

ANÁLISIS CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA

LAURA CAMILA BUITRAGO FAJARDO
YUDY ALEJANDRA OVALLE MELO

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERIA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2018

ANÁLISIS CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA

LAURA CAMILA BUITRAGO FAJARDO
YUDY ALEJANDRA OVALLE MELO

Trabajo de investigación para optar el título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
Libardo Mendoza Geney
Ingeniero mecánico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERIA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2018

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrector Académico y de Posgrados

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas

Decano general Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director de Investigaciones

Ing. Armando Fernández

Director del Departamento de Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y los docentes no son responsables por las ideas y conceptos emitidos en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

A Dios como centro y motor de mi existencia, que me ha permitido culminar mi camino como estudiante para empezar mi vida como profesional.

A mi mamá por ser ese ser de luz en mi vida, que con su ejemplo y dedicación me ha demostrado que cuando uno trabaja fuerte la recompensa llega sola.

A mi papá por seguir y acompañar cada uno de mis pasos, representando siempre esa figura trabajadora y honesta que me permitirá salir adelante.

Al amor, por ser mi compañero incondicional en este camino que estamos por culminar.

Yudy Alejandra Ovalle Melo

A Dios por acompañarme y guiarme a lo largo de este camino.

A la Virgen del Pilar por ser mi compañera inseparable, madre y amiga de todas las horas que me ha visto crecer y hoy hace parte de un sueño más

A mis padres, que con tanta dedicación, paciencia y amor han hecho de mí una mujer integra que hoy da un paso más.

A mi hermana, a quien hoy apenas comienza esta etapa de la vida, a quien hoy le digo que crea en sus sueños, porque todo es posible en la medida que lo quieras y trabajes día a día en ello.

Laura Camila Buitrago Fajardo

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme culminar este proyecto sin importar los obstáculos encontrados en el camino, por siempre llenarme de sabiduría y paciencia en cada etapa de mi carrera.

A mis padres, por su apoyo incondicional durante el desarrollo de este proyecto, por el amor inigualable que me han dado y por la confianza que depositaron en mí desde el inicio de mi carrera.

A Laura, por cada crítica, risa, travesía y enseñanza que me permitió compartir con ella, después de todo resultamos siendo un gran equipo y me alegra poder llamarla ahora: colega.

A Libardo Mendoza director de este proyecto, que con cada plática o recomendación me enseñaba el valor de las cosas bien hechas. Admiración total para usted.

Al amor por siempre estar ahí, por no dejarme desfallecer en los momentos de angustia, por tener las palabras indicadas para hacerme ver que a pesar de que el camino sea difícil siempre habrá maneras de superar las dificultades.

A mis amigos, por cada momento de aprendizaje y dispersión que vivimos, sepan ustedes que los llevo presentes en mi corazón.

Yudy Alejandra Ovalle Melo

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios y a la Virgen por permitirme culminar esta etapa de la vida, por guiarme y ser mi resguardo en los momentos de dificultad.

A mis padres, por ser mi motor más fuerte, mi luz y mi ejemplo a seguir, gracias por siempre estar para mi pero sobre todo por apoyarme en cada sueño y proyecto.

A Yudy, por la paciencia y la dedicación, a ti gracias por cada enseñanza, por cada risa y momento de desesperación donde crecimos juntas no sólo como profesionales sino también como personas, gracias a tu familia que me recibió con los brazos abiertos en tu hogar siempre de la mejor manera

A Cami que sin pensarlo, se convirtió en una parte fundamental en el desarrollo de este proyecto, gracias por cada sonrisa, abrazo y palabra de aliento pero sobre todo gracias por todos tus cuidados que no faltaron nunca durante cada traspasada.

A Libardo Mendoza por su incansable entrega en este proyecto, por su ejemplo, carisma y enseñanzas, gracias profe.

A cada uno de mis compañeros y amigos que hicieron parte de esta gran aventura.

A cada uno de los docentes que hicieron parte de mi proceso de formación, porque su dedicación es ejemplo para cada uno de sus alumnos.

Laura Camila Buitrago Fajardo

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM: American Society of Testing Materials
C: Carbono
DIN: Instituto alemán de normalización
DSC: Calorimetría diferencial de barrido
E_a: Energía de activación
FWO: Ozawa–Flynn–Wall
H: Hidrógeno
ICTAC: International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
k: tasa de calentamiento
KAS: Kissinger–Akahira–Sunose
K₀: Factor pre-exponencial
m₀: Masa inicial
m_i: masa en un momento determinado
N: Nitrogeno
O: Oxígeno
PIB: producto interno bruto
R: Constante de los gases ideales
T: Temperatura
T₀: Temperatura inicial
TAPPI: Asociación técnica de la industria de la celulosa y el papel
TGA: Análisis termogravimétrico
w: Fracción másica
w_{dab}: Fracción en base seca libre de cenizas
w_c: Fracción másica en base seca libre de cenizas en el carbonizado
w_{bm}: Fracción másica de material orgánico
Y_i: Fracción de masa total participante en cada reacción
α: Conversión

LISTA DE SÍMBOLOS

g: Gramos
J: Joules
K: Kelvin
kg: Kilogramos
kJ: Kilojoules
min: minuto
s: segundo

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	17
INTRODUCCIÓN	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	22
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 PIRÓLISIS	28
2.2 PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA PIRÓLISIS	29
2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	32
2.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	32
2.5 MODELOS DE REACCIÓN	38
2.6 MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS	40
2.6.1 Métodos de ajuste.	41
2.6.2 Métodos isoconversionales.	42
2.6.2.1 Métodos diferenciales	43
2.6.2.2 Métodos integrales	44
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL	46
3.1 ANÁLISIS PRÓXIMO	46
3.1.1 <i>Materiales y métodos.</i>	47
3.1.1.1 Determinación de porcentaje de humedad	47
3.1.1.2 Determinación de porcentaje de cenizas	47
3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	48
3.2.1 Materiales y métodos.	48
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	50
4.1 ANÁLISIS PRÓXIMO	50
4.1.1 Humedad	50
4.1.2 Cenizas	51
4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	533
5 ANÁLISIS CINÉTICO	59
5.1 MÉTODOS ISOCONVERSIONALES	59
5.2 MÉTODO DE AJUSTE	64
5.3 METODOLOGÍA CINÉTICA: MÉTODO ISOCONVERSIONAL Y DE AJUSTE.	70
6.CONCLUSIONES	80
7. RECOMENDACIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Contenido lignocelulósico de la cascarilla de café	33
Tabla 2. Contenido lignocelulósico en los residuos leñosos	34
Tabla 3. Análisis próximo y elemental de cascarilla de café	34
Tabla 4. Análisis próximo y elemental de neumáticos	36
Tabla 5. Análisis próximo y elemental de residuos leñosos	37
Tabla 6. Resultados para el porcentaje de humedad	50
Tabla 7. Resultados para el porcentaje de cenizas	51
Tabla 8. Resultados para método de Friedman	60
Tabla 9. Resultados para método de KAS	62
Tabla 10. Resultados para método de FWO	63
Tabla 11. Resultados de parámetros cinéticos para método de ajuste. Experimento de 3K/min	69
Tabla 12. Rangos de energía de activación obtenidos por métodos isoconversionales, teniendo en cuenta la temperatura para cada uno de los picos	70
Tabla 13. Valores para energía de activación para compuestos de la biomasa	70
Tabla 14. Resultados obtenidos una vez implementada la metodología cinética	76
Tabla 15. Comparación entre los resultados de energía de activación entre la metodología, isoconversional y la literatura	79

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Ruta de calentamiento para análisis termogravimétrico (TGA)	48
Gráfica 2. Curva de descomposición másica en función de la temperatura. Para 3 análisis termogravimétricos a 3, 10 y 15 K/min	53
Gráfica 3. Fracción en base seca libre de cenizas y fracción másica de material orgánico Vs temperatura. Para el experimento de 3 K/min	55
Gráfica 4. Fracción másica de material orgánico en función de la temperatura, para 3 análisis termogravimétricos a 3, 10 y 15 K/min	55
Gráfica 5. Curva de generación de fracción de carbonizado y material volátil en función de la temperatura. Para 3 análisis termogravimétricos 3, 10 y 15 K/min	56
Gráfica 6. Derivada de la fracción másica de material orgánico en función de la temperatura y el tiempo. Para el experimento de 3 K/min	57
Gráfica 7. Estimación de los parámetros cinéticos de reacción por medio de la aplicación del método diferencial de Friedman	60
Gráfica 8. Estimación de los parámetros cinéticos de reacción por medio de la aplicación del método integral de KAS	61
Gráfica 9. Estimación de los parámetros cinéticos de reacción por medio de la aplicación del método integral de FWO	62
Gráfica 10. Variación de la energía de activación en función de la conversión	64
Gráfica 11. (a) Ajuste de tercer pico a curva experimental. (b) Resta de la influencia del tercer pico sobre la curva experimental	66
Gráfica 12. (a) Ajuste de primer pico a curva experimental. (b) Resta de la influencia del pico sobre la curva experimental	67
Gráfica 13. Ajuste de segundo pico a curva experimental	67
Gráfica 14. Comparación entre curvas teórica y experimental de la derivada de la fracción másica en función de la temperatura	68
Gráfica 15. Comparación de los picos ajustados respecto a la curva experimental	69
Gráfica 16. Ajuste de los picos semejantes a la descomposición de la lignina en la pirólisis de cascarilla de café	73
Gráfica 17. Ajuste del pico semejante a la descomposición de la hemicelulosa en la pirólisis de cascarilla de café	74
Gráfica 18. Ajuste del pico semejante a la descomposición de la celulosa en la pirólisis de cascarilla de café	75
Gráfica 19. Comparación de picos re-ajustados frente a la curva experimental	76
Gráfica 20. Comparación entre curvas teórica y experimental de la derivada de la fracción másica en función de la temperatura	77

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Equipo de análisis termogravimétrico	32
Figura 2. Modelo global de reacción	39
Figura 3. Modelo de reacciones múltiples	39
Figura 4. Modelo semiglobal de reacción	40

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Ecuación de estado sólido	25
Ecuación 2. Ecuación de Arrhenius	26
Ecuación 3. Modelo de Mampel	26
Ecuación 4. Sumatoria de mínimos cuadrados	41
Ecuación 5. Transformación matemática de ecuación de estado sólido	42
Ecuación 6. Demostración principio de conversión constante	42
Ecuación 7. Ecuación de Friedman	43
Ecuación 8. Ecuación de estado sólido en función de la velocidad de calentamiento	44
Ecuación 9. Desarrollo de la ecuación de estado sólido por metodología integral	44
Ecuación 10. Ecuación de KAS	44
Ecuación 11. Ecuación de FWO	44
Ecuación 12. Fracción másica en base seca libre de cenizas	54
Ecuación 13. Fracción másica de material orgánico	54
Ecuación 14. Conversión	59
Ecuación 15. Linealización de la ecuación de estado sólido	65
Ecuación 16. Cálculo teórico para la fracción másica de material orgánico	65
Ecuación 17. Cálculo teórico de la derivada de la fracción másica respecto a la temperatura	65

GLOSARIO

ANÁLISIS ELEMENTAL: técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en una muestra.

ANÁLISIS PRÓXIMO: comprende la estimación del contenido de humedad, cenizas y material volátil presente en las materias primas

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO: es una técnica analítica que permite determinar la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo bajo condiciones controladas.

BIOMASA: recurso de origen animal o vegetal con alto potencial energético, que puede ser transformado por medio de procesos termoquímicos con el fin de generar energías limpias.

CARBONIZADO: representan los productos sólidos generados a partir del proceso de pirólisis, que generalmente está compuesto por material orgánico, nutrientes agrícolas, metales pesados y el contenido de cenizas

COMPUESTO LIGNOCELULÓSICO: polímero presente de forma abundante en la superficie terrestre, se encuentra de manera natural en la biomasa y en muchos casos representa más de la mitad de su composición total. Su nombre hace referencia a su composición al estar formado por celulosa, hemicelulosa y lignina.

MATERIAL VOLÁTIL: fase obtenida como producto en la pirólisis, referente a los compuestos condensables y no condensables de la materia prima en proceso. En la fase no condensable (gases) se caracteriza la presencia de hidrógeno, metano y dióxido de carbono; mientras que la fase condensable (líquidos) se caracteriza por estar compuesta por alquitranes y aceites de bajo peso molecular.

PIRÓLISIS: proceso de descomposición térmica de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realiza un análisis cinético de la pirólisis de biomasa, partiendo de los datos obtenidos en un análisis de termogravimetría. La materia prima utilizada en dicho análisis correspondió a biomasa residual, ya que se busca proponer una vía de utilización de dichos residuos y así contribuir con la disminución de subproductos generados en la industria agrícola en Colombia.

En primera instancia, se realizó una revisión bibliográfica con el fin de caracterizar diferentes biomasas con alto potencial energético. Dicha revisión bibliográfica involucró el análisis próximo (% humedad, % de cenizas y % de material volátil), análisis elemental y el contenido de los compuestos característicos de la biomasa correspondientes a celulosa, hemicelulosa y lignina. Una vez realizada la recopilación de datos, se procedió a identificar las principales diferencias y similitudes entre los datos reportados en trabajos de investigación alrededor de todo el mundo.

Como paso seguido, se realizó un análisis de termogravimetría (TGA) que permitió identificar la pérdida de masa en función de la temperatura, esto con el fin de establecer la relación entre la variación de la masa y la velocidad de reacción del proceso. La biomasa sometida a dicho análisis fue cascarilla de café, debido al alto peso socioeconómico que representa la industria cafetera en nuestro país y a los grandes volúmenes generados de este residuo. A partir de los datos obtenidos de la TGA, se implementaron dos métodos (isoconversional y de ajuste) con el fin de determinar los parámetros cinéticos correspondientes a la energía de activación y al factor pre-exponencial. Una vez implementado tanto el método de ajuste como los métodos isoconversionales, se propone una metodología que busca el complemento entre dichos métodos, con el fin de generar una serie de recomendaciones para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso de pirólisis de cascarilla de café.

PALABRAS CLAVES. Análisis cinético, Pirólisis, Análisis de termogravimetría, Biomasa, Parámetros cinéticos.

INTRODUCCIÓN

La vida moderna del ser humano y el crecimiento poblacional implica un gasto energético cada día más alto¹. Durante el World Energy Outlook de 2017 se mostraron cifras de proyección de crecimiento de la demanda energética mundial para el 2040, donde se espera un aumento del 3,4% por año respecto a la fecha del evento². Datos como este y el agotamiento gradual de los recursos energéticos fósiles, han conllevado a intensificar las investigaciones en fuentes energéticas no convencionales, con el fin no sólo de reducir las problemáticas ambientales sino también lograr cubrir la demanda de una forma sostenible³.

La biomasa es un recurso con alto potencial energético, y puede ser transformada a través de diferentes tecnologías para ayudar a suplir la creciente demanda energética; se caracteriza por ser de carácter renovable, ya que su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por las plantas en el proceso fotosintético⁴. La energía contenida se libera al romper los enlaces de los compuestos orgánicos por medio de múltiples procesos. Éstos nuevos productos se denominan biocombustibles, pueden tener diferentes características dependiendo de su estado físico ya sea sólido, líquido o gaseoso⁵.

Colombia es un país con un importante potencial de biomasa y residuos agroindustriales que pueden ser aprovechados. La biomasa residual puede ser transformada por medio de procesos bioquímicos (fermentación y digestión) y termoquímicos (pirólisis, combustión y gasificación)⁶ para así obtener productos aprovechables energéticamente. La elección de estos procesos se hace en función del producto que se desea obtener y de las características de la biomasa a transformar.

En el presente trabajo se estudiará la cinética de reacción del proceso de pirólisis, entendida esta como la descomposición termoquímica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Es característico de este proceso la obtención de tres fases: Sólido o carbonizado, líquido o bioaceite y una mezcla de gases⁷. La distribución de

¹ NATIONAL GEOGRAPHIC. ¿Qué es el calentamiento global. Sep 05,2010. Disponible en: <http://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/que-es-el-calentamiento-global>

² IEA, International Energy Agency. World Energy Outlook 2017. Chapter 1: Introduction and scope. p. 33.

³ PÉREZ, Iñigo, et al. Agotamiento de los combustibles fósiles y escenarios socio-económicos: un enfoque integrado; Sep,2014.p. 1.

⁴ FERNANDEZ, Jesus. Energías renovables para todos: Biomasa. España: 2010. p. 2

⁵ Ibid., p. 2-3.

⁶ ARTEGA, Juan C., et al. Obtención de biocombustibles producto de la pirólisis rápida de residuos de palma africana; (*Elaeis guineensis* Jacq.). En: Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial. Dec1,2012.vol. 10, no. 2, p. 146.

⁷ ELÍAS CASTELLS, Xavier y VELO, Enric. La pirólisis. Madrid, ES: Ediciones Díaz de Santos, 2012. ISBN 9788499691312.

los productos depende de los parámetros de operación, y se modifican para maximizar la fase de interés según corresponda. Los parámetros más influyentes en la pirólisis son la velocidad de calentamiento y la temperatura final del proceso, sin embargo, también es dependiente de las propiedades físico-químicas de la biomasa y las condiciones del medio de reacción en que se lleve a cabo el proceso⁸.

Así como se conoce la importancia de algunos parámetros de operación y su influencia sobre el proceso de pirólisis, también es fundamental conocer la cinética que lo domina. El desconocimiento de la velocidad de reacción y el mecanismo que rige el proceso, han impulsado el desarrollo de este proyecto cuyo propósito es contribuir al estudio de la cinética de reacción de la pirólisis, desarrollando una metodología que permita determinar los parámetros de reacción a partir de los resultados obtenidos en un estudio de termogravimetría, combinando diferentes procedimientos matemáticos que se complementan para llegar a un análisis cinético de reacción que permita un posible diseño y dimensionamiento del proceso a nivel industrial. Teniendo en cuenta lo anterior, se han propuesto trabajos para estudiar la cinética de la pirólisis de diferentes compuestos, como el que adelantó Agrawal en 1988 que se enfoca principalmente en la cinética de pirólisis de celulosa bajo el modelo Kilzer-Broido modificado hacia dos reacciones competitivas⁹. Así mismo, en 2008 Gómez junto a Klose y Rincón estudiaron el proceso de pirólisis y el comportamiento de los parámetros en la distribución de los productos, para establecer una cinética de reacción en el proceso de pirólisis de cuesco de palma¹⁰.

En este trabajo se evalúan diferentes materias primas que hacen alusión a la biomasa como buena fuente energética, entre dichas materias primas se encuentran: la cascarilla de café, los residuos leñosos y el caucho de neumático a los cual se les realiza una caracterización experimental para determinar su contenido de humedad y de cenizas. Todos estos materiales no sólo son considerados fuentes con alto potencial energético, sino que también hacen parte de la biomasa residual característica de procesos industriales en el país.

La cascarilla de café, es un subproducto proveniente de la industria caficultora, este sector no sólo es una columna fundamental en la economía del país, sino que también es uno de los sectores que más aporta a su estabilidad y paz social¹¹, este

⁸ MENDOZA GENEY, Libardo. Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia (Bogotá), 2016. p. 31-33.

⁹ AGRAWAL RAVINDRA, K. Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose II. The Modified Kilzer-Broido Model. En: THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING. Jun, 1988 .p. 413-418.

¹⁰ GÓMEZ, Alexander; KLOSE, Wolfgang y RINCÓN, Sonia. Pirólisis de Biomasa, Cuesco de Palma de Aceite. 2008. p. 1-133.

¹¹ FEDERACIÓN NACIONAL DE CAFETEROS. El sector cafetero es motor de la economía y garantía de la estabilidad y paz social. 2013. Disponible en: <https://www.federaciondecafeteros.org/algrano-fnc->

material muchas veces se convierte en un residuo del proceso, desaprovechando así su alta capacidad calorífica (73.570kJ/kg^{12}), es por esto, que se toma este material como centro para el estudio cinético que se desarrolla a lo largo de este proyecto. Los residuos leñosos por su parte son el resultado del proceso de poda en la industria maderera, dicho material es importante debido a que la madera es por excelencia una buena fuente de energía, por lo tanto, sus residuos cuentan con estas mismas características. Por último, los residuos de caucho de neumático a pesar de no clasificar en la definición de biomasa cuentan con un alto poder calorífico (36.060kJ/kg^{13}) concedido por su origen fósil, el cual no puede seguir siendo desaprovechado.

En el presente trabajo se realizará un estudio cinético de la pirólisis de biomasa, por medio de la determinación de los parámetros cinéticos que involucra el proceso. Para dicha determinación se ejecutarán dos procedimientos que permiten contrastar los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos, para finalmente generar una serie de recomendaciones que permitan complementar ambos métodos para encontrar un valor más aproximado tanto de la energía de activación como del factor pre-exponencial.

es/index.php/comments/el_sector_cafetero_es_motor_de_la_economia_y_garantia_de_estabilidad_y_paz/

¹² ARMAS, Eduardo; CORNEJO, Nubia y MURCIA, Karina. Propuesta para el aprovechamiento de los subproductos del beneficiado del café como una alternativa para la diversificación de la actividad cafetalera y aporte de valor a la cadena productiva. Universidad de El Salvador, 2008. p. 14.

¹³ FULLANA, Andrés. Pirólisis y combustión de neumáticos usados y lodos de depuradora. España. Universidad de Alicante, 2001. p. 6.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Realizar el estudio cinético del proceso de pirólisis de biomasa a partir de los resultados de un análisis de termogravimetría.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar, a partir de una revisión bibliográfica, la caracterización físico-química de biomásas para establecer el contenido de cenizas, humedad, contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina.
- Desarrollar una metodología complementaria entre los métodos de ajuste y de conversión constante para la determinación de parámetros cinéticos del proceso de pirólisis de biomasa a partir de un análisis de termogravimetría.
- Implementar la metodología desarrollada para el estudio cinético de la pirólisis de biomasa a partir de datos experimentales disponibles en la literatura.
- Realizar un análisis comparativo con resultados disponibles en la literatura para validar los resultados de parámetros cinéticos obtenidos.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Una de las discusiones actuales sobre la crisis ambiental se encuentra enmarcada en el calentamiento global¹⁴. Para los especialistas en medio ambiente, este fenómeno aunque es natural ha tenido una aceleración descontrolada en los últimos años, pues las emisiones de gases de efecto invernadero que son provocadas en su gran mayoría para suplir la demanda energética de la vida moderna del ser humano, están llegando a niveles cada vez más altos¹⁵. A pesar de que esto se explica a través de múltiples hechos, investigaciones apuntan hacia el alto crecimiento poblacional como el principal factor agravante de la situación¹⁶. Este suceso ha traído consigo innumerables consecuencias como el aumento en la demanda energética y por ende la quema indiscriminada de combustibles fósiles, hecho que a su vez implica la generación y acumulación excesiva de gases de efecto invernadero además del agotamiento de los recursos no renovables y la alta generación de residuos. La preocupación por solucionar dichas problemáticas ha incentivado la búsqueda de soluciones que mitiguen el calentamiento global y las consecuencias sociales, económicas y ambientales que ha traído consigo.

Entre las posibles soluciones se encuentran las energías alternativas, cuyo principal fin está enfocado al aprovechamiento de residuos y recursos renovables, con el propósito de disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero¹⁷; existen diferentes opciones dentro de estas nuevas alternativas, sin embargo muchas están aún en etapa de investigación con el fin de mejorar las técnicas y tecnologías para que sus procesos sean viables, rentables y sostenibles en el momento de su implementación a gran escala.

Este proyecto se enfocará en el estudio de la cinética de reacción del proceso de pirólisis. La pirólisis es la descomposición térmica de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Por medio de esta vía de transformación se pueden obtener productos: sólidos o carbonizados, líquidos o bioaceites y gases¹⁸. Las condiciones de operación a las cuales se desarrolla el proceso, definen en gran medida la distribución de los productos; características como el tipo de biomasa, la velocidad de calentamiento y la atmósfera de reacción

¹⁴ GUERRERO ESCAMILLA, J; RANGEL MARTÍNEZ, Y. y LÓPEZ PÉREZ, S. Predicción del calentamiento global mediante el desarrollo de un modelo de series de tiempo. En: AMBIENTE Y DESARROLLO. Ene 30, 2017. p. 127

¹⁵ NATIONAL GEOGRAPHIC. ¿Qué es el calentamiento global?. Sep 05. Disponible en: <http://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/que-es-el-calentamiento-global>

¹⁶ DUTTA, Prajit y RADNER, Roy. Population growth and technological change in a global warming model. En: ECONOMIC THEORY. 2006. vol. 29, no. 2, p. 252.

¹⁷ COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA y UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA (UPME). Integración de las energías renovables no convencionales en Colombia: Bogotá, Colombia: 2015. p.23

¹⁸ GARCÍA CORTÉS, Angela Nuria . Estudio termoquímico y cinético de la pirólisis de residuos sólidos urbanos. Universidad de Alicante, 1993. p. 4.

son determinantes para las fracciones obtenidas de cada fase. Una de las principales ventajas de la pirólisis radica en la amplia capacidad de transformación, es decir, que todos los productos representan formas potenciales de energía por lo que una vez iniciado éste podría ser autosuficiente¹⁹; cabe resaltar que durante el proceso de pirólisis se reducen los óxidos de nitrógeno y azufre ya que se generan compuestos residuales de estos elementos como nitrógeno gaseoso y azufre sólido²⁰. Así mismo, la posibilidad de variar las condiciones de operación para influir en la distribución de los productos permite que el proceso tenga un mayor rango de aplicación en función del producto que se desee obtener.

Uno de los primeros acercamientos al proceso de pirólisis fue expuesto por Kaiser y Friedman, donde a partir de pruebas de laboratorio concluyen que a 1.073,15 K la materia orgánica de desperdicios municipales puede ser convertida en gas, líquidos orgánicos, agua y carbonizado en aproximadamente proporciones iguales en peso²¹. Así mismo, en Colombia, se han adelantado diferentes estudios referentes a la pirólisis con el fin de describir el comportamiento térmico de la biomasa en función de la temperatura, este es el caso de Gómez y Rincón con “Pirólisis de cuesco de palma”²², Mendoza con “Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio”²³, Aragonez con “Análisis termogravimétrico de la pirólisis de biosólidos de la planta de tratamiento de agua residual El Salitre”²⁴, entre otros, que no sólo se encaminan en identificar parámetros de operación de la pirólisis, sino también buscan ahondar en el estudio de la cinética de reacción del mismo. El estudio del proceso a nivel molecular es uno de los primeros pasos para realizar modelación matemática del proceso, lo cual junto con pruebas de laboratorio amplía las posibilidades del diseño y el dimensionamiento del proceso a nivel industrial. Es por lo anterior que este proyecto busca contribuir con el estudio cinético de la pirólisis de biomasa, entendiendo la cinética de reacción como el estudio conjunto tanto del mecanismo de reacción como de la velocidad de reacción.

Un mecanismo de reacción describe de forma detallada la manera como se presentan las reacciones químicas durante un proceso, además permite establecer la variación de propiedades como la composición y la estructura de los reactantes y productos²⁵. En la pirólisis es aún un tema de controversia la definición de un mecanismo que abarque todo el proceso. Sin embargo, aunque no es necesario

¹⁹ Secretaría de desarrollo social. Manual Técnico-administrativo para el servicio de Limpia Municipal. México: 2001. p. 102.

²⁰ Ibid, p. 105.

²¹ KAISER, E. R. y FRIEDMAN, S. B. The pyrolysis of refuse components. 1967. p. 256.

²² GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 1-133.

²³ MENDOZA, L. Op. cit., p. 1-249.

²⁴ ARAGONEZ GONZÁLEZ, Martha Patricia. Análisis Termogravimétrico de la Pirólisis de Biosólidos de la Planta de Tratamiento de Agua Residual El Salitre. Universidad Nacional de Colombia, 2015.

²⁵ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 27.

conocer el mecanismo de una reacción para diseñar un reactor²⁶, si es necesario establecer un esquema que permita describir de forma general la trayectoria del proceso. Es aquí, donde aparece el concepto de modelo de reacción, que permite un acercamiento al mecanismo por medio de suposiciones sobre la secuencia de reacciones del proceso. Para el desarrollo de este proyecto, se asumió que el proceso de pirólisis está regido por el modelo semiglobal de reacción, que describe una secuencia de tres reacciones paralelas e independientes que a su vez se asocian a los compuestos de la materia prima (celulosa, hemicelulosa y lignina)²⁷. La selección de este modelo se basa principalmente en los resultados obtenidos por investigadores a lo largo de la historia, ya que se ajustan favorablemente al desarrollo experimental obtenido en los estudios de termogravimetría (TGA) referentes a la pirólisis de biomasa²⁸.

El análisis termogravimétrico o TGA es una técnica analítica que permite determinar la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo bajo condiciones controladas²⁹. Autores como Damartzis, Vamvuka, Sfakiotakis y Zabaniotou, entre otros, recomiendan el uso de este método para el estudio y la comprensión de la cinética de la pirólisis, pues ha sido ampliamente utilizado con diversas velocidades de calentamiento y temperaturas de hasta 1.173,15 K obteniendo resultados altamente confiables que se ajustan bien a los respectivos modelos de reacción.³⁰ Una vez se obtienen los datos experimentales por medio del TGA y se ha determinado el modelo de reacción con el que se trabajará, se puede entrar a estudiar lo correspondiente a la velocidad de reacción, definida como la rapidez con la cual los productos son formados y los reactantes son consumidos³¹.

El estudio de la cinética de reacción se combina con el estudio de los reactores donde se llevan a cabo los procesos, y a su vez, el diseño de reactores y la cinética química constituyen la base para la mayoría de los procesos industriales³². Es aquí donde radica la importancia del estudio permanente en esta área. Desde mediados del siglo pasado autores como Garner, Jacobs, Tompkins, estudiaron teorías sobre el estado sólido y la cinética del mismo; sin embargo, muchas de esas referencias estuvieron fuera de impresión por muchos años por lo cual no hay referencia que

²⁶ MENDOZA, L. Op. cit., p. 33.

²⁷ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 42

²⁸ Ibid, p. 50.

²⁹ THURNER, Franz; MANN, Uzi y BECK, Steven R. Kinetic instigation of wood pyrolysis. 1980. p. 4

³⁰ DAMARTZIS, Th, et al. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). En: BIORESOURCE TECHNOLOGY.2011. vol. 102, no. 10, p. 6230-6238

³¹ LAIDLER, Keith J. Chemical kinetics. [1]. [Consultado el Apr 4,2018]. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/chemical-kinetics>

³² FOGLER, H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. cuarta ed. México: Pearson Educación, 2008. p. 2.

contemple por completo la base matemática de dichos modelos³³. En general, la velocidad de reacción puede ser parametrizada en términos de tres variables principalmente: la temperatura T , la fracción de masa convertida w , y la presión P . Sin embargo, la dependencia respecto a la presión en su mayoría no es considerada en el área de análisis térmico³⁴. Teniendo en cuenta lo anterior, la velocidad de reacción se definirá en función únicamente de T y w , por medio de la siguiente ecuación:

Ecuación 1. Ecuación de estado sólido

$$\frac{dw}{dt} = f(T) * f(w) \quad [1/s]$$

Donde la dependencia de la temperatura será representada por la ecuación de Arrhenius (Ecuación 2), teniendo en cuenta que dicha ecuación involucra dos parámetros importantes: El factor pre-exponencial (K_0) que hace referencia a la frecuencia de colisiones y la orientación entre partículas reaccionantes, y la energía de activación (E_a) definida como energía necesaria para llevar a cabo el proceso de transformación³⁵. La dependencia de la variación de la masa puede estar representada por diferentes modelos, entre estos modelos se encuentran los modelos de nucleación, difusión, modelos de orden de reacción, entre otros. Por su trayectoria en diferentes trabajos de investigación en pirólisis de biomasa, en este caso se utilizará un modelo de orden de reacción donde se asumen dicho valor igual a 1 (modelo de Mampel, Ecuación 3). Para aplicar esta función en el diseño, estudio y/o funcionamiento de un reactor es necesario suponer que este opera de forma isotérmica para así poder reemplazar la temperatura de operación en la temperatura de la ecuación de Arrhenius³⁶, sin embargo, el desarrollo de este proyecto está enfocado en la determinación de los parámetros cinéticos (factor pre-exponencial y energía de activación), mediante el uso de diferentes métodos matemáticos que permitan realizar un análisis cinético de la pirólisis de biomasa sin profundizar en el desarrollo y aplicación en los diferentes tipos de reactores. En la determinación de dichos parámetros (factor pre-exponencial y energía de activación), se enfocará el desarrollo de este proyecto, combinando el análisis con diferentes métodos matemáticos que permitan realizar un análisis cinético de la pirólisis de biomasa.

³³ KHAWAM, Ammar y 2006. FLANAGAN, Douglas R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B. Sep 7, vol. 110, no. 35, p. 17315.

³⁴ VYAZOVKIN, Sergey, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. En: THERMOCHIMICA ACTA. 2011. vol. 520, no. 1, p. 2

³⁵ Ibid., p. 3.

³⁶ Tiscareño Lechuga F. ABC para comprender reactores químicos con multireacción; México D.F.: Reverté Ediciones; 2008: p.114.

Ecuación 2. Ecuación de Arrhenius.

$$f(T) = K_0 * Exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

Ecuación 3. Modelo de Mampel.

$$f(w) = w$$

Paralelo a lo anterior es necesario identificar la importancia de las materias primas involucradas en el presente estudio, y a su vez reconocer que su aprovechamiento significa una buena fuente de energía. En primera instancia se encuentra la cascarilla de café, este subproducto de la industria cafetera representa el 7% en peso del grano, la cáscara o también conocida como pergamino es separada del café durante el proceso de trillado, y su principal característica es su poder calorífico que ronda los 17.572 kJ por kg de peso³⁷. A partir de lo anterior, surge la idea de aprovechar este subproducto teniendo en cuenta su amplia disponibilidad a nivel nacional, pues la producción anual de café Colombiano está alrededor de los 980 millones de kg³⁸, y por lo tanto la generación de la cascarilla como subproducto se da de forma proporcional. La gran importancia y peso que tiene a nivel socioeconómico esta industria además de su potencial energético, son el motivo por el cual este proyecto se enfoca en dicha materia prima, por lo que no sólo se realiza el análisis de contenido de humedad y cenizas, sino que también es el material que es sometido al análisis termogravimétrico.

Por otro lado, la industria maderera es también una industria influyente en Colombia, la federación nacional de maderas (Fedemaderas) reporta cifras de producción anual de aproximadamente 3,5 millones de metros cúbicos³⁹. Los cultivos de explotación de maderas son zonas amplias para el crecimiento de árboles, las talas son periódicas y dejan material residual no aprovechable como aserrín y pequeñas ramas, este material corresponde aproximadamente a un tercio del árbol y es lo que se conoce como residuos de poda o residuos leñosos. Este subproducto tiene las mismas propiedades energéticas que el resto de la madera, la literatura reporta un poder calorífico promedio de 21.000 kJ/kg debido a que este varía en función del tipo de madera y el lugar de estudio. El presente trabajo expone una búsqueda bibliográfica de las diferentes propiedades y composiciones que pueden llegar a tener este material, además se realiza un análisis experimental donde se determinó

³⁷ ARMAS, Eduardo; CORNEJO, Nubia y MURCIA, Karina. Op. cit., p.25.

³⁸FEDERACIÓN NACIONAL DE CAFETEROS. Producción de café de Colombia aumenta 12% en enero. Feb 3,2017. Disponible en: https://www.federaciondecafeteros.org/clientes/es/sala_de_prensa/detalle/produccion_de_cafe_de_colombia_aumenta_12_en_enero/

³⁹FEDEMADERAS. Fedemaderas, trabajadores capacitados en manejo integral de incendios. Colombia. Dic, 2016. Disponible en: http://fedemaderas.org.co/wp-content/uploads/2017/01/fedemaderas_34_P%C3%A1gina-Web.pdf

el porcentaje de humedad y cenizas para una muestra de residuos leñosos de origen nacional.

De manera similar, los neumáticos representan una materia prima con alto potencial energético aprovechable, pues su principal componente es el caucho que es un polímero constituido por largas cadenas carbonatadas⁴⁰. Debido a su origen fósil se considera una fuente energética, y a pesar de que estos valores varían en función de su aplicación (carros, bicicletas, transporte público, etc) y de su fabricante, se han reportado datos entre 34.000 y 39.000 kJ/kg⁴¹. En la ciudad de Bogotá se producen en promedio 441.978 llantas mensuales, es decir anualmente 5´303.739, las cuales en gran proporción tienen una disposición inadecuada y terminan en los humedales o espacios públicos⁴².

Para esta materia prima también se desarrolló un análisis experimental para determinar el contenido de cenizas y humedad a una muestra de origen nacional; los resultados fueron comparados con diferentes literaturas. Con base a lo anterior, dichos elementos se pueden catalogar de uso masivo lo cual evidencia su amplia disponibilidad para ser utilizados como fuente de energía, este nuevo uso no sólo traería beneficios en la reducción del impacto ambiental, sino también generaría un aporte a la alta demanda energética actual.

⁴⁰ ARÉVALO, Pablo, et al. Análisis fisicoquímico de combustibles líquidos obtenidos en el proceso de pirólisis de caucho vulcanizado. en: la granja: revista de ciencias de la vida. 01 de septiembre de 2017. p. 107

⁴¹Ibid., p. 107.

⁴² Secretaría Jurídica Distrital de la Alcaldía Mayor de Bogotá, D C. PROYECTO DE ACUERDO 342 DE 2014. Disponible en: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=60039>

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se realiza una revisión de la literatura con el fin de complementar y delimitar los principales conceptos que son pilares para el desarrollo de este proyecto. En primera instancia, se contempla la pirólisis de biomasa residual teniendo en cuenta los parámetros de operación que rigen al mismo. En seguida, se mencionan los métodos planteados para la determinación de los parámetros cinéticos, así como también los diferentes modelos contemplados para la implementación de cada uno de éstos.

2.1 PIRÓLISIS

A lo largo del presente trabajo se ha expresado la importancia de la pirólisis, y cómo ésta ha sido foco de atención en diferentes trabajos debido a su versatilidad en condiciones de operación y generación de productos. En esta sección se busca ahondar en cómo los diferentes parámetros de operación del proceso influyen al mismo. Para empezar, es preciso mencionar que la pirólisis involucra el calentamiento de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro agente oxidante, a una tasa específica de calentamiento hasta llegar a una temperatura máxima⁴³, dicha temperatura puede llegar a ser hasta 1.273,15 K dependiendo del tipo de pirólisis a ejecutar. Usualmente se establece una ruta de calentamiento a seguir en la ejecución del proceso para así maximizar la cantidad del producto de interés. Esta transformación da como resultado la formación de tres productos: gases no condensables, bioaceites y carbonizado.

La fase gaseosa es una mezcla de gases de bajo peso molecular que contiene principalmente hidrógeno, metano, dióxido y monóxido de carbono junto con otra cantidad de gases en concentraciones menores⁴⁴. Los bioaceites también conocidos como alquitranes o bio-crudo son el producto líquido que desde el punto de vista estructural es una micro-emulsión formada por una fase acuosa y una fase orgánica⁴⁵. Es preciso aclarar que su definición también incluye el contenido de algunos hidrocarburos alifáticos oxigenados, una mezcla compleja de compuestos aromáticos y agua⁴⁶. El producto carbonizado o biocarbón, es la fase sólida que se obtiene tras el proceso de pirólisis, este producto tiene un poder calorífico similar a gran parte de los carbones bituminosos, con la ventaja de que las emisiones de SO_x

⁴³BARU, Prabir. Pyrolysis and Torrefaction. En: Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. Londres: Elsevier Ltd, 2008. p. 67.

⁴⁴ MENDOZA, L. Op. cit., p. 9.

⁴⁵ SAN MIGUEL, Guillermo y GUTIERREZ, Fernando. Tecnologías para el uso de transformación de biomasa energética. Universidad Politécnica de Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2015. p. 180.

⁴⁶ BARU. Op. cit., p. 70.

y NO_x que produce al momento de su combustión, son mucho menores que las producidas por los carbones minerales convencionales⁴⁷.

2.2 PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA PIRÓLISIS

La distribución de los productos generados en la pirólisis puede cambiar en función de las condiciones de operación y las características fisicoquímicas de la materia prima, siendo la temperatura y la velocidad de calentamiento las variables operativas más influyentes en el rendimiento y distribución de estos tres productos⁴⁸. A continuación, se realizará una reseña de cómo influyen dichos factores el desarrollo de la pirólisis de biomasa.

Para empezar, la temperatura de reacción considerada como la temperatura máxima alcanzada durante la ejecución del proceso, es de gran influencia puesto que cada materia prima es una mezcla de compuestos con diferentes temperaturas de degradación, debido a esto es una variable que limita y define la degradación térmica⁴⁹. Por su parte la tasa de calentamiento es la velocidad con que es calentada la muestra, esta variable tiene una importante influencia sobre la distribución de los productos generados así como también puede llegar a influir sobre los valores de la energía de activación del proceso; además, basándose en la tasa de calentamiento, la pirólisis se puede clasificar en rápida o en lenta; es considerada lenta cuando el tiempo requerido para calentar la muestra hasta la temperatura de reacción, es mucho mayor que el tiempo característico de reacción de la pirólisis; y rápida cuando el tiempo necesario para calentar la muestra es mucho menor que el característico de reacción⁵⁰.

Klose, Gómez y Rincón realizan una revisión bibliográfica, donde mencionan que, a temperaturas menores a 523,15 K y tiempos de retención altos, se favorecen la presencia de reacciones secundarias que dan mayor estabilidad a la matriz sólida. De igual forma, para el rango entre 523,15 y 773,15 K prevalece la formación de CO, CO₂, material volátil condensable y carbonizado⁵¹, además de estas temperaturas, las tasas de calentamiento superiores a 50 K/s dan como resultado el rompimiento simultáneo de enlaces poliméricos presentes en la biomasa sin dar tiempo a reacciones de reorganización molecular por lo que estas condiciones

⁴⁷ MAŠEK, Ondřej, et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. En: FUEL. Ene, 2013. p. 152.

⁴⁸ URIEN, Andrea. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual

. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2013. p. 10.

⁴⁹ ARAGONEZ GONZÁLEZ. Op. cit., p. 18.

⁵⁰ BARU. Op. cit., p. 71.

⁵¹ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 28-31

también favorecen la formación de gases condensables siempre y cuando exista una evacuación rápida de la fase volátil⁵².

Para temperaturas mayores a 773,15 K y tiempos de retención de la fase volátil prologados se presentan reacciones de fragmentación que promueven la formación de compuestos de bajo peso molecular y gases no condensables⁵³. Cuando el proceso de pirólisis se lleva a cabo a altas tasas de calentamiento es necesario tener en cuenta otras variables del proceso como lo son el tamaño de partícula de la biomasa y la altura de la cama reaccionante, estas dos variables tienen un impacto importante sobre los gradientes de temperatura pues un tamaño de partícula >5mm implica que la descomposición térmica no sea homogénea, ya que primero reaccionara la superficie y de forma progresiva reaccionaran las capas o secciones más internas del material, originando así la presencia de reacciones secundarias de la fase volátil en el centro de la partícula al momento de salir de la cama de material⁵⁴. Gómez, Klose y Rincón concluyen que la cama del material puede tener un efecto similar al del tamaño de grano al promover las reacciones de recondensación de la fase volátil.⁵⁵

Por otro lado se encuentra la influencia de la atmósfera de reacción, esta se ve reflejada principalmente en las reacciones secundarias⁵⁶. Como ya se ha mencionado la pirólisis debe llevarse a cabo en un ambiente inerte, para esto se utiliza un gas de arrastre con el fin de evacuar la fase volátil y así evitar las reacciones de re-condensación al mantenerla en contacto con la fase sólida⁵⁷. Así mismo, la literatura también recomienda si es posible la ejecución del proceso en vacío, ya que disminuye el tiempo de permanencia de la fase volátil evitando las reacciones secundarias⁵⁸.

Paralelo a la influencia de los parámetros de operación del proceso de pirólisis, dicho proceso también se ve afectado por las características físico-químicas de la biomasa. A continuación, se mencionan las dos más influyentes. La primera corresponde a una característica física: el tamaño de grano. Entre mayor sea este valor, mayor es el tiempo que requiere la fase volátil en abandonar la partícula, lo cual se ve reflejado en la propagación de reacciones secundarias⁵⁹. De igual forma, al tener un mayor tamaño de grano se generan gradientes térmicos entre la temperatura de reacción y la temperatura del centro de la biomasa, lo cual refleja

⁵² MENDOZA, L. Op. cit., p. 32.

⁵³ Ibid., p. 32.

⁵⁴ MENDOZA, L. Op. cit., p. 31-32.

⁵⁵ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 32

⁵⁶ MENDOZA, L. Op. cit., p. 32.

⁵⁷ Ibid., p. 32.

⁵⁸ Ibid., p. 31-32.

⁵⁹ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 33.

un error sistemático en la medición de las temperaturas del proceso cuando se llevan a cabo pruebas a escala laboratorio⁶⁰.

En segundo lugar, la composición de la biomasa puede llegar a influir en la distribución de productos de la pirólisis. Para desglosar esta información es preciso aclarar que la biomasa al ser de origen natural tiene como principales compuestos dentro de su estructura celulosa, hemicelulosa y lignina⁶¹. Muchos investigadores han encaminado sus trabajos hacia el estudio de la pirólisis de dichos componentes, para así lograr un acercamiento a la pirólisis de la biomasa. Es el caso de Jacques Lédé quien se enfoca en el estudio de la celulosa por medio del trabajo titulado Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose⁶². Así mismo, Gabor Varhgyi y equipo de colaboradores en su investigación: Kinetic modeling of biomass pyrolysis determinan los parámetros cinéticos de la hemicelulosa⁶³, y de manera similar, Jiang junto con Nowakowski y Bridwater desarrollaron un trabajo para el estudio de la lignina y su comportamiento en el proceso de pirólisis⁶⁴. Sin embargo, incurren en un error al no considerar los enlaces establecidos entre dichos compuestos, ya que la descomposición térmica de dichos enlaces libera altas cantidades de energía⁶⁵, provocando una variación significativa en la pirólisis de cada biomasa. Teniendo en cuenta lo anterior, Klose, Gómez y Rincón llegaron a diferentes conclusiones respecto a la influencia de la composición de biomasa sobre el proceso de la pirólisis:

1. Al aumentar la presencia de lignina en la biomasa tiende a aumentar la cantidad de carbonizado generado.
2. La cantidad de cenizas presentes en la biomasa aumentan el material carbonizado, al permitir que se den reacciones que favorecen su formación a bajas temperatura.
3. Los extractos ocasionan un retraso en la descomposición de la materia a temperaturas menores de 573,15 K⁶⁶.

⁶⁰ Ibid., p. 33.

⁶¹ URIEN. Op. cit., p. 9.

⁶² LÉDÉ, Jacques. Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose. En: JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS. Dic 30, 2011.p. 20.

⁶³ VARHGYI, Gabor, et al. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. En: JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS.1997. p. 84.

⁶⁴ JIANG, Guozhan; NOWAKOWSKI, Daniel J. y BRIDGWATER, Anthony V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. En: THERMOCHIMICA ACTA. Oct 13,2009. p. 62.

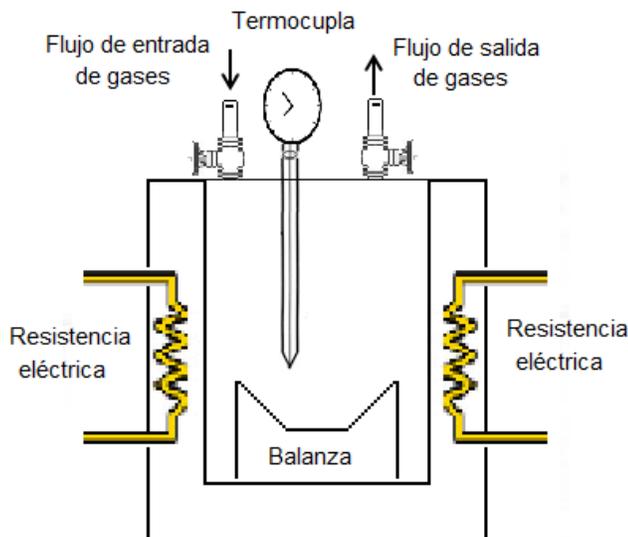
⁶⁵ Ibid., p. 9.

⁶⁶ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 33-34.

2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La termogravimetría es un método de análisis en el que se mide la variación en el peso de una muestra durante un proceso de descomposición térmica mediante un equipo que consta de una balanza acoplada a una termocupla que permite determinar dicha variación del peso en función del tiempo y la temperatura bajo una atmosfera específica⁶⁷ (Ver Figura 1)

Figura 1. Equipo de análisis termogravimétrico.



Fuente: Elaboración propia

2.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

A partir de lo anterior, se evidencia la importancia de conocer las características físico-químicas de la materia prima involucrada en este proceso de transformación térmica; es por esto, que se realiza una revisión bibliográfica que relaciona el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina. La lignocelulosa es un polímero muy abundante en la tierra, se encuentra de manera natural en la biomasa y en muchos casos representa más de la mitad de su composición total. El material lignocelulósico está constituido principalmente de tres materiales: celulosa, hemicelulosa y lignina, es por esto que se estudia la descomposición de dichos compuestos, pues sus rutas de reacción dan una primera idea de cómo se comporta

⁶⁷ Analizador termogravimétrico TGA Thermostep [online]. Haan (Alemania). ELTRA (Elemental analyzers), 2018- [cited 01 Ago, 2018]. Available from internet: <https://www.eltra.es/es/productos/analizador-termogravimetrico/tga-thermostep/funcionamiento-caracteristicas/>

la biomasa bajo ciertas condiciones de reacción⁶⁸. A continuación, se presentan las Tablas 1 y 2, donde se exponen los datos encontrados en la literatura en relación al contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina tanto para a cascarilla de café como para los residuos leñosos.

Tabla 1. Contenido lignocelulósico de la cascarilla de café.

	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)
Arias Ortiz, Rosa Angélica y Meneses Cruz, Juan Daniel ⁶⁹	47,37	36,70	15,93
Murthy, Pushpa y Naidu, Madhava ⁷⁰	7	43	9
Ayele Bekalo, Samsó y Reinhardt, Hans-Wolf ⁷¹	29,7	24,5	23,7

Fuente: Elaboración propia.

Como se puede ver en la Tabla 1, la composición de las biomásas lignocelulósicas es relativa y dependiente del origen la muestra de estudio e incluso de las normas bajo las cuales se evalúen dichas composiciones. Por ejemplo, para la primera referencia se empleó una muestra de cascarilla de café proveniente de la zona caficultura de Nicaragua y la determinación de los porcentajes se realizaron de acuerdo al procedimiento planteado por la Asociación Técnica de la Industria de la Celulosa y el Papel (TAPPI), mientras que la segunda referencia está dada por un grupo de investigación en India que no solo evalúa estos tres compuestos sino que además determinan grasa total, contenido de proteína, azúcares, entre otros. En la última referencia determinan el porcentaje de dichos compuestos para una cascarilla de café de Etiopía tomando como base los procedimientos planteados por las normas DIN. Es evidente que a pesar de que los datos no son cercanos entre sí, la mayor fracción se encuentra entre la hemicelulosa y la celulosa, y en menores proporciones para los tres casos se encuentra la lignina.

⁶⁸ ARIAS ORTIZ, Maria Angélica y MENESES CRUZ, Juan Daniel. Caracterización físico-química de residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y cascarilla de café), como materia prima potencial para la obtención de bioetanol. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, 2016. p. 15.

⁶⁹ Ibid., p. iv.

⁷⁰ MURTHY, Pushpa S. y MADHAVA NAIDU, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition. A review:2012. p. 49.

⁷¹ AYELE BEKALO, Samsó y REINHARDT, Hans-Wolf. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. En: MATERIALS AND STRUCTURES. p. 1051.

Tabla 2. Contenido lignocelulósico en los residuos leñosos.

	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)
Madera blanda. Demirbaş ⁷²	24,4	45,8	28
Madera dura. Demirbaş ⁷³	31,3	45,2	21,7
Álvarez, Ana; Pizarro, Consuelo y Folgueras, María Belén ⁷⁴	14,2	67,4	32

Fuente: Elaboración propia

En este caso, la Tabla 2 muestra la distribución de los compuestos lignocelulósicos para los residuos leñosos, en las dos primeras referencias Demirbaş reporta los datos para maderas blandas y duras, según esto las maderas duras tendrían un porcentaje de hemicelulosa mayor sin embargo no hay mayor diferencia entre los porcentajes de celulosa y lignina reportados por este autor para ambos tipos de maderas. La última referencia reporta la distribución de estos compuestos para los residuos de poda de olivo y según esto más de la mitad de su composición caracterizada es celulosa y contiene a diferencia de las referencias anteriores una cantidad significativamente mayor de lignina. Para el caso de los neumáticos al ser un residuo de origen fósil, no se consideran como compuestos característicos en dicha materia prima, la celulosa, hemicelulosa y lignina, por lo cual en este proyecto no se reportan datos para dichas composiciones.

Por otro lado, también se presenta una recopilación de datos de la literatura para el análisis próximo y elemental de cada una de las biomásas antes ya relacionadas (Tabla 3, 4 y 5).

Tabla 3. Análisis próximo y elemental de cascarilla de café.

Referente	Análisis próximo (%)			Análisis elemental (%)			
	Humedad	Material volátil	Cenizas	C	H	O	N
INCAP ⁷⁵	7,6	91,9**	0,5*	-	-	-	-

⁷² DEMIRBAŞ, Ayhan. Calculation of higher heating values of biomass fuels. En: FUEL. 2009.vol. 76, no. 5, p. 431.

⁷³ Ibid., p.431.

⁷⁴ ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, Ana; PIZARRO GRACÍA, Consuelo y FOLGUERAS DIAZ, María Belén. Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico; Universidad de Oviedo, 2013. p. 8.

⁷⁵ Instituto de nutrición de centro América y Panamá, INCAP. Pulpa de café. Guatemala: J. E Braham, 1978. p. 26.

Tabla 3. Continuación

Referente	Análisis próximo (%)			Análisis elemental (%)			
	Humedad	Material volátil	Cenizas	C	H	O	N
Gómez, A ⁷⁶	10,1	82**	1,2*	50,3	5,3	41,7	<1
Fonseca, Felix ⁷⁷	13,1	73,2**	3,7*	47,5	6,4	43,7	-
Becerra, Javier ⁷⁸	8,7	90,24**	0,76*	47,6	6,54	45,33	0,38

Fuente: Elaboración propia.

*Base seca

**Libre de humedad y cenizas

En esta búsqueda bibliográfica se reportan datos de Colombia, Panamá y Brasil por lo que es normal que se presenten diferencias entre los valores, esto debido a las características propias de cada semilla y a la diversidad de origen de las fuentes consultadas. Es el caso por ejemplo del porcentaje de cenizas que varía entre 0,5 y 3,7% y el porcentaje de humedad que va desde el 7 al 13%. Estos datos a pesar de tener un amplio rango de valores, dan una primera idea de los límites característicos de la cascarilla de café propia de Centro América. Por otro lado, los porcentajes de material volátil tienen mayor semejanza entre ellos y la desviación una vez más puede llegar a explicarse a través del lugar donde se realizó cada uno de los estudios reportados en la tabla anterior. En cuanto al análisis elemental es evidente la similitud de los datos, por lo que se podría decir que siempre y cuando el origen esté dentro de las zonas o regiones antes mencionadas, es muy probable encontrarse con una materia prima con un porcentaje aproximado de 50% carbono, 40% oxígeno, 4% de hidrógeno y 1% nitrógeno.

⁷⁶ GÓMEZ, Alexander, et al. Transformación termoquímica de la biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma: tecnologías y perspectivas. 2004. En: PALMAS. vol. II, p. 391.

⁷⁷ FONSECA FELFLI, Felix, et al. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. En: BIOMASS AND BIOENERGY. 2011. vol. 35, no. 1, p. 239.

⁷⁸ BECERRA CÁRDENAS, Javier Alejandro. Modelo cinético para determinar parámetros cinéticos de la pirólisis de la cascarilla de café. Universidad de los Andes, 2014. p. 1-24.

Tabla 4. Análisis próximo y elemental de neumáticos.

Referente	Análisis próximo (%)			Análisis elemental (%)			
	Humedad	Material volátil	Cenizas	C	H	O	N
Galvanos, S ⁷⁹	1,16	61,3**	4,06*	85,1	7,27	0,54	0,38
Acosta, Rolando ⁸⁰	0,01	66,22**	6,15*	86	7,55	3,15	1,68
Aylón, E., et al. ⁸¹	0,71	62,58	6,64	81,7	6,54	2,68	0,55
Roy, C ⁸²	-	67,2**	4,9*	90,1	7,7	-	0,3

Fuente: Elaboración propia.

*Base seca

**Libre de humedad y cenizas

Como se puede observar en la Tabla 4, para los neumáticos el contenido de cenizas varía en el rango entre 4 y 6,64% en peso, la materia volátil entre un rango de 61,3 y 67,2% en peso, en cuanto a la humedad solo hay tres datos reportados, sin embargo otros autores como Martínez y sus colaboradores realizan una revisión bibliográfica respecto a esta característica y reportan un rango entre 0,4 y 2,10%⁸³. Las diferencias que se evidencian en el análisis próximo pueden atribuirse al origen y tipo de cada una de las muestras, sin embargo, los rangos son más cerrados que los presentados anteriormente para la cascarilla de café, posiblemente debido a que en este caso los neumáticos son materiales sintéticos de origen fósil cuyo procesamiento está estandarizado a nivel mundial, mientras que la cascarilla cuyo origen es natural, tiende a tener una mayor variación en sus características que son directa y fuertemente dependientes de su lugar de origen y procesos de tratamiento a lo largo de su ciclo de vida.

⁷⁹ GALVAGNO, S., et al. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. 2002. En: WASTE MANAGEMENT. vol. 22, no. 8, p. 920.

⁸⁰ ACOSTA, Rolando, et al. Production of Oil and Char by Intermediate Pyrolysis of Scrap Tyres: Influence on Yield and Product Characteristics. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING. Jun 1, 2015. vol. 13, no. 2, p. 192.

⁸¹ AYLÓN, E., et al. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. En: WASTE MANAGEMENT. Nov 06, 2009. p. 1221

⁸² ROY, C., et al. Conversion of used Tires to Carbon Black and Oil Pyrolysis. En: Rubber recycling. 2005. p. 9.

⁸³ MARTÍNEZ, Juan Daniel, et al. Waste tyre pyrolysis; A review. 2013. p. 182.

Tabla 5. Análisis próximo y elemental de residuos leñosos.

Referente	Análisis próximo (%)			Análisis elemental (%)			
	Humedad	Material volátil	Cenizas	C	H	O	N
Madera blanda. Demirbaş ⁸⁴	8,8	70,0**	1,7***	52,1	6,1	41,0	0,2
Madera dura. Demirbaş ⁸⁵	7,8	72,3**	2,7***	48,6	6,2	41,1	0,4
Astillas de madera. Parikh ⁸⁶	-	76,4**	0,1*	48,1	5,99	45,74	0,08
Eucalipto. Parikh ⁸⁷	-	75,35**	3,35*	46,04	5,82	44,49	0,3

Fuente: Elaboración propia.

*Base seca

**Libre de humedad y cenizas

***Base húmeda

Es preciso recalcar que los residuos leñosos tendrán las mismas características del tipo de madera del que provienen, es por eso que en la Tabla 5 se consignan algunos datos reportados por la literatura para diferentes tipos de madera, incluido un estudio donde se evalúan puntualmente las astillas o aserrín de madera. Los datos presentados tienen como origen de estudio diferentes partes del mundo además de una variada tipología de maderas, en primer lugar Demirbaş⁸⁸ se encarga de realizar un estudio en Italia donde clasifica las diferentes muestras en maderas duras o blandas y las caracteriza y compara con una búsqueda bibliográfica, Parikh⁸⁹ y sus colaboradores realizan una tarea muy similar en India donde también analizan diferentes tipos de maderas y las reportan en su estudio. A

⁸⁴ DEMIRBAŞ, Ayhan. Calculation of higher heating values of biomass fuels. En: FUEL. 2009.vol. 76, no. 5, p. 432-433.

⁸⁵ Ibid., p. 432-433

⁸⁶ PARIKH, Jigisha; CHANNIWALA, S. A. and GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. En: FUEL. 2005 vol. 84, no. 5, p. 489.

⁸⁷ Ibid., p. 489.

⁸⁸ DEMIRBAŞ, Ayhan. Op. cit., p 432

⁸⁹ PARIKH, Jigisha; CHANNIWALA, S. A. and GHOSAL, G. K. Op. cit., p 489.

pesar de las grandes diferencias entre de origen y tipología de maderas, se evidencia que los datos reportados son muy similares entre sí, como el Eucalipto que está reportado como una madera blanda y se ajusta a la mayoría de los datos reportados por Demirbaş para este tipo de maderas.

2.5 MODELOS DE REACCIÓN

Los mecanismos de reacción son la descripción detallada de las secuencias químicas individuales que componen la reacción global de un proceso⁹⁰, en el caso de la pirólisis no se cuenta con un mecanismo estándar que defina el proceso por completo, esto no sólo sucede debido a la complejidad de su determinación sino también por la gran versatilidad que tiene el proceso de manejar diversos tipos de materias primas⁹¹. La necesidad de especificar el proceso, ha llevado a varios autores a plantear diferentes modelos que permitan un primer acercamiento a un esquema que describa de forma general la trayectoria del proceso⁹². Estos planteamientos se conocen como modelos de reacción, y se generan a partir de una serie de suposiciones sobre la secuencia de reacciones que sigue el proceso. Su propósito es dar una primera idea de lo que sería el mecanismo de reacción, para así poder tener una relación matemática adecuada que permita establecer los parámetros cinéticos que rigen la velocidad de reacción del proceso⁹³. Los modelos más conocidos y empleados se clasifican en tres grandes grupos: Modelos globales de reacción simple, modelos de reacciones múltiples y modelos semi globales de reacción⁹⁴.

Los modelos globales de reacción simple son especialmente utilizados para materias primas de estructuras y composiciones sencillas pues suponen una única reacción de descomposición con una única energía de activación (Figura 1)⁹⁵, este modelo ha sido de amplio uso para la descripción de la descomposición de la celulosa y su aplicación se ha extendido a los otros dos compuestos principales de la biomasa, la hemicelulosa y la lignina, algunos investigadores de la década de 1970 asumen por lo tanto que la degradación térmica de la biomasa es la suma de la descomposición de estos tres componentes⁹⁶, sin embargo autores como Antal⁹⁷

⁹⁰ MENDOZA, L. Op. cit., p. 33.

⁹¹ Ibid., p. 33.

⁹² GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 42

⁹³ Ibid., p. 39.

⁹⁴ MENDOZA, L. Op. cit., p. 33.

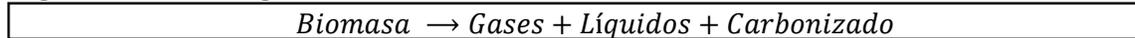
⁹⁵ Ibid., p. 33-37.

⁹⁶ BEALL, F.C y EICKNER, H.W. Thermal degradation of wood components: a review of literature, Citado por GÓMEZ, Alexander; KLOSE, Wolfgang y RINCÓN, Sonia. Pirólisis de Biomasa, Cuesco de Palma de Aceite. 2008. p. 40.

⁹⁷ ANTAL, Michael Jerry y VARHEGYI, Gabor. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. Citado por MENDOZA GENEY, Libardo. Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia (Bogotá), 2016. p. 33.

y Nunn⁹⁸ han estudiado este modelo más a fondo y concluyen que no es la mejor aproximación para el proceso de pirólisis, pues este implica una serie de temperaturas bajo las cuales se pueden desarrollar diferentes descomposiciones en especial si se trata de matrices cuya composición sea de alta complejidad.

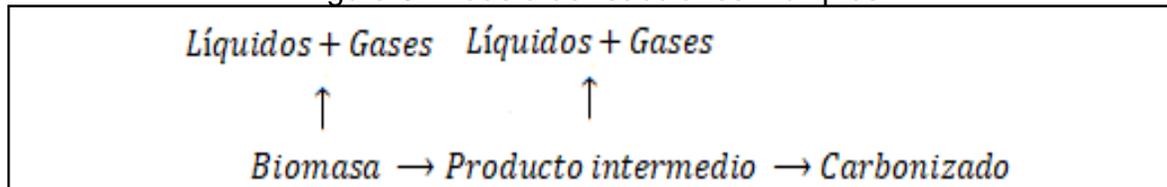
Figura 2. Modelo global de reacción.



Fuente: JI, Amin, et al. A new method for evaluating the sewage sludge pyrolysis kinetics, Citado por MENDOZA GENEY, Libardo. Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia (Bogotá), 2016. p. 37.

Por otro lado, los modelos de reacción múltiples (Figura 2) surgen bajo la consideración de que la descomposición térmica se da en diferentes etapas consecutivas, competitivas y dependientes entre sí. En este modelo se considera la transformación de la materia prima inicial en productos intermedios que dan lugar a otras reacciones que llevan a la formación de los compuestos finales⁹⁹. Por lo general se habla de una primera reacción de deshidratación de la materia prima, cuyo aporte se da de forma mayoritaria a la fase sólida o carbonizado; y una segunda reacción que despolimeriza el material a través de la formación de compuestos intermedios que generan un aporte al material volátil condensable¹⁰⁰. Según la revisión bibliográfica realizada por Mendoza, varios autores han empleado este modelo para describir la pirólisis de biomasa tradicionales como la celulosa e incluso la madera obteniendo resultados satisfactorios¹⁰¹.

Figura 3. Modelo de reacciones múltiples.



Fuente: DÜMPELMANN, Ralf; RICHARZ, Werner y STAMMBACH, Marc R. Kinetic studies of the pyrolysis of sewage sludge by tga and comparison with fluidized beds, Citado por MENDOZA GENEY, Libardo. Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia (Bogotá), 2016. p. 37.

Por último, el modelo semiglobal de reacción relaciona la descomposición de la biomasa con una serie de reacciones paralelas e independientes que se asocian a

⁹⁸ NUNN, T.R, et al. Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. . Citado por MENDOZA GENEY, Libardo. Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia (Bogotá), 2016. p. 34.

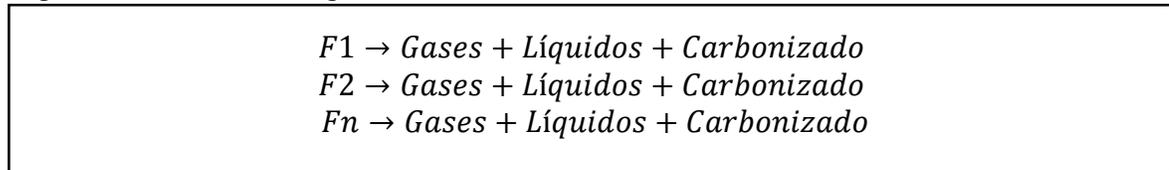
⁹⁹ ARAGONEZ GONZÁLEZ. Op. cit., p. 22.

¹⁰⁰ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 40.

¹⁰¹ MENDOZA, L. Op. cit., p. 29-30.

los compuestos de la materia prima (Figura 3.)¹⁰². Este modelo es de los más usados para describir el proceso de pirólisis, pues suele acoplarse muy bien con las curvas características del TGA, donde cada pico puede ser asociado con la descomposición de los compuestos más frecuentes en la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina)¹⁰³. Dicha suposición tiene un error implícito, pues cada material por lo general tiene otros compuestos que pueden llegar a inhibir o acelerar las reacciones de descomposición que están ligadas al proceso. A pesar de estas dificultades, dicho esquema es de los más sugeridos por los investigadores para el estudio de la pirólisis de biomasa¹⁰⁴, pues cubre la mayor parte de los aspectos relacionados con este tipo de descomposición, incluyendo la dependencia de la composición y propiedades físicas de la materia primas además de la temperatura de operación¹⁰⁵.

Figura 4. Modelo semiglobal de reacción.



Fuente: FONT, F; FULLANA, A; CONESA, J. Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge, Citado por MENDOZA GENEY, Libardo. Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia (Bogotá), 2016. p. 37.

2.6 MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

Para poder describir los diferentes modelos utilizados con el fin de determinar los parámetros cinéticos (energía de activación, factor pre-exponencial y orden de reacción), es necesario aclarar que generalmente la ecuación matemática que relaciona la velocidad de reacción corresponde a la ecuación de velocidad de reacción de estado sólido¹⁰⁶ (Ecuación 1). A partir de esta correlación son desarrollados los diferentes métodos que se muestran a continuación.

Ecuación 1. Ecuación de estado sólido

$$\frac{dw}{dt} = -f(T) * f(w)$$

¹⁰² Ibid., p. 35-37.

¹⁰³ WHITE, John; CATALLO, James y LEGENDREA, Benjamin. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. En: JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS. May, 2011.p. 2.

¹⁰⁴ MENDOZA, L . Op. cit., p. 35-37.

¹⁰⁵ ARAGONEZ GONZÁLEZ. Op. cit., p. 23.

¹⁰⁶ KHAWAM, Ammar and FLANAGAN, Douglas R. Op. cit., p. 17315.

2.6.1 Métodos de ajuste. Los métodos de ajuste corresponden a la asociación de los parámetros cinéticos con un modelo de reacción particular que se asume representa la dependencia entre la conversión y la velocidad de reacción¹⁰⁷. Este método parte de la minimización de la diferencia entre las mediciones experimentales y los datos calculados de la velocidad de reacción¹⁰⁸ y lo hace a través de un ajuste forzado de los parámetros cinéticos por medio de un algoritmo matemático.

Para la implementación de este método se puede partir de una única curva de descomposición térmica a una única tasa de calentamiento, lo cual lo hace poco confiable, sin embargo, a partir de éste pueden determinarse las diferentes etapas que sufre el proceso en una cinética compleja como la pirólisis. La implementación de este método puede conllevar a valores inconsistentes para los parámetros cinéticos ya que el modelo de reacción más adecuado sólo se puede definir a partir del porcentaje de ajuste entre los resultados experimentales y los resultados teóricos por lo que es normal que más de un modelo cinético pueda ajustarse a dichos datos experimentales generando así una gran incertidumbre¹⁰⁹.

El fin último de este método de ajuste es obtener un grupo de parámetros cinéticos. Se recomienda emplear múltiples curvas con diferentes tasas de calentamiento para así obtener parámetros cinéticos más consistentes.¹¹⁰ Dentro de los métodos de ajuste más conocidos y empleados para ajustar datos experimentales de pirólisis se encuentra el de mínimos cuadrados no lineales que funciona minimizando la diferencia entre las medidas experimentales y los datos calculados minimizando la suma de cuadrados obtenidos en N experimentos como lo muestra la Ecuación 4.

Ecuación 4. Sumatoria de mínimos cuadrados.

$$Sum = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{dw_i}{dt} \right)_{experimental} - \left(\frac{dw_i}{dt} \right)_{teórico} \right]^2$$

Para aplicar esta metodología es necesario tener en cuenta algo conocido como el efecto de compensación o relación isocinética, donde se dice que para algunos sistemas de reacción la energía de activación (E_a), y el prefactor (K_0) existe un efecto de compensación, de modo que cuando la energía de activación sufre algún tipo de cambio, también lo hace el prefactor¹¹¹. El término isocinético se usa porque la relación que existe entre estos dos parámetros es lineal y conduce al concepto de una temperatura isocinética que no es más que una temperatura ficticia en la

¹⁰⁷ VYAZOVKIN, Sergey, et al. Op. cit., p. 12.

¹⁰⁸ Ibid., p. 12.

¹⁰⁹ MENDOZA, L. Op. cit., p. 207.

¹¹⁰ VYAZOVKIN, Sergey, et al. Op. cit., p. 12.

¹¹¹ AGRAWAL, Ravindra K. Compensation effect in the pyrolysis of cellulosic materials. 1985. p. 347.

que todas las reacciones consideradas en principio, tendría la misma velocidad de reacción, esta temperatura a menudo se encuentra fuera del rango de acceso experimental por eso solo es un supuesto necesario para comprender dicho efecto. Este fenómeno es el supuesto del que se parte para realizar los respectivos cambios por el método de ajuste teniendo en cuenta que la variación de uno implica de por sí un cambio en el otro. Se ha argumentado que la determinación experimental de la energía de activación y el pre-factor a través de la ecuación de Arrhenius conlleva grandes incertidumbres estadísticas y que estos valores de por sí están asociados a dicho efecto de compensación. A pesar de que esta relación es ampliamente reconocida y usada dentro de esta metodología para el estudio cinético de la pirolisis de biomasa, todavía no hay una explicación ampliamente aceptada que exponga con claridad el porqué de este fenómeno¹¹².

2.6.2 Métodos isoconversionales. Los métodos isoconversionales o también llamados de conversión constante parten del principio de que en un intervalo constante de conversión de biomasa, la velocidad de reacción dependerá exclusivamente de la temperatura¹¹³. Esta afirmación cuenta con una demostración matemática, donde la Ecuación 1. sufre una serie de transformaciones, aplicando logaritmo y derivando respecto al inverso de la temperatura a ambos lados, para obtener la Ecuación 5¹¹⁴.

Ecuación 5. Transformación matemática de ecuación de estado sólido.

$$\left[\frac{\delta \ln \left(\frac{dw}{dt} \right)}{\delta T^{-1}} \right]_w = \left[\frac{\delta \ln(k(T))}{\delta T^{-1}} \right]_w + \left[\frac{\delta \ln(f(w))}{\delta T^{-1}} \right]_w$$

Aquí, el subíndice w indica los intervalos de diferenciación para de la conversión de biomasa constante. Al momento de considerar conversión constante (w), la derivada de la función $f(w)$ es cero¹¹⁵. Llegando así a la Ecuación 6.

Ecuación 6. Demostración principio de conversión constante.

$$\frac{\delta \ln \left(\frac{dw}{dt} \right)}{\delta T^{-1}} = - \frac{Ea}{R}$$

A partir de la Ecuación 6, la implementación de este método permite obtener el valor de energía de activación (Ea) sin necesidad de conocer el mecanismo que rige la

¹¹²BLIGAARD, Thomas, et al. On the Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. 2003. p. 9325.

¹¹³ Ibid., p. 207.

¹¹⁴ VYAZOVKIN, Sergey, et al. Op. cit., p. 6.

¹¹⁵ MENDOZA, L. Op. cit., p. 208.

reacción de descomposición e incluso sin plantear un modelo bajo suposiciones de las secuencias de reacción¹¹⁶. Autores como Vyazovkin et al. resaltan que otra ventaja de este método frente al de ajuste es que se elimina el error generado durante la estimación de los parámetros cinéticos¹¹⁷. Este tipo de método puede llevarse a cabo a través de un enfoque diferencial o uno integral, esto depende del tipo de datos experimentales a tratar, algunos autores recomiendan los métodos integrales para procesar datos de termogravimetría (TGA) mientras que los métodos diferenciales suelen ser más usados para datos de calorimetría diferencial de barrido (DSC)¹¹⁸. Sin embargo hoy en día es posible la conversión de datos diferenciales a integrales y viceversa con una generación de baja de ruido¹¹⁹.

2.6.2.1 Métodos diferenciales. El método diferencial más usado es Friedman, este método se basa en la Ecuación 7 que surge tras aplicar logaritmo natural a ambos lados de la Ecuación 1¹²⁰.

Ecuación 7. Ecuación de Friedman.

$$\ln \left[\frac{dw}{dt} \right]_{w,i} = \ln \left[k \frac{dw}{dT} \right]_{w,i} = \ln[k_0 f(w)] - \left[\frac{Ea}{RT} \right]_{w,i}$$

En este método el subíndice w , denota la conversión constante y la i que lo acompaña son los experimentos a las diferentes tasas de calentamiento, mientras que la T , es la temperatura correspondiente a la conversión dada¹²¹. La energía de activación (Ea), se determina a partir del conocimiento del valor de la pendiente de la figura $\ln(dw/dt)$ vs $1/T$, una vez se halla este parámetro cinético se puede determinar también el factor pre-exponencial (k_0) utilizando el corte de la misma gráfica¹²².

¹¹⁶ Ibid., p. 208.

¹¹⁷ VYAZOVKIN, Sergey, et al. Op. cit., p. 6.

¹¹⁸ Ibid., p. 208.

¹¹⁹ VYAZOVKIN, Sergey, et al. Op. cit., p. 7.

¹²⁰ Ibid., p. 7.

¹²¹ MENDOZA, L. Op. cit., p. 209.

¹²² Ibid., p. 209

2.6.2.2 Métodos integrales. En los análisis de termogravimetría se tiene como variable de control la velocidad de calentamiento ($\kappa = dT/dt$), este valor por lo general se mantiene constante a lo largo de todo el análisis¹²³. Sin embargo, es común que los métodos isoconversionales comparen los resultados obtenidos entre diferentes tasas de calentamiento, esto con el fin de evidenciar la tendencia de los valores de los parámetros cinéticos. Para expresar su influencia sobre el proceso, se reemplaza la ecuación de Arrhenius y la velocidad de calentamiento en la ecuación de estado sólido como se muestra en la Ecuación 8.¹²⁴

Ecuación 8. Ecuación de estado sólido en función de la velocidad de calentamiento.

$$\frac{dw}{dT} = \frac{dw}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{dw}{dt} \frac{1}{k} = -\frac{k_0}{k} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(w)$$

Los métodos integrales se basan en utilizar la solución de la Ecuación 8 considerando que la energía de activación permanece constante a lo largo de la reacción¹²⁵ como se muestra en el desarrollo de la Ecuación 9.

Ecuación 9. Desarrollo de la ecuación de estado sólido por metodología integral.

$$\int_0^w \frac{dw}{w} = \frac{-k_0}{K} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \frac{-k_0 E_a}{RK} \int_{x_0}^x \frac{\exp^{-x}}{x^2} dx = \frac{-k_0 E_a}{RK} p(x)$$

Para simplificar un poco la integral se asume x igual E_a/RT y se reemplaza, sin embargo dicha integral no tiene una solución analítica por lo que se expresa la solución como la función $p(x)$ debido a esto, se han desarrollado diversas expresiones matemáticas empíricas para la solución de ésta expresión como lo son los desarrollos matemáticos de Kissinger-Akahira-Sunose [KAS] (Ecuación 10.) y Ozawa-Flynn-Wall [OFW] (Ecuación 11.)¹²⁶

Ecuación 10. Ecuación de KAS.

$$\ln\left(\frac{k_i}{T^2}\right)_{w,i} = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a f(w)}\right) - \left(\frac{E_a}{RT}\right)_{w,i}$$

Ecuación 11. Ecuación de FWO.

$$\ln(k_i) = \ln\left(\frac{k_0 E_a}{R f(w)}\right) - 5.331 - \left(1.052 \frac{E_a}{RT}\right)_{w,i}$$

¹²³ MENDOZA, L. Op. cit., p. 39.

¹²⁴ Ibid., p. 208-209.

¹²⁵ Ibid., p. 209

¹²⁶ VYAZOVKIN, Sergey, et al. Op. cit., p. 8.

Ambas ecuaciones parten del mismo principio (Ecuación 9), la diferencia entre estos dos métodos radica principalmente en el cálculo de la energía de activación y las constantes involucradas para dicho fin. Es necesario tener en cuenta que ambos métodos parten de la suposición de que la energía de activación es constante durante todo el intervalo de integración. Esta suposición implica un error sistemático entre el 20-30% para el valor de la energía de activación, este tipo de errores no aplican para el método diferencial de Friedman y pueden reducirse en los métodos integrales al disminuir los segmentos de integración empleados¹²⁷. En el presente trabajo se implementarán los dos métodos anteriormente descritos, ambos tendrán como punto de partida los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico. Cada uno involucra procedimientos, suposiciones y aproximaciones diferentes con el fin de determinar los parámetros cinéticos correspondientes a la energía de activación y el factor pre-exponencial. Una vez determinados dichos valores por cada uno de los métodos, se procederá a proponer una serie de recomendaciones que buscan encontrar una relación o convergencia entre los resultados obtenidos por cada método, teniendo en cuenta no sólo el comportamiento de los resultados sino también el análisis realizado durante la implementación de cada uno de los métodos y los fundamentos teóricos encontrados durante la revisión bibliográfica del proyecto. El desarrollo, los resultados y el análisis de éstos se presentarán en capítulos posteriores, así como también el desarrollo de dicha metodología compuesta por los dos métodos en estudio.

¹²⁷ Ibid., p. 8.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental realizado durante la ejecución del proyecto. En primera instancia se muestra lo referente a la caracterización de materias primas y los métodos implementados para la determinación del porcentaje de humedad y cenizas. Por otro lado, se menciona el procedimiento ejecutado en el análisis termogravimétrico.

3.1 ANÁLISIS PRÓXIMO

El análisis próximo que se desarrolla en el presente proyecto busca complementar la revisión bibliográfica realizada para la caracterización de las materias primas. Así mismo, establece una comparación entre los datos obtenidos de la literatura y los recogidos durante los procedimientos experimentales. El análisis próximo realizado comúnmente involucra la determinación de humedad, cenizas, material volátil y carbón fijo, en el presente trabajo se determinó el porcentaje de humedad y la cantidad de ceniza presente en cada biomasa, dichos análisis se realizaron en las instalaciones de la Universidad América. Las materias primas sujetas a estudio fueron: caucho de neumático, residuos leñosos y cascarilla de café. El caucho de neumático fue suministrado por la empresa GCR soluciones, cuya actividad principal es la recolección, almacenamiento y disposición de neumáticos en desuso. El caucho que principalmente recolectan corresponde a caucho proveniente de neumáticos para transporte público (rin 16), por lo cual se puede asumir que la matriz estudiada corresponde en su gran mayoría a ese tipo de neumático.

Por otro lado, la obtención de los residuos leñosos se realizó por medio de una empresa cuya actividad económica es la transformación de madera en mobiliarios domésticos. Durante la ejecución de su actividad, dicha empresa utiliza distintos tipos de madera, según el tipo, el valor y la necesidad que quieren cubrir con el producto generado. La cascarilla de café utilizada en este estudio es proveniente del departamento del Huila, una de las zonas cafeteras más importantes del país, pues encabeza la lista de departamentos con mayor producción del grano. La Federación Nacional de Cafeteros de Colombia reporta que el Huila cuenta con un área sembrada de 138.067 hectáreas, y que el sector aporta el 14% del PIB (Producto Interno Bruto) departamental y el 45 % del PIB agropecuario. Además de esto, recalca que el Huila no sólo es reconocido por su alta producción sino también por ser líder en cultivar una gran variedad de cafés especiales de calidad de exportación, que han hecho que más del 50% de la producción regional sea comercializada en mercados mundiales como Estados Unidos, Europa y Japón ¹²⁸.

¹²⁸ Federación nacional de cafeteros de Colombia. Huila, eje del nuevo mapa cafetero Colombiano. Disponible en: https://www.federaciondecafeteros.org/particulares/es/buenas_noticias/huila_eje_del_nuevo_mapa_cafetero_colombiano/

3.1.1 Materiales y métodos. Para iniciar el desarrollo experimental se realizó un pre-tratamiento a las materias primas, este consistió en reducir su tamaño a uno menor a 1 mm con ayuda de un molino de tornillo sin fin de baja capacidad, posterior a eso se realizó el tamizaje en malla número 12 según la norma ASTM E 11/95. Una vez adecuada la materia prima se procedió a ejecutar cada procedimiento.

3.1.1.1 Determinación de porcentaje de humedad. Para la determinación del porcentaje de humedad de las muestras se planteó un procedimiento tomando como referencia la norma DIN CEN/TS 147743: 2004¹²⁹. Una vez fue garantizado el tamaño de partícula menor a 1 mm, se procede a pesar aproximadamente 1g de cada muestra en un crisol de porcelana, este procedimiento se realiza dos veces para cada materia prima con el fin de verificar la reproducibilidad del ensayo a través de un duplicado. Cada uno de los crisoles fue pesado vacío antes de ser empleado, en cuanto a la mufla, se dejó calentar hasta 378,15 K hasta estabilizar su temperatura, seguido a esto se introdujo cada muestra al equipo donde permanecieron bajo estas condiciones durante dos horas, al culminar este tiempo los crisoles fueron llevados a un desecador donde permanecieron por 15 minutos para disminuir su temperatura sin afectar su peso por la humedad del ambiente. Posteriormente fueron pesadas y nuevamente se introdujeron a mufla a la misma temperatura durante 20 minutos, se realizó este procedimiento dos veces más hasta llegar a peso constante en cada una de las muestras. Los procedimientos para la cascarilla de café y los residuos leñosos fueron realizados en una mufla marca thermoline modelo F48015-60, mientras que para neumáticos fue realizado en una estufa marca Memmert modelo Basic INB 200.

3.1.1.2 Determinación de porcentaje de cenizas. El procedimiento para la determinación de cenizas se realizó de forma similar tomando como punto de referencia la norma DIN CEN/TS 14775:2004¹³⁰. En este caso también fue necesario contar con un tamaño de partícula menor a 1mm para todas las biomásas tratadas, de cada una de éstas se pesó un gramo aproximadamente en un crisol de porcelana cuyo peso vacío fue previamente registrado, así mismo, para cada materia prima se realizaron dos pruebas bajo las mismas condiciones con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados. Una vez fueron pesadas las dos muestras de cada materia prima, se procedió a introducirlas a una mufla de la marca Thermolyne serie 48015 serie 1205020108612, donde se realizó la primera rampa hasta 523,15 K con una tasa de calentamiento de 4,16 K/min, una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo constante durante 1 hora, después se estableció la segunda rampa hasta 823,15 K con una velocidad de calentamiento de 17,37 K/min, una vez se logró esta temperatura se mantuvo constante durante dos horas. Cuando el tiempo finalizó, se trasladaron todas las muestras a un desecador donde

¹²⁹ DIN Deutsches Institut für Normung. DIN CEN/TS 147743: 2004 Methods for the determination of moisture content. 2004.

¹³⁰ DIN Deutsches Institut für Normung. DIN CEN/TS 14775:2004 Method for the determination of ash content. 2004.

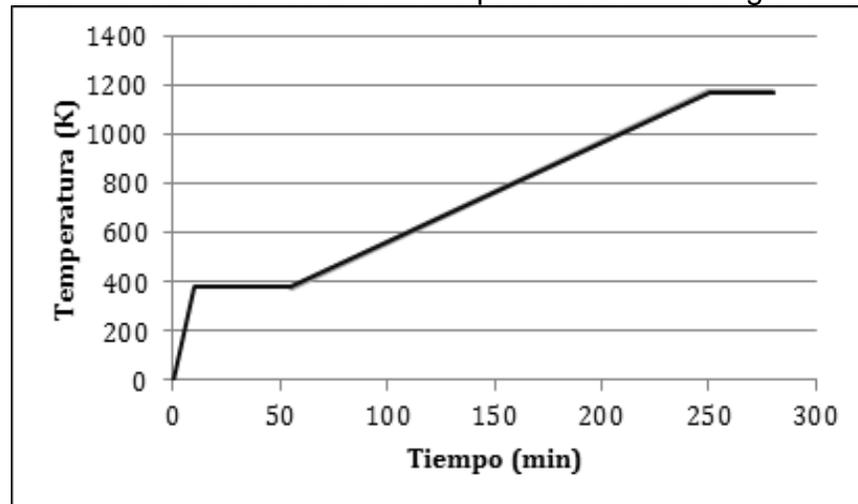
estuvieron por aproximadamente 35 minutos para posteriormente registrar cada uno de sus pesos. Los cálculos realizados para la determinación del porcentaje de cenizas se realizaron en base seca una vez se ha determinado el porcentaje de humedad de cada una de las materias primas, y son mostrados en la siguiente sección.

3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Para poder realizar el análisis de la cinética de reacción de la pirólisis de biomasa, fue necesario identificar la relación entre la descomposición de la materia y el aumento de la temperatura. Para esto se optó por realizar un análisis de termogravimetría (TGA).

3.2.1 Materiales y métodos. El análisis termogravimétrico fue realizado como un servicio contratado a la Universidad EAFIT, en el centro de laboratorios con ayuda conjunta del departamento de ingeniería de Diseño de Producto; en un Analizador TGA marca TA INSTRUMENTS modelo Q500 serie 1431. Debido al importante peso socio-económico que tiene en Colombia y el potencial energético que posee, la cascarilla de café fue la materia prima sometida a este estudio. Con una muestra de 35 mg por experimento y un tamaño de partícula menor a 1mm, se realizaron tres corridas experimentales con la misma biomasa variando la tasa de calentamiento, dichas tasas de calentamiento corresponden a 3,10 y 15 K/min. Para las tres corridas se siguió la ruta de calentamiento relacionada a continuación en la Gráfica 1.

Gráfica 1. Ruta de calentamiento para análisis termogravimétrico (TGA).



Fuente: Elaboración propia

Se llevó la muestra hasta 378 K y se mantuvo a esta temperatura por un periodo de 45 minutos, esto con el fin de retirar la humedad. Al terminar dicho tiempo se lleva hasta 1.173 K con cada una de las tasas de calentamiento antes ya mencionadas, y se mantuvo a esa temperatura por un periodo de 30 minutos. Los datos de salida de la TGA fueron: masa, temperatura y tiempo.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados y el análisis de los datos obtenidos experimentalmente. En primera instancia, se busca evidenciar la similitud o diferencia de los datos determinados experimentalmente para la caracterización de las materias primas respecto a los datos consultados en la literatura. Por otro lado, frente al análisis de termogravimetría realizado, se describirá la descomposición de la materia orgánica y la formación de la fracción de carbonizado y material volátil en función de la temperatura. Del mismo modo, se abarcará el comportamiento de cada uno de los resultados según la tasa de calentamiento empleada.

4.1 ANÁLISIS PRÓXIMO

A continuación, se presentan no sólo los resultados obtenidos después de la ejecución de los procedimientos experimentales, sino también algunos de los datos teóricos de la revisión bibliográfica anteriormente mencionados; esto con el fin de establecer una comparación entre los datos generados por este proyecto y los relacionados en la literatura.

4.1.1 Humedad. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos para el porcentaje de humedad para cada una de las materias primas estudiadas. De igual forma en dichas tablas se evidencian los valores antes recogidos en la revisión bibliográfica para la misma propiedad.

Tabla 6. Resultados para el porcentaje de humedad.

Materia prima	Experimental	Teórico (Revisión de literatura)	
Cascarilla de café	4,8439	10,1	10,4
Cascarilla de café	4,8785		
Residuos leñosos	7,0365	8,8	7,8
Residuos leñosos	6,9345		
Neumático	1,5366	1,16	-
Neumático	1,4472		

Fuente: Elaboración propia.

Los resultados presentados en la sección experimental exhiben un ajuste semejante entre los duplicados de cada materia prima, esta reproducibilidad implica una certeza en los datos obtenidos. De las tres materias primas analizadas, la que mayor humedad reportó fueron los residuos leñosos con un valor de entre 6 y 7%, seguido de la cascarilla de café con aproximadamente 4,8% y por último el caucho neumático con 1,5%. Por medio de estos resultados se evidencia que las materias con mayor porcentaje de humedad fueron las de carácter renovable; lo cual concuerda con lo reportado en la literatura pues para biomásas este es el factor más crítico en aplicaciones como combustibles, ya que por su carácter higroscópico han generado inconvenientes disminuyendo los porcentajes de rendimiento en este tipo de productos¹³¹.

Por otro lado, al comparar los datos recogidos en la literatura con los resultados obtenidos en la sección experimental, se evidencia la cercanía entre los datos. Es el caso de los neumáticos que en los datos teóricos reportan una humedad de 1,16% y los experimentales un promedio de 1,5%. Así mismo, en residuos leñosos el desarrollo experimental da como resultado 6,8% de humedad, este valor es similar al reportado por Demirbaş Ayhan¹³² para maderas duras, lo cual puede aproximar la definición del tipo de madera estudiada como una materia dura. En cuanto a la cascarilla de café, el porcentaje de humedad hallado en la sección experimental es de 4,86% en promedio, este dato se encuentra dentro del rango investigado previamente y reportado en la Tabla 4. Sin embargo, dicha propiedad está directamente relacionada con las condiciones de origen y manipulación de cada residuo, por lo cual, los valores que tomen pueden variar en un rango considerable.

4.1.2 Cenizas. En la Tabla 7 son presentados los resultados obtenidos a partir del procedimiento experimental para la determinación del porcentaje de cenizas. De igual forma, son relacionados ciertos datos teóricos referentes a esta propiedad.

Tabla 7. Resultados para el porcentaje de cenizas.

Materia prima	Experimental	Teórico (Revisión de literatura)	
Cascarilla de café	1,0092	0,5*	1,2*
Cascarilla de café	1,0126		

¹³¹ Energética. La humedad en la biomasa: herramientas de medida y control. Disponible en: www.energetica21.com/descargar.php?seccion=articulos&archivo...pdf

¹³² DEMIRBAŞ, Ayhan. Op. cit., p. 432-433.

Tabla 7. (Continuación)

Materia prima	Experimental	Teórico (Revisión de literatura)	
Residuos leñosos	1,0632	1,7***	2,7***
Residuos leñosos	1,0623		
Neumático	0,9242	4,9*	4,06*
Neumático	0,9090		

Fuente: Elaboración propia

* Base seca

***Base húmeda

Una vez se determinó el porcentaje de humedad para cada una de las materias primas, a partir de este dato se determinó el porcentaje de cenizas en base seca. Los datos correspondientes a los duplicados reflejan una excelente reproducibilidad, pues la mayor diferencia entre ellos la presentan las muestras de neumáticos y no supera las 0,02 unidades. Las dos materias primas de carácter renovable (cascarilla de café y residuos leñosos) presentan un porcentaje de cenizas muy similar 1,01% y 1,06% respectivamente, siendo un poco mayores al resultado reportado por los neumáticos de 0,91% en promedio. Los datos de cascarilla café tienen mayor similitud con los reportados en la literatura por Gómez, Alexander, et al.¹³³ y Becerra, Javier¹³⁴, esto puede atribuirse a que ambos autores también analizan cascarilla de café de origen nacional, lo que puede implicar una característica propia de este territorio.

De igual forma, los residuos leñosos también reflejan una similitud con la revisión bibliográfica, más específicamente con lo reportado por Demibras, Ayhan para maderas blandas, lo cual genera una incongruencia debido a que el porcentaje de humedad determinado tiene mayor similitud al de maderas duras. Teniendo en cuenta lo anterior se genera la hipótesis de que los residuos leñosos analizados pertenecen al grupo de las maderas blandas, debido a que el porcentaje de humedad tiene mayor rango de variabilidad debido a que es dependiente no sólo de las características propias de la materia prima, sino de las condiciones a las cuales se mantiene durante todo el proceso de transformación de la madera; por lo que el porcentaje de cenizas puede brindar un mayor acercamiento al tipo de madera que pertenece.

¹³³ GÓMEZ, Alexander, et al. Op. cit., p. 391

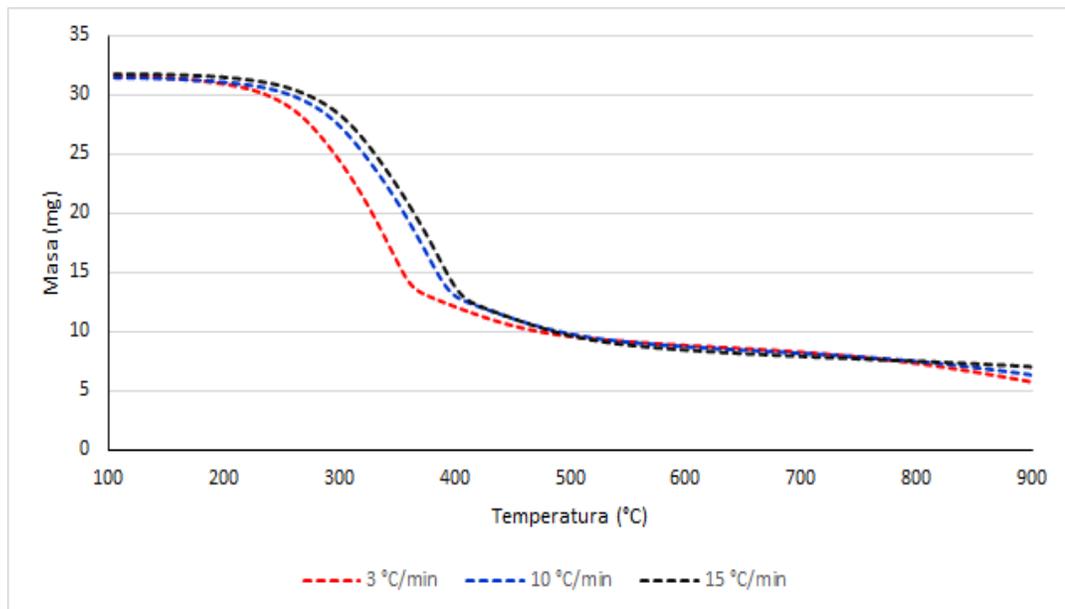
¹³⁴ BECERRA CÁRDENAS, Javier Alejandro. Op. cit., p. 1-24.

Para el caso de los residuos de caucho, los resultados experimentales no se asemejan a ningún dato de los reportados en la literatura. Esto se puede atribuir a la proveniencia de las materias primas, ya que al ser un residuo no se puede definir por completo su origen y composición para así establecer una comparación verídica entre los datos.

4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Considerando la extensión de los datos obtenidos en cada uno de los análisis termogravimétricos, no se expondrán los datos crudos sino por el contrario se utilizarán gráficos para mostrar el comportamiento de éstos. En primera instancia, en la Gráfica 2 se evidencia la variación de la masa en función de la temperatura para las tres tasas de calentamiento.

Gráfica 2. Curva de descomposición másica en función de la temperatura. Para 3 análisis termogravimétricos a 3, 10 y 15 K/min.



Fuente: Elaboración propia

Una vez conocido el comportamiento de los datos de salida de la TGA, se procedió a darle un tratamiento a los estos con el fin de observar diferentes variables que pueden influir en el análisis cinético por realizar. Como primera medida los datos fueron tratados de tal forma que queden libres de ceniza y humedad. Los valores de dichas propiedades son los resultados obtenidos en la sección experimental para la cascarilla de café. A partir de los datos pre-tratados se definieron dos fracciones másicas, que buscan evidenciar la variación de la masa respecto al tiempo y la temperatura. La primera corresponde al w_{dab} (Ecuación 12), esta es la fracción

másica en base seca libre de cenizas, dicha curva representa la pérdida de masa que sufre la muestra durante todo el proceso¹³⁵.

Ecuación 12. Fracción másica en base seca libre de cenizas.

$$w_{dab} = \frac{m_i}{m_0}$$

Donde el m_i corresponde a la masa en un momento determinado y el m_0 hace referencia a la masa inicial. Esta curva varía entre 1 y w_c que representa la fracción másica en base seca libre de cenizas en el carbonizado; es decir, por medio de esta curva se asume que la cantidad final de masa corresponde al carbonizado generado en el proceso. Por otro lado se calculó el w_{bm} (Ecuación 13), este corresponde a la fracción másica de material orgánico¹³⁶. Esta relación evidencia la transformación de la materia prima, ya que se parte de la suposición que toda la materia es transformada en material volátil y carbonizado, es por esto que sus valores varían entre 0 y 1.

Ecuación 13. Fracción másica de material orgánico.

$$w_{bm} = \frac{m_i - m_c}{m_0 - m_c}$$

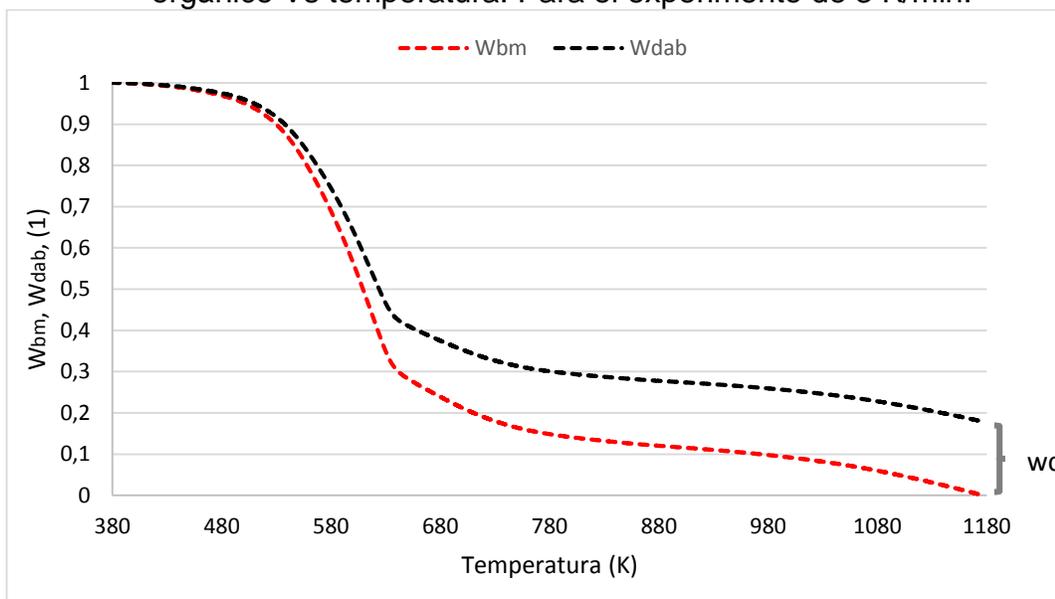
Donde m_i corresponde a la masa en un momento determinado, m_c a la masa final o masa de carbonizado y m_0 a la masa inicial. La Gráfica 3 presenta la fracción en base seca libre de cenizas y la fracción másica de material orgánico en función de la temperatura para uno de los experimentos realizados (3 K/min). Por otro lado la Gráfica 4 muestra la descomposición másica en términos de w_{bm} en función de la temperatura, para los tres experimentos (3, 10 y 15 K/min). Por medio de esta gráfica se evidencia un desplazamiento de las curvas hacia la derecha, es decir que a mayor tasa de calentamiento se incrementa la temperatura en la que ocurre la descomposición. Así mismo, en la Gráfica 4 se puede observar un cambio en el comportamiento de las curvas hacia la fracción de 0,2, lo cual altera la tendencia presentada en fracciones mayores. Dicha alteración se puede atribuir principalmente a dos factores, el primero corresponde al grado de descomposición; para esa temperatura la mayor parte del material orgánico ya ha reaccionado lo cual puede generar una lectura errónea durante el experimento. Por otro lado, dicho entrecruzamiento se puede también relacionar con las reacciones secundarias que se pueden presentar en las tasas de calentamiento de 10 y 15 K/min, que contribuyen a la formación de mayor cantidad de carbonizado¹³⁷.

¹³⁵ ARAGONEZ GONZÁLEZ. Op. cit., p. 79.

¹³⁶ Ibid., p. 79.

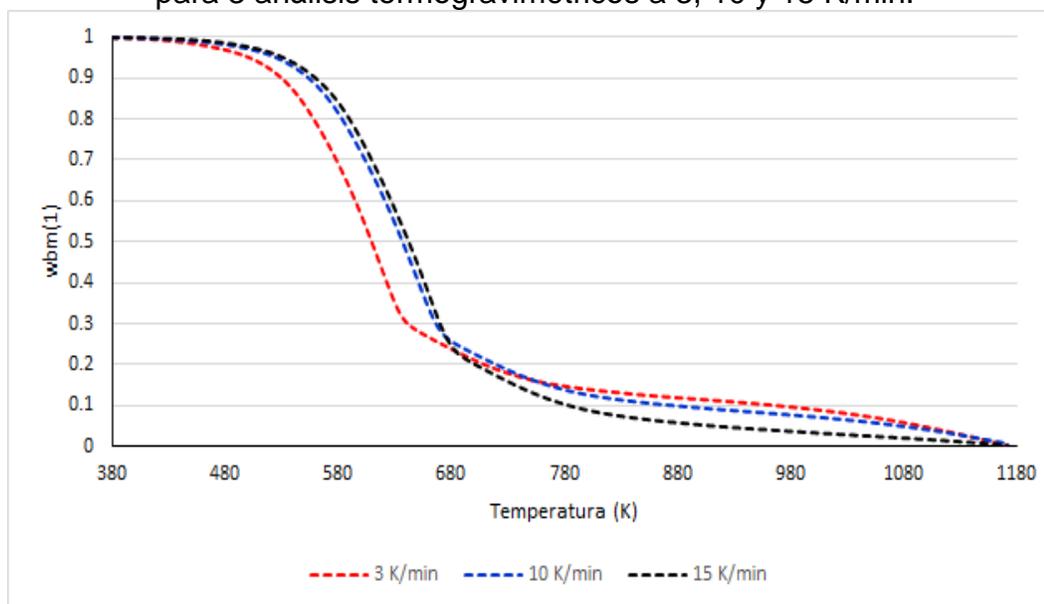
¹³⁷ MENDOZA, L. Op. cit., p. 32.

Gráfica 3. Fracción en base seca libre de cenizas y fracción másica de material orgánico Vs temperatura. Para el experimento de 3 K/min.



Fuente: Elaboración propia

Gráfica 4. Fracción másica de material orgánico en función de la temperatura, para 3 análisis termogravimétricos a 3, 10 y 15 K/min.

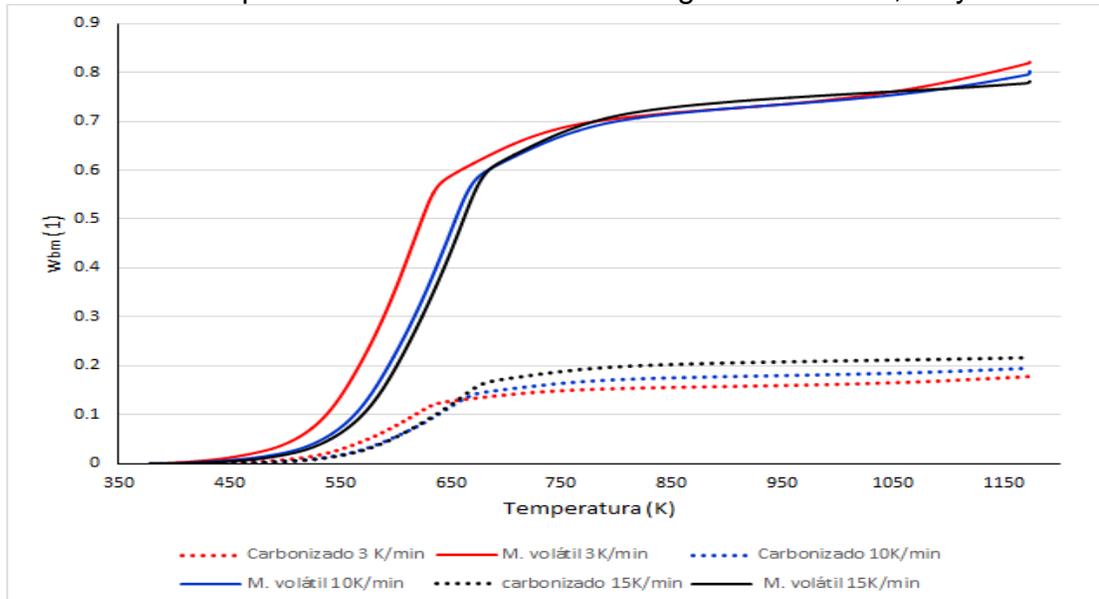


Fuente: Elaboración propia

A partir de las curvas expuestas en la Gráfica 4 y de los datos que éstas involucran, se puede plasmar la formación del carbonizado y la fase volátil en función de la temperatura. Dicha información se ve reflejada en la Gráfica 5. A partir de estudios anteriores, y como fue mencionado en el capítulo 3 correspondiente a la revisión

bibliográfica, se ha generalizado que a bajas tasas de calentamiento se favorece la formación de carbonizado, sin embargo, en esta corrida experimental y por medio de la Gráfica 5, se evidencia que para la cascarilla de café en estudio no se cumple dicha afirmación. Este comportamiento se puede atribuir a las altas tasas de calentamiento ya que todo valor mayor o igual a 10 K/min suele presentar gradientes de temperatura tanto en la cama de material como en la parte interna de las partículas de biomasa. Este gradiente térmico también depende del tamaño de la partícula y de las propiedades térmicas de la biomasa¹³⁸. Cuando el tamaño de la partícula es muy grande, la descomposición térmica de la materia prima no se da de forma homogénea, es decir, primero reacciona el material que se encuentra en la superficie y posteriormente lo hará el material que se encuentra en el interior de la partícula, esto pasa de forma progresiva a medida que aumenta la temperatura. Dicho fenómeno genera la presencia de reacciones secundarias de la fase volátil primaria cuando esta fluye hacia el exterior de las partículas y a través de la cama de material favoreciendo así la propagación de reacciones secundarias que incrementan la formación de carbonizado a altas temperaturas¹³⁹. Por otro lado, también se puede relacionar este fenómeno con el tamaño de grano utilizado en los presentes estudios, ya que a pesar de que no fue mayor a 1mm podría reducirse más con el fin evitar o reducir la generación de dichas reacciones secundarias.

Gráfica 5. Curva de generación de fracción de carbonizado y material volátil en función de la temperatura. Para 3 análisis termogravimétricos 3, 10 y 15 K/min.



Fuente: Elaboración propia

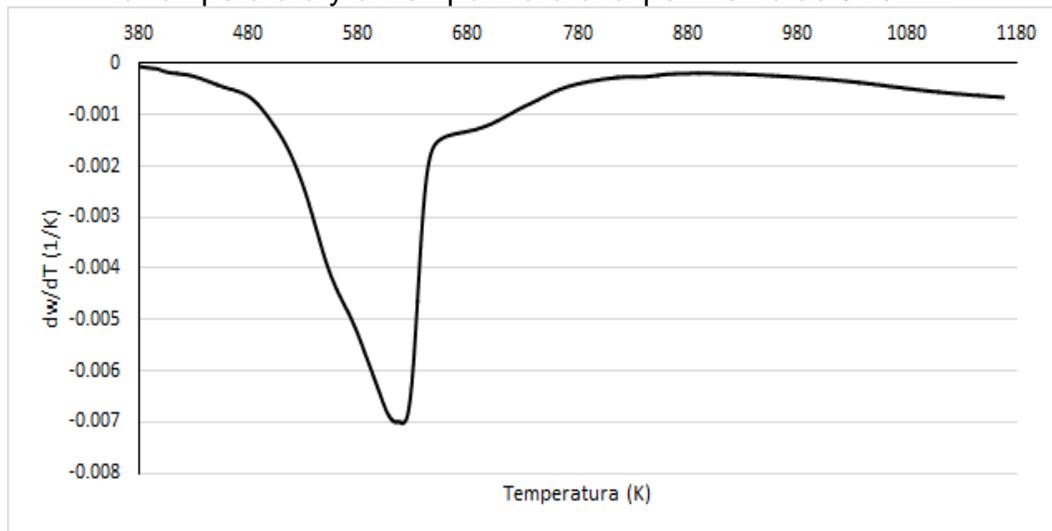
Como paso siguiente se derivó la curva de la fracción másica de material orgánico respecto a la temperatura, esto se realizó por medio de una herramienta matemática

¹³⁸ Ibid., p. 32.

¹³⁹ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 108-109

y se graficaron los resultados que son expuestos en la Gráfica 6. En dicha gráfica se evidencian dos picos, uno con mayor área que el otro, por lo cual se asume que éste último puede estar compuesto por dos picos superpuestos, para un total de tres picos. Cada uno de estos puede corresponder a un compuesto característico de la biomasa. Gómez, Rincón y Klose por medio de su trabajo experimental y revisión bibliográfica relacionan que la hemicelulosa es el componente más inestable térmicamente, siendo el primero que puede reaccionar. Luego lo hace la celulosa y a mayores temperaturas la lignina¹⁴⁰.

Gráfica 6. Derivada de la fracción másica de material orgánico en función de la temperatura y el tiempo. Para el experimento de 3 K/min.



Fuente: Elaboración propia

A partir de la Gráfica 6, también se puede observar que la mayor descomposición del material orgánico ocurre desde los 480 K hasta los 700 K aproximadamente, abarcando los tres picos mencionados anteriormente, autores como François-Xavier Collarda y su compañero Joël Blinse han realizado un estudio de las rutas y productos de pirólisis de los tres principales componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), ellos señalan que la descomposición de la hemicelulosa se encuentra entre 479 y 623 K¹⁴¹, temperaturas que coinciden con la tendencia mostrada en la Gráfica 6 para lo que sería el primer pico. En esta gráfica además se observa un segundo pico que se encuentra traslapado con el primero por lo cual podría decirse que empieza hacia los 500 K y termina hacia los 660 K, estas temperaturas se encuentran dentro del rango reportado por los autores para la

¹⁴⁰ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 40

¹⁴¹ COLLARD, François Xavier y BLIN, Joël. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. Jul 18, 2014. p. 603.

descomposición de la celulosa¹⁴². Por último se evidencia un tercer pico empezando hacia los 580 hasta los 780 K aproximadamente, este pico y el rango de temperaturas al que se encuentra asociado hace referencia a la descomposición de lignina que según los autores suele descomponerse a lo largo de toda la reacción desde 473 K hasta aproximadamente 723 K, sin embargo su mayor tasa de descomposición la logra a temperaturas entre 600 y 673 K¹⁴³. Teniendo en cuenta lo anterior podrían asumirse tres grandes reacciones de descomposición en la pirólisis, una en la cual se abarca el primer pico que hace referencia a la descomposición de los compuestos hemicelulósicos, posteriormente un pico muy cercano y solapado al pico anterior cuyo comportamiento se asemeja a la descomposición de compuestos celulósicos y por último un tercer pico que abarca gran parte de las temperaturas de descomposición y se asemeja a la tendencia de los compuestos de la lignina.

¹⁴² Ibid., p. 600.

¹⁴³ Ibid., p. 598.

5. ANÁLISIS CINÉTICO

En este capítulo se lleva a cabo el desarrollo teórico-numérico de la secuencia de pasos que se deben tener en cuenta para la determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis de biomasa. La metodología propuesta involucra dos métodos, el objetivo de esta es hacer converger los resultados. Ambos métodos parten de los datos obtenidos en el análisis de termogravimetría expuesto en la sección 4.2.

5.1 MÉTODOS ISOCONVERSIONALES

Como primera medida antes de emplear los métodos isoconversionales en la realización de un estudio cinético, es importante definir la conversión como la fracción másica que ya ha sido transformada en un instante de tiempo; en este caso corresponde a la diferencia entre la fracción másica de material orgánico inicial ($w_{bm} = 1$) menos la fracción másica de material orgánico en un instante de tiempo (Ecuación 14).

Ecuación 14. Conversión.

$$\alpha = 1 - w_{bm}$$

Todos los cálculos realizados en la implementación de los métodos isoconversionales, se hicieron con base a la fracción másica de material orgánico es decir w_{bm} teniendo en cuenta la relación que ésta tiene con la conversión.

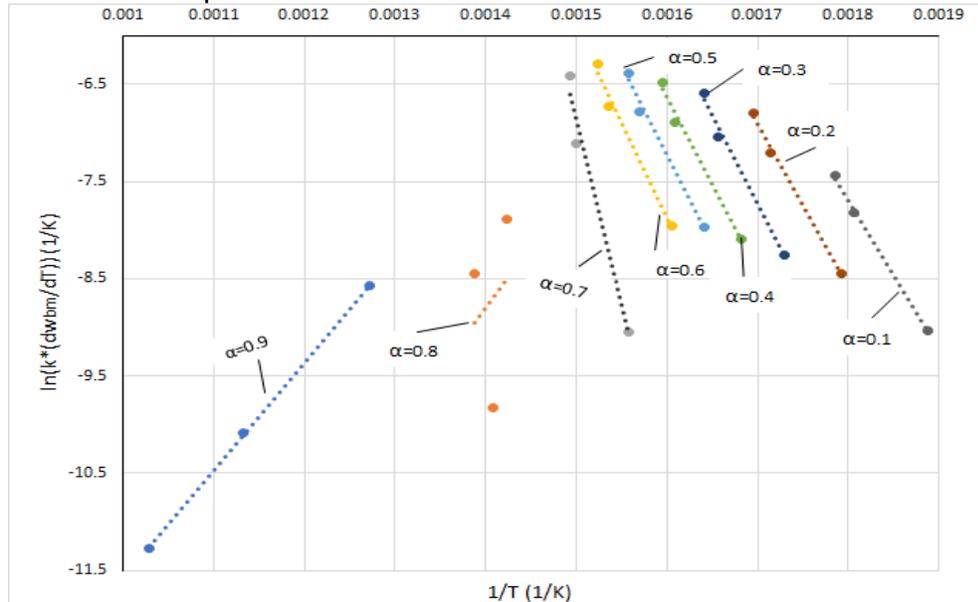
Es preciso resaltar que en este método a diferencia del método de ajuste no se tiene en cuenta el modelo de reacción al momento de ejecutarlo. En primera instancia, es necesario determinar el paso o distancia en la cual se asumirá la conversión constante en las 3 tasas de calentamiento; para esto se tomó la sugerencia planteada por el comité de cinética del ICTAC de analizar la conversión en un rango entre 0,1 y 0,9 ya que los errores experimentales comúnmente se encuentran por fuera de estos valores¹⁴⁴.

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizó el estudio tomando como conversión constante a los valores desde 0,1 hasta 0,9 con un paso de 0,1. A partir de esto, se procedió a determinar los valores necesarios para la implementación de cada método isoconversional teniendo en cuenta las ecuaciones expuestas en el capítulo 3. En principio se ejecutó un método diferencial. Como fue mencionado en el capítulo 3, el método diferencial más utilizado y nombrado en la literatura es el método de Friedman, el cual a partir de los datos diferenciales obtenidos del análisis termogravimétrico busca determinar la energía de activación y el factor pre-exponencial a través de la forma linealizada de su ecuación (Ecuación 7).

¹⁴⁴ VYAZOVKIN, Sergey, et al. Op. cit., p. 14.

Teniendo en cuenta lo anterior, se determinaron los datos requeridos para la aplicación del método, y se graficó obteniendo los resultados expuestos en la Gráfica 7.

Gráfica 7. Estimación de los parámetros cinéticos de reacción por medio de la aplicación del método diferencial de Friedman.



Fuente: Elaboración propia

A partir de los resultados evidenciados en la Gráfica 7 se procede a determinar la energía de activación por medio de la pendiente de la Ecuación 7. De igual forma para la determinación del factor pre-exponencial se emplea la misma ecuación, teniendo en cuenta que la dependencia de la variación de la masa $f(w)$ equivale al modelo de Mampel antes ya definido. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados para método de Friedman.

Fracción de material orgánico	Conversión	Energía de activación (J/mol)	Factor Pre-exponencial (1/s)	Coefficiente de determinación
w_{bm}	α	E_a	K_0	R^2
0,9	0,1	1,021E+5	5,982E+8	0,997
0,8	0,2	1,396E+5	3,123E+9	0,9966
0,7	0,3	1,504E+5	1,412E+10	0,9915

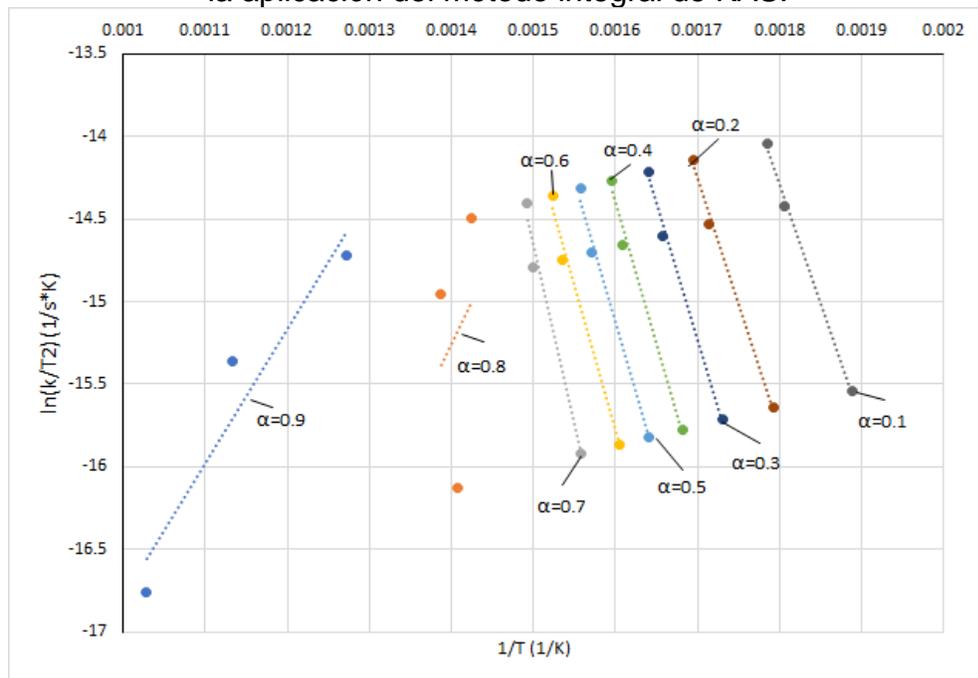
Tabla 8. (Continuación)

Fracción de material orgánico	Conversión	Energía de activación (J/mol)	Factor Pre-exponencial (1/s)	Coefficiente de determinación
0,6	0,4	1,502E+5	7,835E+9	0,9902
0,5	0,5	1,506E+5	5,606E+9	0,9905
0,4	0,6	1,617E+5	3,141E+10	0,9865
0,3	0,7	3,109E+5	7,82E+21	0,9762

Fuente: Elaboración propia.

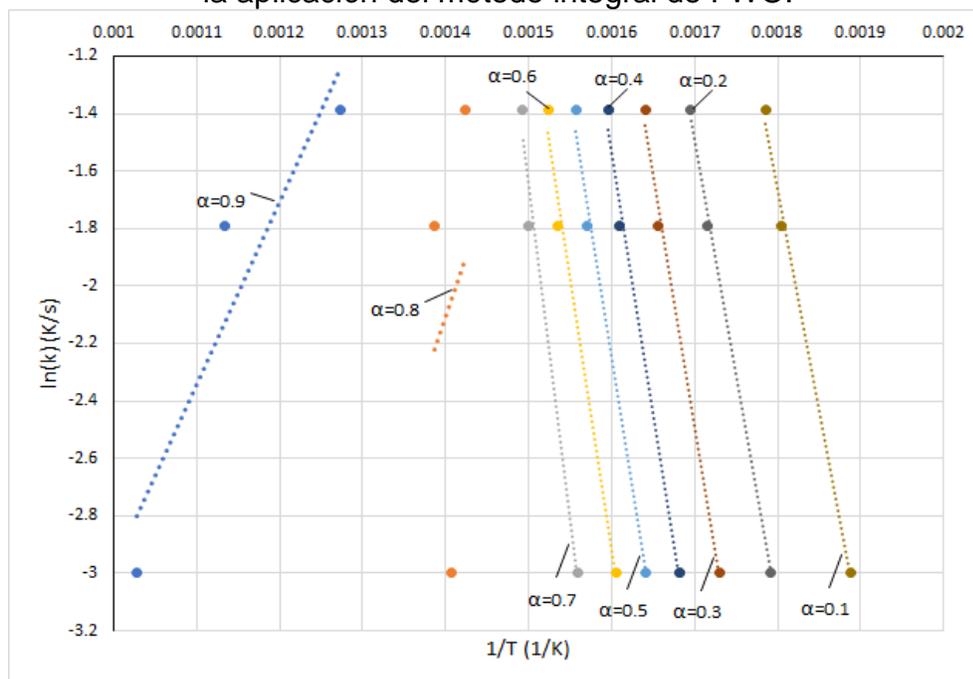
Paralelo al método diferencial se desarrollaron dos métodos integrales correspondientes a KAS y FWO. Dichos métodos se implementaron por medio de las formas linealizadas de cada ecuación (Ecuación 10 y 11 respectivamente). Los resultados obtenidos para la linealización son exhibidos en la Gráfica 8 para el método de KAS y en la Gráfica 9 para el método FWO.

Gráfica 8. Estimación de los parámetros cinéticos de reacción por medio de la aplicación del método integral de KAS.



Fuente: Elaboración propia

Gráfica 9. Estimación de los parámetros cinéticos de reacción por medio de la aplicación del método integral de FWO.



Fuente: Elaboración propia

Una vez graficados los métodos integrales de KAS y FWO, se determinaron los parámetros cinéticos (E_a y K_0) para cada método obteniendo los resultados mostrados en las Tablas 9 y 10 respectivamente.

Tabla 9. Resultados para método de KAS.

Fracción de material orgánico	Conversión	Energía de activación (J/mol)	Factor Pre-exponencial (1/s)	Coefficiente de determinación
w_{bm}	α	E_a	K_0	R^2
0,9	0,1	1,193E+05	1,313E+09	0,9953
0,8	0,2	1,261E+05	1,234E+09	0,9963
0,7	0,3	1,358E+05	3,171E+09	0,9934
0,6	0,4	1,407E+05	3,210E+09	0,9904
0,5	0,5	1,425E+05	1,875E+09	0,9893
0,4	0,6	1,460E+05	1,560E+09	0,9874
0,3	0,7	1,803E+05	3,702E+11	0,979

Fuente: Elaboración propia

Tabla 10. Resultados para método de FWO.

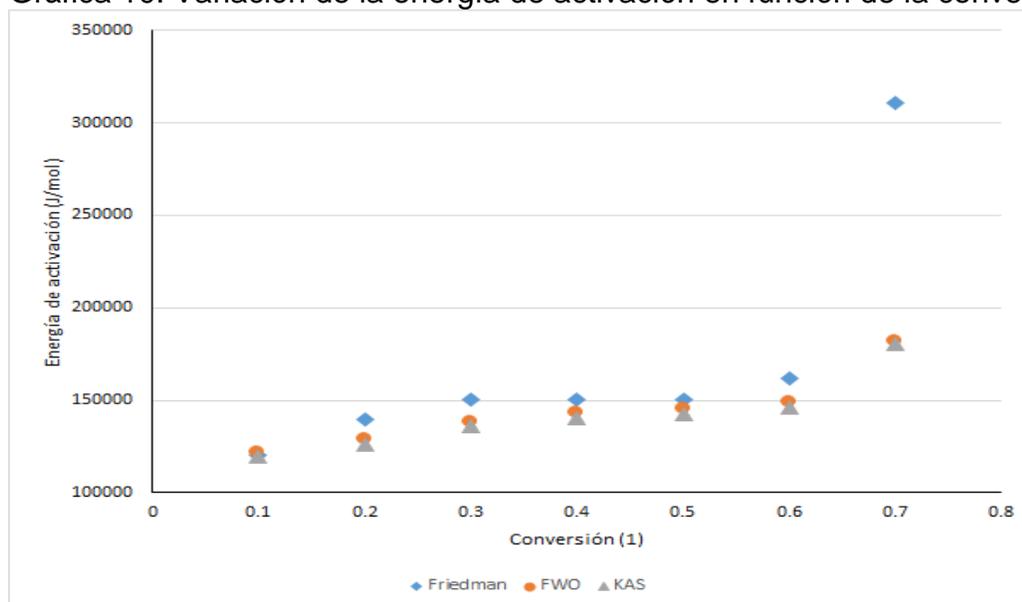
Fracción de material orgánico	Conversión	Energía de activación (J/mol)	Factor Pre-exponencial (1/s)	Coefficiente de determinación
w_{bm}	α	E_a	K_0	R^2
0,9	0,1	1,220E+05	2,818E+09	0,9959
0,8	0,2	1,289E+05	2,629E+09	0,9967
0,7	0,3	1,385E+05	6,251E+09	0,9942
0,6	0,4	1,434E+05	6,245E+09	0,9916
0,5	0,5	1,453E+05	3,732E+09	0,9906
0,4	0,6	1,488E+05	3,092E+09	0,989
0,3	0,7	1,817E+05	5,116E+11	0,9813

Fuente: Elaboración propia

Los datos de w correspondientes a 0,1 y 0,2 no fueron reportados en las tablas de resultados correspondientes a cada método, debido al comportamiento que presentan en las gráficas respectivas. Es de notar que para una conversión del 80% o más las curvas no conservan la misma tendencia que sí tienen a conversiones bajas, dicho comportamiento genera inconsistencias en la determinación de los parámetros cinéticos. Esto se puede soportar en la Gráfica 4, donde para una fracción másica de material orgánico (w_{bm}) de 0,2 se evidencia un entrecruzamiento de las curvas donde se altera la tendencia que evidenciaban entre sí para valores mayores.

En cada una de las gráficas utilizadas para la determinación de los parámetros cinéticos en los métodos isoconversionales, se relaciona la conversión que corresponde a cada curva, esto con el fin de facilitar la lectura de las mismas y tener en cuenta el avance de la reacción. Así mismo, en la Gráfica 10 se evidencia la variación de la energía de activación en función del avance de reacción o conversión. Por medio de esta gráfica se busca identificar si el proceso de pirólisis de biomasa se da en una o más reacciones, teniendo en cuenta la variación de las energías de activación a lo largo del mismo.

Gráfica 10. Variación de la energía de activación en función de la conversión.



Fuente: Elaboración propia

En la Gráfica 10 se evidencia que el comportamiento de las energías de activación calculadas tanto por los métodos integrales como por el método diferencial es muy similar; sin embargo, los valores obtenidos por Friedman tienden a diferir respecto a FWO y KAS, dicha diferencia se puede atribuir a los errores involucrados al momento de realizar la diferenciación de los datos obtenidos del TGA. De igual forma, se puede evidenciar que el proceso de pirólisis de cascarilla de café no sólo involucra una reacción, esto se puede suponer debido a la diferencia entre los valores de energía de activación a lo largo de todo el proceso. Así mismo, a partir de la Gráfica 10 se pueden asumir tres reacciones, la primera está relacionada en la conversión (α) desde 0,1 hasta 0,3 donde el proceso de descomposición está empezando, la segunda va desde 0,3 hasta 0,6, en dicha sección se lleva a cabo la mayor descomposición de la materia orgánica, dicha sección se puede relacionar con el primer y segundo pico exhibidos en la Gráfica 6, por último la tercera reacción se puede relacionar hacia la conversión de 0,7, donde la mayoría del material orgánico ya se ha consumido.

5.2 MÉTODO DE AJUSTE

Para la implementación de este método se asume que la pirólisis de biomasa cumple el modelo semiglobal de reacción (Figura 3), haciendo referencia a tres reacciones paralelas e independientes. Cada una de estas reacciones se asocia con cada compuesto característico de la biomasa, es decir, celulosa, hemicelulosa y lignina. A partir de la Gráfica 6 y de los datos que ésta involucra se procedió a linealizar dicha curva, esto con el fin de determinar la energía de activación involucrada en cada uno de los picos reflejados por la gráfica en mención. Para esto

la Ecuación 1 se ve modificada aplicando logaritmos naturales a ambos lados para así obtener la Ecuación 15, así mismo, se modificó de tal forma que la velocidad de transformación de la fracción másica esté en función de la temperatura. Es preciso aclarar que la dependencia de dicha ecuación respecto a la fracción másica convertida (w_{bm}) corresponde a la correlación de Mampel, donde el orden de reacción es igual a 1 (Ver capítulo 2). A partir de la linealización se determina la energía de activación y el factor pre-exponencial para cada uno de los picos.

Ecuación 15. Linealización de la ecuación de estado sólido.

$$\ln\left(\frac{dw}{dT}\right) = \ln\left(\frac{K_0}{k}\right) - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T}$$

Donde k corresponde a la tasa de calentamiento. Una vez calculados los parámetros cinéticos correspondientes a la energía de activación y el factor pre-exponencial, se aplicó el método numérico de diferencias finitas con el fin de generar ecuaciones que permitan re-calcular la fracción másica de material orgánico (w_{bm}) (Ecuación 16) y la derivada de ésta respecto a la temperatura (Ecuación 17).

Ecuación 16. Cálculo teórico para la fracción másica de material orgánico.

$$w_{i+\Delta T} = \Delta T \left(\frac{K_0}{k} * \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) * w_i \right) + w_i$$

Para emplear la Ecuación 16 se parte de que el primer w_{bm} es igual a 1, ya que a ese momento la masa en un tiempo determinado será igual a la masa inicial, lo que quiere decir que no ha empezado la descomposición térmica.

Ecuación 17. Cálculo teórico de la derivada de la fracción másica respecto a la temperatura.

$$\frac{dw}{dT} = \frac{k_0}{k} * \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) * w_i$$

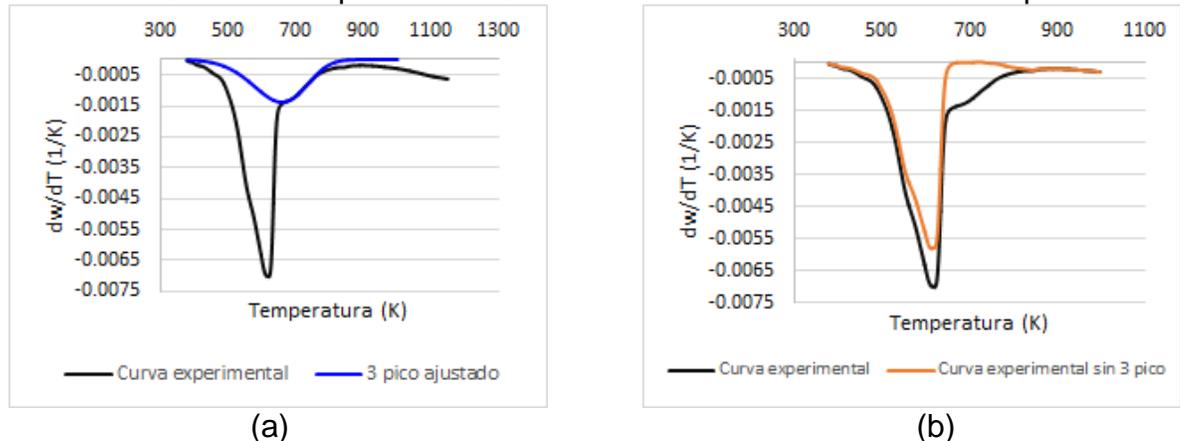
Los cálculos antes mencionados y los parámetros de operación fueron el punto de partida para replicar la curva correspondiente a la derivada de la fracción másica vs la temperatura, para cada uno de los picos.

La determinación de los parámetros cinéticos por medio del método de ajuste, teniendo en cuenta el número de reacciones involucradas y determinadas por medio de la Gráfica 6, involucra una fracción másica (Y_i) correspondiente a la fracción de masa total que participa en cada reacción, donde la suma de dichas fracciones debe

ser igual a 1^{145} . Dicha fracción actúa como corrección a la curva teórica generada a partir de las Ecuaciones 16 y 17, para así generar una curva corregida con el fin de conseguir un mayor ajuste en cada uno de los picos.

El ajuste de la curva teórica a la experimental se hizo fraccionadamente teniendo en cuenta el número de picos y las temperaturas que cada uno de estos abarcan. Se empezó de izquierda a derecha por el pico número tres, partiendo de los valores previamente encontrados para la energía de activación y el factor pre-exponencial. Se replicó el pico número tres a partir de estos datos y dichos valores se modificaron hasta obtener lo exhibido en la Gráfica 11 (a), posterior a esto se restó la influencia del tercer pico previamente ajustado sobre la gráfica experimental, esto con el fin de obtener una nueva gráfica experimental para el ajuste de los picos restantes Gráfica 11 (b).

Gráfica 11. (a) Ajuste de tercer pico a curva experimental. (b) Resta de la influencia del tercer pico sobre la curva experimental.



Fuente: Elaboración propia

Después de conocer la influencia del tercer pico sobre la curva experimental, se procedió evaluar los dos picos restantes. Por el comportamiento de la curva experimental fue de mayor facilidad continuar con el primer pico, en vez de con el segundo, sin embargo, cada biomasa puede tener un comportamiento distinto que pueda arrojar un ajuste mayor siguiendo otra secuencia. Esto quiere decir que la resta de la influencia de los picos y el orden en que se realiza lo determina el comportamiento de la misma y el procedimiento no se verá afectado.

Así pues, se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente para el tercer pico, para el primer y segundo pico en ese orden. Aquí es preciso aclarar que el primer pico fue ajustado a la curva experimental sin la influencia del tercer pico y a su vez el segundo pico fue ajustado a la curva experimental sin la influencia del tercer ni segundo pico. Se ajustó así el segundo pico y los resultados son exhibidos

¹⁴⁵ GÓMEZ, KLOSE, RINCÓN. Op. cit., p. 98.

en la Gráfica 12 (a), así mismo se restó la influencia de dicho pico sobre la curva experimental antes obtenida, Gráfica 12 (b).

Gráfica 12. (a) Ajuste de primer pico a curva experimental. (b) Resta de la influencia del pico sobre la curva experimental.



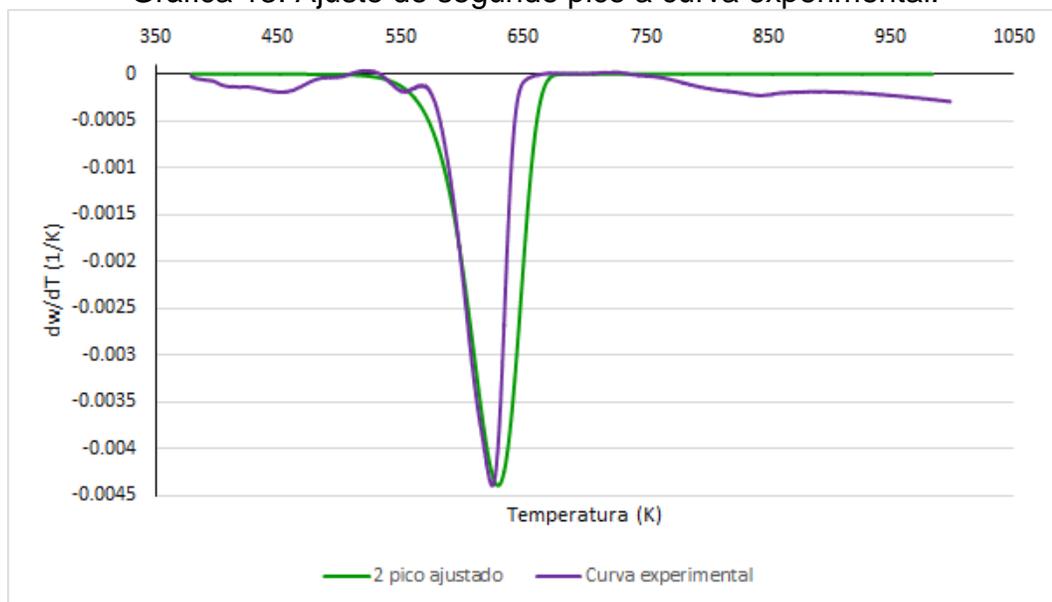
(a)

(b)

Fuente: Elaboración propia

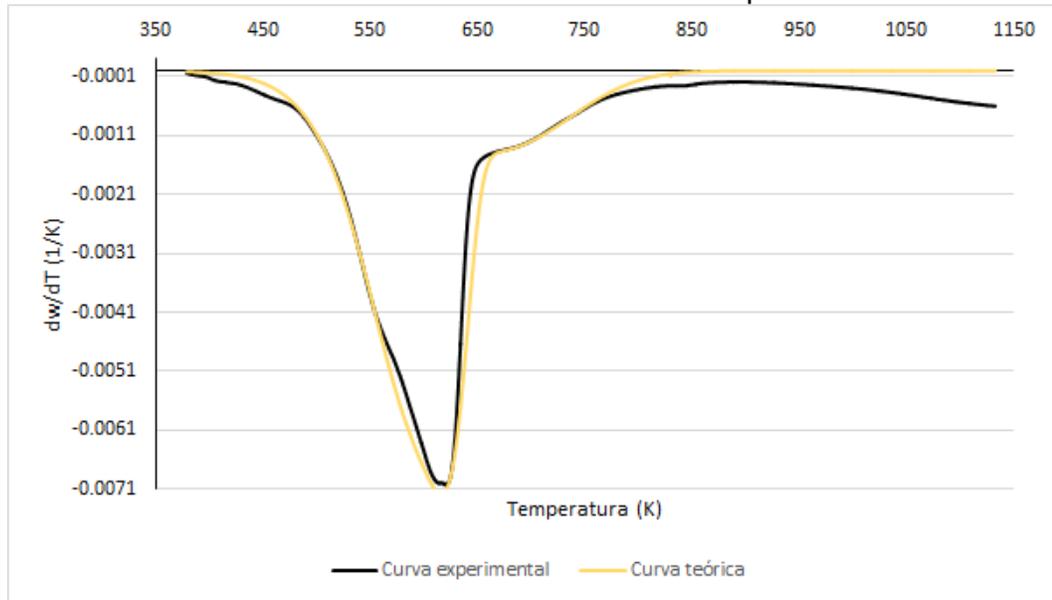
Una vez ajustado el primer pico, la curva experimental resultante únicamente involucra la influencia del segundo pico. La Gráfica 13 evidencia el ajuste realizado para el segundo pico. Así mismo para evidenciar el ajuste de todos los picos a la curva experimental original, se realizó la suma de cada uno de los picos ajustados para lograr la repetición total de la curva experimental original, los resultados son evidenciados en la Gráfica 14.

Gráfica 13. Ajuste de segundo pico a curva experimental.



Fuente: Elaboración propia

Gráfica 14. Comparación entre curvas teórica y experimental de la derivada de la fracción másica en función de la temperatura.



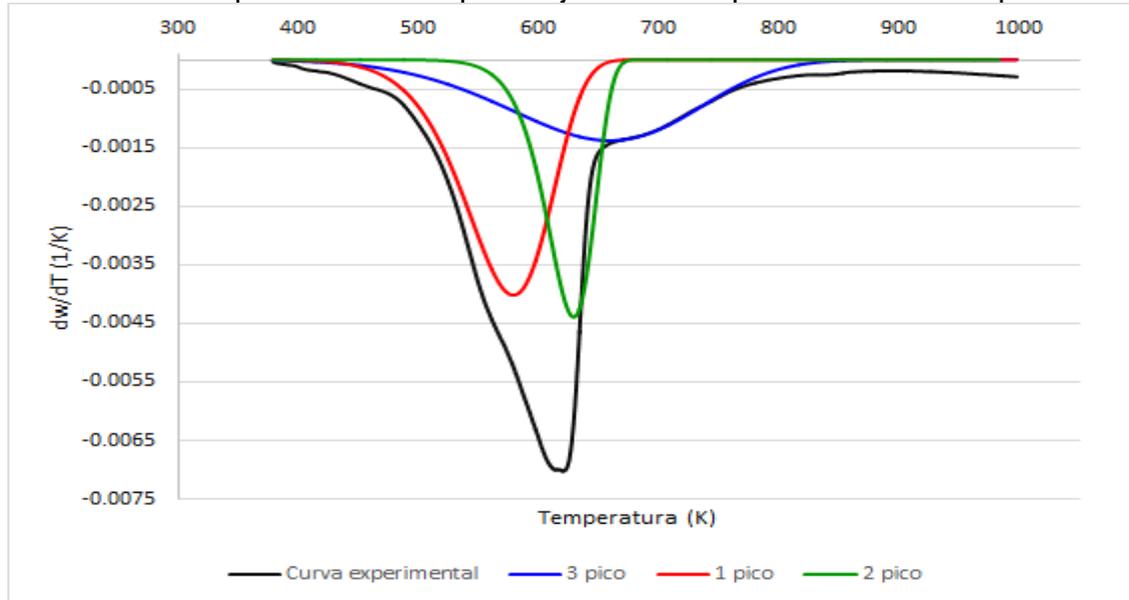
Fuente: Elaboración propia

En la Gráfica 13 se evidencia que el ajuste para el segundo pico no fue tan exacto como para los dos picos ajustados previamente, esto se puede atribuir a que el desarrollo del método de ajuste involucra la implementación de métodos numéricos, por lo cual los valores utilizados para lograr la replicación de la curva experimental por medio de una curva teórica, deben ser valores que no generen una incongruencia matemática. Es por lo anterior que el ajuste exhibido en la Gráfica 13 involucra valores que generan dicho resultado de forma coherente matemáticamente hablando, a pesar de que no muestre un resultado tan exacto.

La réplica de la curva experimental evidenciada en la Gráfica 14 arroja un ajuste aproximado parcial, esto quiere decir que se logró una mejor replica en ciertos rangos de temperatura mientras que en otros se evidencia un desfase entre la curva teórica y la experimental. Dicho desfase es más pronunciado en tres rangos de temperatura: el primero va desde 380 K hasta 470 K, este desfase se puede atribuir a que ninguno de los picos propuestos para evidenciar la descomposición en dicha zona involucran esa fracción másica de material orgánico; el segundo desfase se encuentra hacia los 580 K y los 650 K ambas diferencias se pueden relacionar con la desviación presentada en el ajuste del segundo pico; por último se encuentra el mayor desfase entre las curvas hacia el final del proceso, desde 770 K aproximadamente hasta 1150 K, aquí es preciso aclarar que para la biomasa convencional se considera que a las 800 K la mayoría del material orgánico se ha descompuesto, por lo cual la masa debería permanecer constante al final del proceso. Sin embargo, después de los 800 K se evidencia un cambio de pendiente que podría relacionarse con errores procedimentales durante la ejecución de la

corrida experimental. Por otro lado, en la Gráfica 15 se pueden observar todos los picos ajustados en contraposición a la curva experimental, esto con el fin de evidenciar la sobreposición de los picos y cómo influyen uno al otro.

Gráfica 15. Comparación de los picos ajustados respecto a la curva experimental.



Fuente: Elaboración propia

Como resultado a la implementación del método de ajuste se obtuvieron como valores para los parámetros cinéticos correspondientes a la energía de activación y el factor pre-exponencial los datos reportados en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de parámetros cinéticos para método de ajuste. Experimento de 3K/min.

	Energía de activación (J/mol)	Factor pre-exponencial (1/s)	Fracción másica (Yi)
Primer pico	74.481,85	7.002,36	0,366
Segundo pico	166.770,53	5,0E+10	0,228
Tercer pico	40.981	1	0,271

Fuente: Elaboración propia

El procedimiento descrito anteriormente fue realizado para cada una de las tasas de calentamiento para las cuales se realizó el análisis termogravimétrico (3, 10 y 15 K/min). La diferencia entre los resultados obtenidos para los parámetros cinéticos

en cada una de las tasas de calentamiento no supera el 10%, por lo cual solo se reportará el procedimiento para la tasa de calentamiento de 3 K/min. Se eligió dicha tasa de calentamiento ya que al ser la menor es donde menos se presenta atraso término, debido a que al subir la temperatura en solo 3 K/minuto la materia tiene tiempo suficiente para calentarse homogéneamente y no generar lecturas erróneas por la termocupla del equipo.

5.3 METODOLOGÍA CINÉTICA: MÉTODO ISOCONVERSIONAL Y DE AJUSTE

Una vez implementado el método de ajuste y los métodos isoconversionales, el objetivo a conseguir posteriormente es el complemento entre estos métodos para generar una serie de recomendaciones que sean aplicables en la determinación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de biomasa. En primera instancia, a partir de los resultados obtenidos por los métodos isoconversionales, se establece un rango de energía de activación teniendo en cuenta la fracción másica de material orgánico y la temperatura de descomposición para cada uno de los picos identificados en la Gráfica 6. Para lo anterior se consiguieron los resultados mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12. Rangos de energía de activación obtenidos por métodos isoconversionales, teniendo en cuenta la temperatura para cada uno de los picos.

	Temperatura (K)	Energía de activación (J/mol)	Factor pre-exponencial (1/s)
Primer pico	380 a 610	119.000–160.000	6,0E+08 – 3,0E+10
Segundo pico	570 a 640	126.000 – 310.000	1,0E+09 – 7,0E+21
Tercer pico	380 a 800	119.000 – 310.000	6,0E+08 – 7,0E+21

Fuente: Elaboración propia

Como se ha mencionado anteriormente cada uno de los picos puede ser asociado a un compuesto característico de la biomasa, para este caso y teniendo en cuenta los resultados obtenidos tanto por los métodos isoconversionales como por el método de ajuste, se puede suponer que el primer pico hace referencia a la descomposición de la hemicelulosa, de igual forma el segundo es referente a la descomposición de la celulosa, y el tercero representará la lignina.

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizó una recopilación de las energías de activación reportadas en la literatura para cada uno de los compuestos característicos de la biomasa. Dicha revisión es reportada en la Tabla 13.

Tabla 13. Valores para energía de activación para compuestos de la biomasa.

Energía de activación (J/mol)

Hemicelulosa	250.100 ¹⁴⁶	110.000 ¹⁴⁷	105.000 ¹⁴⁸	100.000 ¹⁴⁹
Celulosa	238.000 ¹⁵⁰	226.000 ¹⁵¹	227.000 ¹⁵²	225.900 ¹⁵³
Lignina	125.520 ¹⁵⁴	79.800 ¹⁵⁵	42.600 ¹⁵⁶	133.900 ¹⁵⁷

Fuente: Elaboración propia

Los resultados obtenidos por los métodos isoconversionales y por la revisión bibliográfica, fueron los datos de partida para lograr el ajuste de las curvas de cada pico a la curva experimental. El procedimiento ejecutado consistió en variar la energía de activación en el método de ajuste con el fin de alcanzar valores consistentes con estos dos referentes, teniendo en cuenta la relación que expone el efecto de compensación entre este parámetro y el factor pre-exponencial. Es

¹⁴⁶ WANG, Gang, et al. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. En: FUEL. Mar 26,2007.p. 558.

¹⁴⁷ G. Varhegyi, M.J. et al. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagass, Citado por JIANG, Guozhan; NOWAKOWSKI, Daniel J. y BRIDGWATER, Anthony V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. En: THERMOCHIMICA ACTA. Oct 13,2009.p. 62.

¹⁴⁸ VARHGYI, Gabor, et al. Op. cit., p. 84.

¹⁴⁹ R. Font, et al Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with CoCl₂, Citado por VARHGYI, Gabor, et al. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. En: JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS.1997. p. 84

¹⁵⁰ ANTAL, Michael Jerry y VARHGYI, Gabor. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. En: INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. 1995.p. 703.

¹⁵¹ Bilbao et al. Kinetics of thermal decomposition of cellulose: Part I and Part II, Citado por ANTAL, Michael Jerry y VARHEGYI, Gabor. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge En: INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. 1995.p. 708.

¹⁵² LÉDÉ, Jacques. Op. cit., p. 20.

¹⁵³ LIN, Tunei; GOOS, Elke y RIEDEL, Uwe. A sectional approach for biomass: Modelling the pyrolysis of cellulose. May 14,2003.p. 249.

¹⁵⁴ ANTAL, Michael Jerry. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 2- Lignocellulose Pyrolysis. En: BÖER, Karl W. y DUFFIE, John A. eds. Advances in Solar Energy An Annual Review of Research and Development. Londres: 1985.p. 205. ISBN 178-1-4613-9953-7

¹⁵⁵ RAMIAH,M. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. En: JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE. 1970.p.1330.

¹⁵⁶ LÓPEZ, Pasquali y HERRERA,H. Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues. En: THERMOCHIMICA ACTA. 1997. p. 42.

¹⁵⁷ JIANG, Guozhan; NOWAKOWSKI, Daniel J. y BRIDGWATER, Anthony V. Op. cit., p. 62.

decir, que al aumentar o disminuir el valor de la energía de activación el factor pre-exponencial también aumentará o disminuirá respectivamente.

Aquí es preciso aclarar que los métodos isoconversionales tienen una ventaja sobre el método de ajuste, esta radica en que al momento de su implementación no se supone ningún modelo de reacción, lo cual reduce el error frente al método de ajuste. Teniendo en cuenta lo anterior, se busca el acercamiento de los datos obtenidos por ajuste a los datos obtenidos por el método isoconversional, así como también, los datos recogidos en la literatura y los fundamentos teóricos adquiridos a lo largo del desarrollo de este proyecto con el fin de obtener un ajuste más preciso y coherente.

En primer lugar, se estudió el tercer pico, es decir el correspondiente a la lignina. El valor reportado de energía de activación por el método de ajuste fue de 40.981 J/mol, mientras que el rango hallado por los métodos isoconversionales está entre 119.000 y 310.000 J/mol. Debido a la brecha que existe entre ambos métodos se decide profundizar la revisión bibliográfica de este compuesto en específico para tener una mayor certeza del ajuste a realizar. Al momento de estudiar dicho pico y la forma en la que se descompone este compuesto, autores como White y sus colaboradores¹⁵⁸ han reportado que debido a la lenta descomposición de la lignina en amplios rangos de temperatura, típicamente no hay un pico asignable a la degradación de dicho compuesto, sin embargo, se ha observado que existen picos que parecen ser la prolongación de los correspondientes a la degradación de hemicelulosa y celulosa, lo que sugiere que la descomposición térmica de la lignina puede ocurrir simultáneamente con la de estos compuestos.

Estos autores también reportan dentro de su búsqueda bibliográfica que algunos investigadores han sido capaces de superar los desafíos de delinear los límites de degradación de lignina de una forma definida mediante técnicas de espectrometría de masas de haz molecular en tiempo real. Sin embargo, debido a la alta complejidad que implican estas técnicas se ha definido de forma general que el proceso de descomposición de la lignina puede llevarse a cabo en dos rangos de temperatura, el primero entre 503 y 530 K donde se presentan reacciones de rompimiento de cadenas para la formación de productos de bajo peso molecular¹⁵⁹ y el segundo que se encuentra entre 570 y 720 K, donde ocurre la mayor conversión de la lignina y es donde la mayoría de los enlaces de carbono se hacen inestables y reaccionan¹⁶⁰.

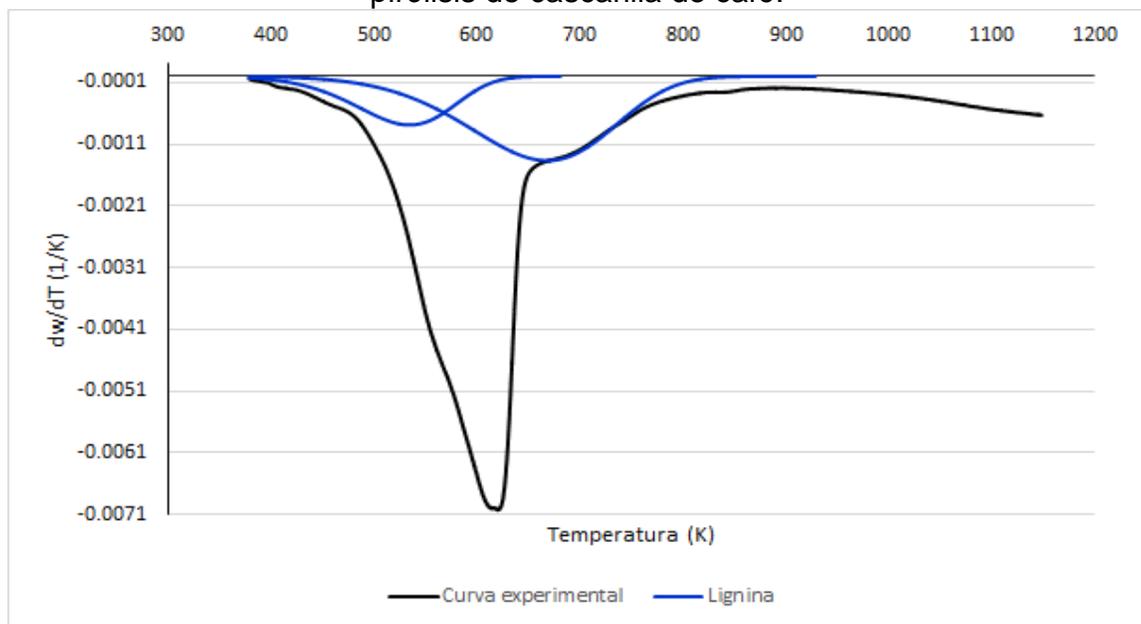
¹⁵⁸WHITE, John; CATALLO, James y LEGENDREA, Benjamin. Op. cit., p. 15.

¹⁵⁹ VARHGYI, Gabor, et al Op. cit., p. 84.

¹⁶⁰ GARCÍA BARNETO, Agustín, et al. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost, Citado por MENDOZA GENEY, Libardo. Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia (Bogotá), 2016. p. 30.

Por otro lado algunos otros autores aún contemplan la descomposición de la lignina en una sola reacción, como es el caso de Antal, Michael Jerry y Ramiah, M entre otros citados en la Tabla 13. Teniendo en cuenta lo anterior y aplicando el método de ajuste se logró el tercer pico mostrado en la Gráfica 16. Se optó por tomar como referencia a White, John; Catallo, James y Legendra, Benjamin además de Varhgyi, Gabor y el grupo de investigadores de García Barneto, Agustín, donde la descomposición de la lignina es descrita en dos rangos de temperatura uno hacia el inicio del proceso y uno hacia el final. Dicha decisión se tomó debido al comportamiento de la descomposición de la cascarilla de café, que por medio de la Gráfica 4 evidencia una pequeña fracción entre los 380 y 480 K que no alcanza a involucrarse en la descomposición de la hemicelulosa; así mismo, hacia el final del proceso se considera el pico antes ya mencionado en el método de ajuste como una de las reacciones de descomposición de la lignina. En la Gráfica 16 se evidencian los dos picos ajustados referentes a la descomposición de la lignina a lo largo del proceso de pirólisis de cascarilla de café.

Gráfica 16. Ajuste de los picos semejantes a la descomposición de la lignina en la pirólisis de cascarilla de café.

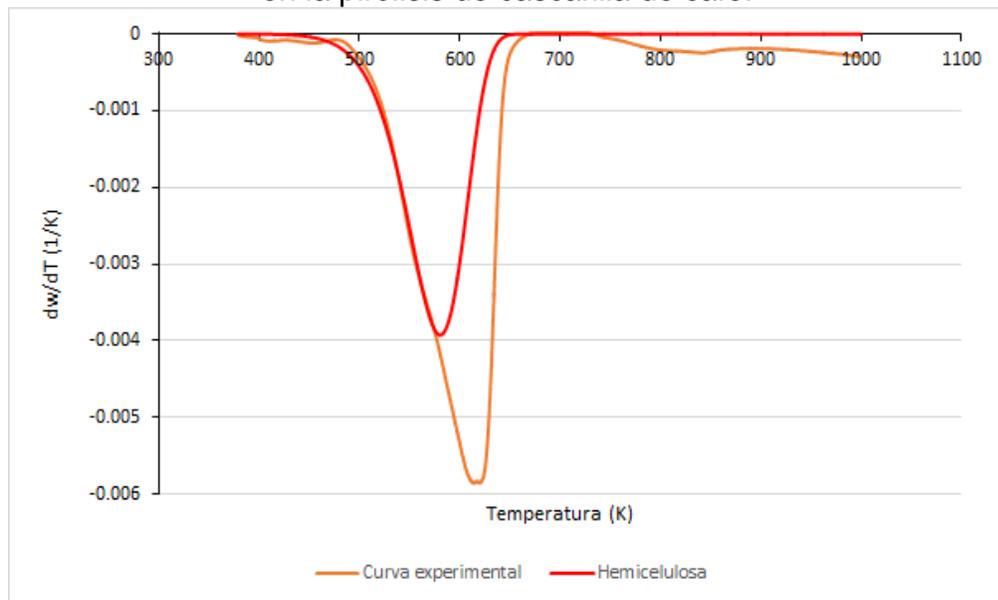


Fuente: Elaboración propia

A partir del ajuste realizado y exhibido en la Gráfica 16 se obtuvo como resultado lo siguiente: Para el primer pico que se encuentra entre un rango de 380 a 610 K la energía de activación obtenida fue de 46.281 J/mol y para el factor pre-exponencial fue de 32,36 s^{-1} ; por otro lado, para el segundo pico que se encuentra hacia el final del proceso de descomposición de toda la biomasa en un rango de temperatura entre 450 y 800 K, se obtuvieron como resultados para los parámetros cinéticos valores de 48.281 J/mol y 3,86 s^{-1} para la energía de activación y el factor pre-exponencial respectivamente.

Como paso seguido, se procedió a realizar el ajuste para el pico reportado como el semejante a la descomposición de la hemicelulosa. Los resultados obtenidos por los métodos isoconversionales oscilan entre 119.000 y 160.000 J/mol, mientras que en la literatura se reportan valores desde 100.000 hasta 250.000 J/mol. Teniendo en cuenta los valores antes mencionados, se procedió a ajustar el pico que se encuentra entre los 380 a 610 K (Gráfica 17). Aquí es preciso aclarar que dicho ajuste se realizó sobre una curva experimental que no involucra la influencia de los dos picos antes ajustados correspondientes a la descomposición de la lignina.

Gráfica 17. Ajuste del pico semejante a la descomposición de la hemicelulosa en la pirólisis de cascarilla de café.

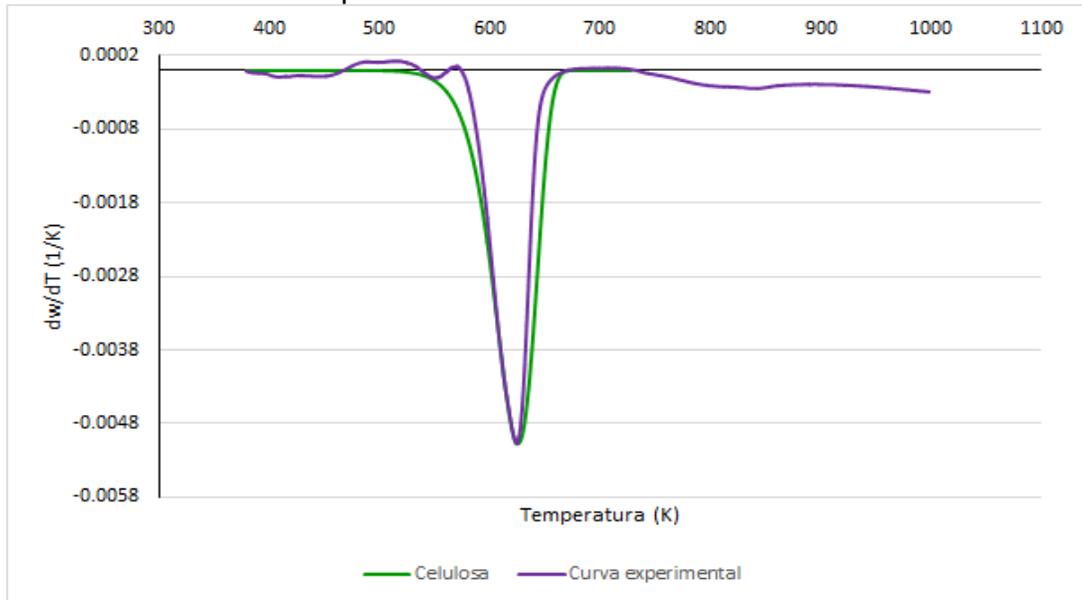


Fuente: Elaboración propia

El ajuste evidenciado por medio de la Gráfica 17, arrojó como resultados para los parámetros cinéticos valores de 92.781,85 J/mol para la energía de activación y de $3,7E+05$ s^{-1} .

Por último, se realizó el ajuste del pico semejante a la descomposición de la celulosa, para realizar dicho ajuste se tuvo en cuenta la curva experimental sin la influencia de ninguno de los picos anteriormente ajustados. Para el compuesto en mención, los datos reportados para energía de activación en la literatura varían entre 225.000 hasta 238.000 J/mol, es evidente por medio de estos valores, que la celulosa es el compuesto que más requiere energía de activación para su descomposición en comparación con la hemicelulosa y la lignina; esto también se ve evidenciado en los valores obtenidos por los métodos isoconversionales, donde el rango de energía de activación oscila entre 126.000 y 310.000 J/mol. A partir de lo anterior, se replicó la curva del pico correspondiente a la descomposición de celulosa (Gráfica 18).

Gráfica 18. Ajuste del pico semejante a la descomposición de la celulosa en la pirólisis de cascarilla de café.



Fuente: Elaboración propia

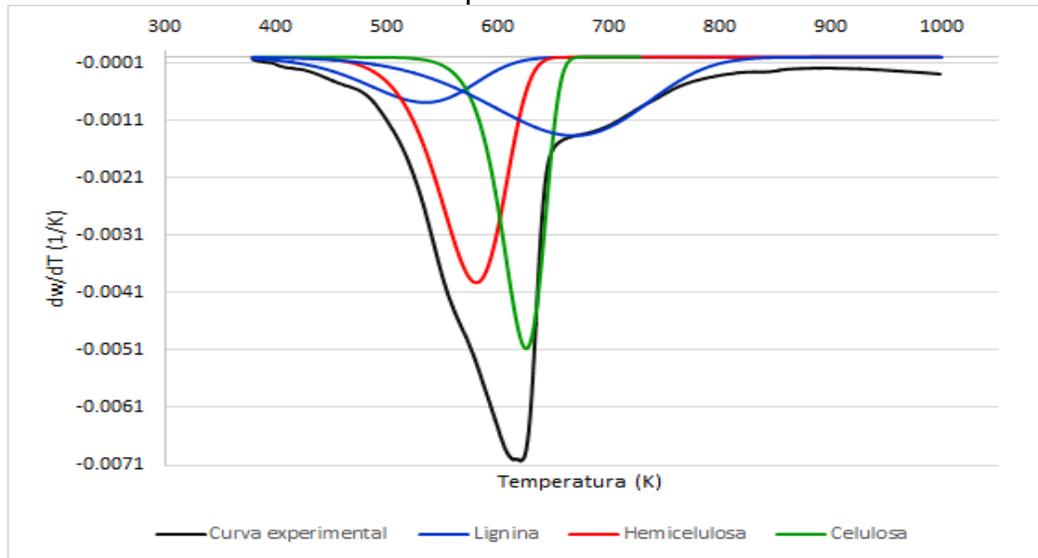
Una vez replicado y ajustado el pico que hace referencia a la descomposición de la celulosa, se obtuvo un valor de 170.975 J/mol para la energía de activación. Por medio del ajuste del segundo pico observado en la Gráfica 18, se evidencia una desviación considerable entre la curva teórica y la curva experimental, dicha diferencia puede estar relacionada con la implementación del método numérico y la congruencia matemática que debe generarse entre los valores utilizados y el mismo método.

Una vez ajustado cada uno de los picos a la curva experimental se obtiene como resultado la Gráfica 19 donde por medio de esta se puede concluir la presencia de 4 reacciones paralelas e independientes de descomposición que se llevan a cabo durante todo el proceso. Así mismo, se muestra un ponderado de los resultados obtenidos al implementar la metodología cinética, donde se involucra tanto el método de ajuste como los métodos isoconversionales. Dichos resultados son mostrados en la Tabla 14.

La primera se encuentra en un rango entre 380 y 610 K y hace referencia a la descomposición de la lignina, la segunda presente desde los 480 K hasta los 640 K aproximadamente, representa la descomposición de la hemicelulosa, de igual forma, se evidencia un tercer pico haciendo alusión a la descomposición de la celulosa entre un rango de 520 K y 680 K. Por último, el cuarto pico representa la descomposición mayoritaria de la lignina y sus derivados, abarcando un rango desde los 450 K hasta los 800 K. Por medio de la Gráfica 19 también se puede identificar la superposición de picos, lo cual permite identificar la influencia de cada

uno de estos sobre los demás, y en qué rangos de temperatura se presenta dicha influencia.

Gráfica 19. Comparación de picos re-ajustados frente a la curva experimental.



Fuente: Elaboración propia

Tabla 14. Resultados obtenidos una vez implementada la metodología cinética.

	Energía de activación (J/mol)	Factor pre-exponencial (s ⁻¹)	Fracción másica (Y _i)
Primer pico (lignina)	46.281 J/mol	32,36	0,0939
Segundo pico (Hemicelulosa)	92.781,85 J/mol	3,7E+05	0,295
Tercer pico (Celulosa)	170.975 J/mol	5,0E+11	0,249
Cuarto pico (lignina)	48.281 J/mol	3,86	0,239

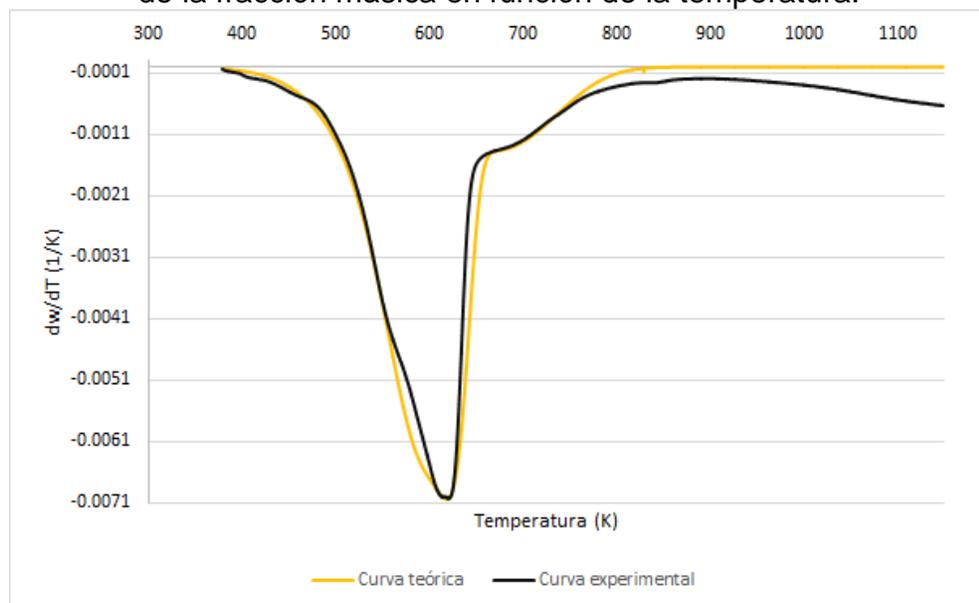
Fuente: Elaboración propia

Así como en el método de ajuste, para esta sección se replicó la curva experimental a través de los resultados obtenidos a lo largo de este procedimiento, esto con el fin de mostrar el ajuste total de la curva replicada teóricamente frente a la curva experimental obtenida del análisis termogravimétrico. La Gráfica 20 evidencia dicha comparación y el resultado refleja una aproximación mayor frente a la curva

replicada por el método de ajuste en la sección 6.2, sin embargo, persisten dos regiones donde es notable la diferencia entre las curvas. La primera corresponde a los desfases presentados en las temperaturas cercanas a los 580 y los 650 K, donde la curva replicada teóricamente sobrepasa la curva experimental, dicha diferencia es atribuible al desfase presentado durante el ajuste del pico de la celulosa ya que dicho ajuste tiene un corrimiento hacia la derecha lo cual se ve reflejado en la suma de picos durante la réplica total de la curva experimental.

Por otro lado, persiste la diferencia hacia el final del proceso, en este punto es necesario detenerse y recalcar que dicha bajada al final del proceso no es común en la biomasa convencional; en un principio teniendo en cuenta las altas temperaturas a las que se presenta puede atribuirse a la descomposición de las cenizas, sin embargo, dicha afirmación genera controversia al revisar la cantidad de cenizas determinadas en el análisis próximo (1,2%), porcentaje para el cual dicha afirmación no es válida. Es por lo anterior, que se reafirma la posición mostrada en la sección 6.2 sobre la diferencia presentada en este rango de temperatura, que hace referencia a que dicha variación de la fracción másica hacia el final del proceso está relacionada con errores procedimentales.

Gráfica 20. Comparación entre curvas teórica y experimental de la derivada de la fracción másica en función de la temperatura.



Fuente: Elaboración propia

De modo similar, se realizó una comparación entre los datos obtenidos durante el desarrollo este proyecto y los valores reportados en la literatura para la energía de activación de la pirólisis de cascarilla de café. Angarita reporta como resultado a su

trabajo de grado valores para la energía de activación entre 150 y 180 kJ/mol¹⁶¹. La metodología utilizada por dicho autor involucra principalmente los métodos isoconversionales, y sólo evidencia el proceso de descomposición de la cascarilla de café hasta un 50%, por lo cual no establece un modelo de reacción o secuencias de reacciones que definan la estructura del proceso por completo.

A partir de dicho trabajo se pueden recalcar dos cosas, la primera corresponde a la similitud que tienen dichos valores de energías de activación a los valores obtenidos para la descomposición de la celulosa (170 kJ/mol), Ancca-couce, berger y zobel afirman a partir de la revisión bibliográfica que realizan, que los métodos isoconversionales al ser empleados pueden dar como resultado energías de activación muy similares a las de compuestos celulósicos¹⁶², es por lo anterior que dicho rango puede ser la representación de la descomposición de la celulosa en el proceso de pirólisis de cascarilla de café. En segunda instancia, y teniendo en cuenta dicho trabajo, se evidencia la necesidad de complementar los métodos isoconversionales con un método que relacione de forma coherente y con sentido físico un modelo de reacción en el proceso de pirólisis de biomasa, es por lo anterior que se ejecutó el presente proyecto.

Por último, en la Tabla 15 se realiza un breve resumen de resultados que permite realizar una comparación entre los datos reportados por la literatura, los obtenidos por los métodos isoconversionales y los finalmente obtenidos por la metodología propuesta a lo largo de este proyecto. Para el caso de la lignina a pesar de que los valores de energía de activación no se encuentran dentro del rango reportado por isoconversionales, si tienen cierta similitud a lo reportado por López y Herrera, donde reportan un valor de energía de activación de 42.600 J/mol¹⁶³. Así mismo, como se vio en las gráficas anteriores el resultado obtenido se ajusta de forma satisfactoria a la curva experimental y los valores de energía de activación no se ven diferenciados en más de un 10% respecto al límite inferior reportado en la literatura, autores como Anca-Coucead, Berger y Zobel reportan que este porcentaje de desviación es normal dentro de este tipo de datos debido a múltiples variables de experimentación como el tipo de biomasa, fenómenos de transporte como el retraso térmico e incluso la diferencia de temperatura entre la muestra y el termopar de control.

Así mismo para el caso del pico correspondiente a la celulosa la energía de activación presenta una diferencia del 22% respecto a los datos obtenidos por los métodos isoconversionales y del 7% respecto a la literatura. Teniendo en cuenta la

¹⁶¹ ANGARITA ORTIZ, Camilo Andrés. Estimación del Modelo Cinético de la Pirolisis de Cascarilla de Café a partir de un Análisis Termogravimétrico. Bogotá, Colombia.: Universidad de los Andes, 2016. p. 1-33.

¹⁶² ANCA-COUCÉ, Andrés; BERGER, Anka; ZOBEL, Nico. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. 2014.p. 232.

¹⁶³ LÓPEZ, HERRERA. Op. cit., p. 42.

cercanía entre la curva experimental y la replicada teóricamente se puede considerar un buen resultado, ya que evidencia el acercamiento del método de ajuste a los datos experimentales y a su vez tiene cierta similitud con los datos reportados tanto por la literatura como por los métodos isoconversionales antes implementados.

Para el caso del último pico evaluado (Celulosa) por medio de la metodología, la Tabla 15 evidencia una diferencia del 25% por debajo de los valores reportados en la literatura, pero se encuentra dentro del rango de valores de energías de activación obtenidas por medio de los métodos isoconversionales.

Es evidente que para el análisis de cada uno de los picos fue necesario partir de diferentes bases o principios de acuerdo al ajuste y cercanía que tuvieran ya fuera por los datos reportados en bibliografía o por el método isoconversional.

Respecto a la fracción másica reportada, al igual que en el método de ajuste la sumatoria de todas las fracciones no da como resultado la unidad. Sin embargo, en comparación con el método en mención si se logra aumentar en 2 puntos la sumatoria final, lo cual puede contribuir con la veracidad del procedimiento ejecutado como metodología cinética.

Tabla 15. Comparación entre los resultados de energía de activación entre la metodología, isoconversional y la literatura.

	Energía de activación (J/mol)		Metodología
	Isoconversional	Teórico	
Lignina (Primer pico)	119.000-310.000	43.600-133.900	46.281
Lignina (Cuarto pico)			48.281
Hemicelulosa (Según pico)	119.000-160.000	100.000-250.100	92.781
Celulosa (Tercer pico)	126.000-310.000	225.900-238.000	170.975

Fuente: Elaboración propia

6. CONCLUSIONES

Este proyecto estudió el comportamiento cinético de la cascarilla de café en el proceso de pirólisis, comparando los resultados obtenidos por el método de ajuste y los métodos isoconversionales como Friedman, Kissinger (KAS) y Flynn–Wall–Ozawa (FWO). A lo largo de este estudio se evidenció que los diferentes autores que trabajaban con cada una de estas metodologías por aparte, identificaban ciertas desventajas que generaban errores implícitos en los cálculos de los parámetros cinéticos. El método de ajuste por su parte requiere de un modelo de reacción que no siempre se ajusta de buena forma con los datos a tratar, mientras que los métodos isoconversionales presentan errores implícitos en los cálculos y aproximaciones matemáticas de los mismos.

Es por lo anterior, que la metodología desarrollada en este trabajo propone una inclusión de ambos métodos para así disminuir los errores intrínsecos que presentan cada uno de ellos por separado, además de esto, se presenta una comparación con datos teóricos reportados en la literatura para cada uno de los compuestos principales de la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina) y se concluye que los resultados obtenidos al realizar la unión de estos dos métodos coincide de forma satisfactoria con los fundamentos teóricos que plantean los principales autores del tema.

A partir del análisis cinético realizado en el presente proyecto y del ajuste implementado por medio de las recomendaciones planteadas, se llegó a la conclusión de que el proceso de pirólisis de cascarilla de café se acopla en gran medida al modelo semiglobal de reacción, para 4 reacciones paralelas e independientes ejecutadas a lo largo de todo el proceso. La primera reacción involucra la descomposición de cierta parte de la lignina en un rango entre 380 y 610 K con una energía de activación de 46.281 J/mol, donde se considera la presencia de reacciones de rompimiento de cadenas para la formación de productos de bajo peso molecular. En segunda instancia, se encuentra la descomposición de la hemicelulosa y sus derivados, en un rango entre 480 y 640 K y su energía de activación ronda los 92.781,85 J/mol. En seguida, entre un rango desde los 520 y 680 K se relaciona la descomposición de la celulosa que arrojó como resultado un valor para la energía de activación de 170.975 J/mol. Por último, desde los 450 hasta los 800 K se presenta la última reacción que representa a descomposición mayoritaria de la lignina y sus derivados, y la energía de activación que se obtuvo como resultado fue de 48.281 J/mol.

7. RECOMENDACIONES

La implementación de las biomásas residuales como materias primas en procesos de transformación química con el fin de obtener energía limpia, contribuye con el cuidado ambiental, así como también con la reutilización de residuos. Es por lo anterior que, para el uso de biomásas en dichos procesos, estas materias primas deben ser caracterizadas por completo para así poder predecir en cierta medida la descomposición de la misma y los tipos de producto que generan. De forma general, se sugiere la caracterización de cada materia prima a la que se le desee realizar un análisis cinético, es decir, determinar no solo la cantidad de ceniza y humedad, sino también la fracción de volátiles y carbón fijo.

El análisis cinético del proceso de pirólisis de biomasa contribuye con el estudio de dicho proceso para ser implementado a gran escala, así como también para entender en cierta medida el comportamiento de la biomasa cuando es sometida a un proceso de degradación térmica. Teniendo en cuenta lo anterior se desarrolló este proyecto, por medio del cual se buscó generar un complemento entre los métodos isoconversionales y el método de ajuste con el fin de obtener una serie de recomendaciones con mayor peso para la determinación de los parámetros cinéticos de pirólisis de biomasa. Durante la ejecución del método de ajuste, al ser un método con alto componente matemático e involucrar un método numérico dentro de su desarrollo, se propone la programación de dicho método numérico en una plataforma que permita llegar a una mayor coincidencia entre el método de ajuste y la curva experimental.

Así mismo, en el presente proyecto se realiza el ajuste de la curva teórica a la curva experimental por medio de la variación de la energía de activación de cada pico, teniendo en cuenta la relación de dicho parámetro con el factor pre-exponencial que establece el efecto de compensación. Sin embargo, para mejorar el ajuste entre dichas curvas se puede incluir la variación del orden de reacción para la función que representa la dependencia de la variación de la masa respecto a la temperatura, esto hace referencia a la implementación del método de ajuste con un modelo diferente al planteado por Mampel que considera el orden de reacción igual a 1.

Por último, se sugiere la evaluación de la metodología aquí planteada a tasas de calentamiento mayores a 100 K/min, esto con el fin de evaluar la diferencia entre las energías de activación aquí utilizadas (tasas bajas), frente a las energías de activación con tasas de calentamiento mayores, ya que según lo reportado en la literatura a mayores tasas de calentamiento se puede presentar disminución en la energía de activación para los compuestos característicos de la biomasa.

BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, Rolando, et al. Production of Oil and Char by Intermediate Pyrolysis of Scrap Tyres: Influence on Yield and Product Characteristics. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING. Jun 1,2005. vol. 13, no. 2, p. 189-200

AGRAWAL RAVINDRA,K. Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose II. The Modified Kilzer-Broido Model. En: THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING. Jun,1985 .p. 413-418

AGRAWAL, Ravindra K. Compensation effect in the pyrolysis of cellulosic materials.1985. p.347-351

ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, Ana; PIZARRO GRACÍA, Consuelo y FOLGUERAS DIAZ, María Belén. Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico; Universidad de Oviedo, 2013. p. 1-12.

Analizador termogravimétrico TGA Thermostep [online]. Haan (Alemania). ELTRA (Elemental analyzers), 2018- [cited 01 Ago, 2018]. Available from internet: <https://www.eltra.es/es/productos/analizador-termogravimetrico/tga-thermostep/funcionamiento-caracteristicas/>

ANCA-COUCÉ, Andrés; BERGER, Anka y ZOBEL, Nico. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. 2014. 230-240

ANGARITA ORTIZ, Camilo Andrés. Estimación del Modelo Cinético de la Pirolisis de Cascarilla de Café a partir de un Análisis Termogravimétrico. Bogotá, Colombia.: Universidad de los Andes, 2016. p. 1-33.

ANTAL, Michael Jerry. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 2- Lignocellulose Pyrolysis. 1985. 175-240 p. ISBN 178-1-4613-9953-7

ANTAL, Michael Jerry y VARHEGYI, Gabor. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. En: INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH.1995. p. 703-717

ARAGONEZ GONZÁLEZ, Martha Patricia. Análisis Termogravimétrico de la Pirólisis de Biosólidos de la Planta de Tratamiento de Agua Residual El Salitre. Universidad Nacional de Colombia, 2015.

ARÉVALO, Pablo, et al. Análisis fisicoquímico de combustibles líquidos obtenidos en el proceso de pirólisis de caucho vulcanizado. En: LA GRANJA: REVISTA DE CIENCIAS DE LA VIDA. p. 107-110

ARIAS ORTIZ, Maria Angélica y MENESES CRUZ, Juan Daniel. Caracterización físico-química de residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y cascarilla de

café), como materia prima potencial para la obtención de bioetanol. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, 2016. p. 1-21.

ARMAS, Eduardo; CORNEJO, Nubia y MURCIA, Karina. Propuesta para el aprovechamiento de los subproductos del beneficiado del café como una alternativa para la diversificación de la actividad cafetalera y aporte de valor a la cadena productiva. Universidad de El Salvador, 2008. p. 1-682.

ARTEGA, Juan C., et al. Obtención de biocombustibles producto de la pirólisis rápida de residuos de palma africana; (*Elaeis guineensis* Jacq.). En: BIOTECNOLOGÍA EN EL SECTOR AGROPECUARIO Y AGROINDUSTRIAL. Dec 1,2012.vol. 10, no. 2, p. 144-151

AYELE BEKALO, Samsó y REINHARDT, Hans-Wolf. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. En: MATERIALS AND STRUCTURES. p. 1049–1060

AYLÓN, E., et al. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. En: WASTE MANAGEMENT. Nov 06,2009.p. 1220–1224

BARU, Prabir. Pyrolysis and Torrefaction. En: Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. Londres: Elsevier Ltd, 2008. 65-96 p.

BECERRA CÁRDENAS, Javier Alejandro. Modelo cinético para determinar parámetros cinéticos de la pirólisis de la cascarilla de café. Universidad de los Andes, 2014. p. 1-24.

BLIGAARD, Thomas, et al. On the Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY.2003. p. 9325-9331

COLLARD, François Xavier y BLIN, Joël. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. Jul 18,2014. p. 594–608

DAMARTZIS, Th, et al. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). En: BIORESOURCE TECHNOLOGY. vol. 102, 2011. no. 10, p. 6230-6238

DEMIRBAŞ, Ayhan. Calculation of higher heating values of biomass fuels. En: FUEL. 2009. vol. 76, no. 5, p. 431-434

DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN CEN/TS 147743: 2004 Methods for the determination of moisture content; 2004a.

----- . DIN CEN/TS;14775:2004 Method for the determination of ash content; 2004b.

DUTTA, Prajit y RADNER, Roy. Population growth and technological change in a global warming model. En: ECONOMIC THEORY. 2006. vol. 29, no. 2, p. 251-270

ELÍAS CASTELLS, Xavier y VELO, Enric. La pirólisis. Madrid, ES: Ediciones Díaz de Santos, 2012. ISBN 9788499691312

Energética. La humedad en la biomasa: herramientas de medida y control. Disponible

en: www.energetica21.com/descargar.php?seccion=articulos&archivo...pdf

FEDEMADERAS. Fedemaderas, trabajadores capacitados en manejo integral de incendios. Colombia. Dic,2017. Disponible en: http://fedemaderas.org.co/wp-content/uploads/2017/01/fedemaderas_34_P%C3%A1gina-Web.pdf

FEDERACIÓN NACIONAL DE CAFETEROS. El sector cafetero es motor de la economía y garantía de estabilidad y paz social. Disponible en: https://www.federaciondecafeteros.org/algrano-fnc-es/index.php/comments/el_sector_cafetero_es_motor_de_la_economia_y_garanti_a_de_estabilidad_y_paz/

- - - - - . Huila, eje del nuevo mapa cafetero Colombiano. Disponible en: https://www.federaciondecafeteros.org/particulares/es/buenas_noticias/huila_eje_d_el_nuevo_mapa_cafetero_colombiano/

- - - - - . Producción de café de Colombia aumenta 12% en enero. Disponible en: https://www.federaciondecafeteros.org/clientes/es/sala_de_prensa/detalle/produccion_de_cafe_de_colombia_aumenta_12_en_enero/

FERNANDEZ, Jesús. Energías renovables para todos: Biomasa. España: 2010. p.1-19.

FOGLER,H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. cuarta ed. México: Pearson Educación, 2008. p.1120.

FONSECA FELFLI, Felix, et al. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. En: BIOMASS AND BIOENERGY.2011. vol. 35, no. 1, p. 236-242

FULLANA, Andrés. Pirólisis y combustión de neumáticos usados y lodos de depuradora. España.: Universidad de Alicante, 2001. p. 1-310.

GALVAGNO,S., et al. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. En: WASTE MANAGEMENT. 2002. vol. 22, no. 8, p. 917-923

GARCÍA CORTES, Angela Nuria. Estudio termoquímico y cinético de la pirólisis de residuos sólidos urbanos. España.: Universidad de Alicante, 1993. p. 1-296.

GÓMEZ, Alexander; KLOSE, Wolfgang y RINCÓN, Sonia. Pirólisis de Biomasa, Cuesco de Palma de Aceite. 2008. 1-133 p.

GÓMEZ, Alexander, et al. Transformación termoquímica de la biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma: tecnologías y perspectivas. En: PALMAS. 2004.vol. II, p. 388-397

GUERRERO ESCAMILLA,J.; RANGEL MARTÍNEZ,Y. y LÓPEZ PÉREZ,S. Predicción del calentamiento global mediante el desarrollo de un modelo de series de tiempo. En: AMBIENTE Y DESARROLLO. Ene 30,2017.p. 1-141

IEA, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World Energy Outlook 2017. Chapter 1: Introduction and scope. p. 32-756

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERIFICACIÓN. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación NTC 1486. Sexta actualización, 1 ed. Bogotá: ICONTEC, 2008. 33 p.

----- . Referencias bibliográficas, contenido, forma y estructura. NTC 5613. 1 ed. Bogotá: El instituto, 2008. 38 p.

----- . Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. NTC 4490. 1 ed. Bogotá: El instituto, 2008. 23 p.

INSTITUTO DE NUTRICIÓN DE CENTRO AMÉRICA Y PANAMÁ, INCAP. Pulpa de café. Guatemala: J. E Braham, 1978. 1-152 p.

JIANG, Guozhan; NOWAKOWSKI, Daniel J. y BRIDGWATER, Anthony V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. En: THERMOCHIMICA ACTA. Oct 13,.p. 61–66

KAISER,E. R. y FRIEDMAN,S. B. The pyrolysis of refuse components.1967. 247-256

KHAWAM, Ammar y 2006. FLANAGAN, Douglas R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B. Sep 7,.vol. 110, no. 35, p. 17315-17328

LAILER, Keith J. Chemical kinetics. [Consultado el Apr 4,2018]. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/chemical-kinetics>

LÉDÉ, Jacques. Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose. En: JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS. Dic 30,2011.p. 17-32

LIN, Tunei; GOOS, Elke y RIEDEL, Uwe. A sectional approach for biomass: Modelling the pyrolysis of cellulose. May 14,2003.p. 246-253

LÓPEZ, Pasquali y HERRERA,H. Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues. En: THERMOCHIMICA ACTA. 1997. p. 39-46

MARTÍNEZ, Juan Daniel, et al. Waste tyre pyrolysis; A review. marzo,.p. 180-210

MAŠEK, Ondřej, et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. En: FUEL. Ene.,p. 151-155

MENDOZA GENEY, Libardo. Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia (Bogotá), 2016. p. 1-249.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA y UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA (UPME). 2015. Integración de las energías renovables no convencionales en Colombia.

MURTHY,Pushpa S. y MADHAVA NAIDU,M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. 2012. 45-58.

NATIONAL GEOGRAPHIC. ¿Qué es el calentamiento global? Sep 05, 2010. Disponible en: <http://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/que-es-el-calentamiento-global>

PARIKH, Jigisha; CHANNIWALA,S. A. y GHOSAL,G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. En: FUEL.2005. vol. 84, no. 5, p. 487-494

PÉREZ, Iñigo, et al. Agotamiento de los recursos fósiles y escenarios socio-económicos: Un enfoque integrado. Sep,2014.p. 1-62

RAMIAH,M. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. En: JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE.1970. p. 1323-1337

ROY,C., *et al.* Conversion of used Tires to Carbon Black and Oil Pyrolysis. En: Rubber recycling. 2005. 1-39 p.

SAN MIGUEL, Guillermo y GUTIERREZ, Fernando. Tecnologías para el uso de transformación de biomasa energética. Universidad Politécnica de Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2015. 180- 185 p.

SECRETARÍA DE DESARROLLO SOCIAL, México. Manual Técnico-administrativo para el servicio de Limpia Municipal. México: 2001. 101-105 p.

SECRETARÍA JURÍDICA DISTRITAL DE LA ALCALDÍA MAYOR DE BOGOTÁ, D C. PROYECTO DE ACUERDO 342 DE 2014. Disponible en: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=60039>

THURNER, Franz; MANN,Uzi and BECK,Steven R. Kinetic instigation of wood pyrolysis. 1980. 1-58

TISCAREÑO LECHUGA F. ABC para comprender reactores químicos con multireacción; México D.F.: Reverté Ediciones; 2008:1-685.

URIEN, Andrea. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2013. p. 1-83.

VARHGYI, Gabor, et al. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. En: JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS. 1997. p. 73-87

VYAZOVKIN, Sergey, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. En: THERMOCHIMICA ACTA. vol. 520,2011. no. 1, p. 1-19

WANG, Gang, et al. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. En: FUEL. Mar 26,2007.p. 552-55

WHITE, John; CATALLO, James y LEGENDREA, Benjamin. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. En: JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS. May,2011.p. 1-33