

Relación entre carbón fijado y características microscópicas del fuste, en tres especies de interés forestal de la provincia de Formosa.

Grabiela Zibetti^a, Rita Benitez^a, Edgardo Calandri^b

^a *Facultades de Recursos Naturales y de Humanidades- UNaF. Formosa 3600 -Argentina*

^b *ICTA-Fac. Cs. Ex. Fís. y Nat.-UNC, Córdoba, 5016 - Argentina*

**Autor a quien dirigir la correspondencia: gabyzibetti@yahoo.com.ar*

Resumen:

La determinación de carbón fijado permite evaluar el rendimiento de la carbonización de desechos lignocelulósicos. Entre estos, las materias primas más frecuentemente utilizadas para su elaboración son los restos de la industria maderera, los cuales resultan apropiados por el alto contenido de fibras que poseen. En el presente trabajo se relacionaron los rendimientos en carbón fijado, obtenidos a partir de aserrines de quebracho blanco (*Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht) quebracho colorado (*Schinopsis balansae* Engl) y palma caranday (*Copernicia alba* Morong), con sus características microscópicas. Los aserrines retenidos entre los tamices de malla 18 y 10, fueron activados con ácido fosfórico por 24 h y carbonizados por 1 h en mufla a 600 °C y atmósfera autogenerada. Al carbón así obtenido se le determinaron: volátiles a 950 °C por 10 minutos y cenizas a 750 °C por 6 h. Con estos resultados se calcularon: rendimiento de carbón activado (Y_C), porcentaje de carbón fijado (FC) y rendimiento de carbón fijado (Y_{FC}). A su vez, los mismos aserrines fueron estudiados mediante microscopía óptica confocal (Olimpus Lext 3D). Las imágenes brindadas por esta tecnología muestran predominancia del tejido parenquimático, frente al fibroso, en el aserrín de palma y en el caso de las maderas duras, abundante presencia de contenidos celulares en quebracho colorado. Este presentó el mayor rendimiento en carbón fijado (28,3%), significativamente diferente al de las dos especies restantes; estas con valores semejantes entre ellas (quebracho blanco: 17,8% y palma:18,9%). Estos resultados indicarían que el Y_{FC} es afectado principalmente por los contenidos celulares.

Palabras clave: carbón fijado; residuo lignocelulósico; tejido parenquimático, contenidos celulares

Summary :

The determining of fixed carbon enables to evaluate the performance of lignocellulosic waste carbonizing. Among these, the scraps of the timber industry are suitable due its high fiber content. In the present work fixed carbon yields from *Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht, *Schinopsis balansae* Engl and *Copernicia alba* Morong, are related with its microscopic features. Sawdust retained between the mesh screens 18 and 10 were activated with phosphoric acid for 24 h and carbonized for 1 h in a muffle furnace at 600 °C, under a self-generated atmosphere. For the coal thus obtained was determined: volatiles at 950 °C for 10 minutes and ashes at 750 °C for 6 h. On these, the following

determinations were performed: activated carbon (YC), percentage of fixed carbon (FC) and fixed carbon yield (YFC). In turn, the same sawdust were studied using confocal microscopy (Olympus Lext 3D). The images provided by this technology show predominance of parenchymal tissue, compared to fibrous sawdust in palm and in the case of hardwoods, abundance of cellular content in quebracho colorado, which gave rise to the highest fixed carbon (28.3%), significantly different from the remaining two species, that showed similar values between them (*Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht: 17.8% : *Copernicia alba* Morong 18.9%). These results indicate that the YFC is mainly affected by the cell contents

Key words: fixed carbon; lignocellulosic waste; parenchymal tissue, cellular contents

INTRODUCCIÓN

De acuerdo a Cabrera (1976), fitogeográficamente la provincia de Formosa se encuentra ubicada en la región Neotropical, Dominio Chaqueño. La vegetación se encuentra dentro de dos distritos: Chaqueño Oriental y Chaqueño Occidental. El tipo de vegetación predominante es el bosque xerófilo caducifolio pero también hay palmares, sábanas y estepas halófilas. Existen varias comunidades propias del distrito Chaqueño Oriental. Las comunidades sobresalientes son los bosques de *Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht “quebracho blanco” y *Schinopsis balansae* Engl. “quebracho colorado chaqueño”. Ambas especies son explotadas comercialmente. (Provincia de Formosa, 2013)

La palma (*Copernicia alba* Morong.) cumple un papel colonizador, se presentan como ejemplares aislados, en masas abiertas, semidensas o densas. Pertenece a la clase de las monocotiledóneas, y puede ser considerada de algún modo, como una especie alternativa de las latifoliadas tradicionales, por la aptitud tecnológica de su fuste. Entre las especies nativas, constituye en la actualidad una de las de mayor existencia en la provincia de Formosa y la región del Parque Chaqueño (Programa de Inventario Forestal, 1986). Se trata de una especie resistente y robusta, con un tallo o estípote que generalmente es simple y compacto (Dimitri M. J., 1989). La madera es dura e imputrescible en la región cortical y a veces blanda y esponjosa en su parte central. La estructura interna del estípote presenta una coloración blanquecina cuando joven, pero con la edad se torna de rosada - rojiza hasta casi negra en la madurez; de allí las denominaciones de palma blanca, colorada o negra (Ramirez G, et al, 2004). El estípote presenta gran cantidad de haces fibrovasculares de color castaño oscuro, distribuidos en la masa parenquimática, muy lignificados, más densos desde el centro hacia la periferia del tronco, dando mayor dureza a esta última parte y presentando los haces

una sección circular en dicho corte y como líneas sinuosas oscuras en el corte tangencial. Los ejemplares jóvenes tienen un bajo peso específico, tornándose la madera dura y pesada en los ejemplares adultos, llegando a un peso específico de hasta 0,220 kg/dm³. (Dimitri M., 1989).

En los aserraderos de la provincia de Formosa, se utiliza palma en el estado de blanca y rosada por su fácil trabajabilidad, destinada a la fabricación de tejas y balancines, entre otros.

El quebracho blanco es una especie característica de la zona occidental seca del Parque Chaqueño, las mayores densidades se encuentran en el oeste del Chaco y Formosa. Madera pesada, con una densidad de 0,850 kg/dm³. En cuanto al contenido de los vasos, es variable y cuando adopta una coloración rosada ésta parece relacionarse con la presencia de hifas fúngicas (Tortorelli L., 2000).

La estación del quebracho colorado está ubicada en la zona húmeda del Parque Chaqueño, en esta zona suelen observarse brinzales en el vardascal, de extraordinaria densidad. El leño presenta albura de color blanco-rosada y duramen castaño rojizo a marcadamente rojizo y oscuro. Madera muy pesada y dura (densidad: 1,250 kg/dm³). En el interior de los vasos, se observa abundante tilosis. Tratando una delgada película del leño con cloruro de hierro (III), se observa una coloración pardo-verdosa, indicando la presencia de tanino (Tortorelli L., 2000).

El carbón activado es un término general que denomina a toda una gama de productos derivados de materiales carbonosos. Tiene un área superficial excepcionalmente alta, preparado artificialmente a través de un proceso de carbonización, para que exhiba un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna (Caramello, M. y Molina, A., 2010). El carbón activado es muy utilizado para el tratamiento y/o eliminación de contaminantes líquidos y gases (Béjar U. et al., 2005). En las últimas décadas, la demanda de carbón activado ha tenido un gran aumento, que ha estado acompañado por un desarrollo del conocimiento de los carbones y de los fenómenos de adsorción en su superficie.

La literatura cita a los residuos agrícolas tales como maderas, cáscaras de semillas y frutos de distintas especies vegetales, como materia prima de bajo costo para la obtención de carbón activado (Ioannidou O. y Zabaniotou A., 2006). En la provincia de Formosa el rendimiento promedio del monte, es del orden del cuarenta por ciento, es decir, de cada cien toneladas de rollizos obtenidos del bosque nativo, solo cuarenta toneladas terminaran siendo productos terminados o semi-terminados (E.R.O.P.S.P

Formosa ,2012), existiendo, de esta manera, una elevada cantidad de residuos lignocelulosicos.

El rendimiento de carbón y el contenido de carbón fijado son los dos principales indicadores de la eficiencia con que se lo obtiene. El rendimiento de carbón fijado es más útil ya que expresa la cantidad de carbono que permanece en el residuo sólido a partir de la descomposición de muestras de biomasa (Elyounssi K., et al, 2010)

El objetivo del presente trabajo es relacionar los rendimientos en carbón fijado, obtenidos a partir de aserrines de quebracho blanco (*Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht) quebracho colorado (*Schinopsis balansae* Engl) y palma caranday (*Copernicia alba* Morong), con sus características microscópicas. Con este estudio se pretende aportar a la comprensión de los fenómenos involucrados en el proceso de obtención del carbón activado, a partir de subproductos forestales como los que existen en esta Provincia. Teniendo en cuenta experiencias industriales ya existentes en otros lugares, para producir carbón activado, la idea de utilizar un desecho como el aserrín, con mejores condiciones para la carbonización, resulta a todas luces atractivo.

Materiales y Métodos

La recolección de las muestras se realizó en aserraderos provenientes de la provincia de Formosa. Las trozas y aserrines de Palma caranday (*Copernicia alba* Morong) fueron obtenidos en la localidad de Tres Lagunas y los de Quebracho blanco (*Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht) y quebracho colorado chaqueño (*Schinopsis balansae* Engl), en industrias ubicadas en la ciudad de Formosa.

La determinación de la humedad se realizó según la norma TAPPI, '*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*', 1999.

Para la carbonización de los aserrines se emplearon dos reactores construidos en acero inoxidable AISI 310, que soporta temperaturas superiores a los 1100 °C, ambos provistos con válvula de seguridad.

Las muestras de aserrín fueron tamizadas a través de mallas N° 10 y 18. El aserrín retenido en este último (tamaño de partícula entre 1 y 2 mm), se secó a 100 °C hasta peso constante y luego se puso en contacto con solución de ácido fosfórico al 65% durante 24 horas. Finalizado este periodo, se lavó el aserrín con agua corriente hasta que el efluente alcanzó pH 7 y se secó el retenido a 100 °C, hasta peso constante. Finalmente, 20 g de este aserrín se introdujeron en el reactor y a este en la mufla a 600°C

durante 1 horas. Al cabo de este tiempo se dejó enfriar, se retiró el carbón del interior del reactor, se pesó y calculó su rendimiento como sigue:

$$Y_C = \frac{M_C}{M_w \cdot (100 - H)} \times 100 \quad (1)$$

Donde: Y_C = rendimiento de carbón activado en base seca. M_C = masa de carbón activado obtenido. M_w = masa del aserrín utilizada. H = porcentaje de humedad del aserrín

El porcentaje de carbono fijado se determinó como sigue: se pesó 1 g del carbón obtenido en balanza analítica y dentro de un crisol previamente tarado. Se tapó y llevó a mufla a 950 °C por 10 minutos, luego se retiró, se enfrió en desecador y se pesó el crisol con la tapa puesta. Luego el crisol se llevó de nuevo a mufla, sin tapar, por 6 h a 750 °C. se retiró, se dejó enfriar en desecador y se pesó las cenizas. Con estos datos se calculó el porcentaje de carbón fijado, el contenido de cenizas y el rendimiento en carbón fijado, tal como se detalla a continuación:

$$FC = \frac{M_r}{M_C} \times 100 \quad (2) \quad A = \frac{m_C}{M_C} \times 100 \quad (3) \quad Y_C = \frac{Y_{CH}}{(100 - H)} \times 100 \quad (4) \quad Y_{FC} = Y_C \cdot \left[\frac{FC}{100 - A} \right] \quad (5)$$

Donde:

FC: porcentaje de carbón fijado	Y_C : rendimiento en carbón activado (base seca)
M_r : masa del residuo	Y_{CH} : rendimiento en carbón activado (base húmeda)
M_C : Masa de carbón activado	H : humedad de la madera
m_C : peso de las cenizas	Y_{FC} : porcentaje de carbón fijado
A: porcentaje de cenizas	

Todas las determinaciones se hicieron por triplicado, a excepción del rendimiento de carbón activado, que se realizó por duplicado. Los resultados se expresan como valor medio acompañado de la desviación estándar. Dado que Y_C y Y_{FC} son valores calculados a partir de datos experimentales, el error en ellos fue estimado por propagación de los errores de las variables que los determinan, mediante la primera derivada de las ecuaciones (3) y (4) (Skoog D. et al, 2005)

El estudio anatómico de palma fue realizado a partir de cubos de 2x2x2 cm donde se cortaron láminas de 2-3 cm de espesor, en sentido transversal del estípide, que fueron pulidas y observadas.

Las muestras de Quebracho blanco y colorado destinadas a microscopía se prepararon de la siguiente manera: tres cubos de madera, tomados al azar, de 2x2x2 cm fueron ablandados haciéndolos hervir durante 2 hs y colocados en una mezcla de glicerina y

alcohol 1:1 (v/v) por 7 días y luego cortados con micrótopo, en los tres planos de corte, para su posterior tinción con safranina al 1%.

Las observaciones microscópicas se efectuaron en un microscopio óptico confocal Olympus Lext 3D y en microscopio óptico Arcano L1200b.1000x

Para los estudios estadísticos se empleó el programa InfoStat.

Resultados y Discusión

En tabla N° 1 se presentan los parámetros medidos para las tres especies estudiadas. El porcentaje de carbón fijado (%FC) da cuenta de la fracción de carbono presente en el carbón activado obtenido, mientras que, el rendimiento de carbón activado (Y_c) se refiere al total de masa carbonosa obtenida de la madera, en base seca. El rendimiento en carbón fijado (Y_{FC}) da cuenta del carbono retenido, respecto al total presente en la madera de partida. Los rendimientos de carbón activado se encuentran dentro de los rangos publicados por Caramello, M. y Molina, A. (2010).

Tabla 1. Resultados obtenidos para: humedad de la madera, porcentaje de carbón fijado (%FC) y rendimientos en carbón activado (Y_c) y carbón fijado (Y_{FC})

Especie	Humedad (%)	Y_c (% B.S.)	FC (% B.S.)	Y_{FC} (% B.S.)
Quebracho blanco	4,1 ± 0,1	24,6 ± 0,1	69,3 ± 4,4 a	17,8 ± 0,5
Palma	6,1 ± 0,2	28,1 ± 0,2	62,8 ± 3,0 a	18,9 ± 0,4
Quebracho colorado	10,4 ± 0,2	34,9 ± 0,3	78,4 ± 5,0 a	28,3 ± 1,0

Test de Tukey en columnas: letras iguales indican diferencias no significativas

Como puede observarse en la tabla 1, los valores más elevados en Y_c e Y_{FC} los presentó el Quebracho colorado y los más bajos correspondieron a quebracho blanco, siendo intermedios los pertenecientes a palma. Según la literatura, valores de carbón fijado cercanos al 30% se consideran altos (Elyounssi K, et al, 2010), caso que aquí se daría con el quebracho colorado. De acuerdo con el test de Tukey no existirían diferencias significativas entre los valores de %FC de las tres especies. Dado que Y_{FC} fue calculado en base a los datos precedentes, no es posible realizar un test de Tukey sobre ellos y corroborar si quebracho blanco y palma son diferentes o no, pero podemos afirmar, sin riesgo a equivocarnos, que sí son diferentes al de quebracho colorado.

Las figuras 1 y 2 muestran microfotografías de quebracho blanco y colorado. En ambos casos se observa predominio de tejido fibroso, frente al vascular y parenquimático (tejido blando). La figura 3 presenta micrografías de palma mostrando detalles de los hacesillos fibrovasculares y predominancia de tejido flojo. Además de lo antedicho, la presencia de taninos impregnando todo el duramen en el quebracho colorado y la presencia de tílides en los vasos, caracteriza y diferencia a este especie de las otras dos.

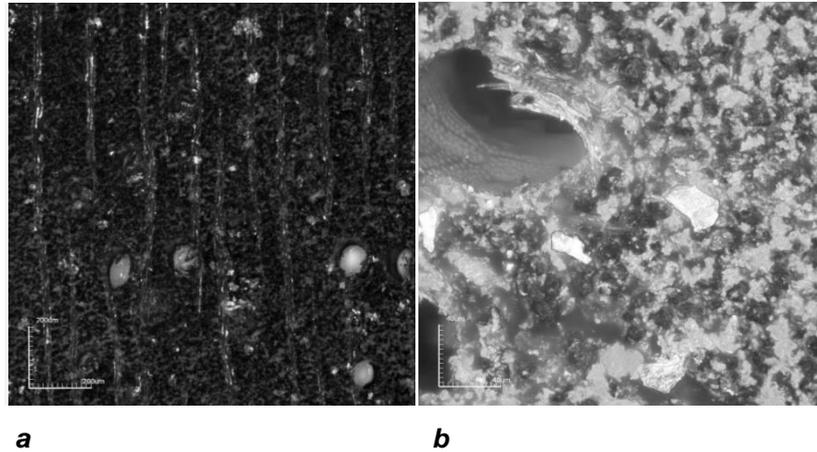


Figura 1. Sección transversal del leño de *Apidosperma* quebracho blanco (escala **a** 200μm. escala **b** 40 μm)

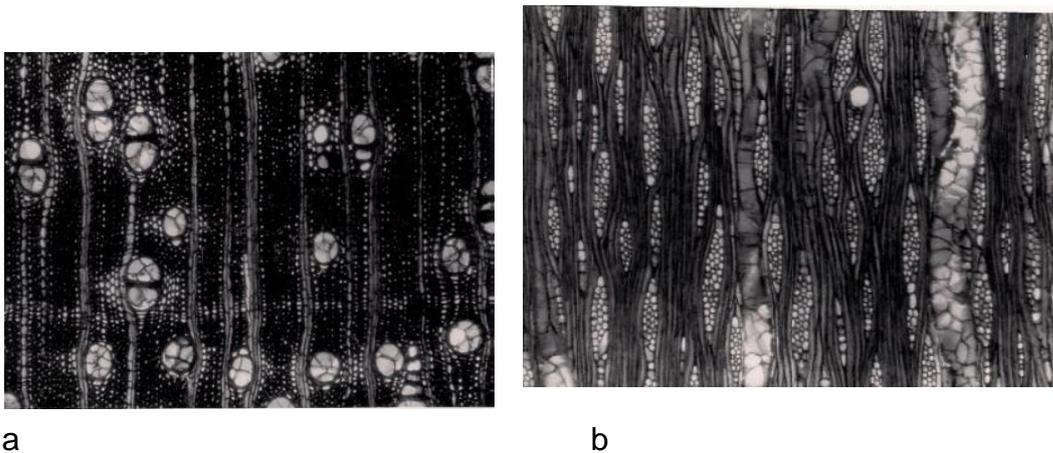
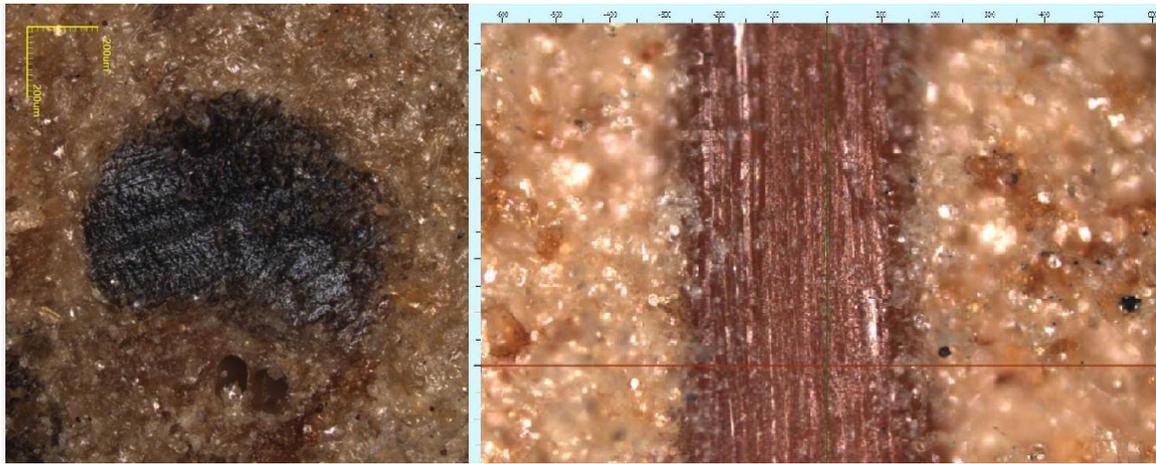


Figura 2. Leño de *Schinopsis balansae*. a. Sección transversal (70X); b. Sección longitudinal tangencial (70X)



a b
Figura 3. Estípote de *Copernicia alba*. a. Sección transversal, detalle de hacillo fibrovascular (escala: 200 μm); b. Sección longitudinal tangencial (escala: 100 μm)

En términos generales, la densidad de la madera depende de: tamaño de las células; grosor de la pared celular; proporción de leño temprano / leño tardío; proporción de los diferentes tipos celulares (tejidos parenquimático y de conducción); Contenidos.(cristales, taninos, etc.) (Rivera S., et al, 1999). Las densidades de las maderas de quebracho blanco y colorado en estado seco son de 0,875 y 1,200 kg/dm^3 , respectivamente (Atencia M., 2003), sustancialmente mayores a la de palma (0,22 Kg/dm^3 ; Ramirez G., et al, 2004). Esta característica se evidencia en el aspecto esponjoso que presenta la “madera” de esta especie. Sin embargo, la baja densidad de esta madera no parece influir en el rendimiento de carbón fijado, al menos respecto a quebracho blanco, dado que hay una escasa diferencia entre los YFC.

Elyounssi y colaboradores (2010), estudiaron la fijación de carbono durante la pirolisis de Thuja (*Tetraclinis articulata*), encontrando que durante el proceso de desorción a 950 $^{\circ}\text{C}$ parte de los volátiles terminan fijándose, incrementando así el Y_{FC} . El quebracho colorado posee una cantidad importante de contenidos celulares, básicamente taninos (Hillis, W. 1987), cuya descomposición térmica podría dar lugar a la formación de sustancias volátiles, las que serían parcialmente liberadas durante la desorción a 950 $^{\circ}\text{C}$.

Así pues, la marcada diferencia entre el Y_{FC} de quebracho colorado y los correspondientes a las dos especies restantes, podrían deberse más bien a los contenidos celulares de la primera y no tanto a la composición fibrosa del leño.

Conclusiones y Recomendaciones:

Los resultados expuestos muestran que, si bien el rendimiento en carbón es mayor para quebracho colorado, las otras especies, incluida la palma, pueden ser también empleadas para ese propósito. Aunque esta última presente un rendimiento más bajo, su menor valor comercial y su presencia dominante en amplios espacios del este formoseño y chaqueño justificarían su empleo. Por otro lado, existen desechos de la industria de la madera, tanto de quebracho colorado y blanco que, al no poseer otro empleo comercial, podrían destinarse a la fabricación de carbón activado.

Según L. Khezami y colaboradores (2005) la calidad adsortiva de un carbón activado viene dado fundamentalmente por la presencia de hemicelulosa y, en menor medida, por la celulosa, siendo la lignina la que menos aporte tiene. Dado que el tejido blando se caracteriza fundamentalmente por la presencia de hemicelulosa y de celulosa, la palma podría ser una materia prima interesante para la obtención de carbón activado con buena superficie activa; por lo que resulta apropiado medir las superficies específicas del carbón activado obtenido en las tres especies en estudio, a fin de establecer la calidad de los carbones y sus posibles aplicaciones.

Bibliografía:

- Atencia M.E. 2003. Densidad común -INTI-CITEMA. [on line]. Disponible en: <http://www.> [17 marzo 2013].
- Béjar U., Reyes A. 2005. Síntesis y caracterización mediante microscopía electrónica de carbones activados desarrollados a partir de residuos maderables. Foro de Ingeniería e Investigaciones en materiales, 2005. Vol 2, 48-53 [on line]. Disponible en: http://www.iim.umich.mx/foro_materiales2011/2%20Foro/8.pdf [18 octubre 2011].
- Cabrera, A. (1976). Regiones Fitogeográficas Argentinas. Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería. Tomo II. Ed. ACME. Fascículo 1. Argentina

- Caramello M., Molina A. 2010. Obtención de Carbón activado granular a partir de carozos de aceituna mediante activación química con ácido ortofosfórico. Tesis de grado, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales – UNC
- Dimitri, M.J. 1989. Iconografía dendrológica. Arboles exóticos e indígenas de la Argentina.(1ª Ed). Buenos Aires. CPIA y Orientación Gráfica Editora.
- Elyounssi K. ,Blin J., Halim M. 2010. High-yield charcoal production by two-step pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 87, 138–143
- E.R.O.P.S. Provincia de Formosa, 2012. Biomasa en Formosa [on line]. Disponible en: <http://www.erosp.gov.ar/biomasa-en-formosa.html> [18 noviembre 2012]
- Hillis, W. 1987. Heartwood and tree exudates. Springer Series and Wood Science. p:267
- Honorato S. J.,Hernández P. J.1998. Determinación de componentes químicos de la madera de cinco especies de encino del estado de Puebla. *Madera y Bosque* 4(2):79-93. [on line]. Disponible en: <http://www1.inecol.edu.mx/myb/resumenes/4.2/pdf/Honorato%20y%20Hernandez%201998.PDF>[18 diciembre 2011].
- Ioannidou O., Zabaniotou A. 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11, 1966-2005.
- Khezami L., Chetouani A., Taouk B., Capart R. 2005. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan. *Powder Technology*, vol 157, Issues 1–3, 48 – 56
- Martínez M.L., Torres M.M, Maestri D.M., Guzmán C.A. 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*. Volume 23, Issue 1, 23–28
- Programa de Inventario Forestal. 1986. Provincia de Formosa
Provincia de Formosa- Ambiente biológico ecológico (s.f.)Recuperado el 21 de junio de 2013, de <http://www.mineria.gov.ar/estudios/irn/formosa/p-5.asp>
- Ramirez G., Atencia M., Siri M., Martinuzzi F. 2004. Proyecto de desarrollo tecnológico de palma. INTI-CFI-Provincia de Formosa
- Rivera S. M Y Lenton M. S 1999. Xilology and mechanical properties of five argentine native timbers. *Quebracho* N° 7: (72-78)

- TAPPI. 1999. "Test Methods". Technical Association for the Pulp and Paper Industries. Press. Atlanta.
- Tortorelli, L. 2000. Maderas y Bosques Argentinos. Editorial ACME. Buenos Aires. Argentina.
- Ould-Idriss A., Stitou M. , Cuerda-Correa E.M., Cuerda-Correa C., Macías-García A., Alexandre-Franco M.F , Gómez-Serrano V. 2011. Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄ Fuel Processing Technology 92, 261–265
- Skoog D, West D, Holler F, Crouch S .2005. Fundamentos de Química Analítica. Octava Edición Ed. Thomson. México