

Análisis cinético de la descomposición térmica de biomásas aplicando un esquema de reacciones paralelas independientes

Kinetic analysis of biomass thermal decomposition applying a scheme of independent parallel reactions

Yesid Rueda-Ordóñez¹, Katia Tannous²

¹Laboratorio de Tecnología de partículas y procesos multifásicos, Facultad de Ingeniería Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil. Email: yjruedao@uis.edu.co

²Laboratorio de Tecnología de partículas y procesos multifásicos, Facultad de Ingeniería Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil. Email: katia@feq.unicamp.br

RECIBIDO: Septiembre 27, 2016. ACEPTADO: Marzo 11, 2017. VERSIÓN FINAL: Mayo 17, 2017.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue el análisis cinético de la descomposición térmica de cuatro biomásas lignocelulosicas procedentes de Brasil: madera de *caixeta* (*Tabebuia cassinoides* Lam.), cascarilla de arroz (*Oryza sativa* L.), bagazo y residuo de corte de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.). Los experimentos de descomposición térmica fueron llevados a cabo en un analizador termogravimétrico, utilizando tasas de calentamiento de 10 °C/min. El análisis cinético de la descomposición térmica de las biomásas fue realizado aplicando un esquema de tres reacciones paralelas independientes. Los resultados mostraron que el modelo se ajustó muy bien a los datos experimentales, y las energías de activación estuvieron entre 118-130 kJ/kmol, 200-215 kJ/kmol, y 100-150 kJ/kmol, para las reacciones modeladas de la hemicelulosa, celulosa, y lignina, respectivamente. También, fueron determinadas correlaciones entre el logaritmo del factor pre-exponencial y la energía de activación para cada reacción evaluada, y probadas con cada una de las biomásas analizadas. Finalmente, fue concluido que las correlaciones obtenidas pueden ser utilizadas para la obtención de los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de diversas biomásas, contribuyendo con el proceso de modelado a través de la reducción del tiempo que se invierte en el proceso iterativo.

PALABRAS CLAVE: Pirólisis, Bagazo de caña, Combustión, Cinética de reacciones, Termogravimetría.

ABSTRACT

The aim of this work was the kinetic analysis of the thermal decomposition of four Brazilian lignocellulosic biomasses: *caixeta* wood (*Tabebuia cassinoides* Lam.), rice husk (*Oryza sativa* L.), sugarcane bagasse and straw (*Saccharum officinarum* L.). The thermal decomposition experiments were carried out in a thermogravimetric analyzer using a heating rate of 10 °C/min. The kinetic analysis of the biomass thermal decomposition was carried out applying a scheme of three independent parallel reactions. The results showed that the model was in agreement with the experimental data, and the activation energies obtained were between 118-130 kJ/kmol, 200-215 kJ/kmol, and 100-150 kJ/kmol, for hemicellulose, cellulose and lignin modeled reactions, respectively. Also, were determined linear correlations between the logarithm of the pre-exponential factor and activation energy for each reaction evaluated, and tested in the biomasses analyzed. Finally, it was concluded that the correlations obtained could be used for the determination of the kinetic parameters of the thermal decomposition of several biomasses, contributing to the modeling process by reducing the time invested in the iteration process.

KEYWORDS: Pyrolysis, Sugarcane bagasse, Combustion, Reaction kinetics, Thermogravimetry.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 20 años, las aplicaciones industriales de la biomasa han ido aumentando al igual que el interés por su uso, especialmente en países agrícolas como los suramericanos. Actualmente, el uso de la biomasa para aprovechamiento energético se reduce al proceso de combustión en calderas para generación de vapor, y posterior generación de electricidad. Sin embargo, otros procesos pueden ser implementados, tales como la pirólisis y la gasificación [1,2].

La pirólisis es un proceso de conversión térmica, en el cual la biomasa es descompuesta por acción del aumento de temperatura en atmósfera inerte, pudiendo alcanzar temperaturas de proceso entre 400 °C y 600 °C, cuyos principales productos son carbón (sólido), bio-óleo (parte de la fracción líquida), y gas [3]. Entretanto, la reacción de pirólisis aún no es bien comprendida, ya que se trata de un proceso en el cual suceden reacciones complejas de diversos tipos, y un mecanismo exacto de reacción aún no ha sido definido [4]. Por lo tanto, diversas investigaciones han sido realizadas a lo largo de los años con la intención de mejorar el entendimiento de este proceso.

La cinética de la pirólisis de biomasa es comúnmente estudiada a través del análisis termogravimétrico (TG), y el esquema cinético más aceptado por la comunidad científica es el de reacciones paralelas independientes (ERPI). Este esquema asume que cada componente de la biomasa (hemicelulosa, celulosa, y lignina) reacciona de forma independiente en una franja determinada de temperatura, y la sumatoria de esas reacciones describe la reacción total del proceso [5].

De acuerdo con Collard y Blin [6], la hemicelulosa reacciona en la franja de temperatura entre 200 y 300 °C, la celulosa entre 250 y 350 °C, y la lignina entre 200 y 500 °C. Los valores de los parámetros cinéticos, los cuales son energía de activación (E), factor pre-exponencial (A) y modelo reacción ($f(\alpha)$) de cada uno de los componentes de la biomasa han sido estudiados ampliamente. En la Figura 1 son presentados valores de E y A relacionados a cada componente de la biomasa obtenidos por diversos autores [4, 5, 7-16] que utilizaron ERPI.

En la Figura 1 se observa el comportamiento que siguen los tres componentes principales de la biomasa, hemicelulosa, celulosa y lignina. Los resultados correspondan a estudios realizados separadamente en diferentes años (1999 a 2014), y por diferentes grupos de investigación, y lo más importante, diferentes biomásas. Destacamos aquí que los valores siguen una tendencia lineal independiente del autor. También, las condiciones

experimentales fueron diversas, usando tasas de calentamiento entre 1 y 20 °C/min, y diversos tamaños de partícula, variando entre 0,125 y 0,500 mm.

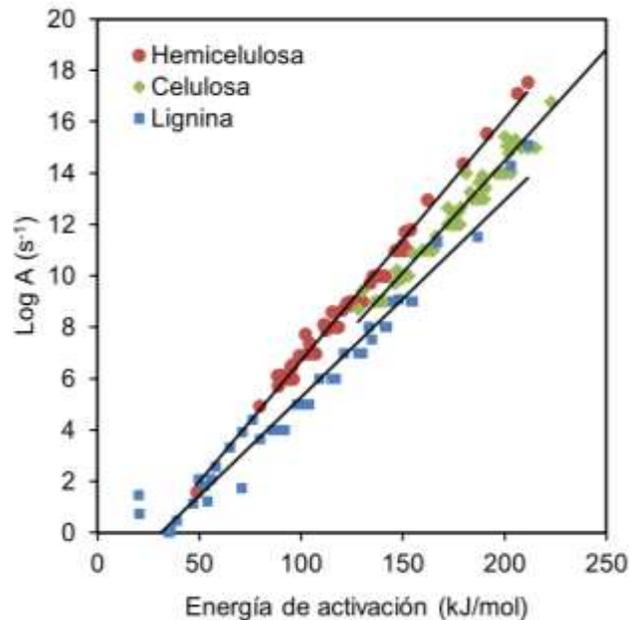


Figura 1. Valores de logaritmo de factor pre-exponencial como función de la energía de activación. **Fuente.** Elaboración propia.

Adicionalmente, la Figura 1 muestra que la energía de activación se concentra entre 100 y 200 kJ/mol para la hemicelulosa, y el logaritmo del factor pre-exponencial correspondiente entre 6 y 18, lo cual equivale a 10^6 y 10^{18} s⁻¹, respectivamente. La celulosa presentó valores mayores de energía de activación, entre 125 y 225 kJ/mol, y factor pre-exponencial entre 10^8 y 10^{17} s⁻¹. La lignina presentó los menores valores, variando la energía de activación entre 50 y 150 kJ/mol, y el factor pre-exponencial entre 10 y 10^9 s⁻¹ [4, 5, 7-16].

En la Figura 1 también se observa que la lignina, aunque sigue una tendencia lineal, presenta una gran dispersión de los datos, principalmente cuando los autores encontraron energías de activación bajas (<100 kJ/mol). Este comportamiento es atribuido a la franja de temperatura de descomposición de este polímero, la cual es muy amplia (200-700 °C), lo que genera que el análisis de su reacción varíe igualmente en sus parámetros cinéticos [4,5].

Por lo tanto, el objetivo de esta investigación fue estudiar la cinética de la descomposición térmica de cuatro biomásas a través del esquema de reacciones paralelas independientes, y obtener una correlación entre el factor pre-exponencial y la energía de activación, que pueda ser útil para cualquier biomasa.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Biomásas

Las biomásas que fueron analizadas en este trabajo son residuos agroindustriales y de la industria de la mueblería, siendo estas: madera de *caixeta* (*Tabebuia cassinoides* Lam.), cascarilla de arroz (*Oryza sativa* L.), bagazo y hojas de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.). Estas biomásas fueron molidas utilizando un molino de martillos de laboratorio (Tigre S.A., CV2, Brasil) y separadas en el diámetro promedio de 0,510 mm a través de tamizaje (Tamices Produtest).

2.2. Equipo y procedimiento experimental

2.2.1. Análisis próximo.

El análisis próximo permite obtener el porcentaje humedad, que es la cantidad de agua que se encuentra en la biomasa, material inorgánico (cenizas). También, se mide la materia volátil, que es la masa que se libera en forma de gas y vapores condensables, y el carbono fijo, que es el residuo sólido carbonoso resultante después del proceso de liberación de volátiles.

El porcentaje de humedad se determinó aplicando la norma ASTM E1756-08 (*Standard test method for determination of total solids in biomass*) en una estufa de secado por convección forzada.

El análisis próximo fue realizado en un horno mufla en triplicado, y se cuantificó la cantidad de cenizas siguiendo la norma ASTM E1755-01 (*Standard test method for ash in biomass*), la materia volátil con la norma ASTM E872-82 (*Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels*), y el carbono fijo por diferencia.

2.2.2. Poder calorífico.

El poder calorífico superior (PCS) de las muestras fue medido utilizando una bomba calorimétrica isoperibólica IKA-C200. Este valor es referente a la máxima cantidad de energía que posee la biomasa seca.

El poder calorífico inferior (PCI) provee el valor máximo de energía que contiene el combustible sólido después de consumir parte de su energía para evaporar la humedad de la muestra. Se determina a partir del poder calorífico superior según la ecuación (1), en la cual X_M es el porcentaje en masa de humedad, X_H es el porcentaje en masa de hidrogeno, y PCS es el valor del poder calorífico superior en kJ/kg.

$$PCI = \left\{ \left[1 - \left(\frac{X_M}{100} \right) \right] \left[PCS - 9 \left(\frac{X_H}{100} \right) 2440 \right] - \left(\frac{X_M}{100} \right) 2440 \right\} \quad (1)$$

2.2.3. Análisis elemental.

El análisis elemental permitió cuantificar la cantidad de carbono (C), hidrogeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O) de las muestras y fue realizado utilizando un analizador CHN Perkin-Elmer.

2.2.4. Análisis termogravimétrico.

Los experimentos de descomposición térmica fueron realizados utilizando un analizador termogravimétrico (Shimadzu, TGA-50, Japón), el cuál mide la variación de la masa en relación a la temperatura con resolución de 0,001 mg. El gas de trabajo utilizado como atmosfera inerte fue nitrogeno (White Martins, 99,996% de pureza) con flujo de 50 mL/min.

Las muestras fueron instaladas en un porta muestras de platina (6 mm de diámetro interno y 2,5 mm de altura), utilizando una masa inicial de la muestra de 9,9 mg, 5,6 mg, 3,0 mg, y 1,6 mg, para madeira de caixeta, cascarilla de arroz, residuo de corte de caña, y bagazo de caña de azúcar, respectivamente. El aumento de la temperatura fue controlado desde la temperatura ambiente ($\sim 24^\circ\text{C}$) hasta 900°C con tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Las medidas de masa fueron realizadas a cada 5 s.

2.3. Metodología de análisis matemático

El análisis de los datos experimentales y la aplicación del esquema cinético fueron realizados utilizando el software MS Office Excel 2007 (12.0.6683.5002). Los datos experimentales fueron normalizados utilizando la ecuación (2), en la cual m_t y m_i representan la masa a una temperatura determinada y la masa inicial, respectivamente. La ecuación (3) representa la derivada de los datos de masa normalizada (DTG normalizada).

$$W = \frac{m_t}{m_i} \quad (2)$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dm_t}{dt} \frac{1}{m_i} \quad (3)$$

El análisis cinético fue realizado utilizando la conversión y la tasa de conversión experimental, las cuál fueron determinadas a través de las ecuaciones (4) y (5), respectivamente. En esas ecuaciones, m_f , representó la masa al final del experimento.

$$\alpha_{exp} = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (4)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{exp} = - \frac{dm_t}{dt} \frac{1}{(m_i - m_f)} \quad (5)$$

El esquema cinético de las reacciones paralelas independientes es representado matemáticamente por la ecuación (6). En este modelo se tiene en cuenta la cantidad de masa que es liberada como volátiles a partir de cada uno de los componentes constituyentes de la biomasa. Esta masa volatilizada está identificada como HC , C , y L , y representan las fracciones que se volatilizan de la hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente. Estos terminos también fueron utilizados como subíndice para indicar cada reacción.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{teorico} = HC \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{HC} + C \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_C + L \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_L \quad (6)$$

La tasa de conversión ($d\alpha/dt$) modelada para cada componente es dada por la ecuación (7), en la cual A , es el factor pre-exponencial, E , la energía de activación, $f(\alpha)$, el modelo de reacción, R , la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, y α la conversión teórica.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A[f(\alpha)] \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (7)$$

El modelo de reacción seleccionado para el desarrollo del análisis cinético fue el modelo de orden n , presentado en la ecuación (8), como recomendado por Anca-Couce *et al.* [2], donde n representa el orden de reacción.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

La conversión teórica fue calculada utilizando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, y los parámetros cinéticos fueron determinados utilizando el método de los mínimos cuadrados dado en la ecuación (9). La calidad del ajuste fue evaluada a través del coeficiente de correlación, R^2 , presentado en la ecuación (10), siendo aceptados valores mayores a 0,9800.

$$SS = \sum_{i=0}^N \left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{i,exp} - \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{i,teorico} \right]^2 \quad (9)$$

$$R^2 = 1 - \frac{S}{\sum_{i=0}^N \left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{i,exp} - \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{medio} \right]^2} \quad (10)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la caracterización físico-química son presentados en la Tabla 1, donde se observa que el análisis elemental de las biomásas, es coincidente con otros valores reportados en la literatura [4, 5, 7-16], donde el carbono varía entre 40% y 55% en masa, el hidrogeno entre 4% y 7%, el nitrógeno >1%, y oxígeno

alrededor de 50%. A partir del análisis próximo, donde W es la humedad, MV la materia volátil, CF el carbono fijo, y CZ las cenizas, se puede ver que la cascara de arroz es la biomasa que mayor contenido de cenizas presenta. Por lo tanto, esta biomasa es la que presenta menor contenido energético, como se observa en el valor del poder calorífico superior e inferior.

Tabla 1. Análisis elemental, análisis próximo y poder calorífico de las biomásas analizadas.

Análisis elemental*				
	Cascara arroz[15]	Bagazo caña [15]	Madera [15]	Hojas Caña[16]
C	38,10	45,78	-	42,94
H	5,25	5,72	-	6,26
N	0,86	0,44	-	0,31
O	55,77	48,06	-	46,65
Análisis próximo*				
W	6,08	2,32	5,22	8,42
MV	68,74	87,30	85,03	86,64
CF	15,03	11,44	14,69	9,51
CZ	16,32	1,27	0,28	3,85
Poder calorífico* (MJ/kg)				
PCS	15,24	17,43	19,00	18,61
PCI	13,08	15,74	-	15,60

*% base seca

3.1. Análisis de la descomposición térmica

El análisis de la descomposición térmica de las biomásas fue realizado utilizando los datos obtenidos a partir de los experimentos de termogravimetría y su derivada. En la Figura 2(a) y (b) es presentada la masa normalizada y su derivada como función de la temperatura, respectivamente.

A través del análisis termogravimétrico se pudieron identificar las diferentes etapas que la biomasa debe superar en el proceso de descomposición térmica, siendo estas, por orden de acontecimiento, secado, liberación de volátiles, y por último la carbonización, como detallado por Su *et al.* [18]. La etapa de secado fue registrada entre la temperatura de laboratorio (~24°C) y 150 °C para todas las biomásas (Figura 2a). En esta primera etapa fue liberada la humedad contenida en las biomásas, siendo 2,7%, 5,8%, 7,3%, y 3,8%, para la madera de *caixeta*, cascarrilla de arroz, hojas de caña, y bagazo de caña de azúcar, respectivamente. En la Figura 2(b) esta primera etapa estuvo caracterizada por la formación de una curva entre 50 y 60 °C. Entre 150 y 200 °C no fue registrada variación de masa significativa (<1%).

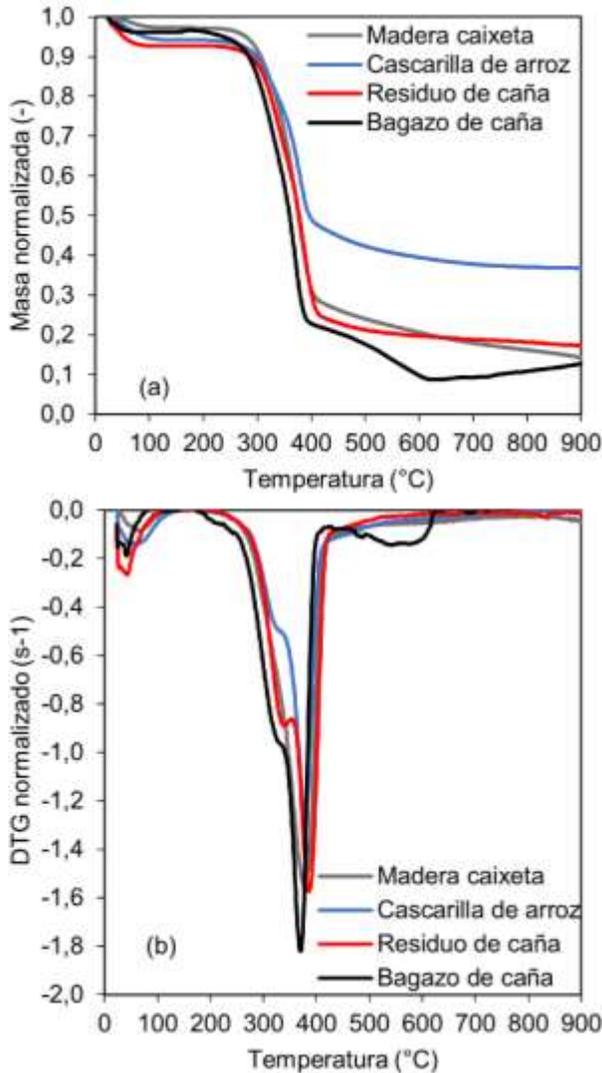


Figura 1. (a) Masa normalizada y (b) derivada de la masa normalizada como función de la temperatura. **Fuente.** Elaboración propia.

La etapa de liberación de volátiles fue observada entre 200 y 420 °C para todas las biomásas. En esta etapa fue registrada la mayor transferencia de masa, la cual en la Figura 2(a) representó 69,1%, 47,2%, 68,2%, y 74,5%, para madera de *caixeta*, cascarilla de arroz, hojas de caña, y bagazo de caña de azúcar, respectivamente. Esta etapa en la derivada de la masa normalizada (Figura 2b) estuvo caracterizada por una curva con máximo entre 365 y 390 °C para todas las biomásas. Cada punto máximo fue denominado de pico. Las partes de las curvas que no presentaron máximo fueron llamadas hombros. La madera presentó un único pico, la cascarilla de arroz y el bagazo presentaron un hombro seguido de un pico, y el residuo del corte de la caña presentó dos picos, el de

menor temperatura con menor amplitud que el de mayor temperatura.

También, en esta etapa los volátiles liberados son producto de reacciones de descomposición de los polímeros componentes de la biomasa, hemicelulosa y celulosa [19,6]. Una fracción de la lignina también se descompone en esta etapa, sin embargo, la temperatura máxima de liberación de volátiles a partir de este polímero es alrededor de 600 °C [6].

El aumento de la temperatura encima de 420 °C representa el inicio de la etapa de carbonización [16], en la cual la pérdida de masa es poca, ya que el material liberó la mayoría de material volátil en la etapa anterior. El residuo final del análisis fue 14,2%, 36,7%, 17,3% y 12,7%, para madera de *caixeta*, cascarilla de arroz, hojas de caña, y bagazo de caña de azúcar, respectivamente. Este residuo final representa la suma de material carbonoso y mineral (cenizas), el cual fue más elevado para la cascarilla de arroz, ya que de acuerdo con Hu *et al.* [8] y Farias y Tannous [17] es debido al alto contenido de cenizas (aprox. 15%).

3.2. Análisis cinético

En la Figura 3 son presentadas las curvas de tasa de conversión como función de la temperatura para las diferentes biomásas. La curva obtenida a partir de los parámetros cinéticos determinados con el esquema e reacciones paralelas independientes fue presentada como línea continua, mientras que los datos experimentales aparecen como símbolos (o). Las curvas referentes a cada reacción fueron representadas por líneas de colores, siendo que, la línea roja representa la hemicelulosa, y la verde y azul, las reacciones de la celulosa y lignina, respectivamente.

La reacción modelada de la hemicelulosa se llevó a cabo entre 200 y 400 °C. La de la celulosa entre 300 y 410 °, y la tercera desde 300 hasta 800 °C, para los casos de *caixeta*, cascarilla de arroz, y hojas de caña, y desde 400 °C hasta 800 °C para el bagazo de caña de azúcar.

La Figura 4 presenta los valores de logaritmo de factor pre-exponencial como función de la energía de activación para cada una de las reacciones asumidas para cada componente. En la Figura 4(a) se muestra la relación lineal obtenido para la reacción relacionada a la hemicelulosa, donde se comprueba que cualquiera de los parámetros escogidos que se encuentren en la tendencia pueden ser modelar la curva de la tasa de conversión (ecuación 7).

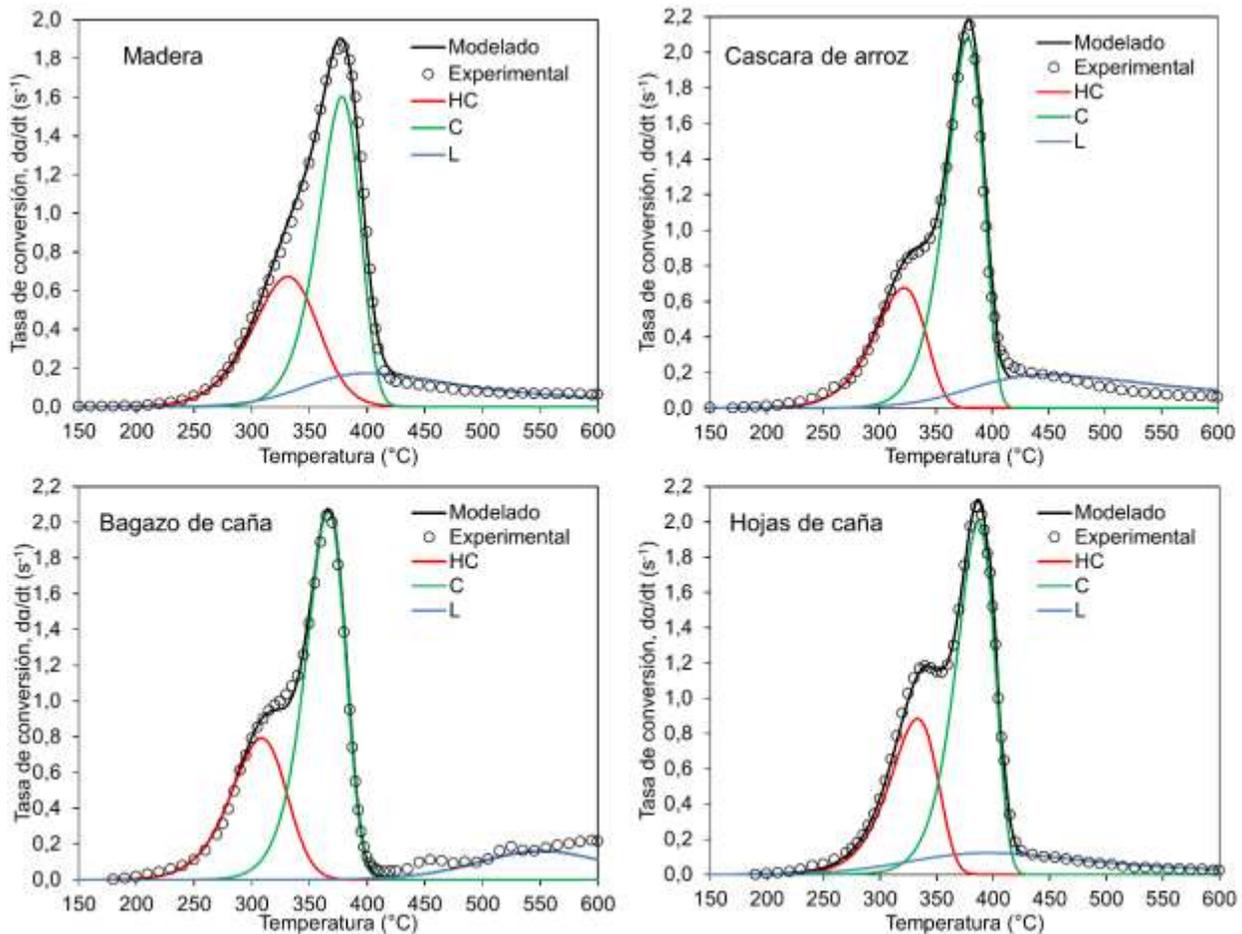


Figura 3. Curvas de tasa de conversión como función de la temperatura. **Fuente.** Elaboración propia.

Entretanto, para obtener valores de R^2 mayores a 0,9800 los datos de fracción teórica (HC , C , y L) de cada componente, aplicados en la ecuación (5), debe ser delimitada en una franja de variación. Para la hemicelulosa (HC), aplicando energía de activación entre 90-120 kJ/mol, fue necesario usar fracción HC entre 0,30 y 0,40 y el orden de la reacción (n) puede variar entre 0,9 y 1. Aplicando energía de activación entre 120-140 kJ/mol, HC puede variar entre 0,25 y 0,30, y n entre 1 y 2. Para energía de activación igual o mayor a 140 kJ/mol, es necesario que HC sea menor que 0,25 y n mayor que 2.

La Figura 4(b) presenta los datos relacionados a la reacción asociada a la celulosa. Los valores de R^2 deben ser mayores que 0,9800, para eso, los valores de energía de activación entre 180 y 200 kJ/mol deben estar relacionados a la fracción (C) entre 0,40 y 0,50, y n , entre 1 y 2. Para valores de energía de activación menores que 180 kJ/mol, se comprobó que n debe ser menor que 1, y C mayor que 0,50, y para energía de activación mayor

que 200 kJ/mol, la fracción debe ser menor que 0,40 y n menor que 0,40.

En la Figura 4(c) son presentados los datos correspondientes a la reacción de la lignina, donde se observa que el bagazo de caña de azúcar sale de la tendencia general debido a la temperatura asociada a la máxima tasa de conversión ($>500^\circ\text{C}$), mientras que para el resto de biomásas fue alrededor de 450°C .

En la Tabla 2 son presentadas las correlaciones lineales obtenidas para cada componente relacionadas a cada biomasa, donde A es el factor pre-exponencial en s^{-1} y E es la energía de activación en kJ/mol.

En la Tabla 3 son presentados los parámetros cinéticos escogidos para la construcción de las curvas modeladas (Figura 3), donde los resultados relacionados a la hemicelulosa, celulosa, y lignina encontrados en este trabajo estuvieron en el mismo orden de magnitud de aquellos presentados en la literatura [4, 5, 7-16].

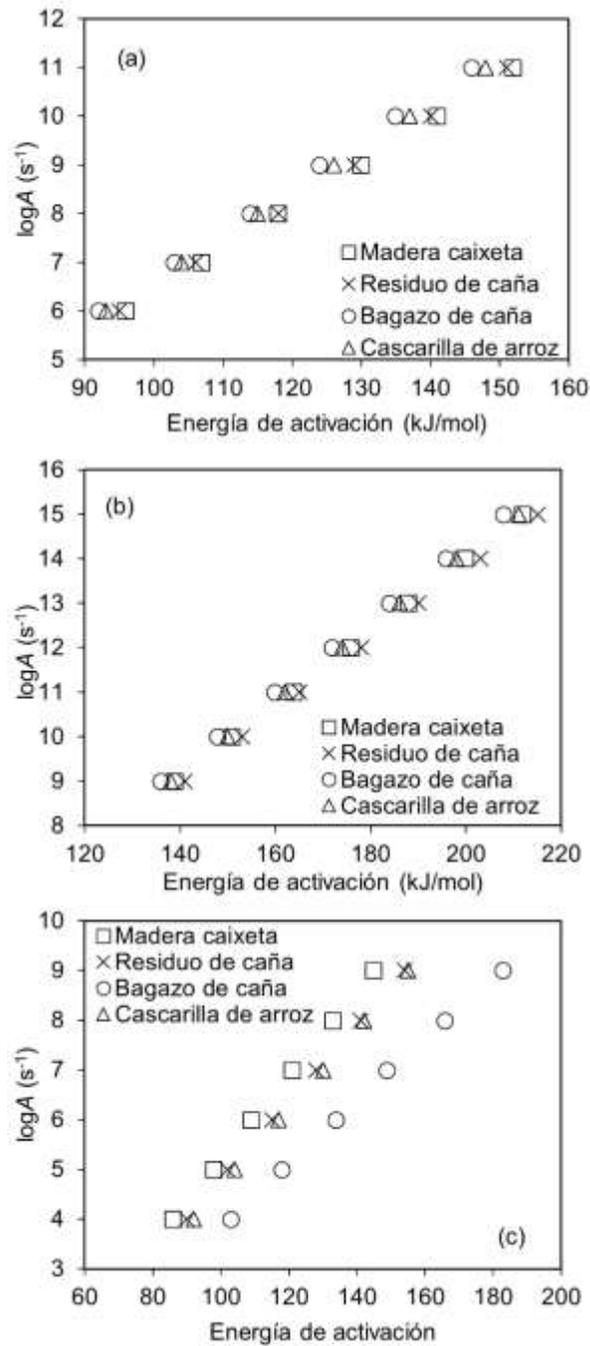


Figura 4. Dependencia lineal entre $\log A$ y energía de activación para cada biomasa analizada. (a) Hemicelulosa, (b) celulosa, y (d) lignina. **Fuente.** Elaboración propia.

Los parámetros cinéticos: energía de activación (E) está en kJ/mol , factor pre-exponencial (A) en s^{-1} , y HC y n son adimensionales.

Tabla 2. Correlaciones lineares obtenidas para cada componente de la biomasa.

Hemicelulosa	
Madera de <i>Caixeta</i>	$\log A = 0,0888E - 2,5135$
Cascara de arroz	$\log A = 0,0909E - 2,4545$
Hojas de caña	$\log A = 0,0931E - 2,5752$
Bagazo de caña	$\log A = 0,0890E - 2,4670$
Celulosa	
Madera de <i>Caixeta</i>	$\log A = 0,0821E - 2,5135$
Cascara de arroz	$\log A = 0,0826E - 2,3816$
Hojas de caña	$\log A = 0,0807E - 2,3498$
Bagazo de caña	$\log A = 0,0833E - 2,3333$
Lignina	
Madera de <i>Caixeta</i>	$\log A = 0,0849E - 3,2960$
Cascara de arroz	$\log A = 0,0792E - 3,2647$
Hojas de caña	$\log A = 0,0778E - 2,9614$
Bagazo de caña	$\log A = 0,0626E - 2,2957$

Tabla 3. Parámetros cinéticos relacionados a cada componente de las biomásas analizadas.

Hemicelulosa				
<i>Biomasa</i>	<i>E</i>	<i>logA</i>	<i>HC</i>	<i>n</i>
Madera de <i>Caixeta</i>	118	8	0,30	1,3
Cascara de arroz	126	9	0,20	1,0
Hojas de caña	129	9	0,33	1,0
Bagazo de caña	124	9	0,30	1,2
Celulosa				
<i>Biomasa</i>	<i>E</i>	<i>logA</i>	<i>C</i>	<i>n</i>
Madera de <i>Caixeta</i>	200	14	0,45	1,1
Cascara de arroz	211	15	0,45	1,0
Hojas de caña	215	15	0,55	1,0
Bagazo de caña	208	15	0,55	1,1
Lignina				
<i>Biomasa</i>	<i>E</i>	<i>logA</i>	<i>L</i>	<i>n</i>
Madera de <i>Caixeta</i>	109	6	0,25	5,0
Cascara de arroz	104	5	0,35	7,0
Hojas de caña	155	9	0,12	5,0
Bagazo de caña	133	6	0,15	2,0

Debido a la buena concordancia entre los datos obtenidos en este trabajo y la literatura con relación a la correlación entre los parámetros cinéticos, se proponen tres ecuaciones genéricas para analizar cada componente de la biomasa, siendo estas, hemicelulosa (ecuación 11), celulosa (ecuación 12), y lignina (ecuación 13).

$$\log A = 0,0941E - 2,7066 \quad (11)$$

$$\log A = 0,0870E - 2,9182 \quad (12)$$

$$\log A = 0,0766E - 2,3843 \quad (13)$$

Finalmente, a partir de los resultados encontrados en este trabajo y en la literatura, se recomienda utilizar energías de activación entre 120 y 140 kJ/mol, 180 y 210 kJ/mol, y 80 y 150 kJ/mol para hemicelulosa, celulosa, y lignina, respectivamente. La fracción de cada componente recomendada es *HC* entre 0,25 y 0,35, *C* entre 0,35 y 0,55, y *L* entre 0,15-0,35.

4. CONCLUSIONES

La descomposición térmica de la madera de caixeta, cascarilla de arroz, hojas y bagazo de caña, fue muy bien modelada, analizando la reacción global a través de un esquema de tres reacciones paralelas independientes (ERPI).

La aplicación de este esquema de reacciones demostró que para la reacción relacionada a la hemicelulosa los valores de energía de activación entre 90 y 160 kJ/mol pueden ser aplicados afectando mínimamente el ajuste del modelo. Sin embargo, para esto es necesario únicamente variar el orden de la reacción y fracción *HC*. Para la celulosa la variación de energía de activación es entre 140 y 220 kJ/mol. En el caso de la lignina, la franja de variación de la energía de activación es entre 80 y 150 kJ/mol.

Para las reacciones referentes a cada componente fue concluido que los parámetros cinéticos, energía de activación y logaritmo del factor pre-exponencial son linealmente dependientes, y las correlaciones propuestas pueden ser aplicadas para facilitar el análisis cinético de la descomposición térmica de biomasas lignocelulósicas a través del ERPI.

5. RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran la existencia de una correlación lineal entre parámetros cinéticos, lo cual facilita su determinación. Sin embargo, este es solo un trabajo inicial, y se recomienda realizar pruebas con otros tipos de biomasas, así como con diferentes condiciones experimentales con el fin de mejorar la calidad de las correlaciones obtenidas.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Coordinación de perfeccionamiento de personal de nivel superior (CAPES-Brasil) por el apoyo económico.

7. REFERENCIAS

- [1] J.C. Herrera, S.M. Medina, K. Beleño, O.E. Gualdrón, "Diseño de un sistema automático de selección de frutos de café mediante técnicas de visión artificial", Revista UIS Ingenierías, vol. 15, no. 1, pp. 7-14, May, 2016.
- [2] L. Castro, L.T. Plata, D. Rivera, "Jerarquización de tecnologías para el aprovechamiento industrial del subproducto de la digestión anaerobia del bagazo de fique", Revista UIS Ingenierías, vol. 11, no. 2, pp. 171-185, Dic, 2012.
- [3] Y.J. Rueda-Ordóñez, E. Olivares-Gómez, K. Tannous, "Thermogravimetric study and kinetic analysis of sugarcane straw", 22nd International Congress of Mechanical Engineering, Natal, Brasil, 2013.
- [4] A. Anca-Couce, A. Berger, N. Zobel, "How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme", Fuel, vol. 123, no. 3, pp. 230-240, May, 2014.
- [5] J.J.M. Órfão, F.J.A. Antunes, J.L. Figueiredo, "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reaction model", Fuel, vol. 78, no. 3, pp. 349-358, Feb, 1999.
- [6] F.X. Collard, J.A. Blin, "Review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanism and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicellulose and lignin", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 38, no. 8, pp. 594-608, Oct, 2014.
- [7] R.A. Naranjo, J.A. Conesa, E.F. Pedretti, O.R. Romero, "Kinetic analysis: Simultaneous modelling of pyrolysis and combustion processes of dichrostachys cinerea", Biomass & Bioenergy, vol. 36, no. 1, pp. 170-175, Ene, 2011.
- [8] S. Hu, A. Jess, M. Xu, "Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: comparison of different kinetic models", Fuel, vol. 86, no. 17-18, pp. 2778-2788, Dic, 2007.
- [9] T.S. Lira, K.G. Santos, V.V. Murata, M. Giancesella, M.A.S. Barrozo, "The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis", Chemical Engineering & Technology, vol. 33, no. 10, pp. 1699-1705, May, 2010.
- [10] C. Branca, A. Albano, C. Di Blasi, "Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization", Thermochemica Acta, vol. 429, no. 2, pp. 133-141, May, 2005.

[11] J.A. Caballero, J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, “Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 42, no. 2, pp. 159-175, Jul, 1997.

[12] M.G. Grønli, G. Várhegyi, C. Di Blasi, “Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 41, no. 17, pp. 4201-4208, Ago, 2002.

[13] J.J. Manyà, E. Velo, L. Puigjaner, “Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parallel-reactions model”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, no. 3, pp. 434-441, Feb, 2003.

[14] K.G. Santos, F.S. Lobato, T.S. Lira, V.V. Murata, M.A.S. Barrozo, “Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse”, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, no. 11, pp. 1989-1996, Nov, 2012.

[15] L. Sun, J.Y. Chen, I.I. Negulescu, M.A. Moore, B.J. Collier, “Kinetics modeling of dynamic pyrolysis of bagasse fibres”, *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 2, pp. 1951-1958, Ene, 2011.

[16] H. Teng, Y. Wei, “Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, no. 10, pp. 3806-3811, Oct, 1998.

[17] F.O.M. Farias, K. Tannous, “Avaliação do potencial energético de biomásas vegetais”, *Revista Universidade Rural - Série ciências exatas e da terra*, vol. 27, pp. 97-109, 2012.

[18] Y. Su, Y. Luo, W. Wu, Y. Zhang, S. Zhao, “Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties”, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, vol. 98, no. 1, pp. 137-143, Nov, 2012.

[19] C. Di Blasi, “Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, no. 1, pp. 47-90, Feb, 2008