatura marca el fin de la zona de pirólisis activa, donde predomina la descomposición de la hemicelulosa y celulosa, con un 40 a 50 % y 20 a 40 % de peso, respectivamente para este

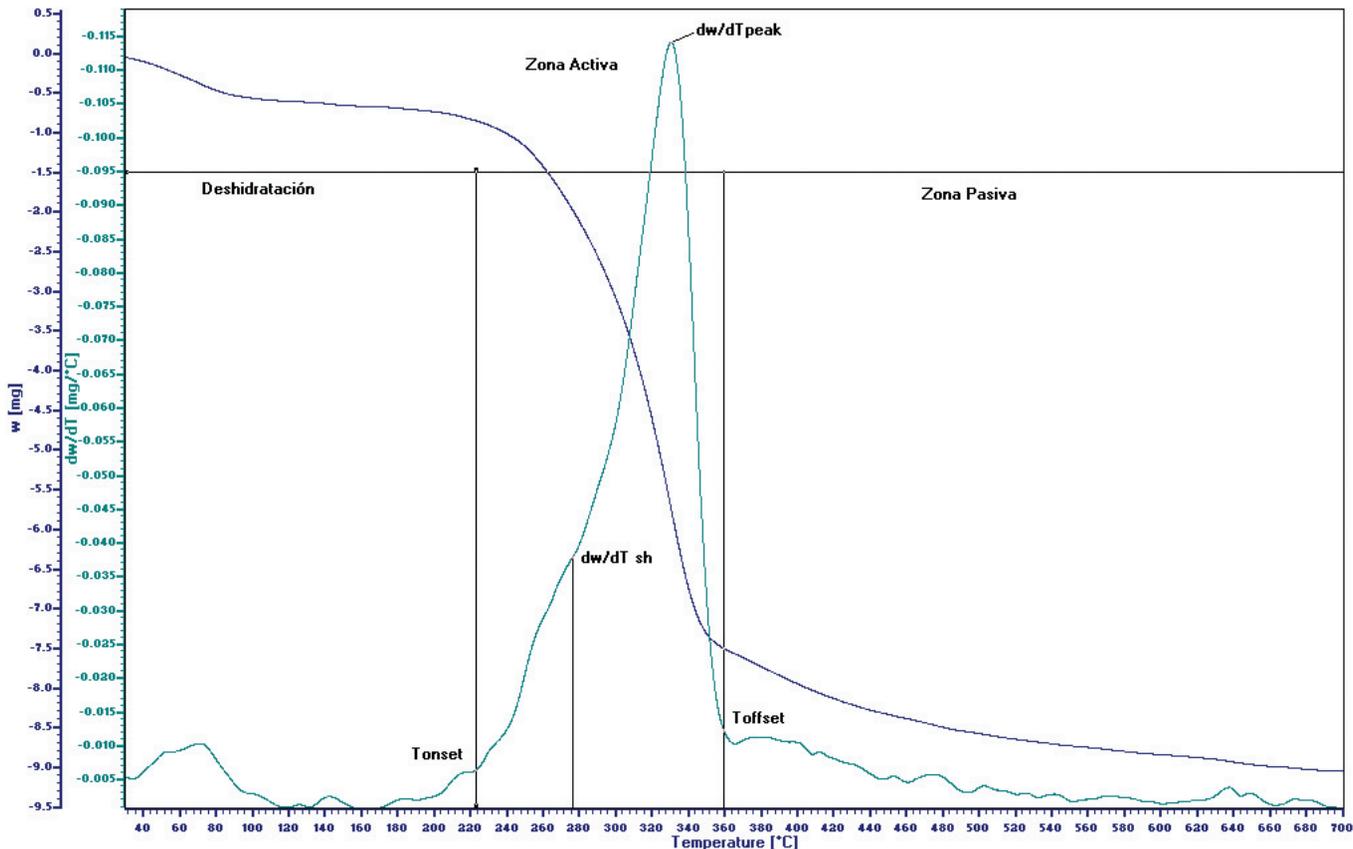


Figura 2: Curvas de la degradación térmica del marabú en atmósfera de nitrógeno a  $8,3 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Curvas TG y DTG

<sup>3</sup> La presencia de este compuesto es menor que la detectable por el instrumento

$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{sh}}$ (°C)	$(-dX/dt)_{\text{sh}}$ (mg min <sup>-1</sup> )	$X_{\text{sh}}$ (%)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	$(-dX/dt)_{\text{peak}}$ (mg min <sup>-1</sup> )	$X_{\text{peak}}$ (%)	$T_{\text{offset}}$ (°C)	$X_{\text{offset}}$ (%)
222.1	275.7	0.19	14.1	330.9	0.538	45.2	359.2	60.4

Tabla 4: Características de la degradación de las muestras de marabú

tipo de materiales lignocelulósicos (McKendry, 2002). Por otro lado, la devolatilización del marabú tiene lugar a temperaturas inferiores que las obtenidas para este mismo especie de madera (*hardwood* de 237 a 369 °C) (Gronli et al., 2002) y superiores a los experimentos realizados al *Arundo donax* que ocurre en un rango promedio de 200 a 348°C (Jeguirim and Trouvé, 2009). Sin embargo, las velocidades de descomposición de la hemicelulosa, celulosa y los valores porcentuales de pérdida de peso son similares.

#### 4. CONCLUSIONES

El marabú presenta características que sugieren su uso como materia prima para la conversión de energía por sus procesos termoquímicos, su alto poder calórico, su alta temperatura de fusión de las cenizas y por sus bajos porcentajes de azufre y cloro.

En el estudio termo-gravimétrico realizado sobre la devolatilización del marabú en atmósfera de nitrógeno se pueden observar dos zonas de pirólisis: la zona de pirólisis activa para la descomposición de la hemicelulosa y celulosa, y la zona de pirólisis pasiva donde predomina la descomposición de la lignina.

La devolatilización del marabú ocurre a temperaturas inferiores que otras biomásas forestales de la misma división (*hardwood*), sin embargo las velocidades de descomposición y fracción de pérdida de masa se comportan similares.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- ANGELINI LG, CECCARINI L, NASS N & BONARI E. 2009. Comparison of *Arundo donax* L. and *Miscanthus x giganteus* in a long-term field experiment in Central Italy: analysis of productive characteristics and energy balance. *Biomass & Bioenergy*, 33, 635-643
- BRAZIER DW & SCHWARTZ NV. 1978. The effect of heating rate on the thermal degradation of polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 113-124.
- BRIDGWATER AV. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- CABALLERO JA & CONESA JA. 2005. Mathematical considerations for nonisothermal kinetics in thermal decomposition. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 73, 85-100.

- CORINALDESI F. 2008. Problematica dei depositi di cenere nella combustione delle biomasse: aspetti teorici e sperimentali. Dottorato di Ricerca, Università Politecnica delle Marche.
- DAMARTZIS T, KOSTOGLU M. & ZABANIOTOU A. 2009. Simulation of the Agro-Biomass(Olive Kernel) Fast Pyrolysis in aWire Mesh Reactor Considering Intra-Particle Radial and Temporal Distribution of Products. *INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING*, 7.
- DI BLASI C. 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in energy and combustion science*, 34, 47-90.
- DE SOUZA-SANTOS ML. 2005. Solid Fuels Combustion and Gasification Modeling, Simulation, and Equipment Operation. In: MARCEL DEKKER, I. (ed.). New York: State University at Campinas São Paulo, Brazil.
- GASSNER M & MARECHAL F. 2009. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy*, 33, 1587 - 1604.
- GHALY AE & MANSARAY KG. 1997. Physical and thermochemical properties of rice husk. *Energy Sources*, 19, 989-1004.
- GRONLI MG., VÁRHEGYI G & DI BLASI C. 2002. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4201-4208.
- JEGUIRIM M & TROUVÉ G. 2009. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 100, 4026-4031.
- KHALIL RA, MESZAROS E, GRONLI MG, VARHEGYI G, MOHAI I, MAROSVOLGYI B & HUSTAD JE. 2008. Thermal analysis of energy crops Part I: The applicability of a macro-thermobalance for biomass studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, 52-59.
- KUMAR A, WANG L, DZENIS YA, JONES DD & HANNA MA. 2008. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy*, 32, 460 - 467.
- MCKENDRY P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83, 37-46.
- PEREIRA H. 1988. Variability in The Chemical Composition of Plantation Eucalypts (*Eucalyptus Globulus* Labill.). *Wood and Fiber Science*, 20, 82-90.
- PRABHAKAR SOUDHAM V. 2009. Acetosolv delignification of *Dichrostachys cinerea*. Master thesis, University College of Borås School of Engineering
- SAVITZKY A & GOLAY MJ. E. 1964. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36, 1627-1639.
- SKODRAS G, GRAMMELIS OP, BALINAS P, KARAKAS E & SAKELLAROPOULOS G. 2006. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 3791-3799.