

## Guachapelí contra Marabú y la cinética de sus pirólisis

### *Guachapelí vs Marabú and the Kinetic pyrolysis*

*M.Sc. Manuel Ángel Cantos Macías<sup>I</sup>, Dra.C. Omaidá Quesada González<sup>II</sup>,  
Lic. Rafael Rodríguez Mcfarlanes<sup>III</sup>, Dr.C. Angel Luis  
Brito Soubanell<sup>III</sup>, Lic. Abdel Casanova Gómez<sup>IV</sup>*

*oquesada@uo.edu.cu*

*<sup>I</sup> Universidad Técnica de Manabí, Manabí, Ecuador. <sup>II</sup> Universidad  
de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba. <sup>III</sup> Centro de Energía  
y Refrigeración, Universidad de Oriente, Cuba. <sup>IV</sup> Centro  
de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, Cuba.*

Recibido: 4 de mayo de 2017

Aprobado: 6 de julio de 2017

### Resumen

La utilización de residuos forestales o de arbustos considerados plagas como el marabú como recurso renovable de energía, cobra importancia económica y medio ambiental. Este trabajo tiene como objetivo caracterizar química y energéticamente las maderas Guachapelí (ecuatoriana) y Marabú (cubana) y estudiar sus cinéticas de desvolatilización pirolítica. Se realiza análisis elemental, inmediato y se emplean técnicas térmicas como ATG, TGD y CDB. Este estudio permitió demostrar que las características químicas de las biomásas investigadas, explican los altos valores de poder calórico superior determinados y justifican su aprovechamiento termoenergético. El análisis de la descomposición pirolítica de estas biomásas precisó los modelos cinéticos y las energías de activación para cada etapa y que la combinación de las ecuaciones de Coats (Integral) y Achar (Diferencial) contribuye a contrarrestar las limitaciones del método de ajuste de las funciones, en lo que respecta al modelo cinético y al cálculo de la energía de activación.

**Palabras clave:** residuos madereros, pirólisis, cinética, Guachapelí, Marabú.

### Abstract

The uses of forest residues or bushes, such as the Marabou, as a renewable resource of energy take economic and environmental importance. This work aims to characterize the Guachapelí (Ecuadorian) and Marabou (Cuban) woods chemically and energetically and study their kinetics of pyrolytic devolatilization. For this purpose, elemental, immediate analysis, and thermal analysis techniques such as Thermogravimetric Analysis, Differential Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetry were performed. The study showed that the chemical characteristics of the biomasses examined explain the high values of determined higher caloric power, and justify their sustainable thermal energy utilization. The kinetic analysis of the pyrolytic decomposition of these biomasses determined the kinetic models and activation energy for each step. Besides, the combination of the Coats (Integral) and Achar (Differential) equations contributes to counteract the limitations of the model-fitting Method with respect to the kinetic model.

**Keywords:** wood residues, pyrolysis, kinetic, Guachapelí, Marabú.

## Introducción

La biomasa es una de las alternativas que se valoran para reemplazar parcialmente los combustibles fósiles y disminuir la cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y material particulado, producidas durante procesos de conversión de energía [1].

Se considera como tal, a toda la materia orgánica producida biológicamente. Una de las grandes ventajas del uso de la misma para el aprovechamiento energético, es ser considerada una fuente de energía limpia, debido a su bajo contenido en nitrógeno y azufre, lo que provoca emisiones insignificantes de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) [2]. Además, desde el punto de vista medio ambiental el balance de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera es cero, ya que todo el CO<sub>2</sub> liberado durante el proceso de conversión de la biomasa es utilizado por las plantas a través de la fotosíntesis [3].

Desde el punto de vista químico, la biomasa es compleja y está constituida por tres componentes principales, celulosa, hemicelulosa y lignina. La descomposición térmica rompe los enlaces de estas moléculas, liberando su energía y obteniéndose productos finales de mayor valor añadido, que pueden ser utilizados con fines energéticos. No obstante, el empleo de la biomasa como materia prima para la producción de biocombustibles, exige reducir la complejidad de los biopolímeros que la componen y transformarlos en moléculas más simples [4].

A escala mundial, gran parte de la energía procedente de la biomasa que se produce a partir de maderas y sus residuos, seguido por los residuos sólidos urbanos, los agrícolas y los gases de vertedero [5]. Durante el proceso de aprovechamiento de las maderas para la actividad humana, se generan grandes cantidades de residuales, en el orden de las cincuenta toneladas. En Ecuador, como resultado de un programa de reforestación de árboles de rápido crecimiento y explotación, han sido sembradas numerosas hectáreas de Guachapelí (*Albizia guachapele*), las cuales están siendo aprovechadas generando residuos madereros no utilizados. En Cuba, el Marabú (*Dichrostachys cinérea*) constituye una especie indeseable considerada una plaga, que afecta algunas producciones económicas de la agricultura [6, 7].

Para la conversión de la biomasa en energía pueden utilizarse los procesos termoquímicos, los cuales generan combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, en dependencia de las condiciones experimentales [2]. Entre estos se encuentran la combustión, gasificación, licuefacción y la pirólisis. Este último es objeto de estudio en

este trabajo y se define como un proceso de transformación de la biomasa mediante la aplicación de energía y en ausencia de oxígeno [8].

El conocimiento de los parámetros cinéticos que determinan los procesos de termodescomposición y particularmente los pirolíticos, aportan criterios que favorecen la viabilidad tecno-económica de los mismos y permiten una óptima recuperación energética [9]. Este trabajo tiene como objetivo caracterizar química y energéticamente las maderas Guachapelí (ecuatoriano) y Marabú (cubano) y estudiar comparativamente sus cinéticas de devolatización pirolítica, con la finalidad de valorar su empleo como fuente de energía.

### Fundamentación teórica

Para estudiar la velocidad de una reacción heterogénea, cuando se emplean métodos no isotérmicos, la expresión básica que define este parámetro es la (1):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

donde

T es la temperatura absoluta

Z el factor pre-exponencial

E la energía de activación aparente (J/mol)

R la constante molar de los gases

$\beta$  es la velocidad de calentamiento

$f(\alpha)$  es el modelo cinético de reacción

Este modelo describe la dependencia de la velocidad de reacción con el grado de avance ( $\alpha$ ) de la reacción (tabla 1) [10]. El grado de avance de la reacción es calculado a partir de la expresión matemática (2).

$$\alpha = \frac{m_{inicial} - m_t}{m_{inicial} - m_{final}} \quad (2)$$

donde

$m_{inicial}$  y  $m_{final}$  son las masas inicial y final

$m_t$  es la masa en el instante t

**TABLA 1. FUNCIONES DIFERENCIALES  $f(\alpha)$  E INTEGRALES  $g(\alpha)$  MÁS COMUNES UTILIZADAS EN EL MÉTODO DE AJUSTE DE MODELO**

Modelo	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Difusión unidimensional	D1	$\frac{1}{2\alpha}$	$\alpha^2$
Difusión bidimensional	D2	$\frac{-1}{\ln(1-\alpha)}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Difusión tridimensional (Jander)	D3	$\frac{3(1-\alpha)^{3/2}}{2[1-(1-\alpha)^{3/2}]}$	$[1-(1-\alpha)^{3/2}]^2$
Difusión tridimensional (Ginstring-Brounshtein)	D4	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{3/2}-1]}$	$(1-2\frac{\alpha}{3})-(1-\alpha)^{3/2}$
Crecimiento unimolecular	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Fase de frontera controlada	$Rn(1 \leq n \leq 3)$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$	$\alpha; n=1$ $[1-(1-\alpha)^{1/2}]; n=2$ $[1-(1-\alpha)^{1/3}]; n=3$
Nucleación y crecimiento (Avrami-Eroteev)	$Am(0,5 \leq m \leq 4)$	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$

En cinética de sistemas heterogéneos, la validez de la ecuación de Arrhenius está asociada a la interpretación física que se les atribuya a los valores experimentales de la energía de activación y el factor pre-exponencial. La primera está directamente relacionada con la entalpía de activación y el segundo con la frecuencia de vibración de los átomos en la red cristalina [11].

Para el estudio de la cinética de éstas reacciones a partir de técnicas de análisis térmico, pueden utilizarse el método de ajuste de las funciones con sus diversas expresiones diferenciales o integrales o los métodos de isoconversión o de cinética libre.

### Método de ajuste de las funciones

De forma general, el método se basa en el ajuste por correlación estadística de una serie de modelos matemáticos (diferenciales o integrales) que describen la cinética de una reacción heterogénea [10]. Para el estudio cinético se tomaron las ecuaciones de Coats-Redfern (método integral) y Achar (método diferencial), las que se explican a continuación.

### Método de Coats-Redfern

Integrando la ecuación (1) y aproximando la integral de temperatura (la cual no tiene solución exacta) mediante la serie asintótica y tomando hasta el primer término de la

serie, al aplicar logaritmos y reordenar, para un programa de calentamiento no isotérmico se tiene la ecuación (3):

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left( \frac{ZR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Graficando el miembro izquierdo para cada función  $g(\alpha)$  con respecto a  $1000/T$  se obtiene  $E$  y  $Z$  de la pendiente y el intercepto respectivamente. El modelo se obtiene por el mejor ajuste lineal a través del coeficiente de correlación.

Desde el punto de vista matemático, que un modelo cinético muestre un  $r \approx 1$ , significa que los datos experimentales se ajustan mejor a la expresión matemática que representa dicho modelo en particular. Desde el punto de vista físico, significa que la velocidad de esa reacción en particular está determinada por ese modelo, porque es la etapa más lenta de la misma [10].

Ecuaciones diferenciales:

Estas son más empleadas cuando se puede medir directamente la velocidad del cambio de la propiedad física  $d\alpha/dt$  que al tener solución exacta brinda más confiabilidad en los resultados [9].

### Método de Achar o Método diferencial directo

A partir de reordenar y aplicar logaritmo natural a la expresión (1) se obtiene la (4):

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) - \ln(f(\alpha)) = \ln \left( \frac{Z}{\beta} \right) - \left( \frac{E}{RT} \right) \quad (4)$$

Al graficar el miembro izquierdo vs.  $1000/T$  para cada función  $f(\alpha)$ , el modelo cinético que mejor describe la reacción es seleccionado a partir de los valores del coeficiente de correlación ( $r$ ); la  $E_a$  (kJ/mol) y el factor pre exponencial ( $Z$ ) se calculan de la pendiente y del intercepto respectivamente. Entonces, el valor de la pendiente estará relacionado con el término  $E/R$  y el intercepto con  $\ln Z/\beta$  [9].

### Materiales y métodos

En el caso de la madera ecuatoriana, la misma se obtuvo en el Centro de Comercialización ubicado en Portoviejo, Manabí. Allí, el tronco es acerado y preparado para su comercialización en dependencia de sus diferentes usos. La muestra objeto de estudio, forma parte de los residuos forestales del centro de comercialización y se escogieron en forma de pequeños trozos por un mes, en particular los días 1, 10, 20 y 30. En el caso del marabú cubano se escogieron trozos de diferentes zonas del

municipio San Luis, Provincia Santiago de Cuba, donde abunda esta especie. Ambas muestras, fueron transportadas debidamente empacadas hasta el laboratorio BIOLAG de la Universidad Carlos III de Madrid. En dicho laboratorio se trituró cada biomasa por separado, pero uniendo en el caso de Guachapelí los días de recolección 1-20 y 10-30 y en el caso del marabú uniendo las zonas 1-3 y 2-4. La trituración se realizó utilizando molino de cuchillas Tipo MS 2000 marca ReTsch hasta tamaño de partícula de 4mm (medido con el tamiz interior del molino). Posteriormente se mezclaron ambas porciones para la misma biomasa y se trituró dos veces más en dicho molino, hasta disminuir tamaño de partícula a 2 y 1 mm respectivamente. A continuación, se seca el material en estufa universal marca Memmert, según norma UNE-EN\_14774-1:2010. Finalmente se tamizó en una máquina cribadora AS 200 marca ReTesch durante 15 minutos, utilizando una frecuencia 180 vibraciones/min y se selecciona la porción cuyo tamaño de partícula se encuentra comprendido entre 53-106 micras para cada biomasa. Las cantidades de sólidos triturados de cada especie forestal fueron reducidas, aplicando varias veces la técnica de cuarteo, hasta obtener 4 kg de muestra homogénea, para cada una de las maderas estudiadas. Las mismas se almacenaron en recipientes de polietileno, lugares frescos, no expuestos al sol y protegidas de contaminación.

El análisis inmediato de las muestras se realizó utilizando dos equipos: la humedad (Norma UNE-EN\_14774-1:2010) y materia volátil (Norma UNE-EN\_15148:2010) a través de un TGA Q500 TA Instruments., el poder calórico superior se realiza en un calorímetro Parr 6300, utilizando muestras de 1+/-0,5 g por triplicado, para garantizar su repetibilidad. El análisis elemental se lleva a cabo en el laboratorio de biomasa del INER (Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables), de acuerdo a la norma EN\_15104:2011.

El análisis térmico simultáneo se efectuó en un equipo NETZSCH STA 449F3m, con técnicas TGA, ATD y DSC combinadas. Se utiliza la velocidad de calentamiento 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 60 ml/min para garantizar la atmósfera inerte con muestras de 0,5 mg. El procesamiento de los datos se realizó en el software Origin 6.1.

## **Resultados y discusión**

El análisis elemental y el análisis inmediato determinan el comportamiento de la biomasa durante los procesos de transformación química y termoquímica. El primero es utilizado para la cuantificación de los elementos químicos fundamentales presentes en la biomasa, mientras que el segundo básicamente sirve para identificar la fracción de la

biomasa en la que se encuentra almacenada su energía química (compuestos volátiles y carbón fijo) y la fracción inerte (humedad y cenizas) [12]. En las tablas 2 y 3 se presentan los resultados de ambos análisis.

El mayor contenido de carbón (tabla 2) y de volátiles (tabla 3) en Guachapelí explican su mayor poder calórico (tabla 3), que la convierte en más atractiva para aplicaciones termoenergéticas. No obstante, el marabú cubano no debe desestimarse pues algunos autores consideran que los valores máximos de poder calórico superior de las biomásas lignocelulósicas, se encuentran entre 12-19 MJ/Kg [12]. Muy relacionado con esto, debe estudiarse otros residuos existentes en Cuba como el bagazo de la caña, dado su disponibilidad y mayor poder calórico. Los contenidos de humedad menores al 5 % justifican la aplicación de procesos de pirólisis para su termoconversión, así como el interés de obtener en trabajos futuros carbón vegetal a través del mismo, para ser utilizado como fuente de energía. Ambas maderas no contaminan significativamente al medio ambiente, debido a sus pequeños contenidos de nitrógeno y azufre, lo que caracteriza este tipo de material.

**TABLA 2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS ELEMENTAL PARA AMBAS BIOMASAS Y SU COMPARACIÓN CON LOS VALORES REPORTADOS POR OTROS AUTORES**

Biomasa	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Guachapelí	50,07	4,67	0,26	0,64	44,36
Marabú	46,34	3,33	0,56	0,49	49,28
Cardoon [13]	41,6	6,1	0,8	0,05	43,8
Teca Nigeriana [14]	49,6	6,3	0,4	-	43,7
Bagazo de caña [13]	49,6	5,71	0,21	0,03	41,1

**TABLA 3. ANÁLISIS INMEDIATO DE LAS MADERAS ESTUDIADAS**

Biomasa	Humedad (%)	Volátiles (%)	HHV (MJ/kg)
Guachapelí	4,90	72,27	19,77
Marabú	3,40	50,04	18,06
Teca Nigeriana [14]	-	-	19,8
Bagazo de caña [13]	-	-	18,9

En cuanto a su comportamiento térmico, se asume de forma general que la biomasa lignocelulósica es estable hasta 200 °C, con variaciones de masas despreciables que en el mayor de los casos están asociadas con pérdidas de humedad y de los productos más volátiles [15]. Por esa razón en este trabajo, no se tiene en cuenta las primeras variaciones de masa de los registros térmicos presentados en las figuras 1 y 2.

El perfil térmico de la biomasa lignocelulósica es aproximadamente la suma de las contribuciones de sus constituyentes fundamentales, hemicelulosa, celulosa y lignina y es característico de estos materiales [13]. Algunos estudios por ATG han revelado, que la degradación de estos componentes tiene lugar en rangos de temperaturas muy concretos, indicando que etapas claves en el proceso de descomposición de la biomasa ocurren en intervalos de temperatura específicos [15].

Con base en lo anterior y en los evidentes cambios que experimentan las curvas ATG y TGD, en los registros térmicos simultáneos de las biomásas objeto de estudio representados en las figuras 1 y 2, se identifican en las mismas, 3 etapas involucradas en el craqueo pirolítico de estos materiales y que están relacionadas con la desvolatilización de la hemicelulosa, celulosa y lignina respectivamente. Otros autores [9, 12-15] han considerado la existencia de las mismas. Estos intervalos de temperatura que identifican dichas etapas, constituyen la base para la realización del estudio cinético.

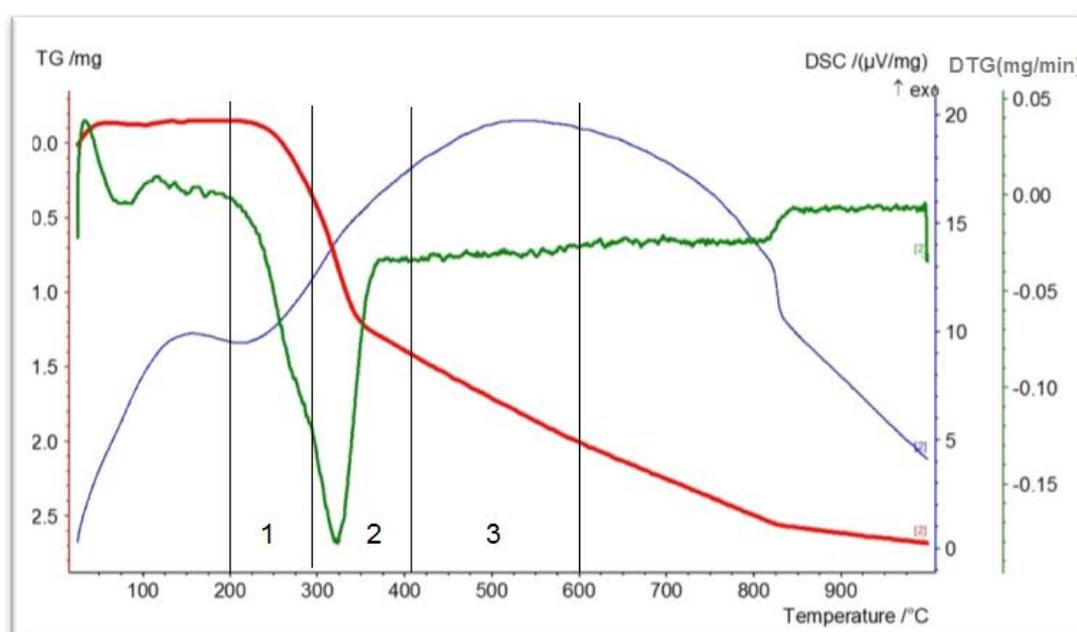


Fig. 1. Curvas de análisis térmico simultáneo de Guachapelí

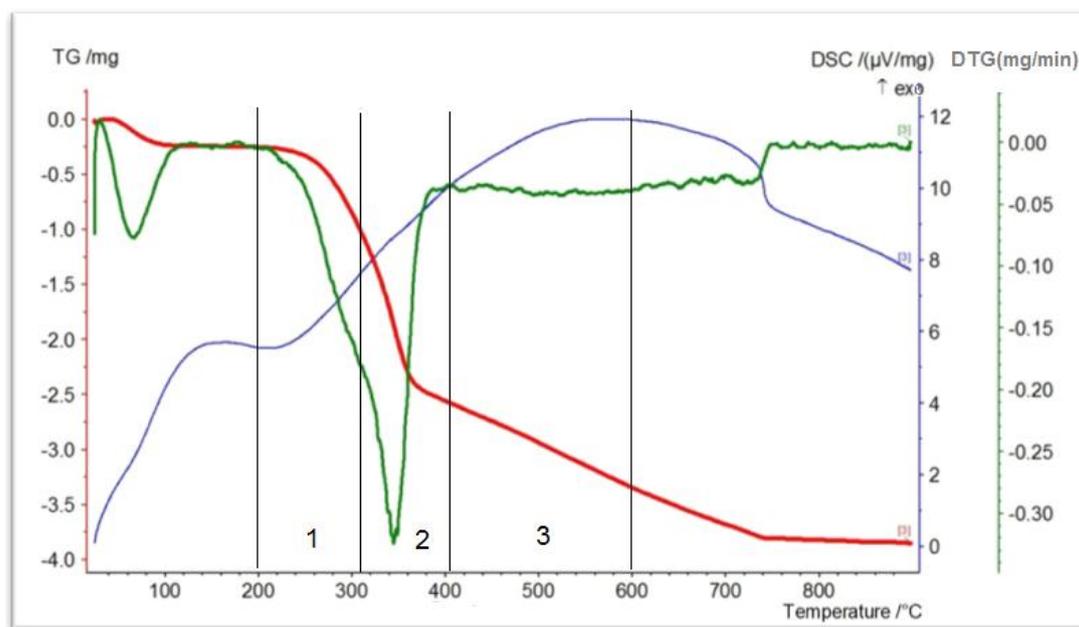


Fig. 2. Curvas de análisis térmico simultáneo de Marabú

El estudio cinético del craqueo pirolítico de la biomasa es importante porque aporta información que tributará a la selección o diseño de equipos para los escalados tecnológicos, que mejoren el aprovechamiento energético de estos materiales. A continuación, se discuten los resultados obtenidos al abordar la cinética de las 3 etapas involucradas en este proceso, cuando se aplican el método de ajuste de las funciones y en particular las ecuaciones de Coats (Integral) y Achar (Diferencial).

Las tablas 4 y 5 muestran los resultados obtenidos al estudiar la cinética de la descomposición de la hemicelulosa contenida en las biomásas Guachapelí y Marabú.

**TABLA 4. DESCOMPOSICIÓN PIROLÍTICA DE LA HEMICELULOSA PRESENTE EN GUACHAPELÍ, PARÁMETROS CINÉTICOS CALCULADOS AL UTILIZAR EL MÉTODO DE AJUSTE DE LAS FUNCIONES**

GUACHAPELI - HEMICELULOSA				
MODELO CINÉTICO	ECUACIÓN DE COATS		ECUACIÓN DE ACHAR	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
<b>D1</b>	0,98	260,3	0,94	251,4
<b>D2</b>	0,99	277,4	0,96	275,2
<b>D3</b>	0,99	292,4	0,97	293,3
D4	0,99	278,9	0,66	88,8
<b>F1</b>	0,99	147,5	0,94	146,3
R1	0,98	125,8	0,85	105,8
<b>R2</b>	0,99	136,8	0,92	128,5
<b>R3</b>	0,99	141,8	0,93	134,4
<b>A 0,5</b>	0,98	261,1	0,98	310,9
A1	0,91	104,8	0,94	146,3
A2	0,39	26,7	0,75	64,0
A3	0,06	0,7	0,48	36,6
A4	0,09	12,4	0,24	22,9

De forma general, para la selección del modelo cinético se utiliza el criterio del coeficiente de correlación lineal cercano a uno, debido a que las ecuaciones cinéticas utilizadas responden a una línea recta. Cuando para una reacción o etapa del proceso en particular, varios modelos presentan valores de r cercanos entre ellos y próximos a uno, se considera hasta un  $\Delta r=0,06$  para distinguir los modelos más probables, dentro de una misma ecuación cinética, en este caso Coats o Achar. Luego de identificados los modelos más probables, se comparan los resultados obtenidos para ambas ecuaciones cinéticas y se escogen los modelos cinéticos que se repiten entre los probables, como los que determinan la velocidad de la reacción para esa etapa del proceso de descomposición pirolítica.

**TABLA 5. DESCOMPOSICIÓN PIROLÍTICA DE LA HEMICELULOSA PRESENTE EN EL MARABÚ, PARÁMETROS CINÉTICOS CALCULADOS AL UTILIZAR EL MÉTODO DE AJUSTE DE LAS FUNCIONES**

MARABU - HEMICELULOSA				
MODELO CINÉTICO	ECUACIÓN DE COATS		ECUACIÓN DE ACHAR	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
<b>D1</b>	0,97	244,3	0,98	216,3
<b>D2</b>	0,98	258,2	0,99	236,3
<b>D3</b>	0,99	272,2	0,99	253,5
D4	0,98	260,4	0,26	47,7
<b>F1</b>	0,99	135,4	0,98	123,0
<b>R1</b>	0,97	117,8	0,97	89,7
<b>R2</b>	0,98	127,4	0,99	107,5
<b>R3</b>	0,99	131,7	0,99	112,6
<b>A 0,5</b>	0,97	245,5	0,99	270,2
A1	0,90	101,4	0,98	123,0
A2	0,49	29,4	0,89	54,2
A3	0,02	5,4	0,68	30,2
A4	0,01	6,6	0,41	18,1

A partir de estos criterios se encontró que la etapa de descomposición pirolítica de la hemicelulosa contenida en la biomasa Guachapelí (tabla 4), presenta una cinética compleja porque varios modelos muestran coeficientes de correlación muy cercanos a uno. Tanto para la ecuación de Coats, como para la de Achar, se distinguen varios modelos cinéticos entre los probables, de ellos se escogen D1, D2, D3, F1, R2, R3 y A 0,5. Esta dificultad para escoger un modelo cinético único en esta etapa de descomposición de la hemicelulosa, fue reportada en otros trabajos donde se estudió la cinética de la descomposición pirolítica de la cáscara de naranja [9] y se demostrará su ocurrencia más adelante también en el Marabú.

En nuestra consideración, esta dificultad puede estar atribuida a que, aunque en este intervalo de temperatura (200-300 °C) prevalece principalmente la ecuación de descomposición de la hemicelulosa, por ser el constituyente más inestable térmicamente de la biomasa, debido a su estructura. A temperaturas cercanas a 300 °C puede iniciar también en menor proporción la descomposición de los fragmentos más volátiles de la lignina. Otros autores han simulado teóricamente estos procesos de descomposición

pirolítica de los principales constituyentes de la biomasa por separado y han propuesto intervalos para la lignina entre (200-500 °C) [14] y (200-600 °C) [13].

**TABLA 6. DESCOMPOSICIÓN PIROLÍTICA DE LA CELULOSA PRESENTE EN GUACHAPELÍ, PARÁMETROS CINÉTICOS CALCULADOS AL UTILIZAR EL MÉTODO DE AJUSTE DE LAS FUNCIONES**

GUACHAPELI-CELULOSA				
MODELO CINÉTICO	ECUACIÓN DE COATS		ECUACIÓN DE ACHAR	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0,65	119,0	0,01	11,6
D2	0,72	150,4	0,40	52,5
D3	0,82	182,0	0,78	106,2
D4	0,75	154,1	0,55	147,5
F1	0,85	107,1	0,73	52,5
R1	0,60	54,3	0,66	47,3
R2	0,75	75,6	0,04	2,5
R3	0,80	85,8	0,26	19,1
<b>A 0,5</b>	0,43	92,4	<b>0,90</b>	156,6
A1	0,10	25,1	0,73	52,5
A2	0,81	83,8	0,04	1,4
<b>A3</b>	<b>0,90</b>	103,4	0,19	18,9
<b>A4</b>	<b>0,92</b>	113,2	0,34	27,7

Sin descartar, que pueda iniciarse también el proceso de descomposición de la celulosa, así como otras reacciones que ocurren al margen de la desvolatilización de los constituyentes principales. Esta diversidad de reacciones químicas ocurriendo en mayor o menor medida, hacen de esta etapa la más compleja y esa misma diversidad propicia que varios modelos cinéticos se ajusten a los datos experimentales. Aunque vale resaltar que en su mayoría corresponden a modelos difusivos y de avance de la interfase de la reacción, que son los propuestos por otros autores [9] para esta etapa. Los valores de energía de activación calculados a partir de ambas ecuaciones se encuentran entre 125-310 kJ/mol y son similares a los reportados en otros trabajos relacionados [1, 9, 12-15].

En la tabla 5 se muestran los resultados cinéticos para la desvolatilización de la hemicelulosa del Marabú, cuando se utilizan las ecuaciones cinéticas de Coats y Achar. Los modelos cinéticos seleccionados fueron D1, D2, D3, F1, R1, R2, R3 y A0,5 y los valores de energía de activación se encuentran entre 89-272 kJ/mol. Llama la atención la gran coincidencia de estos resultados con los obtenidos para esta misma etapa en

Guachapelí, por lo que toda la discusión antes realizada es aplicable también en esta etapa.

**TABLA 7. DESCOMPOSICIÓN PIROLÍTICA DE LA CELULOSA PRESENTE EN EL MARABÚ, PARÁMETROS CINÉTICOS CALCULADOS, AL UTILIZAR EL MÉTODO DE AJUSTE DE LAS FUNCIONES**

MARABU- CELULOSA				
	ECUACIÓN DE COATS		ECUACIÓN DE ACHAR	
MODELO CINÉTICO	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0,75	159,3	0,06	4,1
D2	0,82	198,1	0,26	61,0
D3	0,88	232,4	0,77	146,5
D4	0,83	200,1	0,42	163,3
F1	0,92	139,4	0,81	77,9
R1	0,72	74,4	0,67	79,7
R2	0,83	99,2	0,06	0,4
R3	0,87	111,0	0,25	25,7
<b>A0,5</b>	0,53	124,0	0,92	226,3
A1	0,06	25,9	0,81	77,9
A2	0,76	100,8	0,06	1,5
<b>A3</b>	0,86	125,8	0,23	23,5
<b>A4</b>	0,90	138,2	0,43	36,0

En las tablas 6 y 7 aparecen los resultados del análisis cinético del craqueo pirolítico de la celulosa presente en las biomásas Guachapelí y Marabú respectivamente, cuando se utiliza el método de ajuste de las funciones y las ecuaciones cinéticas ya referidas. Por la similitud entre ellos vamos a discutirlos de manera conjunta. En el caso de Coats se seleccionan los modelos A3 y A4 y para Achar un único modelo A0,5 es precisado para ambas biomásas. En esta etapa se demuestra lo imprescindible de usar más de una ecuación cinética, sobre todo en lo que respecta a la selección de los modelos cinéticos. Para la misma prevalecen los modelos relacionados con la etapa nucleación de la fase nueva, como los que determinan la velocidad de reacción. Las energías de activación se encuentran entre 103-156 kJ/mol para Guachapelí y entre 125-226 kJ/mol para Marabú. Vuelve a suceder que estos valores son comparables a los reportados por otros autores [1, 9, 12-15].

En las tablas 8 y 9 se muestran los resultados relacionados con la desvolatilización de la lignina, constituyente más estable de las biomásas lignocelulósicas, en este caso Guachapelí y Marabú respectivamente. Los modelos cinéticos seleccionados por ambas

ecuaciones cinéticas fueron D2 y D3, válidos para las dos biomásas. Vuelve a suceder que la aplicación de las dos ecuaciones cinéticas ayuda a disminuir el número de modelos cinéticos precisados. Los valores de energía de activación son similares a los obtenidos y se encuentran entre 97-167 kJ/mol para Guachapelí y 108-176 kJ/mol para Marabú.

**TABLA 8. DESCOMPOSICIÓN PIROLÍTICA DE LA LIGNINA PRESENTE EN GUACHAPELÍ, PARÁMETROS CINÉTICOS CALCULADOS AL UTILIZAR EL MÉTODO DE AJUSTE DE LAS FUNCIONES**

GUACHAPELI - LIGNINA				
MODELO	ECUACIÓN DE COATS		ECUACIÓN DE ACHAR	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0,86	131,6	0,82	64,8
<b>D2</b>	0,86	137,7	0,94	97,1
<b>D3</b>	0,85	167,5	0,96	136,4
D4	0,87	141,2	0,71	-65,0
F1	0,89	73,2	0,76	69,2
R1	0,80	57,8	0,22	5,8
R2	0,85	65,1	0,72	32,1
R3	0,86	67,7	0,74	44,5
A 0,5	0,83	125,1	0,25	173,7
A1	0,60	39,1	0,76	69,2
A2	0,01	3,9	0,16	20,4
A3	0,59	18,3	0,02	3,3
A4	0,79	25,5	0,02	5,2

**TABLA 9. DESCOMPOSICIÓN PIROLÍTICA DE LA LIGNINA PRESENTE EN EL MARABÚ, PARÁMETROS CINÉTICOS CALCULADOS, AL UTILIZAR EL MÉTODO DE AJUSTE DE LAS FUNCIONES**

MARABU - LIGNINA				
MODELO CINÉTICO	ECUACIÓN DE COATS		ECUACIÓN DE ACHAR	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0,86	137,3	0,89	78,3
<b>D2</b>	<b>0,90</b>	155,1	<b>0,96</b>	108,3
<b>D3</b>	<b>0,94</b>	176,3	<b>0,97</b>	144,6
D4	<b>0,91</b>	160,3	0,57	58,5
F1	<b>0,95</b>	92,1	0,81	71,8
R1	0,84	62,2	0,36	3,1
R2	<b>0,91</b>	75,9	0,83	37,5
R3	<b>0,92</b>	81,7	0,82	49,0
A 0,5	0,80	126,1	<b>0,96</b>	179,2
A1	0,15	21,2	0,81	71,8
A2	0,36	31,3	0,22	21,8
A3	0,60	48,8	0,02	4,3
A4	0,68	57,6	0,02	4,4

A modo de resumen, el estudio cinético del craqueo pirolítico de las biomásas Guachapelí y Marabú permitió precisar que:

- La descomposición de los constituyentes principales de la biomasa están determinadas por los siguientes modelos cinéticos: la hemicelulosa por modelos cinéticos difusivos y de avance de la interfase de reacción; la etapa de la celulosa por modelos de nucleación y la lignina por modelos difusivos. Estos resultados contrarrestan la suposición que a priori algunos autores hacen cuando consideran que los modelos cinéticos que determinan la degradación pirolítica de la biomasa son los F1 [13]. Los valores de energía de activación precisados para cada etapa y biomasa se encuentran entre 89-310 kJ/mol y son comparables a los reportados por otros autores.
- Los modelos cinéticos que prevalecen para cada etapa son los mismos, independientemente del tipo de biomasa, lo que demuestra la menor influencia de este parámetro en el estudio.
- A través de la ecuación de Achar se identifican un menor número de modelos cinéticos como probables, con relación a Coats. Esta mayor precisión puede explicarse porque las ecuaciones diferenciales no necesitan aproximaciones matemáticas, debido a la no solución exacta de la integral de la temperatura. No obstante, en trabajos de cinética de

procesos pirolíticos de biomásas lignocelulósicas, la ecuación de Coats, está entre las más utilizadas.

## Conclusiones

*Las características químicas de las biomásas Guachapelí y Marabú de diferentes orígenes, con altos contenidos de carbono y menores de nitrógeno, azufre y humedad, explican los valores de poder calórico superior precisados y justifican su aprovechamiento termoenergético sostenible. La combinación de las ecuaciones de Coats (Integral) y Achar (Diferencial) en el estudio cinético realizado, contribuye a contrarrestar las limitaciones del método de ajuste de las funciones en lo que respecta al modelo cinético y al cálculo de la energía de activación.*

## Referencias bibliográficas

1. SEBASTIÁN, F.; GARCÍA GALINDO, D.; REZEAU, A. Energía de la biomasa. 1ra Edición. España, 2010. ISBN 978-84-92774-91-3.
2. ZHANG, Q.; CHANG, J. "Review of biomass pyrolysis oil properties". *Energy Conversion and Management*. 2007, **48** (1), 87-92.
3. VAN DER WERF, G. R. *et al.* "CO<sub>2</sub> emissions from forest loss". *Nature Geoscience*. 2009, **2**, 737-738.
4. DEMIRBAS, A. "Combustion Systems for Biomass Fuel. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects". *Energy Sources*. 2007, **29** (4), 303-312.
5. BAHNG, M. K.; MUKARAKATE, C.; ROBICHAUD, D. J.; NIMLOS, M. R. "Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review". *Analytica Chimica Acta*. 2009, **651** (29), 117-138.
6. VINUEZA, M. Ficha técnica maderable, Ecuador Forestal, 2016.
7. ACUÑA, J. B. *Plantas indeseables en los cultivos cubanos*. 1ra edición. Instituto de Investigaciones Tropicales. La Habana, Academia de Ciencias de Cuba, 1974.
8. DEMIRBAS, A. "Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004, **72** (2), 243-248.
9. QUESADA, O., TORRES, E., ALFONSO, F. E. "Estudio de la degradación térmica del residuo de la naranja". *Revista Cubana de Química*. 2011, **23** (1), 25 -33.

10. JANKOVIC, B. “Kinetic analysis of the non isothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods”. *Chemical Engineering Journal*. 2007, **30**, 12-22.
11. GALWEY, A., BROWN, M. “Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?”. *Thermochimica Acta*. 2002, **386**, 91-98.
12. SEBASTIÁN, N. F; GARCÍA, G., REZEAU, D. A. *Energía Renovable. Energía de la Biomasa (I)*. 1ra Edición. Zaragoza: Prensa Universitaria de Zaragoza, 2010. ISBN 978-84-92774-91-3.
13. DAMARTZIS, D. VAMVUKA, SFAOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. “Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)”. *Bioresource Technology*. 2011, **102**, 6230-6238.
14. BALOGUN, A.; LASODE, O.; MCDONALD, A. “Devolatilization kinetic and pyrolytic analyses of *Tectona grandis* (teak)”. *Bioresource Technology*. 2014, **156**, 57-62.
15. NOGALES, S. *Reducción de las emisiones asociadas a la combustión y pirólisis de la biomasa mediante diversos métodos*. Tesis en opción al título de Doctor. Universidad de Extremadura, 2015.