



Universidad Nacional del Comahue

FACULTAD DE INGENIERÍA

RECUPERACIÓN DE VALOR DE RESIDUOS DE
BIOMASA DE ORIGEN SILVESTRE Y
AGROINDUSTRIAL DE LA NORPATAGONIA
MEDIANTE PIROGASIFICACIÓN

RODRIGO AGUSTIN TORRES SCIANCALEPORE

Director: Dr. Germán Mazza

Codirector: Dr. Gastón Galo Fouga

Tesis presentada para obtener el grado de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Neuquén, 2024

**Recuperación de valor de residuos de biomasa de
origen silvestre y agroindustrial de la
Norpatagonia mediante pirogasificación.**

Tesis doctoral de

Ing. Rodrigo Agustin Torres Sciancalepore

Aprobada por la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional
del Comahue para el otorgamiento del grado académico de

Doctor en Ingeniería

Dirección de Tesis: **Dr. Germán Mazza**

Co-Dirección de Tesis: **Dr. Gastón Galo Fouga**

Jurado de Tesis:

Dra. Silvia Barbosa

Dra. Miryan Cassanello

Dr. Luciano Carlos

Lugar y Fecha de Defensa Oral:

Neuquén, 26 de noviembre de 2024

El presente trabajo de Tesis Doctoral se llevó a cabo en el Grupo de Ingeniería de Reactores y Procesos Químicos (GIRPQ) del Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN, unidad de doble dependencia del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Universidad Nacional del Comahue (UNCo), y en instalaciones del Departamento de Fisicoquímica y Control de Calidad, Gerencia Complejo Tecnológico Pilcaniyeu del Centro Atómico Bariloche (Comisión Nacional de Energía Atómica). La realización del trabajo de investigación se condujo mediante una beca Doctoral del CONICET, bajo la dirección del Dr. Germán Mazza y la codirección del Dr. Gastón Fouga.

Mi agradecimiento

- al Dr. Germán Mazza, por su dedicación al enseñarme tan valiosas lecciones sobre mundo de la investigación científica. Su apoyo y confianza permitieron que este trabajo se pudiera llevar a cabo.
- al Dr. Gastón Fouga, por recibirme como discípulo en la investigación experimental. Gracias por instruirme y estar siempre presente durante mis instancias en el Centro Atómico Bariloche.
- a la Dra. Rosa Rodríguez, por su respaldo y colaboración, estableciendo lazos de cooperación entre San Juan y Neuquén en la temática de investigación.
- a la Dra. Daniela Asensio, por ser un apoyo constante en la redacción de los trabajos de investigación, y por siempre impulsarme a mejorar.
- al Dr. José Soria, por tener la mejor predisposición de ayudarme siempre que me vi obstaculizado en la interpretación de los resultados.
- a la Dra. Daniela Nassini, por su cálida recepción en los laboratorios del Centro Atómico Bariloche, y su excelente predisposición e iniciativa de trabajar en conjunto.
- a la Dra. Ana Bohé, por su enorme gentileza y amabilidad al recibirme en los laboratorios del Centro Atómico Bariloche.
- a la Dra. Carmen Maturano, por su su gran soporte en la determinaciones de caracterización de los residuos. Gracias por tu generosidad y buena voluntad de siempre.
- al instituto PROBIEN, y a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue, por brindarme un espacio donde formarme como profesional.
- a las empresas *Flores Norpatagónicas S.R.L*, *Establecimiento Humberto Canale S.A.* y *Natural Juice S.A.* por su enorme predisposición y colaboración en

brindar los residuos requeridos para llevar a cabo la investigación de la presente tesis.

- a las maravillosas personas que conocí durante mis instancias en el Centro Atómico Bariloche: Agustín (el puma), Cristina, Ariel (Gastón y Pullao), gracias por su asistencia en los laboratorios siempre que la necesité. A mis colegas y amigos que conocí en el camino: Edgar, Carlos, Pablo, Adriana, Leandro, Marina, Rodrigo, Iván, Andy, Juan, Javier, Jean, Gonzalo, Amián, gracias por la buena onda y por hacer de las estadías en Bariloche mucho mejor.
- y profundo amor a las personas más importantes: a mi madre, mi padre, mis hermanas Paloma y Candela, y a mi pareja y compañero de vida, Narciso. Gracias por su enorme e incondicional apoyo y confianza de siempre. Los amo.

Rodrigo A. Torres Sciancalepore

Resumen

La región de la Norpatagonia es una zona de una importante actividad agroindustrial, entre las cuales cabe mencionar la producción de vinos y jugos frutales, fundamentalmente en la zona del Alto Valle de Río Negro y Neuquén. Además, existe una incipiente explotación del escaramujo de Rosa mosqueta, un arbusto invasivo altamente distribuido en la región cordillerana, para la producción de aceites de uso cosmético, dulces y jaleas o de harina no convencional. No obstante, el procesamiento de la biomasa lleva asociada la generación de un importante volumen de residuos, que reduce la rentabilidad productiva y, principalmente, produce un impacto negativo sobre el medio. En el plano de proponer soluciones y alternativas de tratamiento, surge una de las plataformas más importantes para el posprocesamiento exhaustivo de los productos secundarios (material residual): la plataforma termoquímica. La presente tesis doctoral se centra en el estudio de tratamientos termoquímicos, particularmente de pirólisis y gasificación, aplicados sobre distintos residuos agroindustriales y silvícolas para el aprovechamiento último de los recursos.

Se llevó a cabo la caracterización de residuos de uva, pera, rosa mosqueta y membrillo, proporcionados por productores regionales, para evaluar su potencial aprovechamiento mediante procesos de pirólisis y gasificación. Estos procesos permiten obtener productos tales como hidrocarburos gaseosos, gas de síntesis, mezclas líquidas de combustibles y compuestos aromáticos (bio-oil), además de una fracción sólida carbonosa (biochar), la cual presenta múltiples usos potenciales.

Para el diseño de reactores de pirólisis y gasificación, es indispensable el conocimiento preciso de la cinética de descomposición del residuo de biomasa, por lo que se condujo un modelado mediante termogravimetría (TGA) para la determinación de los parámetros cinéticos: energía de activación, factor pre-exponencial y función de la conversión. En las reacciones de gasificación también se determinó el orden de reacción respecto del agente gasificante. La metodología adoptada en esta tesis incluye la deconvolución matemática de los datos termogravimétricos para un modelado por reacciones múltiples en paralelo

de la descomposición de la biomasa. Asimismo se evaluaron las propiedades termodinámicas de activación de las reacciones involucradas.

Se llevó a cabo el estudio de los productos y rendimientos de pirólisis y gasificación obtenidos por los distintos residuos, y en diferentes condiciones. Por técnicas analíticas, tales como espectroscopía infrarroja, cromatografía gaseosa y espectrometría de masas, se analizaron los productos gaseosos y líquidos obtenidos por los tratamientos termoquímicos, encontrando productos de interés en fase gaseosa, entre ellos metano, metanol, etileno, monóxido de carbono e hidrógeno. La caracterización completa del bio-oil permitió encontrar grupos de compuestos pertenecientes a los ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles, aromáticos, entre otros. Los compuestos de la fracción líquida se pueden destilar para obtener productos específicos de interés, o utilizar como combustible debido a su elevado poder calorífico. Por último, se estudió la superficie del biochar por microscopía electrónica de barrido (SEM), con el objetivo de evaluar las transformaciones a nivel morfológico del sólido conforme avanza la pirólisis.

Con la finalidad de evaluar potenciales efectos sinérgicos en la pirogasificación de dos residuos distintos de rosa mosqueta, se condujeron experiencias de tratamientos termoquímicos aplicados a mezclas en diferentes proporciones. Los resultados indicaron un aumento en la producción de ciertos gases de interés en las mezclas de biomasa, tales como hidrógeno gaseoso, metano y monóxido de carbono. No obstante, se observó en varias reacciones de pirólisis, un aumento de la energía de activación, lo cual podría indicar que las mezclas son menos reactivas.

Por último, se realizó un estudio preliminar de la pirólisis conducida en un reactor de lecho fluidizado burbujeante. Para ello, se evaluó en un prototipo en frío, construido en acrílico transparente, la velocidad de mínima fluidización y expansión del lecho de mezclas de los residuos de biomasa con arena (cuya función es de soporte en la fluidización). Una vez evaluado el comportamiento fluidodinámico, se llevó a cabo la pirólisis en un reactor de idéntica geometría y dimensiones construido en acero inoxidable, y se midió el rendimiento en gas de síntesis obtenido ($CO + H_2$) a diferentes temperaturas.

Los resultados obtenidos y discutidos en la presente tesis, establecen las bases

necesarias para el diseño de reactores de pirólisis y gasificación que permitirán dar valor agregado a los residuos producidos en la región de la Norpatagonia. Tal valorización permite, además de obtener mayor beneficio en las industrias, disminuir drásticamente la contaminación al medio ambiente producida por los residuos no tratados.

Palabras clave: Valorización de residuos; Tratamientos termoquímicos; Pirólisis de biomasa; Gasificación de biomasa; Modelado cinético de reacciones químicas; Reactor de lecho fluidizado.

Abstract

The Northpatagonian region is an area of important agroindustrial activity, such as the production of wines and fruit juices, mainly in the area of Alto Valle in Río Negro and Neuquén. In addition, there is an incipient exploitation of the rosehip from *Rosa Mosqueta*, an invasive shrub widely distributed in the mountain region, for producing oil for cosmetic products, sweets, jellies, or flour. However, the processing of biomass is associated with the generation of a significant volume of waste, which reduces productive profitability and, above all, produces a negative environmental impact. To address this issue, one of the most important platforms for exhaustive treatment of resources emerges: the thermochemical platform. This doctoral thesis focuses on the study of thermochemical treatments, particularly pyrolysis and gasification, applied to different agroindustrial wastes for the ultimate use of resources.

The characterization of grape, pear, rosehip, and quince residues, provided by regional producers, was carried out to assess their potential use as feedstock for pyrolysis and gasification processes. Through these processes, products such as gaseous hydrocarbons, synthesis gas, liquid mixtures of fuels and aromatic compounds (bio-oil) are obtained, as well as a solid carbonaceous fraction (biochar), which has presented multiple potential uses.

For the design of pyrolysis and gasification reactors, precise knowledge of the decomposition kinetics of the biomass waste is essential, which is why modeling using thermogravimetry (TGA) was conducted to determine the kinetic parameters: activation energy, pre-exponential factor, and conversion function. In the gasification processes, the reaction order with respect to the gasifying agent was also determined. The method proposed in this thesis includes the mathematical deconvolution of thermogravimetric data in order to model the decomposition of biomass through a multiple-parallel reaction approach. Likewise, the thermodynamic activation properties of the reactions involved were obtained.

The study of the products and yields obtained by pyrolysis and gasification of the different wastes, and under various conditions, was conducted. Using

analytical techniques, such as infrared spectroscopy, gas chromatography and mass spectrometry, the gaseous and liquid products obtained by thermochemical treatments were analyzed, finding products of interest in the gas phase, such as methane, methanol, ethylene, carbon monoxide, and hydrogen. The complete characterization of the bio-oil showed groups of compounds belonging to carboxylic acids, alcohols, phenols, and aromatics, among others. The compounds in the liquid fraction can be distilled to obtain specific products of interest, or used as fuel due to their high calorific value. Finally, the surface of the biochar was studied by scanning electron microscopy (SEM), with the aim of evaluating the transformations at morphological level of the sample as pyrolysis progresses.

In order to assess potential synergistic effects in the pyrogasification of two different rosehip wastes, experiments with thermochemical treatments applied to blends with different proportions, were conducted. The results indicated an increase in the production of certain gases of interest in biomass mixtures, such as hydrogen gas, methane, and carbon monoxide. However, an increase in activation energy was observed in several pyrolysis reactions, which could indicate that the blends are less reactive.

Finally, a preliminary study of biomass pyrolysis conducted in a bubbling fluidized bed reactor was carried out. For this purpose, the minimum fluidization velocity and the bed expansion of mixtures of biomass waste with sand (whose function is to support fluidization), was evaluated in a prototype made of transparent acrylic. Once the fluid-dynamic behavior was evaluated, pyrolysis was carried out in an identical reactor built in stainless steel, and the yield of synthesis gas obtained ($CO + H_2$) at different temperatures was measured.

The results obtained and discussed in this thesis, establish the necessary bases for the design of pyrolysis and gasification reactors that will allow to add value to the waste produced in the North Patagonia region. Such recovery allows, in addition to obtaining greater profits in industries, to drastically reduce environmental pollution produced by untreated waste.

Keywords: Waste recovery; Thermochemical treatments; Biomass pyrolysis;

Biomass gasification; Kinetic modeling of chemical reactions; Fluidized bed reactor.

Índice general

1. Introducción general	1
1.1. Presentación del tema	1
1.2. Objetivos del trabajo	5
1.2.1. Objetivo General	5
1.2.2. Objetivos Específicos	6
1.3. Descripción de los contenidos del trabajo	7
2. Descripción y caracterización de los residuos	13
2.1. Residuos utilizados	13
2.1.1. Residuo de semilla de rosa mosqueta (RSM)	13
2.1.2. Residuo de cascarilla de rosa mosqueta (RCM)	14
2.1.3. Orujo de uva (OU)	15
2.1.4. Bagazo de pera (BP)	16
2.2. Caracterización de los residuos	16
2.2.1. Análisis próximo y elemental	17
2.2.2. Densidad	21
2.2.3. Poder calorífico e índices de bioenergía	23
2.2.4. Distribución de tamaño de partículas	26
2.2.5. Caracterización de cenizas	27
Anexos	31
2.A. Anexo del Capítulo 2	31
3. Pirólisis de residuos de biomasa - Estudio cinético y propiedades termodinámicas	33

3.1. Determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos por termogravimetría no-isotérmica	35
3.1.1. Métodos isoconversionales (Energía de Activación)	42
3.1.2. Método basado en el efecto de compensación (Factor pre-exponencial)	46
3.1.3. Método de máster-plots (Función de la conversión)	52
3.1.4. Entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de activación	54
3.2. Modelo de múltiples etapas	58
3.2.1. Deconvolución de las curvas $d\alpha/dT$ experimentales	60
3.2.2. Parámetros cinéticos y propiedades termodinámicas de activación con el modelo de múltiples etapas	67
3.3. Efecto de pretratamientos químicos sobre la cinética de pirólisis	84
3.3.1. Muestras del residuo de membrillo en estudio	84
3.3.2. Experiencias de termogravimetría (Macro-TGA)	84
3.3.3. Determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos	86
3.4. Conclusiones del Capítulo 3	93
Anexos	95
3.A. Anexo del Capítulo 3	95
4. Pirólisis de residuos de biomasa - Análisis de los productos	117
4.1. Rendimiento de productos por fase	118
4.2. Análisis del producto gaseoso (biogás)	122
4.3. Análisis del producto condensable (tar)	128
4.4. Análisis del producto sólido (biochar)	131
4.4.1. Efecto de la temperatura de pirólisis sobre la morfología superficial del biochar	134
4.5. Conclusiones del Capítulo 4	138
Anexos	140
4.A. Anexo del Capítulo 4	140
5. Gasificación de biomasa y biochar asistida con dióxido de carbono	150

5.1. Cinética de gasificación del biochar	152
5.1.1. Verificación del control químico en la determinación de parámetros	153
5.1.2. Determinación de parámetros cinéticos	155
5.1.3. Efecto catalítico de las cenizas de biomasa sobre la gasificación de char de asfaltita	164
5.2. Análisis de los productos de gasificación	168
5.3. Conclusiones del Capítulo 5	172
6. Estudio de la co-pirólisis de residuos de rosa mosqueta	174
6.1. Evaluación de efectos sinérgicos en la composición próxima de las mezclas	176
6.2. Evaluación de efectos sinérgicos en la cinética de pirólisis	178
6.2.1. Parámetros cinéticos y propiedades termodinámicas de la co-pirólisis	181
6.3. Evaluación de efectos sinérgicos en los productos obtenidos	185
6.3.1. Efectos sinérgicos en los rendimientos por fases de la co-pirólisis	185
6.3.2. Efectos sinérgicos en las especies gaseosas obtenidas por co-pirólisis	187
6.3.3. Efectos sinérgicos en las especies químicas de los condensables obtenidos por co-pirólisis	191
6.3.4. Análisis morfológico de la superficie de biochar obtenido por co-pirólisis	192
6.4. Evaluación de efectos sinérgicos en la gasificación del biochar	195
6.5. Conclusiones del Capítulo 6	199
Anexos	201
6.A. Anexo del Capítulo 6	201
7. Pirólisis en sistema fluidizado burbujeante biomasa-arena	235
7.1. Descripción general de los sistemas fluidizados gas-sólido	236
7.1.1. Pérdida de carga y velocidad de mínima fluidización	236

7.1.2. Expansión del lecho	238
7.1.3. Clasificación de Geldart de los sólidos	239
7.2. Análisis fluidodinámico de prototipo frío de un lecho de biomasa-arena fluidizado con aire	240
7.2.1. Caracterización del sólido inerte	241
7.2.2. Determinación de la velocidad de mínima fluidización	242
7.2.3. Análisis de expansión del lecho	247
7.3. Estudio del proceso pirolítico de biomasa a alta temperatura en lecho fluidizado con burbujeo	250
7.3.1. Análisis de productos de pirólisis en función de la temperatura	254
7.4. Conclusiones del Capítulo 7	257
8. Conclusiones generales y perspectivas	258
8.1. Significación de los objetivos alcanzados	258
8.2. Tareas realizadas y resultados obtenidos	259
8.3. Perspectivas para la continuación de la investigación	261
Nomenclatura	263
Bibliografía	268

Capítulo 1

Introducción general

1.1. Presentación del tema

El aumento de la población mundial en conjunto con la demanda de alimentos y combustibles es un problema crucial en las economías de producción lineal, generando a su vez, un incremento sostenido en la producción de residuos con múltiples impactos sobre los recursos naturales (Conteratto y col., 2021; Maina y col., 2017). De hecho, se espera que para el año 2050, la población mundial haya crecido en al menos un 50 %, acompañado de aumentos de hasta 70 % en la demanda de alimentos y de 100 % en el consumo de energía. Además, un crecimiento en la producción de alimentos implicaría también un volumen mayor de desechos. Se estima que anualmente se generan aproximadamente mil millones de toneladas de desechos agrícolas en todo el mundo y que alrededor de un tercio de los alimentos producidos se desperdician (Ezeorba y col., 2024; Patel y col., 2024). Por otra parte, la explotación de yacimientos de petróleo para la producción de combustibles ha ido disminuyendo, debido al agotamiento del recurso, generando aumentos pronunciados en su costo (Yadav y col., 2023), acelerando la necesidad de fuentes de energía alternativas.

En este sentido, emergen dos enfoques teóricos de la economía en contraposición a los clásicos modos de producción lineal: la bioeconomía, y la economía circular. La bioeconomía plantea un modelo productivo de bienes y servicios basado en una utilización sustentable de los recursos naturales y biológicos. La base *bio* del modelo

implica además el reemplazo de recursos fósiles por el biomásico, con la intención de descarbonizar la economía (Jaramillo y col., 2019). Por otra parte, la economía circular es un modelo de producción que promueve la utilización eficiente de los recursos, para superar la brecha entre las demandas de consumo y producción. El principio fundamental de la economía circular es el de alcanzar la generación neta de “residuo cero”, fomentando la reutilización, el reciclaje y la transformación completa de los materiales en el esquema de producción, con el objetivo de cerrar el ciclo (Mazza y col., 2023).

La integración de ambos enfoques da lugar a lo que se conoce como bioeconomía circular o economía circular *bio*-basada, la cual implica una transformación total y eficiente de los recursos de biomasa mediante la producción en cascada para la obtención de productos de valor agregado, reduciendo a cero la generación de residuos (Leong y col., 2021; Rajesh Banu y col., 2021; Patel y col., 2024). El modo de producción pionero con el enfoque de bioeconomía circular es el de diseño por biorrefinería. En una biorrefinería, los recursos biomásicos se procesan mediante diferentes tecnologías para convertirla en biocombustibles, productos químicos, y energía, entre otros (Rajesh Banu y col., 2021). Los procesos tecnológicos además, son diseñados de manera tal que cada fracción de la biomasa sea procesada para obtener distintos productos de valor agregado, sin dejar ninguna fracción residual.

Dentro de las tecnologías implementadas en las etapas de procesamiento de una biorrefinería, se distinguen dos plataformas fundamentales: la plataforma química (o bioquímica), y la plataforma termoquímica. La primera refiere a tratamientos químicos o biológicos que se aplican a los componentes de la biomasa para obtener productos de interés, como pueden ser la oxidación, hidrólisis ácida, fermentación, entre otros (Clauser y col., 2021). Por otro lado, la plataforma termoquímica refiere al tipo de tratamientos que involucran valores de temperatura elevados en distintas atmósferas gaseosas. Dentro de las más difundidas se encuentran la combustión directa (para generación de calor y energía), o la pirólisis y gasificación.

La pirólisis es un proceso termoquímico en el cual la biomasa se desintegra en atmósfera inerte (no oxidativa) como resultado de la ruptura de enlaces químicos, para formar compuestos más pequeños, más útiles y de mayor valor agregado.

Durante la pirólisis, se forman diversos productos gaseosos, líquidos y sólidos en diferentes proporciones (Al-rumaihi y col., 2022).

El biogás (producto gaseoso) representa la fracción de volátiles no condensables (gases permanentes) compuesto de una mezcla de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y metano, entre otros. La fracción líquida (bio-oil), por otra parte, es un material oleoso compuesto por diversos hidrocarburos aromáticos, principalmente compuestos fenólicos, además de hidroxialdehídos, hidroxicetonas y ácidos carboxílicos, entre otros. Mediante la destilación del bio-oil es posible obtener diferentes compuestos de interés y valor agregado, aunque también se puede utilizar como combustible para la generación de calor y energía en virtud de su elevado poder calorífico. El producto sólido, conocido como biochar, está compuesto principalmente de carbono (>80%), aunque contiene pequeñas cantidades de oxígeno e hidrógeno (Basu, 2010). Varios estudios han reportado los usos y beneficios del biochar, especialmente como fertilizante del suelo, debido a su elevada porosidad, que contribuye a la absorción de agua, nutrientes e incluso contaminantes, siendo esta última propiedad especialmente útil en los casos que se emplee para remediación de suelos (Li y col., 2019; Yrjälä y col., 2022; Zhou y col., 2019).

El rendimiento de cada fase de productos obtenido, depende fuertemente de la temperatura, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento de la materia prima. Los valores de velocidades de calentamiento comprendidos entre 5 y 20 °C/min son característicos de procesos de pirólisis lenta (Li y col., 2021). Bajas velocidades de calentamiento, largos tiempos de residencia y temperatura final baja (hasta 400 °C) son típicos de procesos de carbonización, en los que se favorece la formación de biochar. Por el contrario, si la velocidad de calentamiento es muy elevada (>1000 °C/s) (pirólisis flash) hasta temperaturas intermedias (600–700 °C), con muy bajo tiempo de residencia, se favorece la formación de bio-oil. La producción de biogás es óptima en condiciones de velocidad de calentamiento y tiempo de residencia intermedios y, especialmente, a valores de temperatura elevados (900–1000°C) (Basu, 2010).

Por otra parte, la gasificación es la conversión de materia prima sólida o líquida en producto gaseoso que puede quemarse para liberar energía o usarse

para la producción de productos químicos de valor agregado. Dicho proceso de descomposición de materiales carbonosos, tiene lugar a una temperatura de 750–900 °C, para la formación de una mezcla de gases que puede contener CO_2 , CO , H_2 , CH_4 y trazas de hidrocarburos. Los agentes utilizados en la gasificación incluyen vapor, oxígeno y aire. Las principales diferencias entre la gasificación y la pirólisis están en la temperatura y el rendimiento de los gases obtenidos. Las etapas que tienen lugar en un reactor de gasificación incluyen el secado, pirólisis, oxidación/combustión y gasificación de la materia prima.

El diseño de cualquier planta termoquímica (ya sea de pirólisis o gasificación) debe considerar el dimensionamiento de los reactores (al igual que otros equipos accesorios), lo que requiere definir un modelo que tenga en cuenta las reacciones químicas que ocurren y los correspondientes parámetros cinéticos, definidos por la energía de activación y el factor preexponencial (del modelo de Arrhenius), además de la funcionalidad de la conversión de biomasa con la velocidad de reacción. Los parámetros cinéticos pueden determinarse mediante métodos “libres de modelo” (particularmente isoconversionales) o mediante “ajuste de modelo” (Fernandez y col., 2016; Nasrullah y col., 2022; Rony y col., 2019; Vyazovkin y col., 2011). Por otra parte, las diferentes reacciones paralelas que ocurren en un proceso de pirólisis pueden ser identificadas y aisladas mediante modelado matemático por deconvolución de los datos experimentales (Kim y col., 2022; Ma y col., 2022; Vyazovkin y col., 2020).

La calidad y rendimiento de los productos de pirólisis y gasificación, al igual que el grado de conversión y la cinética de reacción, tienen una dependencia importante de la composición de la biomasa utilizada. La biomasa se define como el material orgánico no fosilizado y biodegradable procedente de plantas, animales y microorganismos (Basu, 2010). Particularmente, el interés en el presente trabajo reside en la biomasa lignocelulósica, la cual refiere a la fracción fibrosa de las plantas, tales como los residuos biomásicos agroindustriales. Tres componentes principales constituyen la biomasa lignocelulósica: las hemicelulosas, la celulosa y la lignina. Además pueden contener fracciones de azúcares libres, lípidos, u otros extractivos (Hu y Gholizadeh, 2019).

La celulosa es el polímero orgánico más abundante en la pared celular de las células vegetales. Es un polímero natural de unidades repetidas de β -D-glucopiranosas. Los grupos hidroxilo libres en cada anillo de glucosa pueden interactuar entre sí mediante fuerzas intermoleculares de puente de hidrógeno formando una estructura cristalina que le confiere propiedades únicas de resistencia mecánica y estabilidad química (Dhyani y Bhaskar, 2018).

Las hemicelulosas rodean las fibras de celulosa y actúan como nexo de unión entre la celulosa y la lignina. Es un grupo heterogéneo de polisacáridos ramificados compuesto por distintos monómeros como la glucosa, la galactosa, la manosa, la xilosa, la arabinosa y el ácido glucurónico (Dhyani y Bhaskar, 2018).

La lignina es un polímero fenólico aromático, compuesto por una variedad aleatoria de unidades de fenilpropano. Estos monómeros de fenilpropano se pueden clasificar como unidades de guayacilo, siringilo y p-hidroxifenilo. La lignina está presente principalmente en la capa externa de las fibras y es responsable de la rigidez estructural y de mantener unidas las fibras de polisacáridos (Dhyani y Bhaskar, 2018).

En la presente tesis se estudia el potencial del tratamiento termoquímico mediante pirólisis y gasificación de tres residuos de biomasa lignocelulósica de diferentes procesos productivos de la región de la Norpatagonia. Se seleccionaron para trabajar, un residuo proveniente de la producción de aceite y harina a partir del escaramujo de rosa mosqueta, el orujo de uva proveniente de la producción de vino, y el bagazo de pera generado en la producción de jugos. Mediante este estudio, se propone una plataforma termoquímica para cerrar el ciclo, apuntando a una política de “residuo cero” según el lineamiento de la bioeconomía circular.

1.2. Objetivos del trabajo

1.2.1. Objetivo General

Caracterizar la evolución del proceso de degradación termoquímica de residuos de biomasa de origen silvestre y agroindustrial en planos complementarios: TGA (análisis termogravimétrico) y pirólisis/gasificación en reactor de lecho fijo y

fluidizado, estudiando el comportamiento cinético, termodinámico y fluidodinámico presentes mediante el seguimiento de la disminución gradual de masa, de la composición de la fase gaseosa, identificación de las especies conjuntamente con su cuantificación de la concentración y evolución de la estructura del biochar a fin de conocer exhaustivamente la transformación del mismo y la influencia de las variables operativas fundamentales sobre la velocidad de descomposición y rendimiento químico del proceso. Asimismo, caracterizar el tar (agua + bio-oil). La premisa base a considerar es la potencial condición de residuo cero, en el marco planteado por el concepto de bioeconomía circular.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar en forma exhaustiva los residuos de biomasa que se estudiarán provenientes del sector productivo de la Norpatagonia.
- Analizar la degradación termoquímica de la biomasa lignocelulósica mediante TGA.
- Realizar la identificación de especies gaseosas, líquidas y los cambios de la matriz del sólido en función de la temperatura.
- Proponer expresiones cinéticas para los procesos de pirólisis (atmósfera exenta de oxígeno) y gasificación (en atmósfera de dióxido de carbono) en condiciones de no limitación de los fenómenos de transporte.
- Evaluar potenciales efectos sinérgicos en la cinética de las reacciones y distribución de productos como resultado de la co-pirólisis de residuos de biomasa.
- Estudiar, en maqueta fría, la fluidodinámica de los residuos en forma individual y combinados en mezclas binarias con arena (soporte).
- Con base en los resultados de las actividades precedentes, estudiar experimentalmente la pirólisis en lecho fluidizado con burbujeo y extraer

conclusiones sobre la influencia de la temperatura en el rendimiento de los productos obtenidos.

1.3. Descripción de los contenidos del trabajo

En el **Capítulo 2** se presenta la caracterización de los residuos de biomasa lignocelulósica que serán sometidos a tratamientos termoquímicos, que incluyen residuos de rosa mosqueta, uva y pera. Las características fundamentales de interés para la presente tesis incluyen el análisis próximo y elemental, determinación de distribución de tamaño de partículas, densidad y poder calorífico. Además se realizó la caracterización de la ceniza de los residuos.

El **Capítulo 3** contiene el desarrollo del modelado cinético de la descomposición pirolítica de los residuos de biomasa. En primer lugar, se presenta el modelado cinético representado bajo una única reacción, con la correspondiente determinación de parámetros cinéticos mediante métodos isoconversionales, enfoque basado en el efecto de compensación cinética, y el uso de máster-plots, para la energía de activación, factor pre-exponencial y función de la conversión, respectivamente. Adicionalmente, se discuten los resultados obtenidos de las propiedades termodinámicas de activación (Entalpía, Entropía y Energía Libre de Gibbs). A continuación se presenta un modelo de mayor sofisticación mediante la representación de múltiples etapas (o reacciones) en paralelo. Para dicho modelo, se desarrolla el procedimiento de deconvolución matemática de los resultados obtenidos por termogravimetría. Tal modelo considera la descomposición simultánea de los distintos componentes presentes en los residuos de biomasa. Para cada etapa en paralelo se determinaron, de igual forma, los parámetros cinéticos de reacción y las propiedades termodinámicas de activación. Finalmente, se exponen los resultados y discusión del efecto de los pre-tratamientos sobre la cinética de pirólisis de los residuos de biomasa lignocelulósica.

El estudio de la determinación de productos y rendimientos obtenidos en la pirólisis de los residuos de biomasa se desarrolla en el **Capítulo 4**. En dicho capítulo, se presenta el diseño de un reactor construido específicamente para la

determinación de rendimiento de fases (biogás, tar y biochar) en la pirólisis lenta de los residuos. Posteriormente, se realiza una descripción de las técnicas analíticas empleadas para el estudio particular de cada fase en los productos pirolíticos, tales como espectroscopía infrarroja y cromatografía gaseosa, entre otras. Finalmente, se presentan los resultados del análisis de las fases obtenidas, incluyendo los perfiles de productos gaseosos en función de la temperatura de pirólisis, la evolución morfológica del biochar y la caracterización de los componentes presentes en el bio-oil.

En el **Capítulo 5** se desarrolla el estudio de la gasificación asistida con dióxido de carbono tanto de la biomasa original como del biochar. Por medio de experiencias termogravimétricas, se presenta la determinación de los parámetros cinéticos de la gasificación de biochar, siendo esta la etapa controlante en reactores de gasificación. Se muestra en este capítulo, además, el análisis de potenciales efectos catalíticos de la ceniza de biomasa. Posterior al estudio cinético, se exponen los resultados de caracterización de los productos de gasificación del biochar y de la biomasa original, realizando la comparación con los resultados obtenidos previamente en los tratamientos meramente pirolíticos.

Se presenta en el **Capítulo 6**, el estudio de la co-pirólisis de mezclas de dos residuos distintos de rosa mosqueta, cuyo objetivo fue evaluar los potenciales efectos sinérgicos producidos como consecuencia de diferentes proporciones de cada biomasa en la mezcla. Se exponen los resultados y discusión de los efectos sinérgicos presentes en el estudio cinético de descomposición por modelado en múltiples etapas, junto con los correspondientes parámetros cinéticos y propiedades termodinámicas de activación. Se presenta también, la evaluación de los efectos sinérgicos presentes en los productos de pirólisis (biogás, bio-oil y biochar) de las diferentes mezclas.

El **Capítulo 7** expone el estudio llevado a cabo del sistema fluidizado con burbujeo biomasa-arena para el diseño de reactores de pirólisis de lecho fluidizado. En primer lugar se presenta el análisis fluidodinámico de un prototipo frío, incluyendo la determinación de la velocidad de mínima fluidización, expansión del lecho de partículas y el régimen de fluidización alcanzado en las condiciones de operación. Luego, se desarrolla el estudio de la pirólisis conducida en un reactor de lecho fluidizado construido en acero inoxidable, operando el mismo a diferentes

valores de temperatura. Particularmente, se presentan los resultados obtenidos y la correspondiente discusión de los perfiles y rendimiento del gas de síntesis (CO e H_2)

Finalmente, en el **Capítulo 8** se resumen las conclusiones generales del trabajo y las sugerencias pertinentes para la continuación de la investigación en el tema de la presente tesis.

Parte de los desarrollos y resultados reportados en esta tesis doctoral han sido publicados y/o presentados por el autor y sus directores en los siguientes formatos:

Publicaciones en revistas internacionales con referato:

- Torres-Sciancalepore, R., Fernandez, A., Asensio, D., Riveros, M., Fabani, M. P., Fouga, G., Rodriguez, R., y Mazza, G. (2022). Kinetic and thermodynamic comparative study of quince bio-waste slow pyrolysis before and after sustainable recovery of pectin compounds. *Energy Conversion and Management*, 252, 115076. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.115076>
- Torres-Sciancalepore, R., Asensio, D., Nassini, D., Fernandez, A., Rodriguez, R., Fouga, G., y Mazza, G. (2022). Assessment of the behavior of Rosa rubiginosa seed waste during slow pyrolysis process towards complete recovery: Kinetic modeling and product analysis. *Energy Conversion and Management*, 116340. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116340>
- Torres-Sciancalepore, R., Riveros-Gomez, M., Zalazar-García, D., Asensio, D., Paula, M. P., Rodriguez, R., Fouga, G., y Mazza, G. (2023). Two-step valorization of invasive species Rosa rubiginosa L . husk waste through eco-friendly optimized pectin extraction and subsequent pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 110802. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110802>
- Torres-Sciancalepore, R., Nassini, D., Asensio, D., Bohé, A., Rodriguez, R., Fouga, G., y Mazza, G. (2024). Synergistic effects of the mixing factor on the kinetics and products obtained by co-pyrolysis of Rosa rubiginosa rosehip seed and husk wastes. *Energy Conversion and Management*, 302, 118095. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118095>

- Torres-Sciancalepore, R., Nassini, D., Asensio, D., Soria, J., Rodriguez, R., Fouga, G., y Mazza, G. (2024). CO₂-assisted gasification of Patagonian rosehip bio-wastes: Kinetic modeling, analysis of ash catalytic effects, and product gas speciation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 114644. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114644>

Capítulo de libro:

- Mazza, G., Rodriguez, R., Fernández, A., Zalazar-García, D., Mut, I., Torres-Sciancalepore, R., y Fabani, M.P. (2023). Agro-Industrial Biowaste Valorization towards Sustainability and Circular Economy. *Advances in Engineering Research*, Volumen 52, Capítulo 2, pp. 25-69. Nova Science Publishers, Inc. ISBN: 979-8-88697-591-8. <https://doi.org/10.52305/VQAS8505>

Trabajos presentados en congresos:

- Torres E., Fernández A., Torres-Sciancalepore R., Asensio D., Rodríguez R., y Mazza G. (2022). Estudio cinético de la pirólisis lenta de bio-residuos de membrillo antes y después de la extracción de pectina. *Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas*. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria de la Universidad Nacional de Cuyo Argentina. San Rafael, Mendoza.
- Mut I., Fernandez A., Torres-Sciancalepore, R., Rodríguez R., y Mazza, G. (2022). Valorización de biorresiduos: vía hacia la economía circular. *1º Congreso Latinoamericano de Ciencia, Tecnología y Sociedad*. Universidad Nacional de San Juan y Universidad Católica de Cuyo. San Juan, Argentina.
- Torres-Sciancalepore, R., Riveros-Gomez, M., Asensio, D., Zalazar-García, D., Fabani, M. P., Rodríguez R., Fouga G., y Mazza G. (2023). Thermogravimetric study and product analysis of slow pyrolysis of Rosa rubiginosa L. husk waste after pectin extraction. *11th World Congress of Chemical Engineering*. Asociación Argentina de Ingenieros Químico y World Chemical Engineering Council. Buenos Aires, Argentina.

- Torres-Sciancalepore, R., Nasini, D., Asensio, D., Rodríguez, R., Fouga G., y Mazza, G. (2023). Synergistic effects of the mixing factor on the products obtained by co-pyrolysis of Rosa rubiginosa wastes from the agroindustry in Northern Patagonia. *International Conference on Chemical, Energy Science and Environmental Engineering (CESEE 2023)*. Society of Advanced Science and Engineering. Sanya, China.

En adición a las publicaciones mencionadas, y como parte del proceso formativo asociado a la carrera de doctorado, y a la metodología y temática vinculada a operaciones de adecuación del residuo biomásico y diversidad de tratamientos, se publicaron y/o presentaron los siguientes trabajos:

Publicaciones en revistas internacionales con referato:

- Riveros-Gómez, M., Zalazar-García, D., Mut, I., Torres-Sciancalepore, R., Fabani, M. P., Rodriguez R., y Mazza, G. (2022). Multi-objective optimization and implementation of a biorefinery production scheme for sustainable extraction of pectin from quince bio-waste. *ACS Engineering Au*, 2(6), 496-506. <https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.2c00018>
- Capossio, J. P., Fabani, M. P., Reyes Urrutia, A., Torres-Sciancalepore, R., Deng, Y., Baeyens, J., Rodriguez, R., y Mazza, G. (2022). Sustainable solar drying of brewer's spent grains: A comparison with conventional electric convective drying. *Processes*, 10(2), 339, 1-18. <https://doi.org/10.3390/pr10020339>
- Sánchez, E., Zabaleta, R., Navas, A. L., Torres-Siancalepore, R., Fouga, G., Fabani, M. P., Rodriguez, R., y Mazza, G. (2024). Assessment of pistachio shell-based biochar application on the sustainable amendment of soil and its performance in enhancing bell pepper (*Capsicum annuum* L.) growth. *Sustainability*, 4429, 1-22. <https://doi.org/10.3390/su16114429>
- Zabaleta, R., Torres, E., Sánchez, E., Torres-Sciancalepore, R., Fabani, P., Mazza, G., y Rodriguez, R. (2024). Brewer's spent grain-based

biochar as a renewable energy source and agriculture substrate. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 26(6), 3787-3801. <https://doi.org/10.1007/s10163-024-02078-3>

- Fernandez, A., Zalazar-García, D., Torres, E., Torres-Sciancalepore, R., Parthasarathy, P., McKay, G., Fouga, G., Mazza, G., y Rodriguez, R. (2024). Assessment of the use of biochar from the slow pyrolysis of walnut and almond shells as an energy carrier. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 46(1), 15379-15394. <https://doi.org/10.1080/15567036.2024.2421462>

Trabajos presentados en congresos:

- Riveros-Gómez, M., Torres-Sciancalepore, R., Podetti, C., Zalazar-García, D., Asensio, D., Fouga, G., Fabani, M. P., y Mazza, G. (2023). Optimization of ecofriendly pectin extraction from *Rosa rubiginosa* L. husk by response surface method. *11th World Congress of Chemical Engineering*. Asociación Argentina de Ingenieros Químico y World Chemical Engineering Council. Buenos Aires, Argentina.
- Fernández, A., Torres-Sciancalepore, R., Torres, E., Zalazar, D., Rodriguez, R., y Mazza, G. (2023). Kinetic study of the combustion of pyrolysis biochar from walnut and almond shell bio-wastes. *International Conference on Chemical, Energy Science and Environmental Engineering (CESEE 2023)*. Society of Advanced Science and Engineering. Sanya, China.

Capítulo 2

Descripción y caracterización de los residuos

2.1. Residuos utilizados

La investigación de procesos termoquímicos se llevó a cabo sobre cuatro muestras de residuos de biomasa recolectadas en áreas productivas de la región norpatagónica. En esta sección se hará una breve descripción del origen y preparación de dichas muestras.

2.1.1. Residuo de semilla de rosa mosqueta (RSM)

La empresa Flores Norpatagónicas S.R.L. de la ciudad de San Carlos de Bariloche, en la provincia de Río Negro, produce aceite de rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa* L.) mediante el prensado en frío de la semilla utilizando un tornillo mecánico (sin adición de productos químicos), extrayendo hasta un 3,5% en peso de aceite. Este tratamiento requiere de aproximadamente 33 kg de semilla por cada litro de aceite extraído. A partir del residuo agotado, la empresa realiza un proceso de molienda para la obtención de harina de consumo alimenticio apto para celíacos. Sin embargo, parte de la semilla no es molida completamente debido a ineficiencias del equipo y, luego del tamizado, se separa como residuo final. Este residuo de semilla de rosa mosqueta (RSM) (Fig. 2.1), fue provisto por la empresa para la investigación



Figura 2.1: Residuo de semilla de rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa* L.) (RSM).

sobre tratamientos termoquímicos que se desarrollará en la presente Tesis. El residuo se almacenó en las condiciones que se encontraba en bolsas herméticas habiendo verificado que el contenido de humedad era bajo debido al procesamiento previo.

2.1.2. Residuo de cascarilla de rosa mosqueta (RCM)

Se recolectaron frutos de rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa* L.) en cercanías de la ciudad de San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina, en la región ubicada a $41^{\circ}3'39,24''$ S; $71^{\circ}33'59,4''$ O durante el mes de marzo (otoño de 2021). Una vez colectados, se procedió al secado a una temperatura de 70°C durante 24 h en una estufa de convección libre (San Jor SL30SDB), habiendo previamente realizado entre tres y cuatro perforaciones de 1 mm en los frutos para facilitar la eliminación de la humedad interna. Posteriormente, la cáscarilla del fruto deshidratado se separó de la semilla y fue molida utilizando una máquina trituradora (TecnoDalvo, modelo TDMC). Una vez molida, fue sometida a un proceso de extracción de pectina utilizando ácido acético ($\text{pH} = 2,4$) a una temperatura de 79°C dejando un residuo



Figura 2.2: Residuo de cascarilla de rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa* L.) (RCM).

agotado (RCM)¹, el cual fue secado a 103 °C durante 24 h (Fig. 2.2).

2.1.3. Orujo de uva (OU)

La muestra de orujo de uva tinta (variedad Pinot Noir) fue provista por la empresa Establecimiento Humberto Canale S.A. dedicada a la producción vitivinícola, ubicada en General Roca, Río Negro. Luego de la recolección de los racimos de uva, se descarta en primer lugar el escobajo (fracción de palillos y armazón del racimo), para dejar las uvas limpias. El orujo es el residuo sólido que queda luego del prensado (con el objeto de sacar el jugo) que consta principalmente de semillas y piel. Por último, la borra es el residuo sólido que decanta del vino producido. De los tres residuos generados en la producción de vino, se recolectó en el mes de marzo, una muestra de orujo de uva (OU) fresca, la cual debió ser secada en estufa de convección libre a una temperatura de 103 °C durante 24 h. Una vez secas y molidas en máquina trituradora, las muestras se guardaron en bolsas herméticas

¹El trabajo conjunto con investigadores del grupo vinculado al instituto PROBIEN en la ciudad de San Juan, en el que se refleja el pre-procesamiento optimizado de extracción de pectina de la cascarilla puede verse en el trabajo publicado por Torres-Sciancalepore y col. (2023). Este trabajo no es profundizado en la presente Tesis Doctoral ya que no forma parte del tema principal.



Figura 2.3: Residuo de orujo de uva tinta (*var.* Pinot Noir) (OU).

con el rótulo correspondiente (Fig. 2.3).

2.1.4. Bagazo de pera (BP)

La muestra de bagazo de pera (BP) fue obtenida en las instalaciones de la empresa Natural Juice S.A. ubicada en General Roca, Río Negro. Dicha empresa se dedica a la producción y venta de jugos y aromas concentrados de peras y manzanas. Durante el proceso de producción de jugo, la fruta es triturada y prensada para su extracción dejando un residuo sólido que consta principalmente de piel, semillas y otros restos sólidos. La muestra se secó en estufa de convección libre a una temperatura de $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h , se molió con máquina trituradora y se almacenó en bolsas herméticas con el rótulo correspondiente (Fig. 2.4).

2.2. Caracterización de los residuos

Las cuatro muestras sólidas de residuos de biomasa presentados en las subsecciones previas fueron analizadas mediante distintas técnicas con el fin de adquirir un conocimiento extensivo de propiedades y características que puedan tener influencia en su comportamiento como materia prima en procesos



Figura 2.4: Residuo de bagazo de pera (BP).

termoquímicos. Los estudios realizados comprenden: análisis elemental, análisis próximo, determinación del poder calorífico superior e inferior, evaluación de los índices de bioenergía, determinación de la distribución de tamaño de partículas, densidad del sólido y aparente, y por último caracterización de cenizas.

2.2.1. Análisis próximo y elemental

El análisis próximo permite determinar la composición de la biomasa en porcentaje (%m/m) de humedad, material volátil, carbono fijo y ceniza.

El contenido de *humedad* (Hd) se divide en superficial (biomasa “mojada”) o en inherente, es decir, aquella absorbida dentro de la pared celular (Basu, 2010). El contenido total de humedad se determinó colocando la muestra en crisoles sin tapa y llevando a estufa durante 24 h a una temperatura de 103 °C hasta no observar cambio de masa. La masa removida respecto de la masa inicial corresponde al porcentaje de humedad.

El *material volátil* (MV) corresponde al porcentaje en masa de los vapores condensables y no condensables (restando la humedad) de la biomasa, cuando la misma es calentada a una temperatura de 950 °C durante 7 min en atmósfera inerte

(Basu, 2010). Para la determinación de MV se introdujo aproximadamente 1 g de la muestra en un crisol dentro de un reactor tubular de vidrio de sílice con un flujo bajo de N_2 (manteniendo una atmósfera inerte). El reactor tubular se calentó hasta la temperatura indicada por medio de un horno eléctrico cilíndrico. Una vez finalizado el calentamiento se dejó enfriar el crisol en un desecador para su posterior pesado. El MV corresponde al porcentaje de la masa perdida o volatilizada, descontando el valor de Hd .

El contenido de *ceniza* (Cz) es la fracción correspondiente a los inorgánicos presentes en la biomasa. La determinación se lleva a cabo mediante calcinación de la muestra a 600 °C durante 2 h. Para ello se colocó aproximadamente 1 g de muestra en crisoles sin tapa y se calentó a la temperatura indicada en una mufla. El porcentaje de masa final restante corresponde al porcentaje de ceniza.

Finalmente, el *carbono fijo* (CF) es el porcentaje de sólido carbonoso que permanece en el biochar (sin ceniza) en el proceso pirolítico luego de la eliminación de todos los volátiles, y se calcula por diferencia:

$$CF(\%) = 100 - Hd(\%) - MV(\%) - Cz(\%) \quad (2.1)$$

El análisis elemental, también conocido como análisis último, por su denominación en inglés (*ultimate analysis*), permite obtener la composición porcentual (%m/m) en Carbono (C), Hidrógeno (H), Oxígeno (O), Nitrógeno (N) y Azufre (S). El análisis se llevó a cabo por triplicado en un Analizador Elemental Automático Carlo Erba-Fisons EA 1108 - CHNS-O, usando como estándar 2,5-Bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)-tiofeno, comúnmente llamado BBOT, según norma ASTM D5373. Se coloca una muestra en una cápsula de estaño que se ubica en un tubo de combustión, donde se encuentra con una corriente de gas rica en oxígeno, que provoca una combustión instantánea quemando la muestra rápidamente. Los gases resultantes se separan en una columna cromatográfica de gases rellena y se cuantifican mediante un detector de conductividad térmica. De esta forma, se determina de manera directa C , H , N y S , mientras que el porcentaje de O se obtiene por diferencia:

$$O(\%) = 100 - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%) - Cz(\%) \quad (2.2)$$

En la Tabla 2.1 se presentan los resultados obtenidos de los análisis elemental y próximo de las cuatro muestras de residuo, reflejando valores esperables para biomasa lignocelulósica.

Valores elevados de humedad implicarían un bajo rendimiento térmico de la biomasa como combustible, ya que hace que el poder calorífico disminuya debido a un mayor consumo de calor en la evaporación del agua (García y col., 2012). El porcentaje de humedad de las muestras es similar en comparación con los resultados reportados para distintas biomásas (Fernández y col., 2018; Zalazar-García y col., 2022), siendo en la mayoría de los casos menor al 10 %.

Tabla 2.1: Composición elemental y próxima de los residuos de biomasa estudiados.

	RCM	RSM	OU	BP
Análisis elemental				
<i>C</i> (%)	35,28	48,18	47,9	49,34
<i>H</i> (%)	6,46	6,74	6,28	6,40
<i>O</i> (%)*	54,42	42,99	37,16	44,26
<i>N</i> (%)	< 0,01	0,57	2,02	< 0,01
<i>S</i> (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Análisis próximo				
<i>Hd</i> (%)	9,11	5,62	4,43	6,41
<i>MV</i> (%)**	76,54	74,97	62,88	77,6
<i>CF</i> (%)**	19,72	23,50	30,48	21,87
<i>Cz</i> (%)**	3,74	1,53	6,64	0,53

* Calculado por diferencia (Ec. (2.2))

** Expresado en base seca

Por otro lado, valores altos de *MV* son deseables ya que aumentan el grado de conversión termoquímica y son favorables para la obtención de bioaceites (o bio-oil) (Dhyani y Bhaskar, 2018; Rony y col., 2019). El *MV* de la biomasa habitualmente toma valores comprendidos en el rango de 60–80 % (Fernández y col., 2018; Zalazar-García y col., 2022). Los valores obtenidos son similares a los de

otras biomásas, presentando valores por encima de residuos como cascarilla de arroz, tallo de maíz, granos de café agotado o cáscara de naranja (Jayakumar y col. 2023; Kumar y col., 2023). Por el contrario, la presencia de altos porcentajes de CF es favorable para la producción de biochar. Generalmente se espera un mayor contenido de *Material volátil* y una baja proporción de CF en la biomasa lignocelulósica en comparación con el carbón mineral (Singh y col., 2017). De la Tabla 2.1 se puede deducir que mientras el residuo BP es el más adecuado para la producción de bio-oil, el residuo OU es el preferible para la obtener biochar.

La presencia de altos porcentajes de Cz implica potencial ineficiencia en procesos termoquímicos, ya sea debido a la corrosión que ocasiona en las calderas e intercambiadores de calor, o dando lugar a reacciones indeseables, o afectando la velocidad de reacción, entre otros (Singh y col., 2017; Sohni y col., 2018). El contenido de Cz en los residuos RSM y BP es bajo y comparable con el de biomasa leñosa (García y col., 2012), mientras que diferentes tipos de biomásas, como cultivos energéticos, cereales o algunos residuos industriales presentan contenidos de ceniza mucho mayores, superando en algunos casos el 10 % (Jayakumar y col. 2023; Kumar y col., 2023). Tal es el caso de los residuos RCM y OU, cuyos contenidos de Cz son mayores al correspondiente a los otros dos residuos, aunque se conservan en valores menores al 10 %. El contenido de Cz en el residuo de semilla es similar al reportado por Ilyasoğlu (2014) para semillas de *Rosa canina* L. y por Jofré y col. (2017) para semillas de *Rosa rubiginosa* L.

El porcentaje en masa de C se encuentra dentro de los valores típicos para biomasa (42–71 %) (Vassilev y col., 2010). De igual forma el contenido de O e H se encuentran dentro de los valores de referencia (16–49 % y 3–11 % respectivamente (Vassilev y col., 2010)). Por otro lado, se requiere que los porcentajes de N y S sean bajos cuando se utiliza biomasa como materia prima de procesos térmicos. La combustión de biomasa con contenidos significativos de N y S se traducen en mayor producción de NO_x y SO_x . No se detectaron cantidades mínimas a la sensibilidad del equipo de análisis elemental de S en ninguna de las muestras, de igual manera que N , a excepción de los residuos RSM y OU en los cuales se identificaron concentraciones de 0,57 % y 2,02 % respectivamente.

2.2.2. Densidad

Para las muestras sólidas de biomasa es de utilidad determinar la densidad en base a tres definiciones: *densidad de sólido* (o densidad real), *densidad aparente* de partícula y *densidad de lecho* (o bulk en inglés) (Basu, 2010).

La *densidad de sólido* (ρ_s) (o densidad real) corresponde al valor de la masa total de un sólido en relación al volumen real de sólido, sin considerar poros (huecos) internos:

$$\rho_s = \frac{\text{masa total de sólido}}{\text{volumen de sólido puro}} \quad (2.3)$$

La *densidad aparente* (ρ_{ap}) se calcula mediante el volumen aparente o externo del sólido, por lo que incluye el volumen de los poros internos de la partícula que no son de material sólido:

$$\rho_{ap} = \frac{\text{masa total de sólido}}{\text{volumen aparente de partícula incluyendo sólido y poros internos}} \quad (2.4)$$

La técnica utilizada para determinar ρ_s y ρ_{ap} de mayor precisión, consiste en determinar el volumen de poros mediante experiencias complementarias conducidas con helio y mercurio (Smith, 1981). Se utiliza una cámara de volumen conocido en el cual se coloca una muestra de peso determinado de la biomasa a caracterizar. Se elimina todo el aire de la cámara, realizando vacío, y luego se introduce una cantidad conocida de helio. Mediante la ecuación de estado para gases ideales se determina el volumen ocupado por el helio. Dicho volumen será igual a la suma del volumen vacío fuera de los pellets y del volumen vacío dentro de los mismos (poros). A continuación se retira todo el He y la cámara se llena nuevamente, esta vez con mercurio a presión atmosférica. El Hg no penetrará en los poros (a la presión tan baja) y sólo ocupará el espacio vacío fuera de las pastillas. La diferencia de volúmenes de He permite calcular el volumen de sólido puro, mientras la diferencia de volúmenes de Hg permite calcular el volumen aparente de grano incluyendo los poros internos.

Por último, la *densidad de lecho* (ρ_l), o *densidad bulk* es la densidad total de un lecho de partículas en la que se tiene en cuenta el volumen ocupado por los huecos intersticiales entre partículas:

$$\rho_l = \frac{\text{masa total de sólidos en el conjunto/lecho}}{\text{volumen total ocupado por el lecho}} \quad (2.5)$$

A diferencia de la densidad del sólido, no es una propiedad estática o inherente de la biomasa, ya que depende del grado de compactación. Esto implica que si se compacta el lecho, disminuirá la porosidad interparticular haciendo que aumente el valor de la densidad ρ_l . La determinación experimental se realizó midiendo el volumen de distintas masas conocidas de biomasa en una probeta de vidrio graduada de 250 mL, sin compactación de la muestra.

En la Tabla 2.2 se presentan los resultados correspondientes a las densidades calculadas por picnometría de He, de Hg y por probeta graduada.

Tabla 2.2: Densidades de las muestras de biomasa.

	RCM	RSM	OU	BP
Densidad				
ρ_s (kg/m^3)	1490	1394	1263	1327
ρ_{ap} (kg/m^3)	1124	1242	878	866
ρ_l (kg/m^3)	682	737*	416*	446*

* Medido para partículas con $425 \mu m < d_p < 710 \mu m$

La densidad real típica de biomasa lignocelulósica varía entre 1000 y 1500 kg/m^3 (Basu, 2010; Ocanha y col., 2020) por lo que las muestras en estudio se encuentran comprendidas en el rango de valores esperados. Las densidades de lecho reportadas varían desde los 100 kg/m^3 hasta los 600 kg/m^3 para muestras de biomasa (Chiang y col., 2012; Ocanha y col., 2020). Este amplio rango de valores de densidad de lecho es consecuencia tanto del grado de compactación de la biomasa como del tamaño de partícula (Pérez y col., 2018). Debido al pequeño tamaño de partícula de las muestras, es posible que por ello los valores de ρ_l sean levemente mayores a los reportados, particularmente en los casos de las muestras de RCM y RSM, en adición a la baja porosidad de partícula de estos dos residuos (equivalente a decir elevada ρ_{ap}). Por último, la densidad ρ_l de los residuos RSM, OU y BP no se midió para la distribución de tamaños de partícula completa, sino para el rango de tamaños comprendida entre 425 y 710 μm , necesario para fines que se explicarán en el Capítulo 7 sobre sistemas fluidizados.

2.2.3. Poder calorífico e índices de bioenergía

El poder calorífico de un material representa su potencial energético durante la combustión y puede dividirse en dos tipos: el poder calorífico superior e inferior. El poder calorífico superior (PCS) de una muestra se define como el calor liberado por unidad de masa después de ser quemada y de sus productos haber regresado nuevamente a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e incluye el calor latente de vaporización del agua. El PCS se midió utilizando un calorímetro de bomba de oxígeno (1224 Parr) de acuerdo con las normas ASTM D 240-64 y ASTM D 271-70.

Si del valor de PCS se descuenta el calor latente de vaporización del agua, se obtiene el valor de poder calorífico inferior (PCI) (Hossain y col., 2019):

$$PCI = PCS - 2,454 \left(\frac{Hd(\%) + 9H}{100} \right) \quad (2.6)$$

Los índices de bioenergía son un conjunto de parámetros relevantes útiles para caracterizar la biomasa (Protásio y col., 2013). Permiten evaluar el poder calorífico en términos de densidad energética y la capacidad de la biomasa como combustible y de emisión de CO_2 en comparación con los combustibles fósiles clásicos. Los índices calculados para los residuos en estudio fueron: la *densidad de bioenergía*, el *índice de valor de combustible*, el *volumen equivalente de combustible fósil* y la *retención potencial de CO_2* .

La *densidad de bioenergía* (DB) expresa la cantidad de energía liberada por la combustión completa por unidad de volumen de biomasa (Fernández y col., 2022).

$$DB = \rho_l PCI \quad (2.7)$$

El *índice de valor de combustible* (IVC), expresa el potencial combustible de la biomasa en términos de inflamabilidad y generación de calor. Este índice está influenciado positivamente por valores altos de PCI y negativamente por la presencia de altas concentraciones de ceniza (Hossain y col., 2019).

$$IVC = \frac{\rho_l PCI}{Cz(\%)} = \frac{DB}{Cz(\%)} \quad (2.8)$$

El *volumen equivalente de combustible fósil* ($VECF$) proporciona información sobre el volumen, expresado en litros, de combustible fósil necesario para producir

la misma cantidad de energía que un metro cúbico de biomasa (Fernández y col., 2022).

$$VECF = \frac{DB_{biomasa}}{DB_{Comb.fósil}} \quad (2.9)$$

La *retención potencial de CO₂* (*RPCO₂*) expresa los kilogramos de *CO₂* liberados provenientes de la combustión que potencialmente podría suprimirse reemplazando ciertos combustibles fósiles por su equivalente en biomasa (Protásio y col., 2013)

$$RPCO_2 = FE \times VECF \quad (2.10)$$

donde *FE* es el factor de emisión de diferentes combustibles reportados en la literatura.

Los valores de referencia de *DB* y *FE* de algunos combustibles fósiles fueron extraídos del trabajo publicado por Protásio y col. (2013) y se encuentran presentados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Valores de referencia de *DB* y *FE* de combustibles fósiles obtenidos de Protásio y col. (2020).

	<i>DB</i> (MJ/m ³)	<i>FE</i> (kg CO ₂ /L)
Combustible fósil		
Petróleo	37030	3,43
Combustible diésel	36270	3,53
Aceite combustible	39930	2,94
Gasolina	32620	3,94

En la Tabla 2.4 se presentan los resultados obtenidos experimentales del *PCS* y los calculados mediante la Ec. (2.6) para *PCI*, junto con los índices de bioenergía según las Ecs. (2.7–2.10).

Los resultados de poder calorífico son similares o superiores en muchos casos a los de biomasa lignocelulósica reportado para diversos residuos de biomasa (Fernández y col., 2018; Jayakumar y col., 2023; Zalazar-García y col., 2022), superando los 20 MJ/kg a excepción del residuo RCM. Si bien el valor de este último es bajo en comparación a las otras muestras, sigue siendo superior a biomasas como cáscara de

arroz, cáscara de banana, residuo de trigo y de maíz, según reportado por Jayakumar y col. (2023).

Tabla 2.4: Poder calorífico e índices de bioenergía de las muestras de biomasa.

	RCM	RSM	OU	BP
Poder calorífico				
<i>PCS</i> (MJ/kg)	16,96	20,23	20,84	22,13
<i>PCI</i> (MJ/kg)	15,31	18,60	19,34	20,56
Índices de bioenergía				
<i>DB</i> (MJ/m ³)	10441,42	13708,20	8045,44	9169,76
<i>IVC</i> (MJ/m ³)	2791,82	8959,61	1211,66	17301,43
<i>VECF</i> (L comb./m ³ biomasa) (ref: petróleo)	281,97	370,19	217,27	247,63
<i>VECF</i> (L comb./m ³ biomasa) (ref: combustible diesel)	287,88	377,95	221,82	252,82
<i>VECF</i> (L comb./m ³ biomasa) (ref: aceite combustible)	261,49	343,31	201,49	229,65
<i>VECF</i> (L comb./m ³ biomasa) (ref: gasolina)	320,09	420,24	246,64	281,11
<i>RPCO2</i> (kg CO ₂ /m ³ biomasa) (ref: petróleo)	967,16	1269,75	745,24	849,37
<i>RPCO2</i> (kg CO ₂ /m ³ biomasa) (ref: combustible diesel)	1016,22	1334,16	783,02	892,46
<i>RPCO2</i> (kg CO ₂ /m ³ biomasa) (ref: aceite combustible)	768,78	1009,33	592,38	675,17
<i>RPCO2</i> (kg CO ₂ /m ³ biomasa) (ref: gasolina)	1261,15	1655,75	971,76	1107,57

Los valores de *DB* reportados por Chiang y col. (2012) para distintas muestras de biomasa oscilan entre 7100 y 9500 MJ/m^3 para biomasa leñosa y entre 570 y 3800 MJ/m^3 para biomasa herbácea y agrícola. Los valores obtenidos (Tabla 2.4)

son incluso mayores que los correspondientes a biomasa leñosa en el caso de los residuos RCM y RSM. En la Tabla 2.4 se puede observar que, a pesar de ser el residuo BP el de mayor poder calorífico, éste no se refleja en el valor de densidad bioenergética debido a la baja densidad ρ_l , siendo en cambio el residuo RSM el de mejor rendimiento energético por unidad de volumen de biomasa.

Los valores del volumen equivalente de combustible fósil oscilaron entre los 200 y 420 L/m^3 siendo mayor en todos los casos para el residuo RSM, lo que representaría un mayor rendimiento energético comparando con combustibles fósiles, mientras que el valor de $VECF$ más bajo fue el obtenido para el residuo OU.

Por último, el índice $RPCO_2$ osciló entre los 590 y 1300 kg/m^3 , lo que indicaría que más de media tonelada de CO_2 liberado por metro cúbico de biomasa se evitaría ser liberado en comparación con el petróleo, el diésel y la gasolina. En todos los casos, el residuo de mayor potencial $RPCO_2$ es RSM.

2.2.4. Distribución de tamaño de partículas

Para obtener la distribución de diámetro de partículas de las muestras (y determinar así el diámetro medio), se utilizó el principio físico de difracción láser. La difracción láser determina la distribución del tamaño de las partículas a partir de mediciones de la variación angular en la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Al colocar la muestra en un difractómetro láser, las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños, mientras que las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes. Luego se analizan los datos de intensidad de dispersión angular para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión. El equipo utilizado para el análisis de difracción láser fue el analizador de tamaño de partículas Cilas 1190, con un rango de detección de tamaño de partículas de 0,04 a 2500 μm . La muestra fue previamente sumergida en una celda ultrasónica con agua durante 60 s para romper los agregados sólidos.

En la Fig. 2.5 se pueden observar los gráficos de distribución de tamaños de partícula medidos para cada muestra. En general, los sólidos de las cuatro muestras de residuos mostraron un amplio rango de tamaños de partículas (entre 10 y

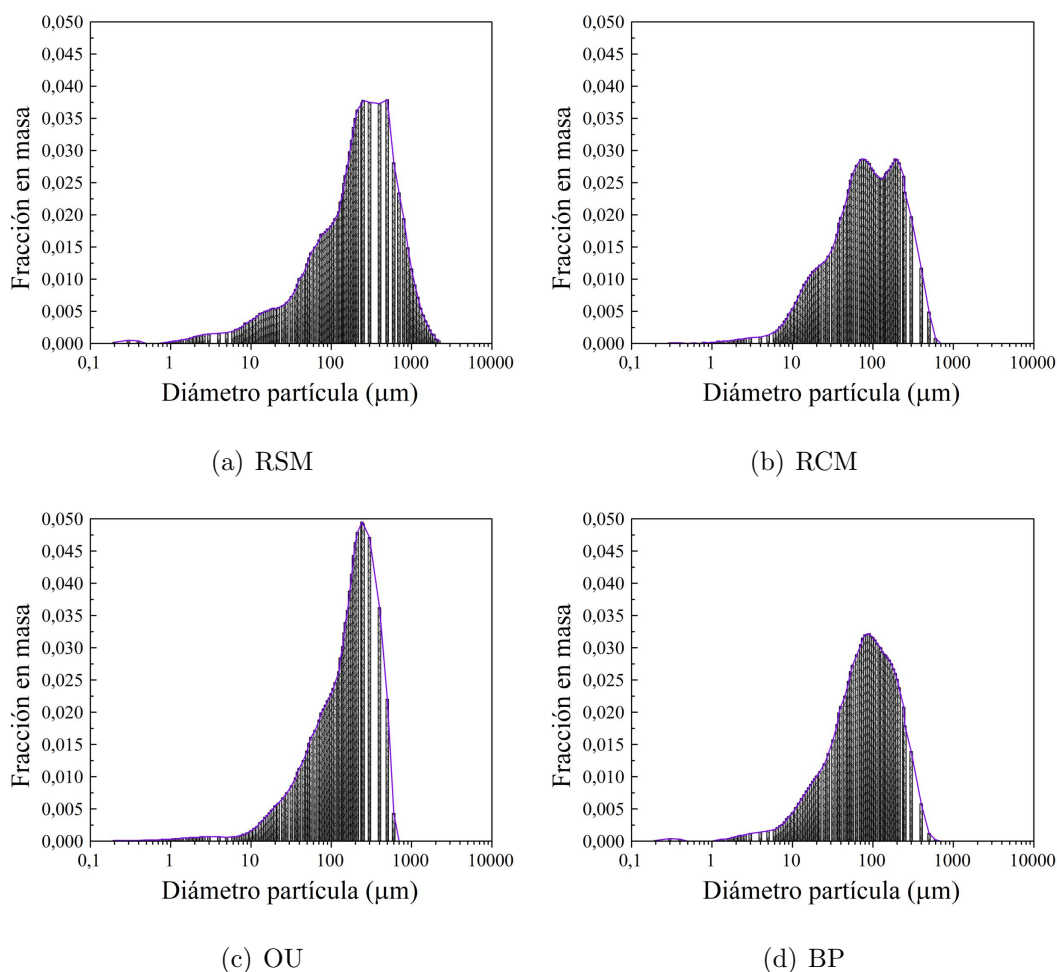


Figura 2.5: Distribución de diámetro de partícula de las muestras.

1000 μm) con picos máximos que resultaron diferentes según la muestra.

En la Tabla 2.5 se listan los valores medios de diámetro de partícula de las cuatro muestras.

Tabla 2.5: Diámetro medio de partículas obtenido de la distribución de la Fig. 2.5.

	RSM	RCM	OU	BP
\bar{d}_p (μm)	300,18	113,95	182,27	99,94

2.2.5. Caracterización de cenizas

El análisis de la composición de cenizas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) identificando las fases cristalinas presentes.

Los rayos X son ondas electromagnéticas de alta energía con una longitud de onda entre 10^{-3} y 10 nm . La generación de rayos X se logra generalmente mediante el uso de tubos sellados, ánodos giratorios o fuentes de radiación sincrotrón. Cuando los fotones de rayos X llegan a la materia, pueden tener lugar varios tipos de interacciones que conducen a diferentes efectos de absorción y dispersión. En particular, se produce una dispersión elástica, llamada dispersión de Rayleigh, causando que los fotones de rayos X que inciden sobre todos los átomos de un volumen irradiado se dispersen en todas direcciones. Sin embargo, debido a la naturaleza periódica de una estructura cristalina, se producirá radiación dispersa, constructiva o destructiva, lo que conducirá a fenómenos de difracción característicos que pueden estudiarse para investigar la estructura cristalina de los materiales. Según la simetría del cristal se producirán diferentes extinciones de interferencias, lo que dará lugar a diferentes *patrones de difracción*. Una vez que se ha medido un patrón de difracción, se puede realizar un análisis de fase cualitativo. Para identificar las fases en la muestra (en este caso de ceniza), se debe realizar una comparación de los picos de difracción con datos conocidos de una base de datos (Epp, 2016). El equipo utilizado para los análisis de ceniza de las muestras fue un difractómetro Bruker Advance D8.

Con el fin de filtrar posibles patrones cristalinos a comparar en la base de datos, se realizó previamente un análisis semicuantitativo por espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX) para determinar la composición elemental en las muestras de ceniza. La espectroscopia EDX desempeña un rol importante en la detección de la composición elemental de una muestra mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Al colisionar con el haz de electrones en un SEM típico, las muestras interactúan con el haz y producen rayos X característicos. Por el principio de que ninguno de los elementos tiene el mismo espectro de emisión de rayos X, se pueden diferenciar y medir su concentración en la muestra (Abd Mutalib y col., 2017). Una vez conocida la composición elemental aproximada de la muestra, se descartaron patrones de difracción de fases cristalinas que no podrían estar presente en la ceniza analizada.

En la Tabla 2.6 se muestran los resultados del análisis multielemental por EDS

para las cenizas de los residuos RCM, RSM, OU y BP.

Tabla 2.6: Composición de cenizas por elemento en %m/m de las muestras de biomasa.

	RCM	RSM	OU	BP
Elemento				
<i>C</i> (%)	3,4	4,4	5,8	8,2
<i>O</i> (%)	39,8	37,7	36,3	41,5
<i>Ca</i> (%)	43,9	26,2	18,6	15,8
<i>K</i> (%)	8,7	15,5	26,9	14,8
<i>P</i> (%)	1,2	9,0	4,6	6,7
<i>Mg</i> (%)	2,2	6,4	2,4	3,3
<i>S</i> (%)	0,4	0,8	2,2	1,8
<i>Si</i> (%)	0,4	-	3,2	7,4
<i>Na</i> (%)	-	-	-	0,5

Se puede observar una importante presencia de metales alcalinos como son el *Ca* y *K*, además del *Mg*. Una mayor cantidad de *Ca* en las cenizas resultaría favorable al proceso de pirólisis, ya que los compuestos de calcio presentan efectos positivos, tanto en la reducción de la energía de activación para reacciones a altas temperaturas (como la descomposición de la lignina) como en el aumento de la producción de monóxido de carbono (Yuan y col., 2019). También se observan no metales como *P* y *S* en menor proporción. Elementos como el *Si* y *Na* no están presentes en todas las cenizas, estando este último presente solamente en la ceniza del residuo BP. El O presente puede estar formando óxidos, carbonatos, sulfatos o fosfatos, según se observa en los resultados de la difracción de rayos X (Tabla 2.7).

La Tabla 2.7 muestra en forma resumida las fases cristalinas encontradas por DRX contrastando los resultados de las muestras de cenizas con los patrones correspondientes. Los difractogramas completos de las muestras con los patrones se encuentran en el Anexo del capítulo 2, Fig. 2.A.1, en la pág. 32.

Los compuestos inorgánicos encontrados en las cenizas en el presente estudio concuerdan con los resultados informados por otros autores. Maschowski y col.

Tabla 2.7: Fases identificadas por DRX en las cenizas de la biomasa estudiada.

	RCM	RSM	OU	BP
Fases identificadas				
$KCaPO_4$	✓	✓	✓	-
$Ca(OH)_2$	✓	✓	-	-
MgO	✓	✓	-	-
$K_4Ca(PO_4)_2$	✓	-	-	-
$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	-	✓	-	-
$Mg_{0,1}Ca_{0,9}CO_3$	-	✓	-	-
$KFeO_2$	-	-	✓	✓
K_2SO_4	-	-	✓	-
SiO_2	-	-	-	✓
$KNaCa_2(PO_4)_2$	-	-	-	✓
$Na_2CaP_2O_7$	-	-	-	✓

(2019) publicaron la composición semicuantitativa de cenizas de combustión de biomasa de diferentes centrales eléctricas, encontrando compuestos como portlandita ($Ca(OH)_2$), CaO y MgO , SiO_2 , K_2SO_4 , entre otros, en diferentes astillas de madera. Thyrel y col. (2021) informaron que la hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) es un compuesto de Ca estable, encontrando altas concentraciones del mismo en muestras de pino.

Anexos

2.A. Anexo del Capítulo 2

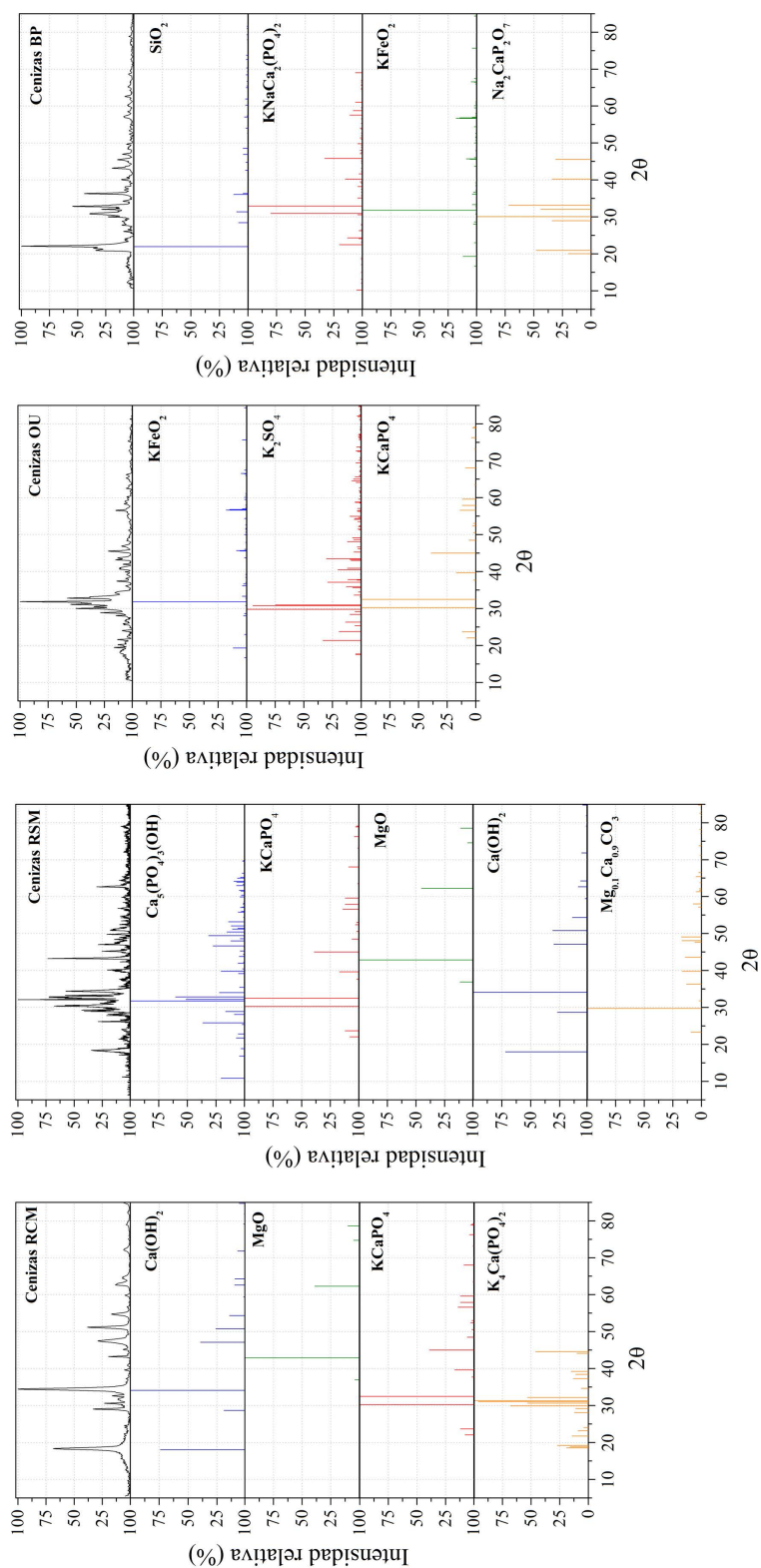


Figura 2.A.1: Difractogramas de cenizas obtenidos por DRX de las muestras de residuo de biomasa

Capítulo 3

Pirólisis de residuos de biomasa - Estudio cinético y propiedades termodinámicas

Los reactores de pirólisis y gasificación son unidades de reacción heterogéneas que presentan considerable versatilidad, siendo adaptables para el procesamiento de diferentes materiales (incluyendo residuos de diversa índole y biomásicos en particular). Asimismo están diseñados e instalados para la obtención de diferentes productos (y fases), por lo que pueden integrarse en múltiples plantas y contexto de producción y servicios. En el diseño y optimización del funcionamiento de mencionados reactores, es fundamental el conocimiento del comportamiento cinético de las reacciones químicas y su integración en los balances de materia y energía. Adicionalmente, la consideración de la cinética de la(s) reacción(es) simultáneamente con la evaluación de los procesos de transferencia de calor y materia acoplados, previa verificación de la factibilidad termodinámica, permite analizar el comportamiento del proceso, mediante diferentes indicadores y variables, principalmente rendimientos por fase y distribución de producto. Una correcta evaluación de los parámetros cinéticos, termodinámicos y de transferencia son de vital importancia para optimizar procesos y maximizar rendimientos.

Las reacciones de pirólisis de biomasa son reacciones heterogéneas del tipo:



siendo la fracción de condensables líquida una mezcla de tar y agua. Las reacciones heterogéneas ocurren en una serie de procesos superpuestos tales como la nucleación, adsorción, desorción, reacción interfacial, difusión, pudiendo constituirse cada una de ellas en limitante de la velocidad de reacción global, en función de las condiciones experimentales (White y col., 2011). Por otro lado, las múltiples reacciones químicas que tienen lugar durante la pirólisis de biomasa son complejas, dificultando la posibilidad de definir un mecanismo de reacción preciso. Es por ello que no resulta sencillo determinar datos cinéticos confiables que puedan ser utilizados en una amplia variedad de biomasa y para distintas condiciones operativas. Para propósitos de diseño ingenieril preliminar, es posible hacer uso de modelos de “caja negra” como aproximación, teniendo en cuenta que los resultados son válidos exclusivamente para la biomasa estudiada y en las condiciones operativas establecidas (Basu, 2011).

A diferencia de las reacciones homogéneas, la concentración molar de las especies reactivas no suele ser utilizada para evaluar el progreso en reacciones heterogéneas. En particular, en sólidos de biomasa, en las reacciones de pirólisis como la presentada en la Ec. (3.1)), la conversión (α) se define comúnmente en función de la pérdida de masa, de la siguiente forma:

$$\alpha(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} \quad (3.2)$$

donde m_0 es la cantidad de masa inicial de la muestra de biomasa, $m(t)$ la cantidad de masa en el tiempo t , y m_∞ es la cantidad de masa final de biochar remanente al finalizar el proceso.

Suponiendo la existencia de una reacción única (Ec. (3.1)), la velocidad de descomposición de biomasa por pirólisis se puede definir como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.3)$$

siendo k el coeficiente cinético de reacción, que resulta constante a una temperatura T fija, y f una función de la conversión que depende del modelo cinético. Una

expresión empírica que permite evaluar la dependencia de k con la temperatura es la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.4)$$

en la cual E representa la barrera de energía requerida por los reactantes para formar el complejo activado, llamada *energía de activación*, mientras que A es el *factor pre-exponencial* o *factor de frecuencia*, definido por la teoría de las colisiones como la frecuencia de choques entre moléculas por unidad de tiempo. Este último depende de la entropía del complejo activado y tiene una débil dependencia con la temperatura que suele considerarse despreciable frente al término exponencial (Froment, 2011).

Finalmente, reemplazando la Ec. (3.4) en la Ec. (3.3) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.5)$$

Por lo tanto, el objetivo experimental de las determinaciones cinéticas de la pirólisis de los residuos de biomasa se centra en precisar los tres parámetros cinéticos expresados en la Ec. (3.5): E , A y $f(\alpha)$, conocido como triplete cinético en la bibliografía específica.

3.1. Determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos por termogravimetría no-isotérmica

Una metodología ampliamente utilizada para la determinación de parámetros cinéticos, consiste en la realización de experiencias de termogravimetría no-isotérmica, en las cuales una muestra de biomasa de masa predeterminada se somete a una rampa de calentamiento en atmósfera inerte (generalmente de N_2), registrándose la evolución de temperatura y masa en el tiempo.

Definiendo $\beta = dT/dt$, la rampa de calentamiento constante, entonces la Ec. (3.5) se puede re-escribir de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.6)$$

Con los datos de $m(t)$, o su equivalente $m(T)$, es posible calcular mediante la Ec. (3.2) la conversión, α , y por tanto la velocidad de conversión a partir de su derivada. Por tratarse de datos experimentales, la derivada $d\alpha/dT$ solo se puede obtener por aproximación mediante diferenciación numérica con los datos de temperatura y conversión utilizando un operador numérico de derivada de un polinomio de interpolación de Lagrange de segundo grado entre puntos adyacentes. Es común también representar la derivada dm/dt conocida habitualmente como *DTG*, puede calcularse a partir de $d\alpha/dT$ mediante:

$$DTG : \frac{dm}{dt} = \beta(m_{\infty} - m_0) \frac{d\alpha}{dT} \quad (3.7)$$

Los ensayos termogravimétricos de las muestras de RSM, RCM, OU y BP fueron realizados en un analizador termogravimétrico (ATG, o en sus siglas en inglés TGA), que está compuesto por una cámara donde se coloca la muestra en un crisol, conectado a una balanza que registra la masa. La cámara cilíndrica es purgada por el gas inerte, para así evitar la combustión potencial de la muestra. La cámara con la muestra se calienta mediante un horno eléctrico conectado a un controlador con un programa de calentamiento.

El equipo utilizado fue un analizador termogravimétrico simultáneo STA 409 de la marca NETZSCH. Las experiencias se repitieron a tres rampas de calentamiento distintas: $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta una temperatura de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. La corriente de N_2 utilizada fue de $5\text{ L}/\text{h}$ y previo al análisis de cada muestra, se realizó un blanco en las mismas condiciones para la corrección de fondo. La masa de muestra utilizada en cada prueba fue de aproximadamente 40 mg .

Resultados y discusión de las termogravimetrías

Los resultados de los análisis termogravimétricos de las muestras junto a la DTG para las tres velocidades de calentamiento se muestran en las Figs. 3.1–3.4.

En las cuatro muestras se observaron distintas zonas de pérdida de masa, las cuales dependen fuertemente de la composición de las mismas. No obstante, se aprecia en la DTG una primera etapa para temperaturas inferiores a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ con

forma de pequeño pico (identificado en todas las termogravimetrías con el número **1**), acompañado por pérdidas de masa menores al 10 %. Esta zona indica la pérdida de humedad de las muestras. Baldán y col. (2020) realizaron pruebas de secado de biomasa por termogravimetría, reportando dos tipos de humedad: la humedad libre y la humedad inherente. La humedad libre se encuentra en la superficie sólida y en los grandes poros de la biomasa y se libera a temperaturas más bajas, mientras que la humedad inherente se retiene en mayor grado en la matriz sólida mediante procesos de adsorción principalmente y se libera a mayores temperaturas. En sus resultados, se determinó que el agua de humedad se evaporaba por completo antes de los 160 °C, similar a la etapa **1** aquí observada. Cabe mencionar, por otro lado, que el pico que representa la etapa de evaporación de humedad se encuentra levemente desplazado hacia temperaturas mayores en el caso del residuo RSM (Fig. 3.1) en comparación con los demás, lo que podría indicar una mayor proporción de humedad inherente, con mayor dificultad de evaporación. Con respecto a la muestra de RCM, se visualiza una conjunción de zonas en la que el pico de evaporación de humedad se encuentra superpuesto a otro pico o señal de descomposición de la biomasa. Este hecho puede enmascarar el resultado de humedad, ya que si bien las determinaciones se realizaron a 103 °C, es posible que algunos componentes más volátiles de la biomasa se hayan liberado junto con el agua, aún a esa temperatura, como se puede apreciar en la Fig. 3.2.

La zona que tiene lugar entre los 200 °C y 300 °C (aproximadamente) está relacionada con la descomposición de algunos compuestos extractivos ligeros y hemicelulosas, polímeros de monosas de cinco y seis carbonos presentes en la biomasa lignocelulósica. El tipo de extractivos y hemicelulosas difieren de biomasa en biomasa, por lo que no es esperable encontrar comportamientos idénticos en su descomposición térmica. No obstante, varios autores han trabajado con distintas biomásas, corroborando que la temperatura de descomposición de estos componentes varía en el rango indicado. Pinzi y col. (2020) y Torres-García y col. (2020), quienes modelaron la pirólisis de biomasa lignocelulósica en múltiples reacciones paralelas, reportaron que los compuestos hemicelulósicos se descomponían en una sola etapa de reacción con temperaturas máximas de volatilización de $252\text{ °C} < T < 262\text{ °C}$

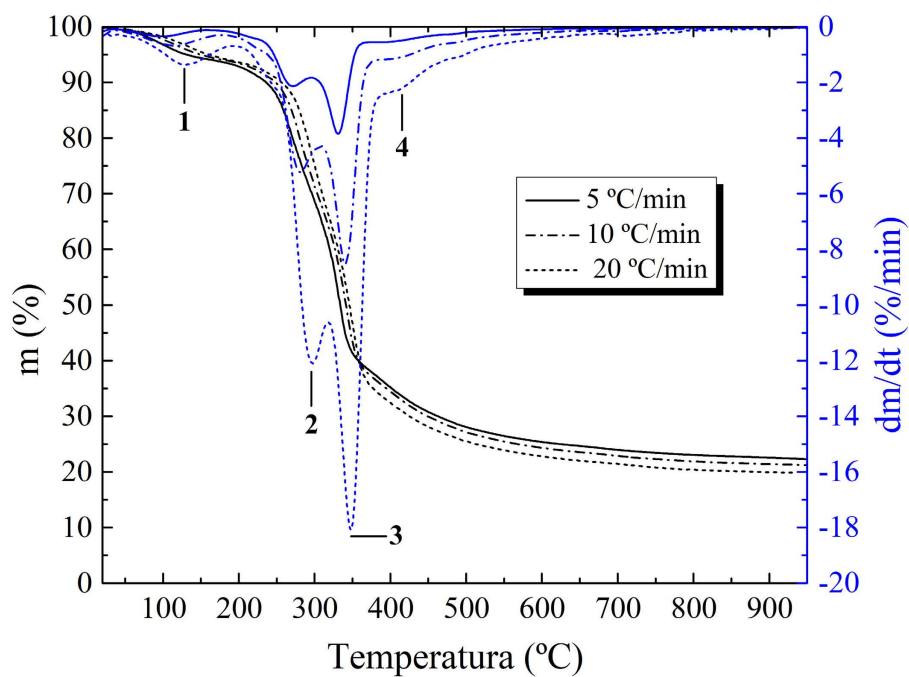


Figura 3.1: Termogravimetría de la muestra de **RSM** a tres rampas de calentamiento.

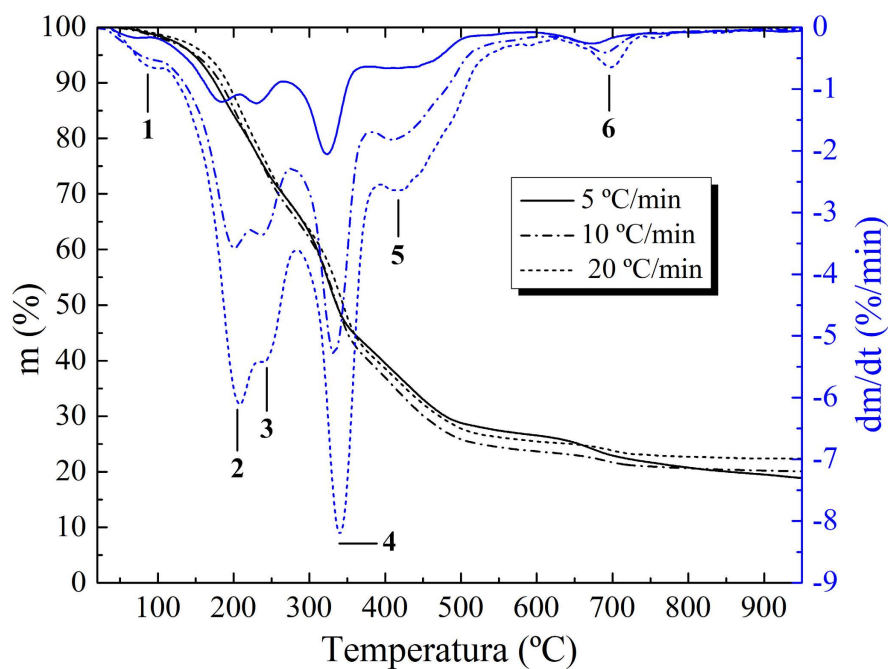


Figura 3.2: Termogravimetría de la muestra de **RCM** a tres rampas de calentamiento.

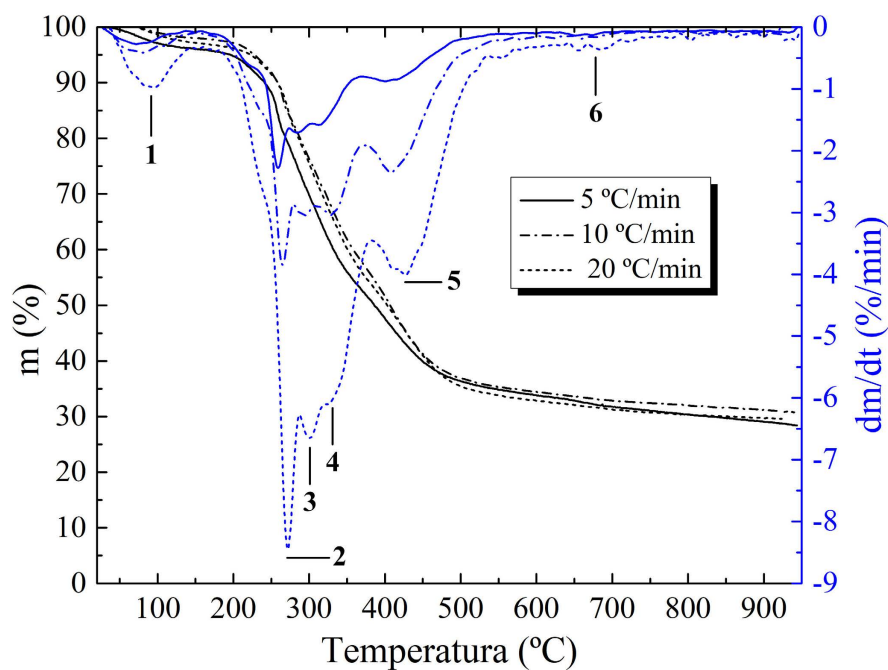


Figura 3.3: Termogravimetría de la muestra de **OU** a tres rampas de calentamiento.

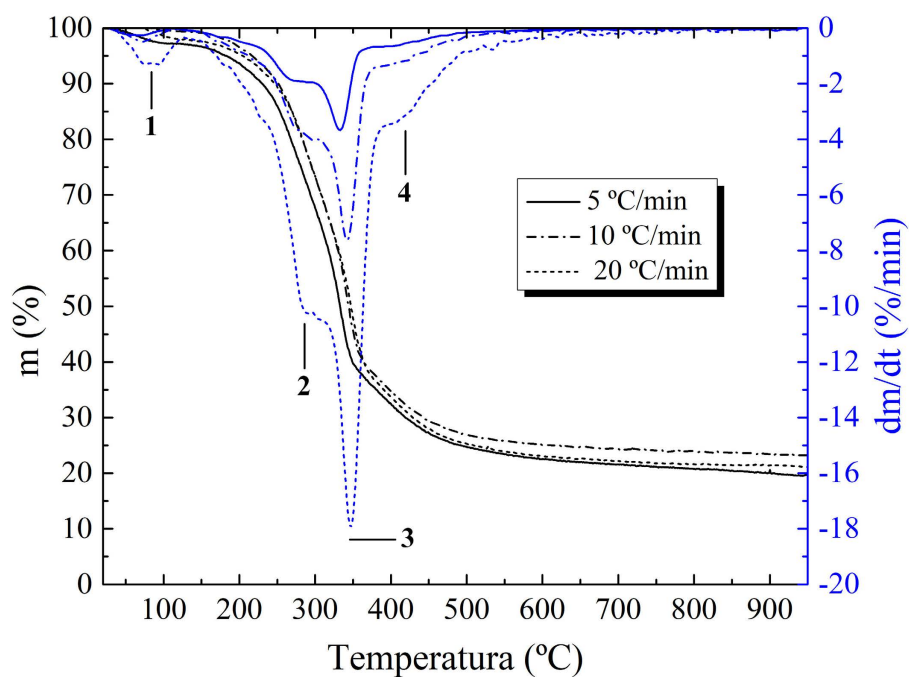


Figura 3.4: Termogravimetría de la muestra de **BP** a tres rampas de calentamiento.

(Pinzi y col., 2020) y $T = 312\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Torres-García y col., 2020).

Se puede observar que los residuos RCM y OU presentan dos etapas de descomposición de extractivos y/o hemicelulosas (picos **2** y **3** en las Figs. 3.2 y 3.3). Aburto y col. (2015) reportaron que la descomposición de pectina por pirólisis presenta un pico de máxima velocidad aproximadamente a los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo tanto, el pico **2** de la descomposición de RCM (Fig 3.2) podría estar relacionado con la descomposición de una fracción de pectina potencialmente no extraída por completo. Sin embargo, varios autores (Chen y col., 2020; Sánchez-Silva y col., 2012; Stefanidis y col., 2014) han estudiado la descomposición térmica de la hemicelulosa, en particular de xilano, identificando dos picos en la curva DTG durante su descomposición. Del Pozo y col. (2021) realizaron la pirólisis por termogravimetría de orujo de uva obteniendo una curva DTG similar a la observada en la Fig. 3.3 con un pico angosto y pronunciado ubicado en el rango de temperaturas comprendido entre los $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, idéntico al observado en el pico **2**, el cual se asoció también a la descomposición de hemicelulosas.

La celulosa es uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica y presenta un pico angosto característico de descomposición con un máximo alrededor de los $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la DTG (Chen y col., 2020; Sanchez-Silva y col., 2012; Stefanidis y col., 2014). Dicho pico se puede identificar en las termogravimetrías con el número **3** en los residuos RSM y BP (Figs. 3.1 y 3.4 respectivamente), y con el número **4** en los residuos RCM y OU (Figs. 3.2 y 3.3 respectivamente). Se observa una marcada superposición de los picos **3** y **4** en la descomposición térmica del residuo OU, generándose un “hombro”.

La pirólisis de las hemicelulosas ($217\text{--}317\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocurre a menor temperatura en comparación con la celulosa ($317\text{--}397\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Yang y col., 2007) debido a que las hemicelulosas son cadenas poliméricas amorfas de diferentes monosacáridos que resultan en interacciones intermoleculares débiles; por lo tanto, dichas interacciones se rompen con mayor facilidad. En cambio, la celulosa presenta estructura de fibras formadas por cadenas de glucosa con mayor resistencia a la ruptura. Esta diferencia se evidencia en la degradación térmica por pirólisis, ya que se requiere menor energía para romper estructuras más amorfas como las presentes en las hemicelulosas

(Dhyani y Bhaskar, 2018).

La lignina, por otro lado, es un polímero aromático altamente ramificado formado por tres monómeros de alcohol hidroxicinámico que difieren en su grado de metoxilación: alcoholes p-cumarílicos, coniferílicos y sinapílicos (Giudicianni y col., 2013). La lignina tiene un amplio rango de temperaturas de descomposición, aunque la temperatura de máxima velocidad de reacción suele ser mayor que en los otros componentes de la biomasa lignocelulósica, situándose próxima a los 400 °C (Santos y col., 2020; Torres-García y col., 2020). Se puede observar en la termogravimetría de los residuos analizados que la descomposición de la lignina presenta forma de un pico u hombro suave y ancho indicado con el número **4** (RSM y BP) y con el número **5** (RCM y OU).

En los análisis de las cenizas del Capítulo 2, se determinó un elevado contenido de Ca (ver Tabla 2.6) en el residuo RCM con la identificación de $Ca(OH)_2$ (Tabla 2.7), el cual se forma a partir de la hidratación de CaO . La presencia de este óxido puede deberse a la descomposición del $CaCO_3$ a 700 °C (Ray y col., 2021; Thyrel y col., 2021). Tal descomposición podría ser la etapa que se observa en la DTG que da forma al pico **6**. De manera similar se observa una etapa (pico **6**) de menor amplitud en la DTG del residuo OU.

Finalmente, se observa que el aumento en la velocidad de calentamiento produce un desplazamiento en las curvas de pérdida de masa y su derivada, DTG, hacia temperaturas más altas. Este comportamiento ha sido reportado por diferentes autores (Damartzis y col., 2011; Mishra y Mohanty, 2020; Xiao y col., 2020) y está relacionado con las limitaciones en los fenómenos de transporte de calor que ocurren dentro de la muestra de biomasa durante el período de calentamiento. Para velocidades de calentamiento más altas, se produce la transferencia de calor a menor velocidad, provocando una diferencia entre la temperatura real en el interior de la muestra y la temperatura registrada por el equipo. En las experiencias, este efecto se minimizó utilizando muestras de biomasa molida (polvo) y bajas velocidades de calentamiento: 5–20 °C/min (pirólisis lenta).

3.1.1. Métodos isoconversionales (Energía de Activación)

Los métodos isoconversionales son ampliamente utilizados para la determinación de la energía de activación (Fernández y col., 2020; Guo y col., 2022; Nasrullah y col., 2022) y se basan en el principio isoconversional, que establece que la velocidad de reacción bajo conversión constante es solo una función de la temperatura (Vyazovkin y col., 2011). Aplicando logaritmo natural y derivando la expresión de la velocidad de reacción con respecto a la inversa de la temperatura:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} &= \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \\ &= \left[\frac{\partial \ln A}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} - \left[\frac{\partial (E/RT)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Debido a que $\ln A$ no depende de la temperatura bajo la hipótesis planteada (pág. 35), su derivada con respecto a la inversa de la temperatura vale cero. Por otro lado, para $\alpha = \text{cte}$ (isoconversional), $f(\alpha) = \text{cte}$, causando que el último término del lado derecho de la Ec. (3.8) sea nulo. Así:

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (3.9)$$

donde E_{α} es la energía de activación para un valor fijo de α (denominada isoconversional). Por lo tanto, la dependencia de la velocidad isoconversional de reacción con la temperatura, puede ser utilizada para evaluar valores isoconversionales de la energía de activación, E_{α} , sin suponer o adoptar ningún modelo cinético en particular. Por este motivo, los métodos isoconversionales también se conocen como *model-free* (del inglés, “no sujeto a modelo”) (Vyazovkin y col., 2011).

Integrando la Ec. (3.6) se obtiene:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \cong \frac{AE}{\beta R} P(u) \quad (3.10)$$

donde $u = \frac{E}{RT}$ y $P(u)$ es una aproximación de la integral de temperatura, la cual no posee solución analítica. En la literatura se reportan distintas aproximaciones de la función $P(u)$, derivándose en diferentes métodos isoconversionales integrales (surgen de una expresión cinética integrada). Entre los métodos integrales más

utilizados se encuentran los de Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose y Starink (Vyazovkin y col., 2011), presentados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Métodos isoconversionales derivados de la aproximación a la integral de temperatura de la Ec. (3.10)

Método isoconversional	Expresión matemática
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	$\log \beta = \log \left[\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,457 \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right)$
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{RT}$
Starink	$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1,92}} \right) = \ln \left[\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)} \right] - 1,0008 \frac{E_\alpha}{RT}$

Bajo la hipótesis de que los parámetros A , E y $g(\alpha)$ se consideran constantes con la velocidad de calentamiento cuando α está fijo, es posible, por medio de experimentos por termogravimetría a diferentes velocidades de calentamiento, estimar los valores de energía de activación isoconversional. Esto se consigue mediante un análisis de regresión aplicado a los modelos presentados en la Tabla 3.1, en los cuales E_α surge de la pendiente de la función lineal del ajuste $\ln(\beta_j/T^m)$ vs. $1/T$, donde $j = 1, \dots, J$, siendo J el número de rampas de calentamiento distintas utilizado en los experimentos. Los ajustes lineales se realizan para un α fijo, con $0,15 < \alpha < 0,85$, intervalo definido con el fin de evitar efectos de ruido producidos por la baja tasa de descomposición de la biomasa cuando $\alpha < 0,15$ o $\alpha > 0,85$ (Dhyani y col., 2017). Una metodología apropiada para determinar el modelo de mejor ajuste (FWO, KAS o Starink), implica estimar diferentes indicadores estadísticos tales como: coeficientes de determinación (R^2), cuadrado medio del error (CME) y desvío absoluto medio (DAM).

El *coeficiente de determinación* (R^2) mide la proporción de la variabilidad total de la variable respuesta, z , que se explica por el modelo lineal, $\hat{z} = b_1 + b_2 x$, donde b_1 y b_2 son los estimadores de los parámetros de regresión, y x es la variable independiente.

$$R^2 = \frac{\text{suma de cuadrados explicado por el modelo}}{\text{suma de cuadrados total}} = 1 - \frac{\sum_{k=1}^N (z_k - \hat{z}_k)^2}{\sum_{k=1}^N (z_k - \bar{z})^2} \quad (3.11)$$

En la definición anterior, \hat{z}_k es el k -ésimo valor de la variable dependiente estimada

por el modelo, \bar{z} es el valor medio de la variable dependiente y z_k es la k-ésima observación de la variable dependiente.

El *cuadrado medio del error* (*CME*) (también conocido como varianza residual) es una representación del error entre los valores observados, z_k , y los predichos por el modelo, \hat{z}_k .

$$CME = \frac{\sum_{k=1}^N (z_k - \hat{z}_k)^2}{N - \vartheta} \quad (3.12)$$

donde ϑ es el número de parámetros calculado por el análisis de regresión. Para el caso de una regresión lineal simple con parámetros b_1 y b_2 , el valor de ϑ es 2.

Por último, el *desvío absoluto medio* (*DAM*), representa el promedio del valor absoluto de todas las desviaciones entre los valores observados, z_k , y los predichos por el modelo, \hat{z}_k .

$$DAM = \frac{\sum_{k=1}^N |z_k - \hat{z}_k|}{N} \quad (3.13)$$

Cuando dos o más modelos son puestos a prueba, el criterio de selección de aquel considerado *mejor* se basa en la elección del modelo con el R^2 más alto o el *CME* y *DAM* más bajos.

En general existen variaciones de E_α con α que pueden ser más o menos significativas. Para poder determinar un valor medio de E que pueda ser representativo de todo el proceso, la variación debería ser lo menor posible. Para medir la variación de E_α , se calcula el *coeficiente de variación* (*CV*) porcentual, que surge del cociente entre el desvío estándar y el valor medio.

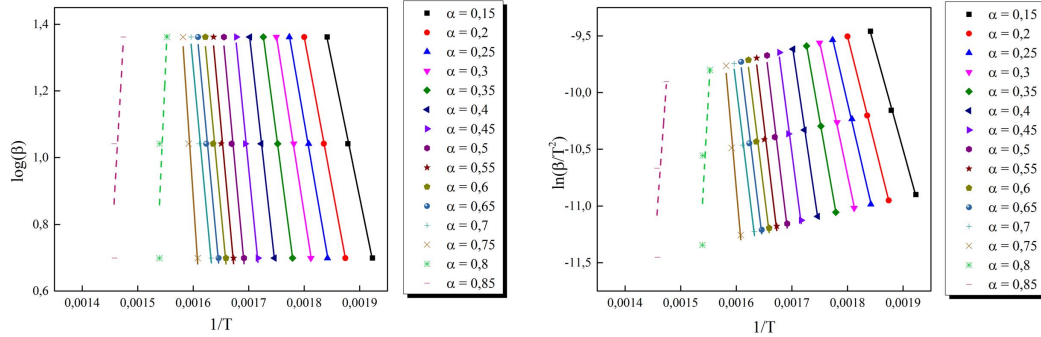
$$CV(\%) = \frac{S_\alpha}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{\sum_{\alpha=0,15}^{\alpha=0,85} (E_\alpha - \bar{E})^2 / (M - 1)}}{\sum_{\alpha=0,15}^{\alpha=0,85} E_\alpha / M} \quad (3.14)$$

con $M = 15$ ($\alpha = 0, 15; 0, 20; 0, 25; \dots; 0, 85$)

Resultados y discusión de los métodos isoconversionales para la determinación de E

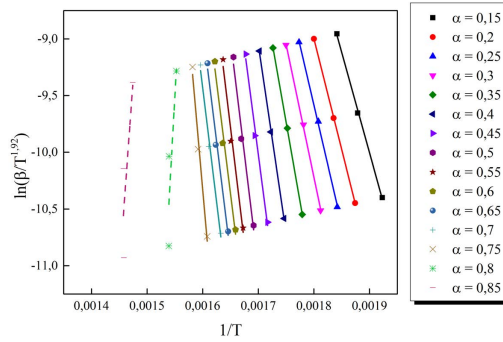
En la Fig. 3.5 se presentan los ajustes de regresión por mínimos cuadrados para la determinación de E_α de la pirólisis de RSM a partir de los datos experimentales de la termogravimetría (Fig. 3.1). Adicionalmente, en la Tabla 3.2 se pueden observar

los resultados de E_α con la conversión al igual que los valores de R^2 , CME y DAM de los ajustes lineales de cada uno de los modelos indicados en la Tabla 3.1.



(a) Método FWO

(b) Método KAS



(c) Método Starink

Figura 3.5: Ajuste de regresión por mínimos cuadrados para los métodos isoconversionales integrales utilizados en la determinación de E de la pirólisis de RSM.

En primer lugar, en los tres métodos se evidencia un cambio de signo en la pendiente de las rectas de ajuste en $\alpha = 0,80$ y $\alpha = 0,85$ (Fig. 3.5), lo cual se traduce en un valor de E_α negativo, tal como se puede apreciar en la Tabla 3.2. Esto se debe al entrecruzamiento de las curvas de pérdida de masa (Fig. 3.1) para distintos valores de β a partir de $T = 365$ °C. Como consecuencia de que valores negativos de E no son aceptables, los mismos no fueron considerados para el cálculo del valor medio, \bar{E} , el cual tiene validez para $\alpha \in [0,15; 0,75]$. En el mencionado intervalo, el método con mejor ajuste fue FWO, por presentar mayor valor de R^2 y

menor valor CME y DAM para todo α , dando lugar a un valor medio de energía de activación, $\bar{E} = 274,02 \text{ kJ/mol}$. No obstante, debido a la gran variabilidad de E_α con α , un único valor de E no es del todo representativo. Como muestran los resultados, la energía de activación toma un valor mínimo de $E_\alpha = 147,88 \text{ kJ/mol}$ para $\alpha = 0,15$, y un valor máximo de $E_\alpha = 450,25 \text{ kJ/mol}$ para $\alpha = 0,75$, con un valor de coeficiente de variación porcentual, $CV = 31,95\%$. Esto ocurre como consecuencia de que procesos o reacciones múltiples ocurren en simultáneo, con diferentes valores de energía de activación, por lo cual la modelización considerando una sola etapa no satisface correctamente el cálculo de un único valor de E (Vyazovkin y col., 2020).

3.1.2. Método basado en el efecto de compensación (Factor pre-exponencial)

Un método para estimar el factor pre-exponencial ampliamente empleado en la literatura, es el método de Kissinger (Mishra y col., 2023; Muigai y col., 2020; Zhang y col., 2023). Tal método permite calcular de manera directa el valor de A según la siguiente ecuación:

$$A = \frac{\beta E}{T_m^2 R \exp(-E/RT_m)} \quad (3.15)$$

donde T_m representa la temperatura de máxima velocidad de descomposición de la muestra. Si bien la forma de cálculo es explícita y sencilla, es estrictamente válida para cinética de primer orden ($f(\alpha) = (1 - \alpha)$)¹ (Vyazovkin y col., 2011), restricción que limita su empleo debiéndose recurrir a metodologías alternativas.

Un método independiente del modelo para la determinación del factor pre-exponencial es aquel basado en el efecto de compensación cinético (Vyazovkin y col., 2011). Algunos autores han estudiado en mayor profundidad el fenómeno de compensación cinética y han encontrado relaciones físicas entre éste y el efecto de compensación termodinámico, o también llamado de entalpía-entropía (Conner, 1982; Exner, 1973; Liu y Guo, 2001).

Se entiende por compensación cinética a la relación lineal entre el logaritmo del

¹El desarrollo matemático completo justificando la restricción del orden de reacción se encuentra detallado en el Anexo del capítulo.

Tabla 3.2: Energía de activación de la pirólisis de RSM por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO				KAS				Starink			
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	147,88	0,999	0,000	0,004	146,78	0,999	0,001	0,009	147,01	0,999	0,001	0,009
0,20	162,72	1,000	0,000	0,001	162,17	1,000	0,000	0,002	162,41	1,000	0,000	0,002
0,25	174,92	0,999	0,000	0,003	174,87	0,999	0,001	0,008	175,10	0,999	0,001	0,008
0,30	193,39	0,999	0,000	0,003	194,16	0,999	0,001	0,008	194,38	0,999	0,001	0,008
0,35	229,17	1,000	0,000	0,001	231,67	1,000	0,000	0,003	231,86	1,000	0,000	0,003
0,40	271,34	0,999	0,000	0,003	275,88	0,999	0,001	0,008	276,05	0,999	0,001	0,008
0,45	305,09	0,993	0,001	0,010	311,24	0,993	0,008	0,024	311,39	0,993	0,008	0,024
0,50	327,78	0,987	0,003	0,015	334,98	0,986	0,015	0,033	335,11	0,986	0,015	0,033
0,55	329,85	0,987	0,003	0,015	337,05	0,986	0,015	0,034	337,18	0,986	0,015	0,034
0,60	319,48	0,985	0,003	0,015	326,05	0,984	0,017	0,035	326,20	0,984	0,017	0,035
0,65	323,40	0,990	0,002	0,012	330,10	0,990	0,011	0,029	330,24	0,990	0,011	0,029
0,70	326,98	0,991	0,002	0,012	333,77	0,990	0,010	0,028	333,92	0,991	0,010	0,028
0,75	450,25	0,985	0,003	0,016	463,36	0,984	0,018	0,036	463,41	0,984	0,018	0,036
0,80	-684,62	0,759	0,053	0,055	-731,17	0,765	0,280	0,127	-730,16	0,765	0,280	0,127
0,85	-526,49	0,684	0,069	0,060	-565,36	0,692	0,368	0,138	-564,45	0,692	0,368	0,138
\bar{E} (kJ/mol)*	274,02				278,62				278,79			
S_{α}^*	87,55				91,64				91,59			
CV (%)	31,95				32,89				32,85			

* Valor medio y desvío estándar calculados tomando solo resultados positivos de E

factor pre-exponencial y la energía de activación, expresada en la forma:

$$\ln A = b_1 + b_2 E \quad (3.16)$$

Exner (1973) realizó una recopilación de varios trabajos científicos de la década de 1920, en los cuales particularmente se explicitaba la existencia de la compensación entropía-entalpía, sin embargo la relevancia en el estudio del mencionado efecto fue en años posteriores, cuando otras ramas de la ciencia (como la catálisis química, o la fisicoquímica pura) comenzaron a evidenciar una relación lineal entre la energía de activación y el logaritmo del factor de frecuencia. Cremer (1955) elaboró una interpretación fenomenológica en experiencias de catálisis química, indicando que dicha relación lineal estaba vinculada al efecto de la temperatura sobre la distribución de sitios activos sobre la superficie del catalizador sólido. Sin embargo, el estudio del efecto de compensación no se limitó al campo de la cinética química heterogénea, sino que ha sido reportado en fenómenos tales como disolución, polimerización, adsorción y desorción, entre otros (Bigman y Levy, 2018; Freed, 2011; Meloun y Ferencíková, 2012; Nkolo Meze'e y col., 2008; Starikov, 2013).

La definición formal del efecto de compensación es muy clara y concisa, tal como lo definen Liu y Guo (2001): *“Para una serie de reacciones químicas estrechamente relacionadas, si hay una correlación lineal entre el logaritmo de los factores pre-exponenciales y las energías de activación, entre las entalpías y entropías de activación, o entre las entalpía y entropía de reacción, entonces existe efecto de compensación”*. Si bien existen múltiples teorías que explican el efecto de compensación (ninguna de ellas definitiva) se evidencia que muchos autores coinciden en que este comportamiento existe y puede ser utilizado para determinaciones experimentales. En los últimos años, se ha empleado el efecto de compensación para la determinación del factor pre-exponencial en reacciones de pirólisis por termogravimetría no isotérmica (Choudhary y col., 2023; Fernández y col., 2024; Nie y col., 2023; Pinzi y col., 2020; Shi y col., 2023).

Re-escribiendo la Ec. (3.6) se puede obtener la siguiente expresión (Chen y col., 2017; Pinzi y col., 2020):

$$\ln \left(\frac{\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{f(\alpha)} \right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (3.17)$$

Si se evaluaran distintos modelos $f(\alpha)$ (como los presentados en la Tabla 3.3) a partir de valores experimentales en la Ec. (3.17), para cada modelo j se obtendría un par de valores $(E_j; \ln A_j)$ distinto:

$$\ln \left(\frac{\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{f_j(\alpha)} \right) = \ln A_j - \frac{E_j}{RT} \quad (3.18)$$

Con el fin de obtener el conjunto de valores $(E_j; \ln A_j)$, se lleva a cabo un análisis de regresión lineal de la Ec. (3.18), graficando $\ln \left(\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) / f_j(\alpha) \right)$ vs. $1/T$. Aunque los valores de $\ln A_j$ y E_j difieren ampliamente al cambiar f_j , los mismos revelan una correlación fuerte (Ec. (3.16)) debido al efecto de compensación, por lo que al graficar los pares $(E_j; \ln A_j)$ se pueden obtener mediante un segundo análisis de regresión, los parámetros b_1 y b_2 de la Ec. (3.16). Finalmente, el valor del factor pre-exponencial se calcula reemplazando el valor de \bar{E} obtenido de los métodos isoconversionales en la respectiva ecuación de ajuste con los parámetros b_1 y b_2 determinados, de modo que:

$$A = \exp(b_1 + b_2 \bar{E}) \quad (3.19)$$

Resultados y discusión del método de compensación para la determinación de A

Tomando los datos experimentales de la termogravimetría del residuo RSM para $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ y su derivada numérica, se graficó $\ln \left(\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) / f_j(\alpha) \right)$ vs. $1/T$ para los 16 modelos presentados en la Tabla 3.3. El análisis de regresión descripto previamente se aplicó al conjunto de datos comprendidos en el intervalo $\alpha \in [0, 15; 0, 85]$, que es la zona de pirólisis activa. Una vez calculado el par $(E_j; \ln A_j)$ para los 16 modelos, se graficaron como se observa en la Fig. 3.6.

Se puede notar que existe un claro efecto de compensación entre E y $\ln A$ ya que el coeficiente de determinación (Tabla 3.4) es cercano a 1 ($R^2 = 0,980$) indicando una fuerte relación lineal entre las variables. Los valores de los coeficientes b_1 y b_2 permitieron determinar el factor pre-exponencial, A mediante la Ec. (3.19) utilizando el valor de \bar{E} de la Tabla. 3.2.

El factor pre-exponencial calculado fue del orden de 10^{23} s^{-1} . Rony y col. (2019) evaluaron la cinética de pirólisis del residuo de maíz (denominado “rastrojo”),

Tabla 3.3: Funciones de conversión, $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ para diferentes modelos de reacción (Choudhary y col., 2023).

Modelo	$f(\alpha)$	$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$
Orden de reacción		
F1. Primer Orden	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
F2. Segundo Orden	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
F3. Tercer Orden	$(1 - \alpha)^3$	$\frac{1}{2}[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$
Fn. Orden n	$(1 - \alpha)^n$	$[1 - (1 - \alpha)^{1-n}](1 - n)^{-1}$
Difusional		
D1. Difusión unidimensional	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$	α^2
D2. Difusión bidimensional	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3. Difusión tridimensional (Jander)	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$
D4. Ginstling-Brounshtein	$3 \left[2 \left((1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) \right]^{-1}$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
Nucleación		
P2. Ley de potencia	$2\alpha^{\frac{1}{2}}$	$\alpha^{\frac{1}{2}}$
P3. Ley de potencia	$3\alpha^{\frac{2}{3}}$	$\alpha^{\frac{1}{3}}$
P4. Ley de potencia	$4\alpha^{\frac{3}{4}}$	$\alpha^{\frac{1}{4}}$
P2/3. Ley de potencia	$\frac{2}{3}\alpha^{-\frac{1}{2}}$	$\alpha^{\frac{3}{2}}$
A2. Avrami-Erofeev	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}}$
A3. Avrami-Erofeev	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{3}}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{3}}$
A4. Avrami-Erofeev	$4(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{3}{4}}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}}$
Geometría decreciente		
R2. Área decreciente	$2(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$
R3. Volumen decreciente	$3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$

Tabla 3.4: Parámetros del efecto de compensación cinético y factor pre-exponencial de la pirólisis de RSM.

	b_1	b_2	R^2	A (s^{-1})
RSM	-3,609	0,211	0,980	$3,97 \times 10^{23}$

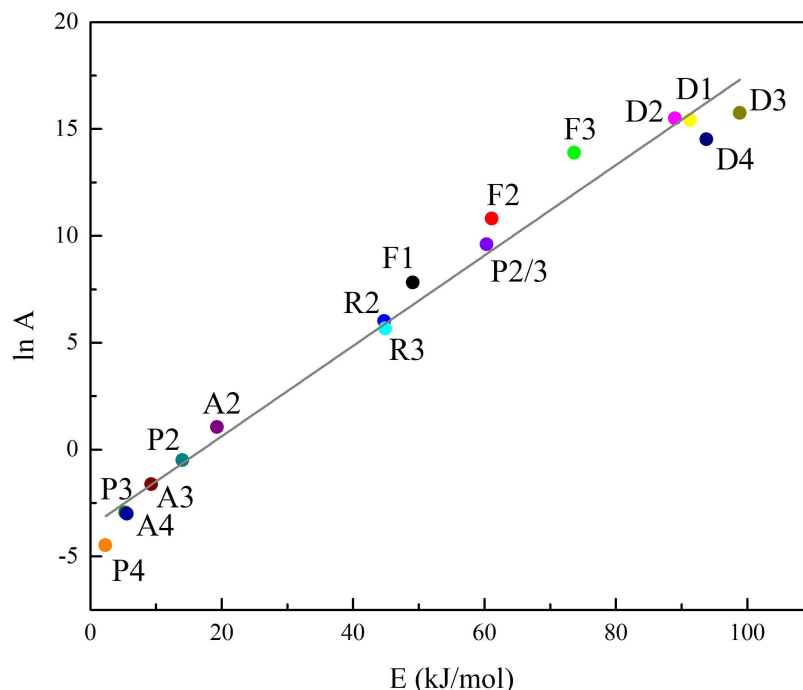


Figura 3.6: Ajuste lineal por mínimos cuadrados de los pares $(E_j; \ln A_j)$ obtenidos por los modelos presentados en la Tabla 3.3.

reportando valores de A comprendidos en el rango de 10^{11} – 10^{17} s^{-1} , siendo éstos inferiores en comparación con el valor determinado para la pirólisis del residuo RSM. Por otro lado, Singh y col. (2020) estudiaron la pirólisis de residuo de banana, obteniendo valores de A que alcanzaron el orden de 10^{33} s^{-1} . Los valores reportados de A en bibliografía varían significativamente entre una biomasa y otra, ya que la reactividad de cada una es función de su composición. Valores bajos del factor pre-exponencial ($A < 10^9 \text{ s}^{-1}$) indican un sistema con baja reactividad, en muchas ocasiones asociado a reacciones superficiales, mientras que valores elevados ($A > 10^{14} \text{ s}^{-1}$) indican sistemas que requieren un gran número de colisiones entre moléculas, en general vinculado a valores más altos de energía de activación (Dhyani y col., 2017; Singh y col., 2020).

Por último, el valor de A determinado para el residuo de semilla de rosa mosqueta surge de reemplazar un valor medio de la energía de activación en la Ec. (3.19).

No obstante, si se reemplazara cada valor de E_α , se obtendría una variabilidad considerable en los valores del factor pre-exponencial. Ésto es atribuible a la compleja composición de los residuos de biomasa y al también complejo sistema de reacciones que tiene lugar en el proceso de descomposición térmica (Singh y col., 2020).

3.1.3. Método de máster-plots (Función de la conversión)

La metodología llevada a cabo para la determinación del modelo cinético de la pirólisis de biomasa (definido por la funcionalidad de la velocidad de reacción con la conversión) está basada en una herramienta gráfica denominada *máster-plots* (curvas maestras). Esta metodología es utilizada por diversos autores en estudios cinéticos (El-Sayed y col., 2023; Li y col., 2022; Liu, Song y col., 2022; Lopes y col., 2020) y se fundamenta en la comparación de los datos experimentales con modelos cinéticos conocidos, comúnmente representativos de reacciones heterogéneas, como los presentados en la Tabla 3.3.

Como se indicó anteriormente, la integral de temperatura de la Ec. (3.10) se puede aproximar por una función $P(u)$. Tomando como referencia la aproximación de Doyle, que se utiliza para el método isoconversional de FWO (Zhang y col., 2023):

$$P(u) = \exp(-5,331 - 1,052u) \quad (3.20)$$

Si se evalúa $g(\alpha)$ mediante la Ec. (3.10) en $\alpha = 0,5$ se obtiene:

$$g(0,5) = \frac{AE}{\beta R} P(u_{0,5}) \quad (3.21)$$

donde $u_{0,5}$ está calculado a la temperatura a la cual $\alpha = 0,5$. A partir de expresar el cociente entre la Ec. (3.10) y la Ec. (3.21), se obtiene:

$$\frac{g(\alpha)}{g(0,5)} = \frac{P(u)}{P(u_{0,5})} \quad (3.22)$$

Si el término ubicado a la izquierda de la igualdad en la Ec. (3.22) se evalúa para distintos modelos teóricos (Tabla 3.3), se pueden graficar curvas teóricas o *máster-plots* en función de α . Los puntos experimentales representados por el término que se encuentra a la derecha de la igualdad ($P(u)/P(u_{0,5})$) se grafican superpuestos a las curvas teóricas. La función $g(\alpha)$ (y por tanto, $f(\alpha)$) seleccionada

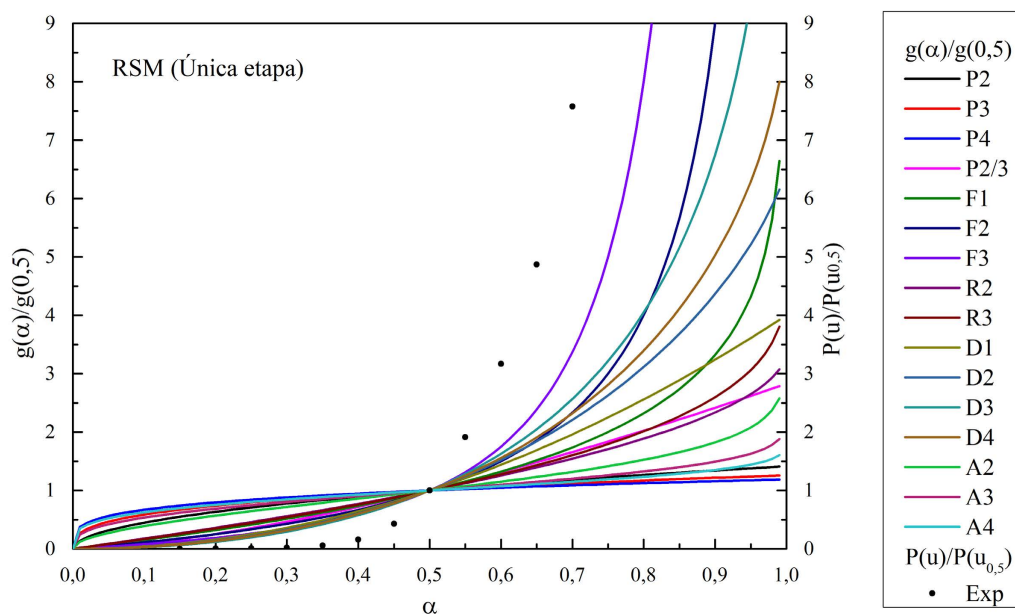


Figura 3.7: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la pirólisis de **RSM**

corresponderá al modelo que ajusta con menor error los valores experimentales aproximando con mayor exactitud la Ec. (3.22).

Finalmente, para poder analizar cuantitativamente el ajuste de datos experimentales a un modelo teórico determinado, se grafica en un par de ejes coordenados $P(u)/P(u_{0,5})$ vs $g(\alpha)/g(0,5)$ y se calcula el coeficiente de determinación (R^2) respecto de la recta a 45° (recta $y = x$).

Resultados y discusión del método de máster-plots para la determinación de $f(\alpha)$

A partir de los datos experimentales de la termogravimetría del residuo RSM, se calcularon los valores experimentales de $P(u) = P(E/RT)$ utilizando la aproximación de Doyle (Ec. (3.20)) y tomando el valor medio de la energía de activación, $\bar{E} = 274,02 \text{ kJ/mol}$. El gráfico contrastando con las curvas teóricas, se presentan en la Fig. 3.7.

Como puede observarse, los puntos experimentales no se aproximan a ninguna curva teórica para ningún valor de α . Adicionalmente, se consignaron distintos

valores de n en el modelo de *orden de reacción* sin obtener ajuste satisfactorio. Esto puede deberse principalmente a la imposibilidad de representar múltiples procesos en un solo modelo cinético. Según se evidencia en la termogravimetría de la Fig. 3.1, se identifican al menos 4 procesos en formas de *picos* en la DTG. Esto implica que es posible modelar al menos 4 reacciones o etapas, cada una de ellas con su respectiva energía de activación, factor pre-exponencial y modelo cinético. Por otro lado, el cálculo de de la integral de temperatura, $P(u)$ se realiza con un valor único de E siendo que hay una amplia variación de este parámetro a medida que avanza la pirólisis, variación que también responde a la existencia de múltiples etapas que ocurren en superposición (Vyazovkin y col., 2020). En función de la discusión anterior, queda en evidencia que el modelado de la cinética en una única etapa es ineficaz para representar la pirólisis de biomasa, particularmente en aquellos casos en los que se observan múltiples etapas superpuestas, aspecto que se puede pre-visualizar en los resultados de la DTG en forma de múltiples *picos*. Una mejora en el modelo cinético se presenta en la Sección 3.2.

3.1.4. Entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de activación

La constante de equilibrio de una reacción química se puede expresar de la siguiente manera (Levenspiel, 2006):

$$K_p = \prod_{j=1}^K (p_j/p_j^0)^{\nu_j} = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (3.23)$$

donde K_p es la constante de equilibrio para una reacción en fase gaseosa, p_j es la presión parcial de la especie j , ν_j es el coeficiente estequiométrico de la especie j (positivo si es producto y negativo si es reactivo) y, ΔS^0 y ΔH^0 son los cambios de entropía y de entalpía de reacción estándar, respectivamente. En general, se adopta $p_j^0 = 1 \text{ atm}$ como presión de referencia para cada componente.

La teoría del estado de transición establece que existe un equilibrio químico entre los reactivos y el complejo activado (estado de transición). Además, supone que la formación de productos (irreversible) a partir del complejo activado es la etapa

controlante de la reacción global. De esta manera, una reacción hipotética irreversible de la forma global: $A + B \longrightarrow C$ se puede escribir en dos etapas elementales de la forma:



donde $(AB)^\ddagger$ representa el complejo activado en el estado de transición. Siendo que la reacción de la Ec. (3.25) es la etapa controlante (y elemental), entonces la velocidad de reacción global, r , se puede expresar como:

$$r = k^\ddagger p_{(AB)^\ddagger} \quad (3.26)$$

Debido a que la formación del complejo activado es la etapa rápida, se alcanza el equilibrio de modo que $p_{(AB)^\ddagger}$ se puede reemplazar utilizando la constante de equilibrio según la Ec. (3.23) dando lugar a la siguiente expresión:

$$r = k^\ddagger K_p^\ddagger p_A p_B = k p_{APB} \quad (3.27)$$

Según la teoría de Eyring, la constante k^\ddagger se puede expresar de la siguiente manera:

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (3.28)$$

donde k_B y h son la constante de Boltzmann y Planck respectivamente. De esta forma, reemplazando las Ecs. (3.23) y (3.28) en la Ec. (3.27) es posible re-escribir la constante cinética de la reacción de la siguiente forma:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.29)$$

Se puede observar la similitud con la expresión de Arrhenius (Ec. (3.4)) si se realiza la aproximación, $\Delta H^\ddagger \cong E$, aunque la forma exacta es la siguiente:

$$\Delta H^\ddagger = E - RT_m \quad (3.30)$$

Además, comparando las Ecs. (3.29) y la ecuación de Arrhenius, y despejando para ΔS^\ddagger , surge que:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln\left(\frac{Ah}{k_B T_m}\right) \quad (3.31)$$

Como el término pre-exponencial es una función débil de la temperatura, se adoptó un valor de referencia reemplazando T por T_m en la Ec. (3.31), que representa la temperatura de máxima velocidad de descomposición/reacción. Por último, mediante relaciones termodinámicas, se obtiene el cambio de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_m \Delta S^\ddagger \quad (3.32)$$

La entalpía de activación, ΔH^\ddagger , es una medida de la barrera de energía (vinculada principalmente a la ruptura y formación de enlaces en la molécula y entre moléculas de reactivos) que debe ser superada para alcanzar el estado de transición. Mientras mayor sea el valor de ΔH^\ddagger , más lenta será la formación del complejo activado y por tanto la reacción global (Pinzi y col., 2020).

La entropía de activación, ΔS^\ddagger , está vinculada a la probabilidad de reacción. Considera la contribución de los requerimientos o factores de orientación y estéricos de los reactivos para la formación del complejo activado. Valores bajos (en valor absoluto) de ΔS^\ddagger implican que el sistema reactante se encuentra más próximo al equilibrio termodinámico en la formación del complejo activado, lo que se traduce en una baja reactividad, aumentando el tiempo necesario para alcanzar el estado de transición. Por el contrario, cuando se encuentran valores más elevados de ΔS^\ddagger , implican que el sistema se encuentra lejos del equilibrio termodinámico del estado de transición, dando lugar a un sistema más reactivo que produce más rápidamente el complejo activado (Yuan y col., 2017).

El cambio de energía libre de Gibbs, ΔG^\ddagger representa el incremento de energía total del sistema reactante en la formación del complejo activado, respecto de los reactivos originales (Yuan y col., 2017).

Finalmente, a partir de los datos cinéticos, se calcularon las propiedades termodinámicas de activación utilizando las Ecs. (3.30–3.32).

Resultados y discusión de las propiedades termodinámicas de activación

Para calcular las propiedades de activación se determinó la temperatura T_m a partir de la termogravimetría como el pico máximo de dm/dT . Para la pirólisis de RSM, se obtuvo $T_m = 339 \text{ }^\circ\text{C}$, con la cual se calcularon las propiedades

termodinámicas, obteniendo los resultados que se reflejan en la Tabla 3.5. Naturalmente, las propiedades termodinámicas de activación dependen de los

Tabla 3.5: Propiedades termodinámicas de activación de la pirólisis de RSM.

	T_m ($^{\circ}C$)	ΔH^{\ddagger} (kJ/mol)	ΔG^{\ddagger} (kJ/mol)	ΔS^{\ddagger} ($kJ/molK$)
RSM	339	268,93	151,10	0,19

parámetros cinéticos por definición, por lo cual las variaciones de estos últimos con la conversión se traducen en iguales variaciones en ΔH^{\ddagger} , ΔS^{\ddagger} y ΔG^{\ddagger} . Mishra y col. (2023), Nie y col. (2023), y Sharma y col. (2023) entre otros obtuvieron una amplia variabilidad de las propiedades termodinámicas de activación en la pirólisis de biomasa lignocelulósica por modelado de una única etapa/reacción. El valor obtenido de ΔS^{\ddagger} es más elevado en comparación a los presentados por Nie y col. (2023), Sharma y col. (2023) y Mishra y col. (2023) para la pirólisis de pasto varilla ($\Delta S^{\ddagger} = 0,017 kJ/molK$), madera de eucalipto ($\Delta S^{\ddagger} = 0,039 kJ/molK$), y pirólisis de mijo ($\Delta S^{\ddagger} = 0,045 kJ/molK$), respectivamente. De igual forma, el valor de ΔH^{\ddagger} resulta superior en aproximadamente $100 kJ/mol$ al reportado por los autores mencionados. No obstante, el valor de ΔG^{\ddagger} obtenido es similar al reportado para pirólisis de mijo ($\Delta G^{\ddagger} = 160,52 kJ/mol$) (Mishra y col., 2023).

Los resultados medios obtenidos en esta subsección no resultan del todo satisfactorios cuando la variabilidad de los parámetros cinéticos con α es muy grande, tal como se explicó en la Subsección 3.1.3. En la siguiente sección se desarrolla un modelo que contempla en forma más precisa, los efectos derivados de la multiplicidad de reacciones o etapas que tienen lugar simultáneamente, como consecuencia de la composición de la biomasa lignocelulósica.

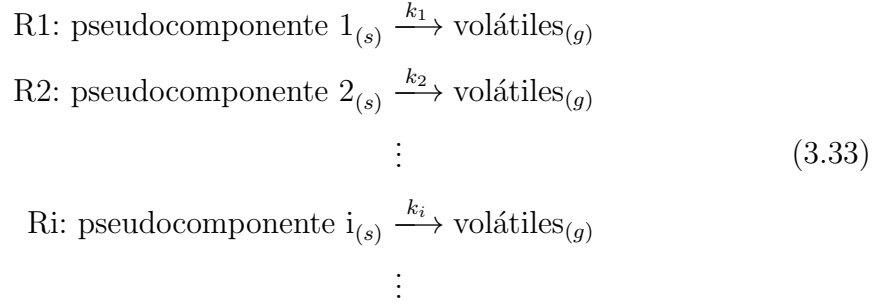
3.2. Modelo de múltiples etapas

El proceso de pirólisis involucra múltiples reacciones de descomposición de distintos componentes presentes en la biomasa, por lo que en general se lo define coloquialmente como una “*caja negra*” de reacciones. La biomasa lignocelulósica está compuesta principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina (Matamba y col., 2023) aunque también contiene extractivos, componentes no estructurales de la biomasa tales como cera, grasas y aceites, resinas, almidón, pigmentos, entre otros (Peng y col., 2021). Existen múltiples modelos que intentan reproducir la multiplicidad de reacciones ocurrentes durante la pirólisis de biomasa. Algunos autores, como Chen y col. (2022) presentaron modelos para la descomposición térmica de la hemicelulosa, celulosa y lignina, considerando un total de 39 reacciones químicas. No obstante, existe un considerable conjunto de modelos planteados por diversos autores, los cuales contemplan a su vez distintos productos (Hu y Gholizadeh, 2019). La determinación de parámetros cinéticos de un número tan grande de reacciones simultáneas es poco factible, si se dispone únicamente de datos termogravimétricos.

A pesar de la dificultad asociada a la determinación exacta de mecanismos de reacción y parámetros cinéticos respectivos, es posible mejorar el modelo presentado en la sección anterior. Tal como se discutió en la Sección 3.1, es posible identificar múltiples picos en la termogravimetría de los cuatro residuos. Cada uno de esos picos se puede asociar, aproximadamente, a la descomposición de un “pseudocomponente”² distinto de la biomasa. De este modo, se puede extender el modelo de única etapa a uno que considere tantas etapas o reacciones en paralelo como picos se observen en la DTG. Cada uno de estos pseudocomponentes tiene un pico característico en la curva DTG asociado a una velocidad de descomposición, y a su vez, cada velocidad de descomposición tiene un valor de los parámetros E y A , al igual que una función propia de un modelo $f(\alpha)$. El modelo aquí formulado se

²Es claro que el modelo que surge del aislamiento de picos de la curva DTG no implica estrictamente que la biomasa solo tenga entre 4 y 6 componentes, por lo cual sería más adecuado llamarlos *pseudocomponentes*.

conoce como el *modelo de múltiples reacciones en paralelo* (Kim y col., 2022):



para un sistema de R reacciones: $i = 1, 2, \dots, R$. Considerando que cada pseudocomponente es reactivo de una única reacción, se puede definir un valor de grado de conversión individual que “aportará” a la conversión global:

$$\alpha = y_1\alpha_1 + y_2\alpha_2 + \dots = \sum_{i=1}^R y_i\alpha_i \tag{3.34}$$

donde y_i representa la fracción de pérdida de masa debido a la i -ésima reacción durante la pirólisis completa. Derivando la ecuación anterior respecto de la temperatura, se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = y_1 \frac{d\alpha_1}{dT} + y_2 \frac{d\alpha_2}{dT} + \dots = \sum_{i=1}^R y_i \frac{d\alpha_i}{dT} \tag{3.35}$$

Integrando la ecuación anterior entre la temperatura inicial T_0 y una temperatura genérica T :

$$\alpha = \int_{T_0}^T y_1 \left(\frac{d\alpha_1}{dT} \right) dT + \int_{T_0}^T y_2 \left(\frac{d\alpha_2}{dT} \right) dT + \dots = \int_{T_0}^T \sum_{i=1}^R y_i \left(\frac{d\alpha_i}{dT} \right) dT \tag{3.36}$$

Por comparación entre las Ecs. (3.34) y (3.36), se tiene para cada pseudocomponente:

$$y_i\alpha_i = \int_{T_0}^T y_i \left(\frac{d\alpha_i}{dT} \right) dT \tag{3.37}$$

A partir de datos experimentales, se puede graficar la derivada global $d\alpha/dT$ y, mediante un proceso de ajuste por múltiples funciones (conocido como *deconvolución*), aislar los distintos procesos tal como lo sugiere la Ec. (3.35) según se observa en la Fig. 3.8. Integrando la Ec. (3.37) para cada pseudocomponente hasta la temperatura final del proceso T_f , se alcanzará la conversión final ($\alpha = 1$), de modo que:

$$T \rightarrow T_f \Rightarrow \alpha_i = 1, \forall i \Rightarrow \alpha = 1 = y_1 + y_2 + \dots = \sum_{i=1}^R y_i \tag{3.38}$$

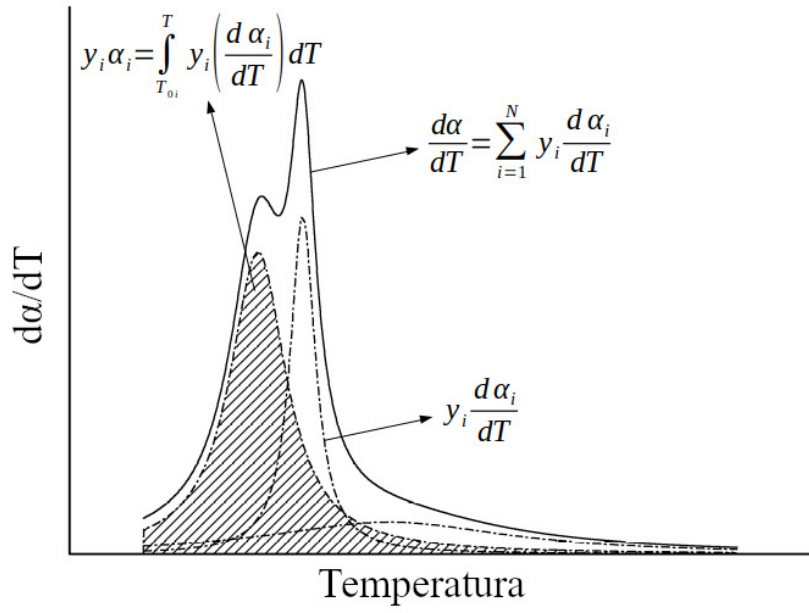


Figura 3.8: Método de deconvolución de los datos experimentales $d\alpha/dT$.

Por lo tanto, $y_i = \int_{T_0}^{T_f} y_i (d\alpha_i/dT) dT$, siendo posible el cálculo de la conversión individual a partir del siguiente cociente:

$$\alpha_i = \frac{y_i \alpha_i}{y_i} = \frac{\int_{T_0}^T y_i (d\alpha_i/dT) dT}{\int_{T_0}^{T_f} y_i (d\alpha_i/dT) dT} \quad (3.39)$$

Con los datos de α_i y $d\alpha_i/dT$ de la descomposición de cada i -ésimo pseudocomponente, es posible determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos siguiendo las metodologías propuestas en las Subsecciones 3.1.1–3.1.4.

3.2.1. Deconvolución de las curvas $d\alpha/dT$ experimentales

Existen múltiples funciones que presentan forma de campana que pueden ser utilizadas para ajustar la curva $d\alpha/dT$. En la Tabla 3.6 se listan algunos de los modelos (en su forma general) más utilizados según bibliografía (Li y col., 2022; Ma y col., 2022; Peng y col., 2021; Portugau y col., 2021). Las funciones de ajuste son no lineales respecto a los parámetros, de modo que la estimación de los mismos sigue una metodología por mínimos cuadrados no-lineal. Independientemente del modelo al cual serán ajustados los datos, se tiene:

$$z_k = \varphi(x_k, \vec{b}) + e_k \quad (3.40)$$

Tabla 3.6: Funciones comúnmente utilizadas para la deconvolución de datos termogravimétricos.

Modelo	Función (φ)	Parámetros
Gaussiano	$z = \frac{b_1}{b_2\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\frac{(x-b_3)^2}{b_2^2}\right)$	b_1, b_2, b_3
Bi-gaussiano	$z = \begin{cases} b_1 \exp\left(-0,5\left(\frac{x-b_2}{b_3}\right)^2\right), & \text{si } x < b_2 \\ b_1 \exp\left(-0,5\left(\frac{x-b_2}{b_4}\right)^2\right), & \text{si } x \geq b_2 \end{cases}$	b_1, b_2, b_3, b_4
Lorentz	$z = \frac{2b_1}{\pi} \frac{b_3}{4(x-b_2)^2 + b_3^2}$	b_1, b_2, b_3
Asym2sig	$z = \frac{b_1}{1 + \exp\left(-\frac{x-b_2+b_3/2}{b_4}\right)} \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{x-b_2-b_3/2}{b_5}\right)} \right]$	b_1, b_2, b_3, b_4, b_5

donde e_k es el residuo o error entre el valor observado y el predicho por el modelo, y \vec{b} es el vector de estimadores de los parámetros poblacionales. El objetivo del ajuste es obtener el conjunto de estimadores b_j que mejor describa los datos experimentales. Para ello se busca que la suma de los cuadrados de todos los residuos (Φ) sea la menor posible:

$$\text{mín } \Phi = \text{mín} \sum_{k=1}^N e_k^2 = \text{mín} \sum_{k=1}^N (z_k - \varphi(x_k, \vec{b}))^2 \quad (3.41)$$

En la condición de mínimo, se tiene que la derivada parcial de Φ respecto de cada estimador b_j debe ser igual a cero:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial b_1} &= 2 \sum_{k=1}^N (z_k - \varphi(x_k, \vec{b})) \frac{\partial}{\partial b_1} (z_k - \varphi(x_k, \vec{b})) = 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial b_2} &= 2 \sum_{k=1}^N (z_k - \varphi(x_k, \vec{b})) \frac{\partial}{\partial b_2} (z_k - \varphi(x_k, \vec{b})) = 0 \\ &\vdots \\ \frac{\partial \Phi}{\partial b_{np}} &= 2 \sum_{k=1}^N (z_k - \varphi(x_k, \vec{b})) \frac{\partial}{\partial b_{np}} (z_k - \varphi(x_k, \vec{b})) = 0 \end{aligned} \quad (3.42)$$

donde np es el número de parámetros del modelo. La resolución del sistema no-lineal de la Ec. (3.42) debe resolverse numéricamente mediante métodos iterativos. La

metodología iterativa utilizada por el software OriginPro 2022b para la resolución del ajuste no-lineal es el método de Levenberg-Marquardt (Levenberg, 1944; Marquardt, 1963). El criterio de convergencia que utiliza el software es el de alcanzar un mínimo valor del residuo, expresado en el parámetro chi-cuadrado (χ^2):

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^N \left(\frac{z_k - \varphi(x_k, \vec{b})}{\hat{z}_k} \right)^2 \quad (3.43)$$

donde \hat{z}_k es el valor predicho de z_k por el modelo. El valor de tolerancia del parámetro χ^2 fue fijado en 10^{-9} , el cual es el valor fijado por defecto del programa.

En los cuatro residuos en estudio se constató el ajuste con las cuatro funciones presentadas en la Tabla 3.6, siendo en algunos casos convergente y en otros no. Se determinó en términos de convergencia y de los valores de coeficientes de determinación y Chi cuadrado, que la función de Lorentz fue la que permitió el mejor ajuste en todos los residuos. Por tanto, cada pico aislado o “*deconvolucionado*” se modeló según:

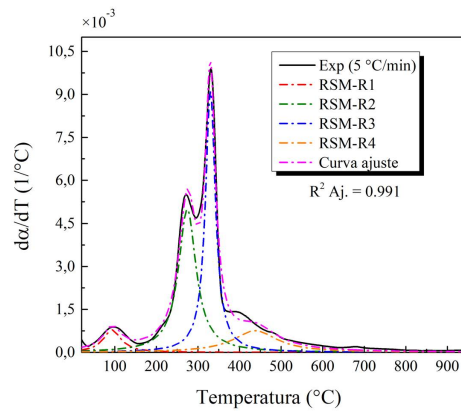
$$y_i \frac{d\alpha_i}{dT} = \frac{2b_1}{\pi} \frac{b_3}{4(T - b_2)^2 + b_3^2} \quad (3.44)$$

Nótese que la variable dependiente es $z : y_i d\alpha_i/dT$ y la variable independiente es $x : T$.

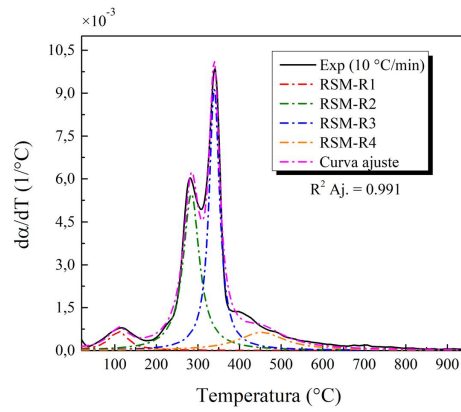
El procedimiento de deconvolución se aplicó a los datos experimentales en cada velocidad de calentamiento y residuo, y la integración numérica de las curvas para la obtención de las conversiones individuales (Ec. (3.39)) se realizó mediante el método de Simpson 3/8.

Resultados y discusión de la deconvolución de las curvas experimentales $d\alpha/dT$

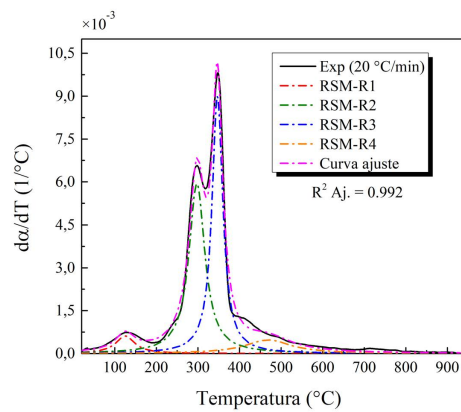
Se presenta en la Fig. 3.9, la deconvolución de la curva $d\alpha/dT$ de pirólisis de RSM, obtenidas por termogravimetría a $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 3.9(a)), $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 3.9(b)) y $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 3.9(c)). El valor del coeficiente de determinación *ajustado*, $R^2 \text{ Aj.}$ resultó superior a 0,99 en las tres velocidades de calentamiento indicando que el 99% de la variabilidad de los datos experimentales pueden ser explicados por el modelo definido por la función de Lorentz.



(a) Rampa de calentamiento $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



(b) Rampa de calentamiento $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



(c) Rampa de calentamiento $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 3.9: Deconvolución de las curvas experimentales $d\alpha/dT$ para la pirólisis del residuo RSM.

Como se puede observar, se aislaron 4 funciones (o *picos*) para la pirólisis del residuo RSM, y se incluyó en este análisis, el pico que representa la pérdida de humedad. Si bien este proceso es físico, su cinética puede también representarse a partir de la expresión de Arrhenius (Baldán y col., 2020; Shi y col., 2023), por lo que se considerará en el modelo como si se tratase de una reacción paralela.

Conociendo la Ec. (3.35) y que $y_i = \int_{T_0}^{T_f} y_i(d\alpha_i/dT)dT$, se puede calcular el valor de la fracción total de pérdida de masa de cada etapa/reacción. Esta información es útil para estimar con cierto grado de aproximación, la composición (o *pseudocomposición*) de la biomasa (Rego y col., 2019; Saffe y col., 2019; Saldarriaga y col., 2015).

La fracción y_i , no es estrictamente coincidente con la fracción en masa de la muestra original, ya que no todos los componentes de la biomasa volatilizan en igual proporción durante la pirólisis. Sin embargo, como primera aproximación, algunos autores como Saffe y col. (2019), o Rego y col. (2019) consideran que cada pseudocomponente aporta en igual proporción a la formación de biochar. De manera distinta, autores como Saldarriaga y col. (2015) consideran que el único componente que aporta a la formación de biochar es la lignina, por lo que asumen que las hemicelulosas y celulosa volatilizan por completo. Kim y col. (2022), por otro lado, tomaron valores no extremos, considerando que la hemicelulosa volatiliza en un 79,5 %, la celulosa en un 94,9 % y la lignina en un 62,6 % basándose en datos experimentales.

Se considera que cada pseudocomponente reacciona para formar volátiles y carbono fijo. El aporte de cada uno de ellos a la formación de volátiles (MV_i) y de carbono fijo (CF_i) permiten estimar la fracción en masa de cada pseudocomponente (m_i) según la siguiente ecuación:

$$m_i = MV_i + CF_i \quad (3.45)$$

Por otro lado, nótese que las fracciones de humedad y cenizas se conocen del análisis próximo: $m_{H2O} = Hd/100$ y $m_{cenizas} = Cz/100$.

Tomando el criterio de Saffe y col. (2019) y Rego y col. (2019), se tiene:

$$CF_i = \frac{CF/100}{(R - 1)} \quad (3.46)$$

donde $R - 1$ incluye el número de pseudocomponentes identificados en la termogravimetría descontando la vaporización de humedad.

Realizando un cambio de base de área, considerando que el área total bajo la curva $d\alpha/dT$ representa el material volátil (MV) más la humedad (Hd), entonces:

$$\begin{aligned} \frac{MV}{100} &\longrightarrow \sum_{i=1}^R y_i - y_{H20} \\ MV_i &\longrightarrow y_i, \quad \forall i \neq H20 \end{aligned} \quad (3.47)$$

A partir de la relación de la Ec. (3.47) y considerando que $\sum_{i=1}^R y_i = 1$, se obtiene:

$$MV_i = \frac{y_i \cdot (MV/100)}{1 - y_{H20}} \quad (3.48)$$

Por lo tanto, se tiene:

$$\begin{cases} m_{H20} = Hd/100 \\ m_{i \neq H20} = \frac{\int_{T_0}^{T_f} y_i (d\alpha_i/dT) dT \cdot (MV/100)}{1 - y_{H20}} + \frac{CF/100}{(R-1)} \\ m_{cenizas} = Cz/100 \end{cases} \quad (3.49)$$

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados de fracción por pseudocomponentes del residuo RSM, tomando el valor promedio de las tres velocidades de calentamiento ensayadas y bajo la hipótesis que los pseudocomponentes identificados responden a hemicelulosa (RSM-R2), celulosa (RSM-R3) y lignina (RSM-R4).

Tabla 3.7: Composición del residuo RSM obtenido mediante deconvolución de $d\alpha/dT$.

i	m_i (% base seca)
RSM	
RSM-R2: Hemicelulosa	39,61
RSM-R3: Celulosa	41,60
RSM-R4: Lignina	17,26

De manera similar, se realizó la deconvolución de los resultados de la pirólisis de los residuos RCM, OU y BP, obteniéndose múltiples picos, que se pueden observar en

el Anexo del Capítulo 3 (Figs. 3.A.1–3.A.3)³. Tal como se discutió en la Sección 3.1 sobre los resultados de las termogravimetrías, el residuo RCM presentó dos señales para la hemicelulosa, que se llamarán aquí hemicelulosa-1 y hemicelulosa-2 en cada caso. Por otra parte, en el residuo OU, se aisló un pico adicional en forma de hombro alrededor de los 230 °C. Se obtienen así los resultados aproximados de la composición de los residuos de biomasa en estudio que se resumen en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Composición de los residuos RCM, OU y BP obtenidos mediante deconvolución de $d\alpha/dT$.

<i>i</i>	<i>m_i</i> (% base seca)
RCM	
RCM-R1: Hemicelulosa-1	19,69
RCM-R2: Hemicelulosa-2	26,05
RCM-R3: Celulosa	29,85
RCM-R4: Lignina	20,67
OU	
OU-R1: Hemicelulosa-1	7,93
OU-R2: Hemicelulosa-2	16,34
OU-R3: Hemicelulosa-3	16,32
OU-R4: Celulosa	24,67
OU-R5: Lignina	28,10
BP	
BP-R1: Hemicelulosa	51,67
BP-R2: Celulosa	34,22
BP-R3: Lignina	13,58

Se puede observar que a pesar de la hipótesis de simplificación sobre la contribución de cada componente a la formación de biochar, el residuo OU que

³Nótese que en la deconvolución de estos residuos, no se ajustó un pico para la evaporación de agua. Tal ajuste se realizó únicamente para el residuo RSM. Repetirlo para otros residuos no suma información adicional, además de ser un resultado variable según las condiciones de almacenamiento de la muestra.

es el de mayor contenido de lignina (28,10%) coincide como el residuo de mayor rendimiento de biochar ($CF + Cz$) (ver Tabla. 2.1). De igual modo, el residuo BP es el de menor contenido de lignina al igual que el de menor rendimiento de biochar. Este comportamiento fue reportado previamente por otros autores, quienes afirmaron que la lignina es el componente de mayor formación de biochar (Dhyani y Bhaskar, 2018; Tomczyk y col., 2020), seguido de la hemicelulosa y la celulosa. Las proporciones obtenidas de los pseudocomponentes se encuentran en el rango de porcentajes esperado para biomasa lignocelulósica (Ke y col., 2022; Onokwai y col., 2022; Rajesh Banu y col., 2021). La biomasa de origen leñoso (maderas) tienden a tener un porcentaje de celulosa más próximo al 50% (superándolo en varias ocasiones), mientras que biomasa de origen de frutos, cáscaras, y residuos de cultivos tienden a incrementar su contenido en hemicelulosas.

3.2.2. Parámetros cinéticos y propiedades termodinámicas de activación con el modelo de múltiples etapas

Una vez obtenidos los resultados del modelo por deconvolución de los valores de α_i y $d\alpha_i/dT$ individuales (para cada pseudocomponente i), se determinó la energía de activación (E_i), el factor pre-exponencial (A_i), y el modelo cinético de conversión ($f_i(\alpha_i)$) tal como se llevó a cabo para el modelo que considera una única reacción.

En las Figs. 3.10–3.12 se presentan los ajustes lineales por mínimos cuadrados de los métodos FWO, KAS y Starink respectivamente para las 4 etapas identificadas en la pirólisis del residuo RSM. A simple vista se puede observar que las funciones lineales obtenidas en los ajustes de cada método tienen pendientes similares, evidenciándose una mejora en los resultados con respecto al modelo de una etapa simple. Los valores de E obtenidos de las pendientes, al igual que los valores de R^2 , CME y DAM para cada valor de α se encuentran en las Tablas 3.A.1–3.A.4 del Anexo del Capítulo 3. El método que mejor ajustó fue el de FWO, por lo que se procedió a graficar $E(\alpha)$ a partir de los resultados de este método (Fig. 3.13)

Se puede apreciar en comparación con el modelo de una etapa única, que en las cuatro etapas RSM–(1–4) y el rango de conversión analizado, los valores de energía

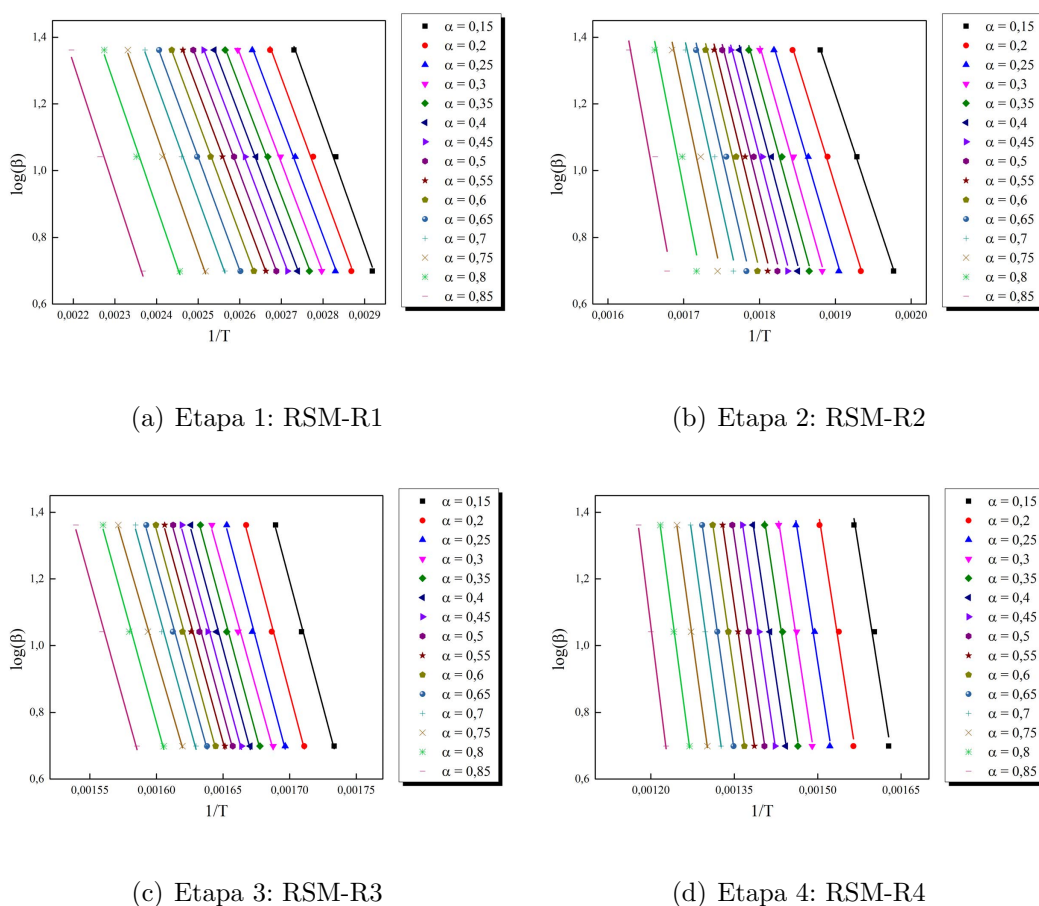


Figura 3.10: Ajuste de regresión por mínimos cuadrados para el método isoconversional **FWO** en la determinación de E de la pirólisis de **RSM** por múltiples etapas.

de activación son todos positivos además de que la variabilidad de E (visualizado a partir de los valores de CV) es menor.

La energía de activación promedio para RSM-R1, RSM-R2, RSM-R3 y RSM-R4 fue $62,08 \text{ kJ/mol}$, $167,95 \text{ kJ/mol}$, $266,28 \text{ kJ/mol}$ y $210,16 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. Según Baldán y col. (2020), la energía de activación del proceso de evaporación de la humedad de diferentes residuos de biomasa está en el rango de $43,6\text{--}64,5 \text{ kJ/mol}$. Por tanto, el resultado de E para RSM-R1 es consistente con el intervalo informado. Por otro lado, Pinzi y col. (2020) realizaron un estudio cinético de la pirólisis de la cascarilla del café y por deconvolución aislaron las reacciones de hemicelulosas, celulosa y lignina, obteniendo rangos de E de $180,6\text{--}204,5 \text{ kJ/mol}$,

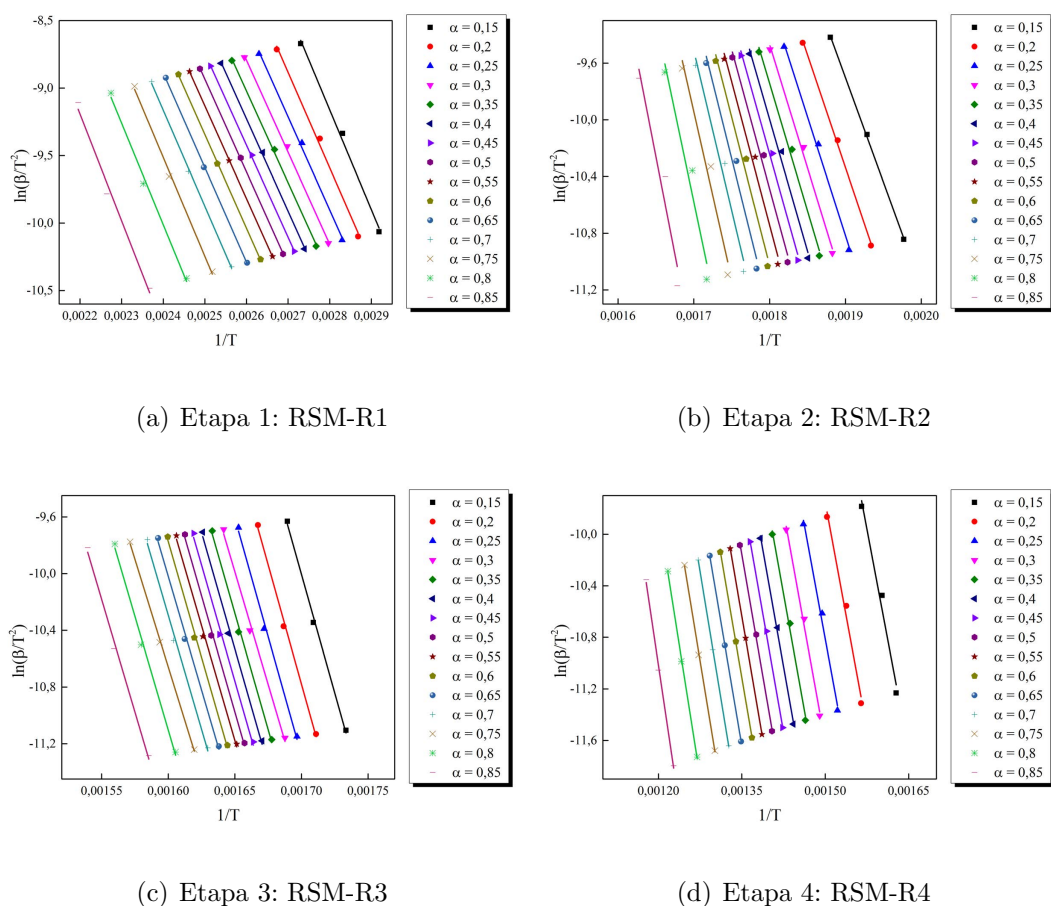


Figura 3.11: Ajuste de regresión por mínimos cuadrados para el método isoconvensional **KAS** en la determinación de E de la pirólisis de **RSM** por múltiples etapas.

200.8–235.8 kJ/mol y 198,1–248,2 kJ/mol , respectivamente. Estos valores no difieren significativamente de los obtenidos por RSM-R2, RSM-R3 y RSM-R4 respectivamente, lo que confirma la hipótesis que las reacciones encontradas por deconvolución están relacionadas con la pirólisis de los pseudocomponentes antes mencionados. Chen y col. (2022) estudiaron la pirólisis separada de hemicelulosa (xilano), celulosa y lignina aisladas, reportando valores de E de 247,9 kJ/mol , 189,2 kJ/mol y 260,3 kJ/mol respectivamente. Sin embargo, los valores de E pueden variar dependiendo de la biomasa, ya que contienen otros componentes además de las hemicelulosas, la celulosa y la lignina que se volatilizan en simultáneo. Es por ello que es esperable que los componentes aislados tengan valores levemente distintos

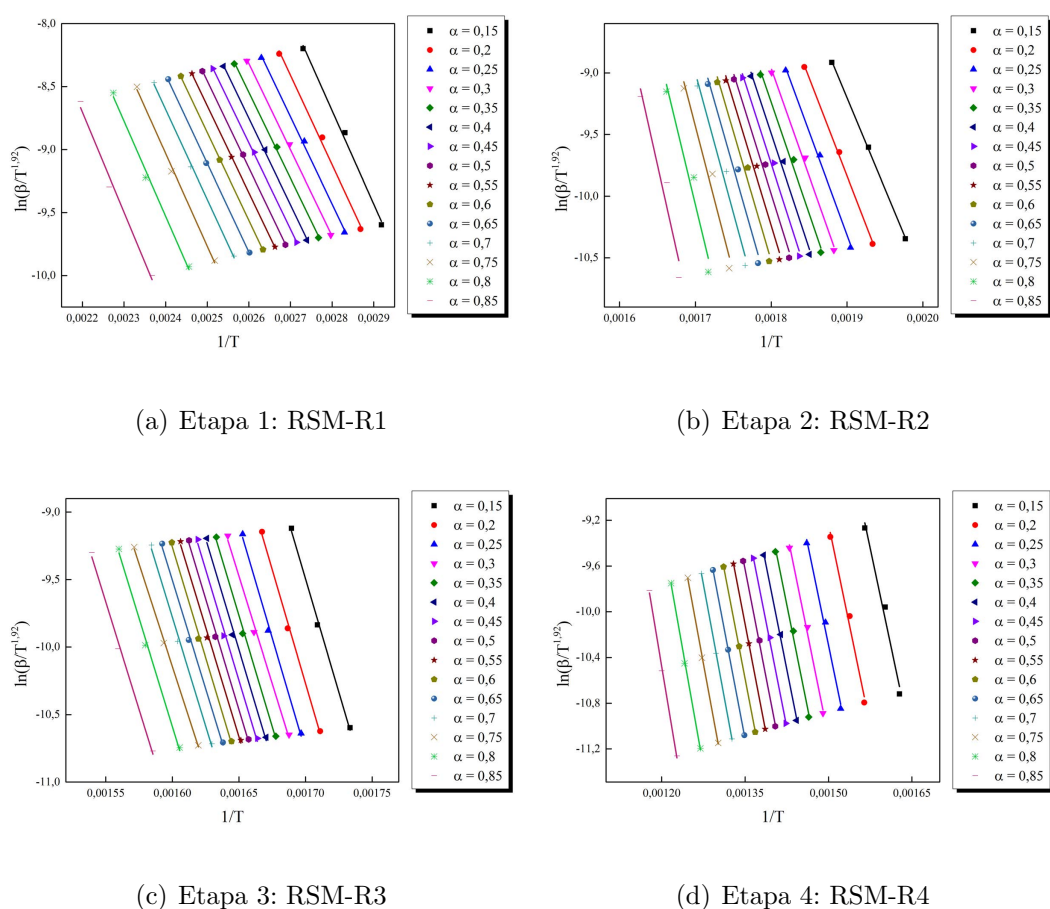


Figura 3.12: Ajuste de regresión por mínimos cuadrados para el método isoconvensional **Starink** en la determinación de E de la pirólisis de **RSM** por múltiples etapas.

que cuando se encuentran en conjunto.

De manera análoga se procedió a la obtención de E para los restantes residuos. Los resultados de los métodos isoconvensionales para el residuo RCM (Tablas 3.A.5–3.A.9), el residuo OU (Tablas 3.A.10–3.A.15) y el residuo BP (Tablas 3.A.16–3.A.18) se presentan en el Anexo del Capítulo 3. Finalmente, se presentan en la Fig. 3.14 los valores de E en función de α de la pirólisis de RCM, OU y BP.

Se puede observar que en algunas reacciones hay mayor variabilidad de E con α que en otras, especialmente en aquellas que ocurren a mayor temperatura con valores de E también más elevados. Las reacciones se asociaron principalmente a

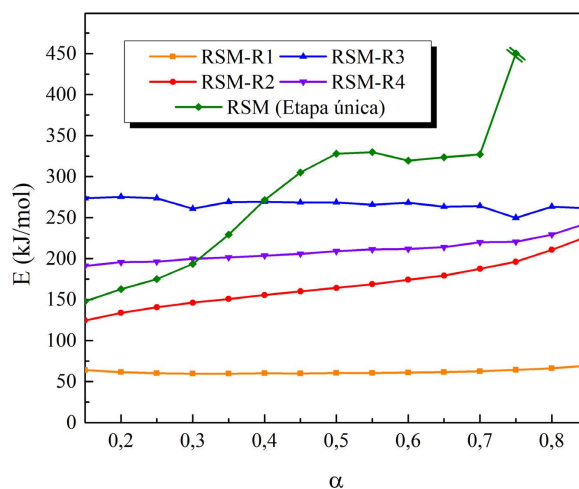
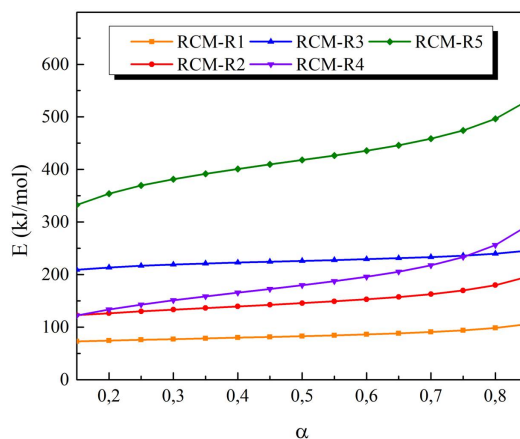
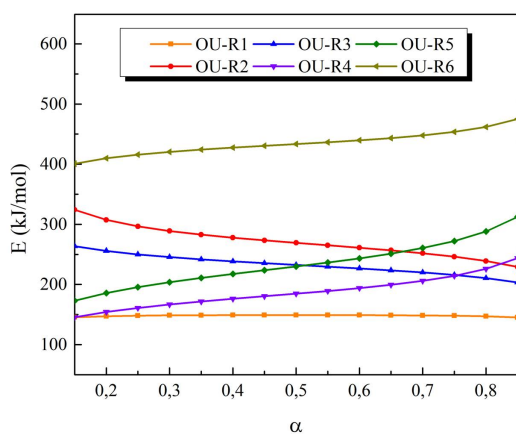


Figura 3.13: Función $E(\alpha)$ obtenida por método FWO para los modelos de una etapa y múltiples etapas de la pirólisis de **RSM**.

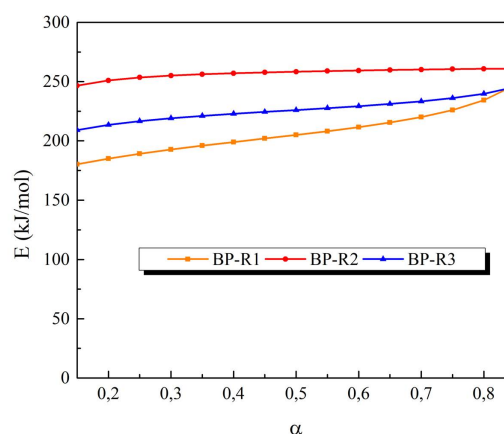
la descomposición de los componentes de la biomasa lignocelulósica (hemicelulosa, celulosa y lignina) tal como se indicó anteriormente, a excepción de la evaporación de la humedad que se consideró en el residuo RSM y la descomposición de inorgánicos que se observó en la pirólisis de RCM y OU a temperaturas cercanas a los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Debido a la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la ceniza de RCM, se consideró la presencia de calcita (CaCO_3) en la biomasa original, tal como se discutió en las termogravimetrías de la Sección 3.1. El pico observado en la termogravimetría de RCM se aisló por deconvolución con el nombre de RCM-R5. La energía de activación media de dicha etapa ($\bar{E}_{RCM-R5} = 421,71\text{ kJ/mol}$) es mayor que la reportada por Ray y col. (2021) para la descomposición de la calcita, aunque hay que considerar que la muestra tratada en este estudio no es calcita pura, sino carbonato de calcio contenido en el interior de un residuo de biomasa. L'vov y col. (2002), por otro lado, explicaron que ha habido discrepancias en los informes experimentales de la energía de activación para la descomposición de la calcita a lo largo de los años. L'vov y col. (2002) obtuvieron un resultado experimental de la energía de activación para la descomposición isobárica de la calcita (en presencia de exceso de CO_2 en la atmósfera del reactor) de 493 kJ/mol , valor que se aproxima más al resultado obtenido en este trabajo. Los autores afirman por otro lado que la energía de activación depende de



(a) RCM



(b) OU



(c) BP

Figura 3.14: Función $E(\alpha)$ obtenida por método FWO para el modelo de múltiples etapas de la pirólisis de los residuos **RCM**, **OU** y **BP**.

la concentración de CO_2 dentro del reactor.

De manera similar, el residuo OU presentó un pico a aproximadamente $670\text{ }^\circ\text{C}$ que se aisló por deconvolución como etapa OU-R6. La energía media de activación de dicha etapa es $\bar{E}_{OU-R6} = 434,69\text{ kJ/mol}$. Si bien el rango de temperatura de ocurrencia de la reacción, así también como el valor de la energía de activación es similar al observado en la etapa RCM-R5 para la descomposición del residuo RCM, no se puede asociar de igual manera a la descomposición de calcita, ya que en el residuo OU no se observó $Ca(OH)_2$ ni cantidades tan elevadas de Ca . Por este motivo, la reacción OU-R6 se reconoció como tal, pero no fue asociada a ningún

componente en particular.

Se pueden observar en la Tabla 3.9, los valores medios de E para cada etapa de descomposición de los pseudocomponentes. Es importante aclarar que si bien se identificó con número arábigos la presencia de múltiples tipos de hemicelulosas, no guardan ninguna relación entre residuos distintos. Esto quiere decir que la hemicelulosa-1 identificada en el residuo RCM no necesariamente es el mismo tipo de hemicelulosa-1 presente en el residuo OU.

Los valores de E de las hemicelulosas se encuentran en el rango entre $84,69 \text{ kJ/mol}$ y $271,28 \text{ kJ/mol}$ en los cuatro residuos. El valor más bajo obtenido es el de la etapa RCM-R1 para el residuo de cascarilla de rosa mosqueta. La gran variedad de valores de E implican la presencia de distintas estructuras de hemicelulosas. Se debe recordar que los tipos de hemicelulosas dependen de las unidades de monosacáridos que los componen. Por otro lado, los procesos o pretratamientos a los que son sometidos los residuos en análisis pueden alterar la estructura de estos polímeros al igual que la celulosa y la lignina; puntualmente, el residuo RCM fue tratado con ácido en la extracción de pectinas, mientras que el residuo OU es producto de un proceso de fermentación alcohólica propio de la elaboración de vinos.

Los valores de la energía de activación de la descomposición de celulosa fueron similares para los residuos RSM y BP, siendo $266,28 \text{ kJ/mol}$ y $257,09 \text{ kJ/mol}$ respectivamente, mientras que los residuos RCM y OU dieron lugar a valores más bajos de E ($226,37 \text{ kJ/mol}$ y $187,47 \text{ kJ/mol}$ respectivamente).

La energía de activación de la descomposición de lignina, por su parte, resultaron más próximos entre sí para el todo el conjunto de residuos, estando comprendidos en el rango entre $187,58 \text{ kJ/mol}$ y $233,59 \text{ kJ/mol}$.

En la Fig. 3.15 se muestran los ajustes por mínimos cuadrados de la compensación E y $\ln A$ para las cuatro etapas de la pirólisis del residuo RSM. Los ajustes fueron satisfactorios en todos los casos presentando valores de R^2 cercanos a 1, indicando una compensación fuerte entre las variables. De esta manera, reemplazando el valor medio de la energía de activación obtenida anteriormente en la función lineal de

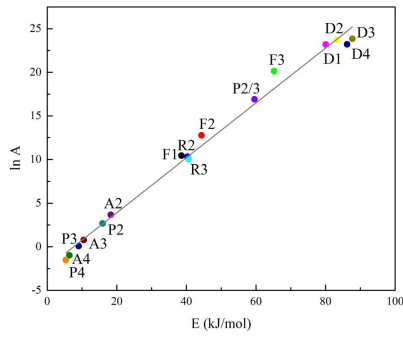
Tabla 3.9: Energía de activación media de las etapas de descomposición de los residuos.

	\bar{E} (kJ/mol)
RSM	
RSM-R1: Humedad*	62,08
RSM-R2: Hemicelulosa	167,95
RSM-R3: Celulosa	266,28
RSM-R4: Lignina	210,16
RCM	
RCM-R1: Hemicelulosa-1	84,69
RCM-R2: Hemicelulosa-2	149,57
RCM-R3: Celulosa	226,37
RCM-R4: Lignina	187,58
RCM-R5: $CaCO_3$	421,71
OU	
OU-R1: Hemicelulosa-1	148,07
OU-R2: Hemicelulosa-2	271,28
OU-R3: Hemicelulosa-3	232,82
OU-R4: Celulosa	187,47
OU-R5: Lignina	233,59
OU-R6	434,69
BP	
BP-R1: Hemicelulosa	207,42
BP-R2: Celulosa	257,09
BP-R3: Lignina	206,64

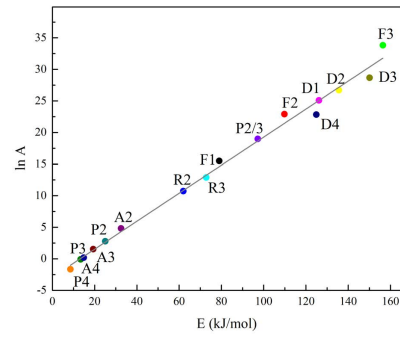
* Proceso físico de evaporación

ajuste, se calculó el factor pre-exponencial de cada etapa como se muestra en la Tabla 3.10.

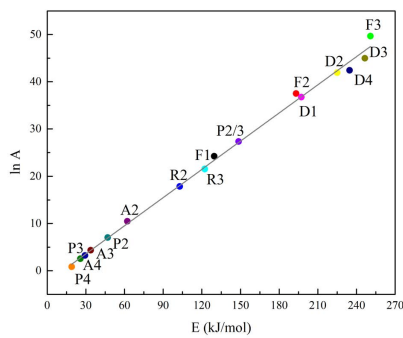
Se puede observar que las etapas que arrojaron un valor más elevado de



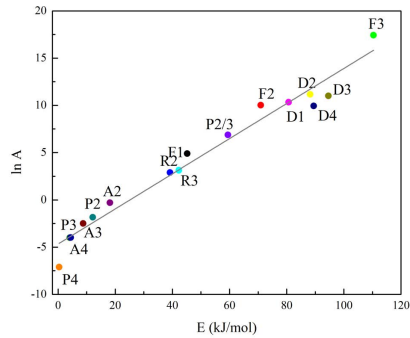
(a) Etapa 1: RSM-R1



(b) Etapa 2: RSM-R2



(c) Etapa 3: RSM-R3



(d) Etapa 4: RSM-R4

Figura 3.15: Ajuste de regresión por mínimos cuadrados para el método de compensación en la determinación de A de la pirólisis de **RSM** por múltiples etapas.

Tabla 3.10: Factor pre-exponencial de las etapas de descomposición de **RSM** por pirólisis.

	b_1	b_2	R^2	A (s^{-1})
RSM				
RSM-R1: Humedad	-2,386	0,315	0,991	$2,78 \times 10^7$
RSM-R2: Hemicelulosa	-2,911	0,222	0,992	$8,15 \times 10^{14}$
RSM-R3: Celulosa	-2,394	0,199	0,996	$8,85 \times 10^{21}$
RSM-R4: Lignina	-4,665	0,186	0,968	$8,37 \times 10^{14}$

energía de activación, también dieron lugar a valores más elevados de factor pre-exponencial. Por ejemplo, la descomposición de celulosa (RSM-R3) presenta

mayor factor pre-exponencial, indicando el requerimiento de un número mayor de colisiones entre moléculas para la formación del complejo activado. Naturalmente, la energía de activación de la descomposición de la celulosa del residuo RSM es más elevada que las demás etapas, demostrando que requiere también una mayor energía para alcanzar la formación del complejo activado. Estas dos observaciones sugieren que la celulosa es (de las 4 etapas analizadas para la pirólisis del residuo RSM) el pseudocomponente menos reactivo del conjunto.

Tabla 3.11: Parámetros de ajuste del modelo de compensación y factor pre-exponencial de las etapas de descomposición de los residuos **RCM**, **OU** y **BP** por pirólisis.

	b_1	b_2	R^2	A (s^{-1})
RCM				
RCM-R1: Hemicelulosa-1	-3,129	0,268	0,989	$3,09 \times 10^{08}$
RCM-R2: Hemicelulosa-2	-3,611	0,248	0,982	$3,63 \times 10^{14}$
RCM-R3: Celulosa	-2,781	0,203	0,995	$5,57 \times 10^{18}$
RCM-R4: Lignina	-3,952	0,183	0,984	$1,46 \times 10^{13}$
RCM-R5: $CaCO_3$	-3,377	0,129	0,996	$1,52 \times 10^{22}$
OU				
OU-R1: Hemicelulosa-1	-1,887	0,241	0,998	$4,89 \times 10^{14}$
OU-R2: Hemicelulosa-2	-1,778	0,225	0,999	$5,91 \times 10^{25}$
OU-R3: Hemicelulosa-3	-2,476	0,216	0,996	$5,49 \times 10^{20}$
OU-R4: Celulosa	-2,946	0,204	0,994	$2,06 \times 10^{15}$
OU-R5: Lignina	-3,459	0,182	0,990	$8,35 \times 10^{16}$
OU-R6	-2,640	0,129	0,997	$1,55 \times 10^{23}$
BP				
BP-R1: Hemicelulosa	-3,532	0,224	0,984	$4,60 \times 10^{18}$
BP-R2: Celulosa	-2,010	0,200	0,998	$3,20 \times 10^{21}$
BP-R3: Lignina	-2,918	0,176	0,995	$3,16 \times 10^{14}$

De manera análoga, se presentan en la Tabla 3.11 los resultados del ajuste

del modelo de compensación y el correspondiente factor pre-exponencial calculado mediante la energía de activación media obtenida anteriormente. Como se puede apreciar, se evidenció un efecto de compensación de variables en todas las etapas de todos los residuos (RCM, OU y BP), con valores de R^2 por encima de 0,98. Los valores de A fueron mayores para aquellas etapas con mayor energía de activación, tal como ocurrió en las etapas de descomposición de la pirólisis de RSM.

Por medio de máster-plots se determinó el modelo cinético de conversión para cada etapa. En las Figs. 3.16–3.19 se muestran los puntos experimentales de cada etapa de descomposición frente a las curvas teóricas y el coeficiente de determinación del modelo de mejor ajuste.

En primer lugar, se observa una mejora significativa en el ajuste con respecto al modelo de una simple etapa. En el modelo de múltiples etapas, cada una de las etapas pudo ser correctamente descrita por funciones siguiendo el modelo de orden de reacción (F_n), resultando en reacciones (o etapa física en el caso de la evaporación de humedad) de orden $n = 2,8$, $n = 3$, $n = 2,75$ y $n = 4,8$ para las etapas RSM-R1, RSM-R2, RSM-R3 y RSM-R4 respectivamente. En todos los casos, el coeficiente de determinación del ajuste fue superior a 0,98. Con el fin de comparar el impacto del orden de reacción sobre la velocidad de descomposición, se presenta la Fig. 3.20, donde se puede observar que al aumentar el orden de reacción, disminuye el valor de $f(\alpha)$ para un mismo α , de modo que también disminuye la velocidad de descomposición ($da/dt = A \exp(-E/RT) f(\alpha)$). La descomposición de lignina (RSM-R4) presenta un elevado orden de reacción, lo que se traduce entonces en una reducción de la velocidad de reacción neta. Además, la presencia de órdenes de reacción más elevados en la descomposición de lignina suelen estar asociados a mecanismos de reacción más complejos en comparación a la descomposición de las hemicelulosas o la celulosa (Wu y col., 2023).

De manera análoga, se procedió a la determinación del modelo de conversión para las etapas de descomposición de los demás residuos de biomasa (RCM, OU y BP), cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.12.

El coeficiente de determinación fue superior a 0,98, indicando buen ajuste de los

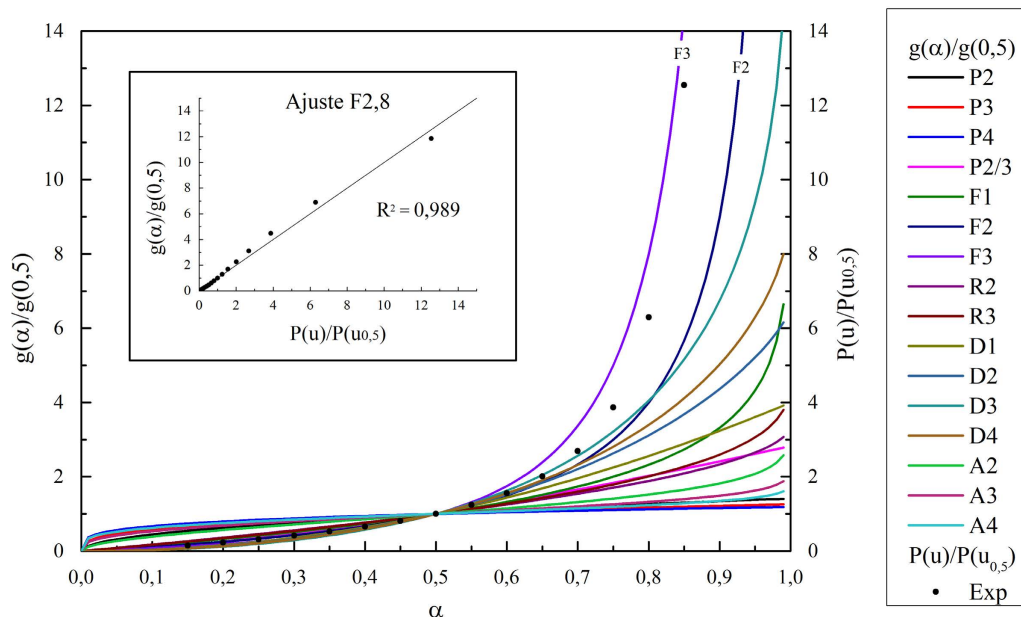


Figura 3.16: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **RSM-R1** de la pirólisis de **RSM**.

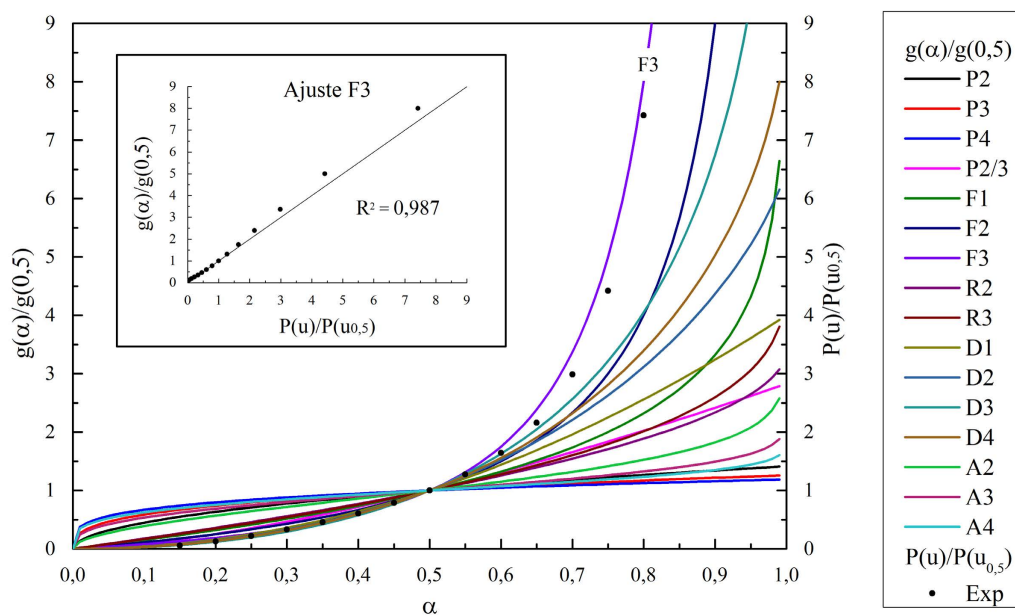


Figura 3.17: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **RSM-R2** de la pirólisis de **RSM**.

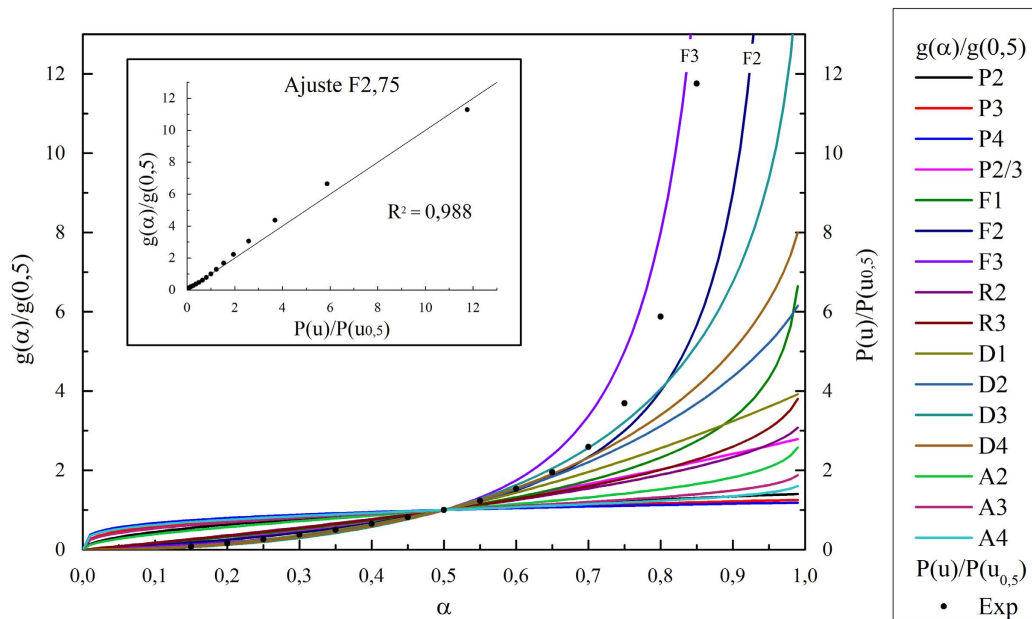


Figura 3.18: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **RSM-R3** de la pirólisis de **RSM**.

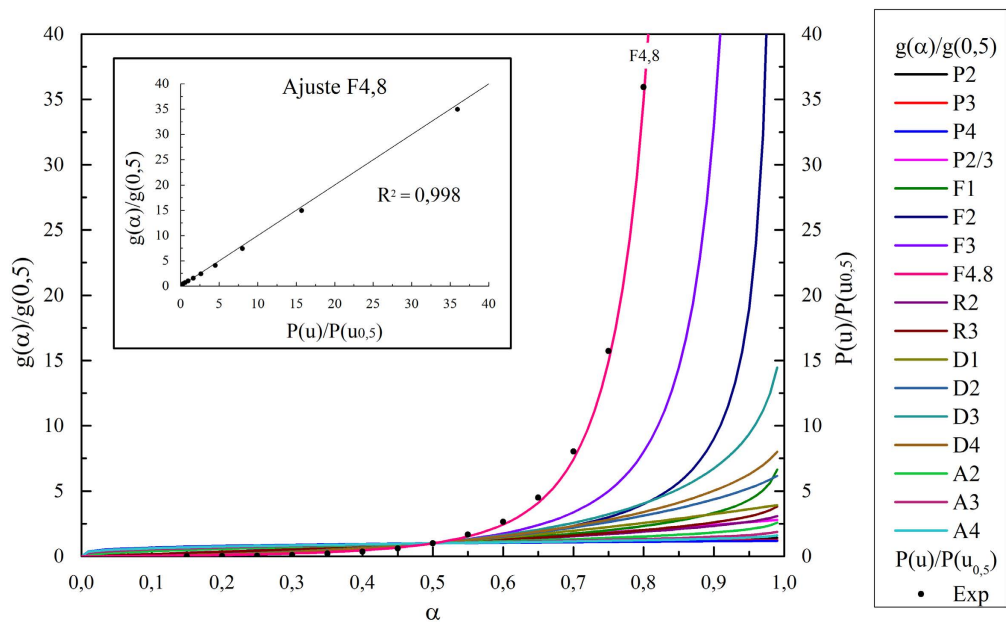


Figura 3.19: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **RSM-R4** de la pirólisis de **RSM**.

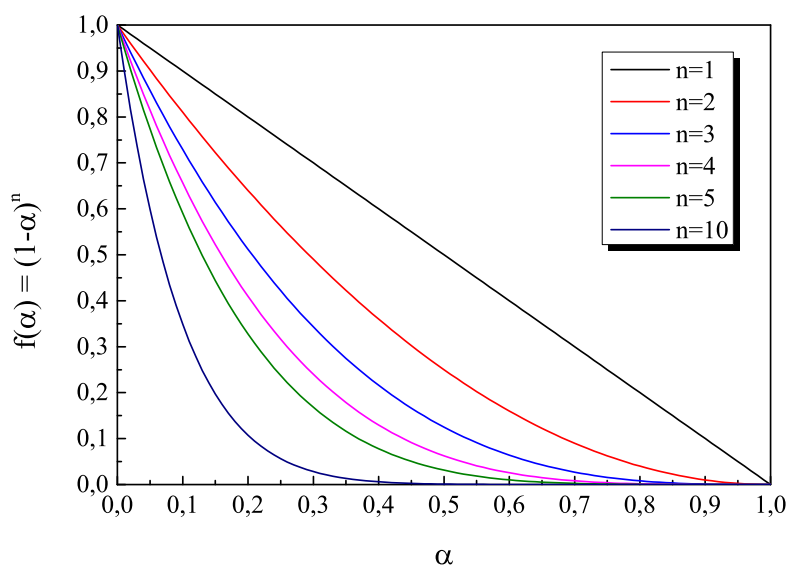


Figura 3.20: Evolución de $f(\alpha)$ con α para distintos órdenes de reacción.

datos experimentales a funciones teóricas. En todas las etapas de descomposición de los residuos, se observó que el mejor ajuste también fue conseguido con el modelo de orden de reacción (F_n). Se puede notar una gran dispersión de órdenes de reacción en las diferentes hemicelulosas de los residuos ($2,6 \leq n \leq 5,5$). Por otro lado, el orden de reacción de la descomposición de celulosa presentó menor variabilidad entre residuos, arrojando valores cercanos a $n = 3$, a excepción del residuo BP que fue algo menor ($n = 2,4$). La descomposición de lignina presentó valores de orden de reacción cercanos a $n = 4$ (siendo algo superior en el caso del residuo RSM), a excepción nuevamente del residuo BP que presentó un valor inferior ($n = 2,95$).

Finalmente, se calculó para cada etapa de descomposición de los residuos, la entalpía de activación (ΔH^\ddagger), la entropía de activación (ΔS^\ddagger) y la energía libre de Gibbs de activación (ΔG^\ddagger) según las Ecs. (3.30), (3.31) y (3.32) respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 3.13.

Se puede observar que en los residuos RSM, RCM y BP, la descomposición de celulosa mostró un mayor valor de ΔH^\ddagger en comparación con las hemicelulosas y la lignina, lo que implica que la entalpía requerida para alcanzar el complejo activado es mayor, y por tanto la reacción es más lenta. Esta diferencia puede ser consecuencia

Tabla 3.12: Modelo de conversión de las etapas de descomposición de los residuos **RCM**, **OU** y **BP** por pirólisis.

	$f(\alpha)$	R^2 ajuste
RCM		
RCM-R1: Hemicelulosa-1	F2,6	0,989
RCM-R2: Hemicelulosa-2	F4,7	0,998
RCM-R3: Celulosa	F3,3	0,992
RCM-R4: Lignina	F3,9	0,998
RCM-R5: $CaCO_3$	F2,5	0,990
OU		
OU-R1: Hemicelulosa-1	F4,7	0,998
OU-R2: Hemicelulosa-2	F2,7	0,985
OU-R3: Hemicelulosa-3	F3,6	0,990
OU-R4: Celulosa	F3,4	0,994
OU-R5: Lignina	F4,4	0,997
OU-R6	F2,7	0,993
BP		
BP-R1: Hemicelulosa	F5,5	0,999
BP-R2: Celulosa	F2,4	0,984
BP-R3: Lignina	F2,95	0,993

de que la hemicelulosa no forma fibras compactas como la celulosa, por lo que puede degradarse más fácilmente, mientras que la lignina presenta una gran heterogeneidad de grupos funcionales haciendo que las diferencias en las energías de enlace de los mismos sean mayores (Wu y col., 2023). No obstante, en el residuo OU se aprecia el caso inverso, en el que el valor de ΔH^\ddagger de la descomposición de la celulosa no es mayor que la de hemicelulosas y lignina.

Se evidencia por otra parte, que el cambio total de energía libre, ΔG^\ddagger es aproximadamente igual en todos los residuos. Nótese que el valor de ΔG^\ddagger de la celulosa es aproximadamente 160 kJ/mol , mientras que toma un valor próximo de

185 kJ/mol para la descomposición de lignina.

Tabla 3.13: Propiedades termodinámicas de activación de las etapas de descomposición de los residuos de biomasa por pirólisis.

	T_m ($^{\circ}C$)	ΔH^{\ddagger} (kJ/mol)	ΔG^{\ddagger} (kJ/mol)	ΔS^{\ddagger} ($kJ/molK$)
RSM				
RSM-R1: Humedad	109	58,90	102,02	-0,11
RSM-R2: Hemicelulosa	278	163,30	148,20	0,03
RSM-R3: Celulosa	343	261,16	162,05	0,16
RSM-R4: Lignina	400	206,83	194,83	0,03
RCM				
RCM-R1: Hemicelulosa-1	202	80,74	125,66	-0,09
RCM-R2: Hemicelulosa-2	236	145,34	134,61	0,02
RCM-R3: Celulosa	332	221,34	160,98	0,10
RCM-R4: Lignina	411	184,16	185,75	-0,01
RCM-R5: $CaCO_3$	691	415,97	302,34	0,16
OU				
OU-R1: Hemicelulosa-1	229	143,90	132,02	0,02
OU-R2: Hemicelulosa-2	267	266,79	139,78	0,24
OU-R3: Hemicelulosa-3	296	228,09	149,32	0,14
OU-R4: Celulosa	331	182,45	161,86	0,03
OU-R5: Lignina	409	227,92	184,37	0,06
OU-R6	673	426,82	255,47	0,18
BP				
BP-R1: Hemicelulosa	293	202,71	146,83	0,10
BP-R2: Celulosa	340	251,99	158,52	0,15
BP-R3: Lignina	420	200,88	188,85	0,02

Por último, se puede observar que la temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_m) de la celulosa es alrededor de 10 $^{\circ}C$ menor en los residuos

CAPÍTULO 3. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ESTUDIO CINÉTICO Y PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

RCM y OU, siendo justamente aquellos que atravesaron previamente algún tipo de transformación química.

3.3. Efecto de pretratamientos químicos sobre la cinética de pirólisis

En el año 2021, previo al estudio de tratamientos termoquímicos de los residuos hasta aquí descritos, se realizó en conjunto con investigadores del grupo vinculado al PROBIEN (CONICET-Universidad Nacional del Comahue) en la provincia de San Juan, el estudio comparativo de la pirólisis de un residuo de membrillo, antes y después de la extracción de pectinas (procedimiento similar al realizado en la extracción de pectinas de la cascarilla de rosa mosqueta), con el objetivo de evaluar el efecto que tenía el tratamiento ácido específicamente sobre la cinética de pirólisis.

3.3.1. Muestras del residuo de membrillo en estudio

El residuo de membrillo (RM) fue provisto por la empresa *Dulces Pizarro S.R.L.* del departamento de Santa Lucía, provincia de San Juan, dedicada a la producción de dulce de membrillo. El residuo constaba principalmente de restos de piel, tallo y semillas, y se sometió a un proceso de extracción de pectinas en medio ácido ($pH = 2$) utilizando *HCl* a una temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por medio de agitación durante 2 h . El residuo sólido agotado remanente se denominó RMSP (*residuo de membrillo sin pectinas*).

3.3.2. Experiencias de termogravimetría (Macro-TGA)

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 5 cm de diámetro interior y 100 cm de altura. El reactor está compuesto por paredes internas refractarias para evitar pérdidas de calor y es calefaccionado mediante resistencias eléctricas integradas. En el interior del reactor, la muestra de biomasa está contenida en un crisol de vidrio de sílice de 19 cm^3 ($2,8\text{ cm}$ de diámetro \times $3,2\text{ cm}$ de altura). El crisol está acoplado a una balanza analítica (Ohaus Adventurer). La temperatura del reactor se mide con un termopar tipo K colocado adyacente a la superficie superior del crisol. Se controlaron y registraron los valores de la velocidad de calentamiento (β), el tiempo (t), la temperatura de funcionamiento (T) y los datos

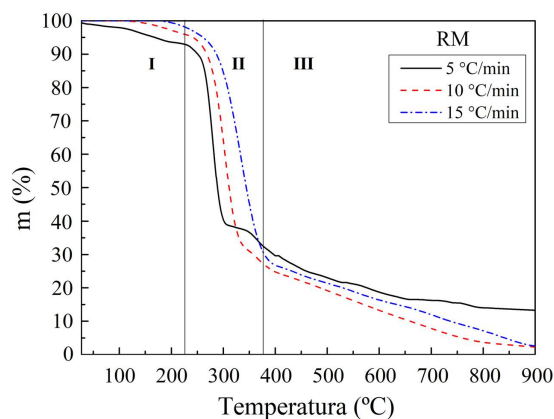
de masa (m). Se cargaron en el crisol aproximadamente 5 g de muestra de biomasa (RM y RMSP). Las muestras fueron previamente secadas, molidas y tamizadas. para los experimentos solo se utilizó la fracción de tamaño de sólidos comprendidas entre $212 \mu m$ y $250 \mu m$.

Se denomina macro-TGA a experiencias termogravimétricas llevadas a cabo en dispositivos, en los que la cantidad de masa utilizada es significativamente mayor. Estos reactores pueden presentar fenómenos difusionales (de calor y materia) que pueden desplazar el tipo de control de químico a difusional. Por ello en muchas ocasiones se utiliza este tipo de termogravimetría para simular condiciones operativas más cercanas a la realidad, obteniéndose así parámetros cinéticos aparentes (Fernández y col., 2019).

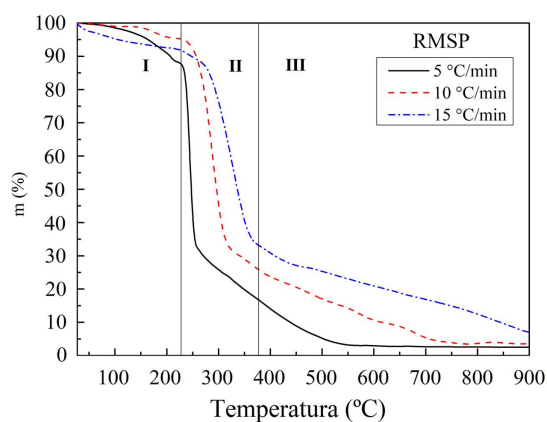
Los experimentos de pirólisis del residuo de membrillo antes (RM) y después del pretratamiento químico (RMSP) se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno ($6 L/h$). Se utilizaron tres rampas de calentamiento a $5, 10$ y $15 \text{ }^\circ C/min$ hasta una temperatura de $900 \text{ }^\circ C$. En la Fig. 3.21 se muestran las curvas de pérdida de masa con T .

Hasta una temperatura de aproximadamente $227 \text{ }^\circ C$, se observa una pequeña disminución en masa menor al 10% para ambos residuos debido a la pérdida de humedad inherente y volátiles ligeros que se liberan de la biomasa (Zona **I**). Ambos termogramas muestran una fuerte pendiente entre $227 \text{ }^\circ C$ y $377 \text{ }^\circ C$ (dependiendo de la velocidad de calentamiento) como consecuencia de una pérdida abrupta de masa (Zona **II**). Esta disminución de masa, hasta aproximadamente un 35% , puede representar la degradación y volatilización de la holocelulosa (hemicelulosas + celulosa). La pérdida de masa que se produce a temperaturas más altas ($> 377 \text{ }^\circ C$) hasta el final del proceso estaría relacionada con la degradación y volatilización de la lignina (Zona **III**) (Hihu Muigai y col., 2021; Sohni y col., 2018).

Por último, se puede observar en el residuo agotado RMSP, un desplazamiento de las curvas dentro de la Zona **II** hacia temperaturas levemente menores; esto implicaría una mayor reactividad de la holocelulosa.



(a) RM

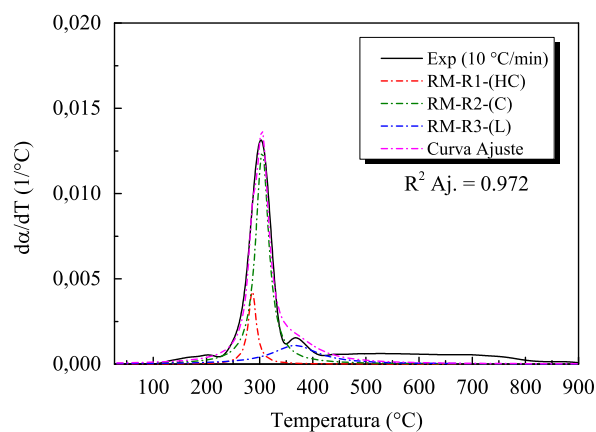


(b) RMSP

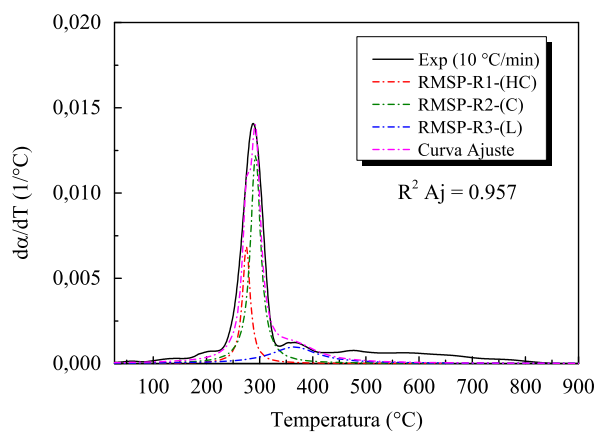
Figura 3.21: Curvas de pérdida de masa obtenidas por macro-TGA de la pirólisis de residuos RM y RMSP.

3.3.3. Determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos

Los datos obtenidos por termogravimetría se procesaron de manera análoga a los demás residuos en estudio. Se llevó a cabo la deconvolución de la curva da/dT para obtener los picos aislados mediante funciones de Lorentz y se identificaron las etapas correspondientes a la descomposición de hemicelulosa (HC), celulosa (C) y lignina (L), las cuales se representan en la Fig. 3.22. Se puede distinguir que el mayor aporte en la descomposición total de la biomasa provino de la segunda reacción (correspondiente a la descomposición de la celulosa) ya que presentó el



(a) RM



(b) RMSP

Figura 3.22: Curvas de $d\alpha/dT$ junto a la deconvolución de etapas de la pirólisis de residuos **RM** y **RMSP**.

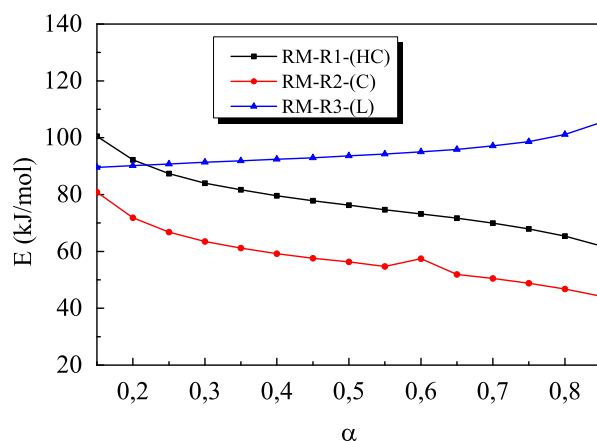
pico con mayor superficie. Se observa también un pequeño crecimiento en el área correspondiente a la descomposición de hemicelulosa en RMSP con respecto a RM. Asimismo, se puede observar en la Fig. 3.22, que los picos de descomposición de hemicelulosa y celulosa se encuentran levemente desplazados hacia menores temperaturas en el residuo RMSP. Esto se puede corroborar además con los valores de temperatura de máxima velocidad de descomposición de hemicelulosa y celulosa presentados en la Tabla. 3.14

Tabla 3.14: Temperatura de máxima velocidad de descomposición, T_{mi} , de los componentes presentes en los residuos **RM** y **RMSP**, aislados por deconvolución.

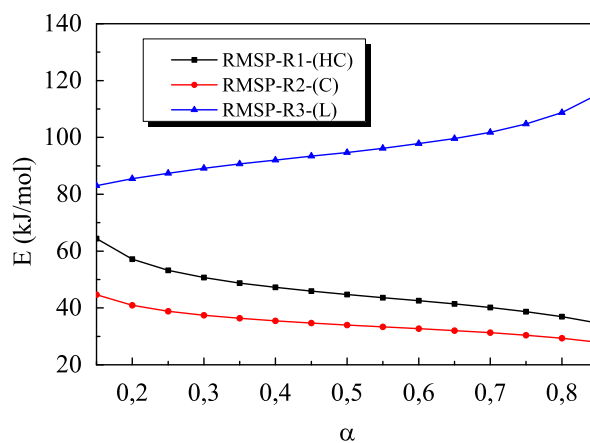
T_m ($^{\circ}C$)	
RM	
RM-R1-(HC)	288
RM-R2-(C)	308
RM-R3-(L)	367
RMSP	
RMSP-R1-(HC)	272
RMSP-R2-(C)	288
RMSP-R3-(L)	365

En la Fig. 3.23 se presentan las curvas obtenidas experimentalmente de la energía de activación en función de la conversión para las reacciones de descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina de la pirólisis de los dos residuos, RM y RMSP obtenidas con el modelo FWO. Se puede apreciar que en ambos residuos, la reacción R3-(L), asociada con la descomposición de la lignina, presenta la energía de activación aparente más alta. El valor de E representa la barrera energética mínima requerida para que comience la reacción química, de modo que mientras mayor sea su valor, más difícil será que avance la reacción (Kaur y col., 2018). La lignina tiene una estructura química compleja, por lo que la temperatura máxima de descomposición y la energía de activación asociada pueden ser superiores a las correspondientes de los otros dos componentes (Xiao y col., 2020).

Los valores de energía de activación de las etapas de descomposición R1-(HC) y R2-(C) para la pirólisis de RMSP son significativamente más bajos que los correspondientes a la pirólisis de RM (Fig. 3.23(a)). Sin embargo, no se observan diferencias en la energía de activación en la etapa de descomposición R3-(L) antes y después del proceso de extracción de pectina. Estos resultados pueden estar relacionados con dos causas: (a) las pectinas se encuentran en las paredes celulares de la biomasa lignocelulósica, situadas entre las cadenas de hemicelulosas y celulosas,



(a) RM



(b) RMSP

Figura 3.23: Energía de activación en función de α de las etapas de descomposición de la pirólisis de residuos **RM** y **RMSP**.

por lo que su extracción va acompañada de un cambio en la configuración de la biomasa que provoca una variación en la energía de activación del conjunto, y (b) el proceso de extracción de pectina con ácidos produce la hidrólisis parcial de los polisacáridos presentes en la biomasa: hemicelulosas y celulosas. Al hidrolizar la muestra, estos polisacáridos se vuelven más reactivos, produciéndose por lo tanto una disminución del valor de E . Sin embargo, la lignina no se ve afectada del mismo modo que el resto de componentes por ser más estable a la hidrólisis en comparación a los enlaces glucosídicos de la celulosa y hemicelulosas (Chen y col., 2022), por lo

que su energía de activación permanece prácticamente inalterada.

La Tabla 3.15 muestra de manera resumida el modelo de conversión ($f(\alpha)$) de ajuste de cada etapa junto con el coeficiente de determinación.

Tabla 3.15: Modelo cinético de la conversión por ajuste en el método de máster-plots para las distintas etapas de pirólisis de **RM** y **RMSP**.

	$f(\alpha)$	R^2
RM		
RM-R1-(HC)	A2	0,949
RM-R2-(C)	A2	0,968
RM-R3-(L)	F2,8	0,999
RMSP		
RMSP-R1-(HC)	A4	0,963
RMSP-R2-(C)	A4	0,961
RMSP-R3-(L)	F2,6	0,997

Se puede apreciar que en el residuo RMSP, luego de la extracción de pectina, se produce un cambio en el modelo de reacción ajustado ($A2 \rightarrow A4$) para la descomposición térmica de hemicelulosas y celulosa, mientras que prácticamente no se percibe cambio en el modelo de reacción de la lignina ($F2,8 \rightarrow F2,6$). De la observación de la Fig. 3.24, se puede evidenciar que el modelo de reacción de pirólisis de lignina en ambas muestras no muestra cambios significativos, mientras que el modelo de descomposición de hemicelulosa y celulosa sí. El modelo de Avrami-Erofeev, A2, presenta un máximo absoluto aproximadamente igual a la mitad del máximo absoluto presentado por el modelo A4, que corresponde a las mismas reacciones después de la extracción de pectina. Un mayor valor de $f(\alpha)$ también resulta en mayores valores de la velocidad de reacción, por lo que se puede inferir que el proceso de extracción de pectina produce un aumento en la velocidad de reacción de pirólisis de las hemicelulosas y celulosa.

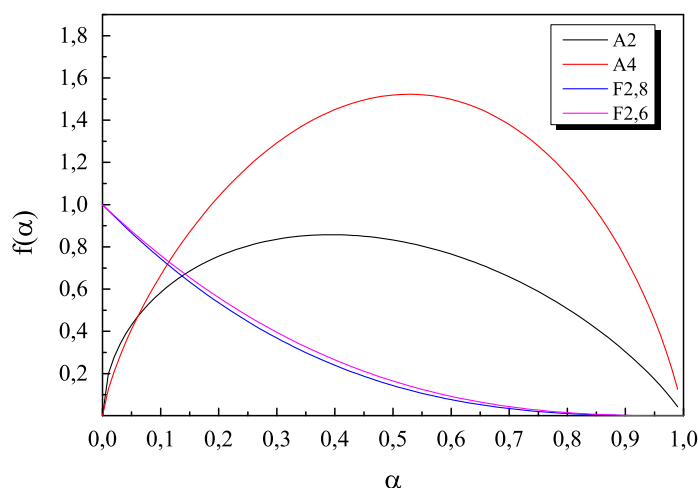


Figura 3.24: Comparación de modelos: A2 y F2,8 para **RM** y A4 y F2,6 para **PFQW**.

Finalmente, en la Tabla 3.16 se presentan los resultados del factor pre-exponencial junto con las propiedades termodinámicas de activación obtenidos.

Se puede notar que las reacciones R1-(HC) y R2-(C), presentan valores del factor pre-exponencial significativamente menores luego de la extracción de pectinas. No obstante, tal disminución en el valor de A está acompañado con una reducción también en el valor de E , *compensando* el cambio. Por otro lado, el valor de A correspondiente a la reacción de descomposición de lignina sufre un leve incremento.

Se observa de la Tabla 3.16, que el valor de ΔH^\ddagger varía dependiendo de la reacción, y es más elevado para las reacciones de pirólisis del residuo RM que para las correspondientes del residuo RMSP, indicando una mayor dificultad en la formación del complejo activado. La disminución en el valor de ΔH^\ddagger luego de la extracción de pectina está relacionado al proceso en medio ácido, debilitando enlaces y fuerzas intermoleculares. Además, se observa que existe un incremento en ΔS^\ddagger en las reacciones R1-(HC) y R2-(C) luego de la extracción de pectina, evidenciando un incremento en la reactividad (y por tanto una reducción en el tiempo requerido para la formación del complejo activado). Por otro lado, el valor de ΔG^\ddagger obtenido fue positivo en todas las reacciones de descomposición de ambos residuos, lo cual significa que la formación del complejo activado es no-espontánea en todos los casos. Además, no se observaron cambios significativos en ΔG^\ddagger antes y después de la extracción de

pectinas.

Tabla 3.16: Factor pre-exponencial y propiedades termodinámicas de activación las distintas etapas de pirólisis de **RM** y **RMSP**.

	$A(s^{-1})$	$\Delta H^\ddagger(kJ/mol)$	$\Delta G^\ddagger(kJ/mol)$	$\Delta S^\ddagger(kJ/(Kmol))$
RM				
RM-R1-(HC)	$5,95 \times 10^5$	72,95	155,01	-0,15
RM-R2-(C)	$1,33 \times 10^4$	53,28	152,49	-0,17
RM-R3-(L)	$2,13 \times 10^{11}$	89,36	114,54	-0,04
RMSP				
RMSP-R1-(HC)	$2,86 \times 10^2$	41,49	152,93	-0,20
RMSP-R2-(C)	$1,26 \times 10^1$	29,97	158,86	-0,23
RMSP-R3-(L)	$3,30 \times 10^{12}$	90,68	99,42	-0,01

3.4. Conclusiones del Capítulo 3

Se realizó el estudio de descomposición térmica en atmósfera inerte (pirólisis) de cuatro muestras de residuos de biomasa: RSM, RCM, OU y BP. Con el fin de obtener datos cinéticos, útiles para el diseño de reactores de pirólisis y gasificación, se realizaron experiencias de termogravimetría no-isotérmica con distintos programas de calentamiento. La velocidad de descomposición, por tanto, se determinó en función de la pérdida de masa como consecuencia de la volatilización ($\text{biomasa}_{(s)} \rightarrow \text{volátiles}_{(g)}$).

En una primera aproximación, se determinaron los parámetros cinéticos: energía de activación (E), factor pre-exponencial (A) y función de la conversión ($f(\alpha)$) para un modelo de una única etapa. El estudio se realizó en primera instancia en el residuo RSM dando resultados no favorables debido a una gran variabilidad de E con α y a la imposibilidad de ajustar los datos experimentales a una función de conversión conocida. Por tal motivo, no se repitió el modelo de una etapa simple para los demás residuos, sino que se reformuló el modelo considerando la existencia de múltiples etapas.

Los datos experimentales plasmados en una gráfica DTG permitieron ver la existencia de múltiples picos en la pirólisis no-isotérmica de todos los residuos. Como consecuencia, para poder aislar cada etapa se realizó la deconvolución de los datos experimentales, ajustando con múltiples funciones de Lorentz. Luego para cada etapa se determinaron los parámetros cinéticos y termodinámicos.

Se puede concluir en primer lugar, que el ajuste por múltiples etapas es satisfactorio y eficaz, permitiendo modelar correctamente la descomposición de biomasa lignocelulósica por pirólisis. Esto será extensivo para todo tipo de biomasa que en su estructura presente hemicelulosas, celulosa y lignina.

Finalmente, el presente capítulo concluyó con el análisis del efecto del pre-tratamiento ácido en la extracción de pectinas. La extracción de pectinas se presenta como una etapa adicional en el tratamiento de residuos de biomasa en procesos productivos con enfoque de biorrefinería. Se analizó a tal efecto, qué impacto tiene este proceso en la cinética de pirólisis de la biomasa. Se pudo concluir

CAPÍTULO 3. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ESTUDIO CINÉTICO Y PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

en este sentido, mediante un análisis de los parámetros cinéticos y termodinámicos, que los pre-tratamientos de este tipo producen un residuo sólido más reactivo a las reacciones de pirólisis como consecuencia de la degradación principalmente de las hemicelulosas y la celulosa.

Anexos

3.A. Anexo del Capítulo 3

Método de Kissinger

Si se toma la derivada de la Ec. (3.5) respecto de t , con E y A constantes, se tiene:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{E\beta}{RT^2} + Af'(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)$$

En la condición de máxima velocidad de descomposición, $\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0$ donde $T = T_m$

y $\alpha = \alpha_m$:

$$\left[\frac{E\beta}{RT_m^2} + Af'(\alpha_m) \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \right] \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_m = 0$$

Acomodando la expresión anterior, y siendo que $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_m \neq 0$:

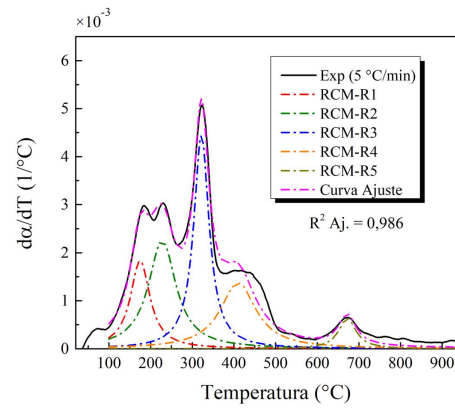
$$\begin{aligned} \frac{E\beta}{RT_m^2} &= -Af'(\alpha_m) \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \\ \ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) &= \ln\left(-\frac{AR}{E} f'(\alpha_m)\right) - \frac{E}{RT_m} \end{aligned}$$

Para una reacción de primer orden, $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, se tiene que la derivada, $f'(\alpha) = -1$, por lo tanto:

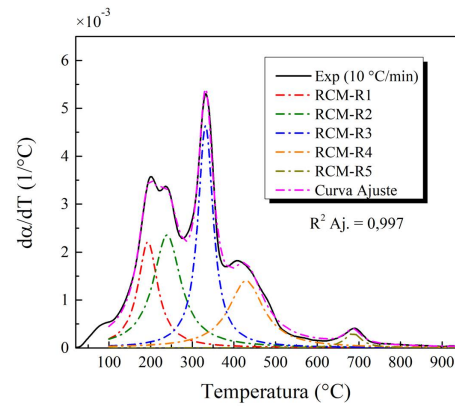
$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) &= \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \\ \ln\left(\frac{\beta E}{T_m^2 AR}\right) &= -\frac{E}{RT_m} \end{aligned}$$

Despejando para A , se obtiene finalmente la expresión presentada en la Ec. (3.15):

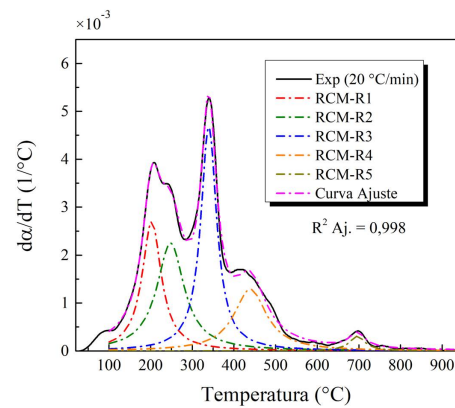
$$A = \frac{\beta E}{T_m^2 R \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right)}$$



(a) Rampa de calentamiento $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

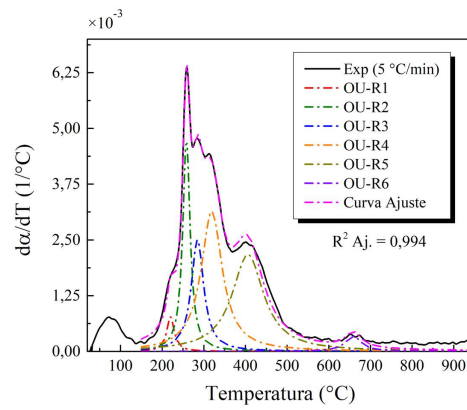


(b) Rampa de calentamiento $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

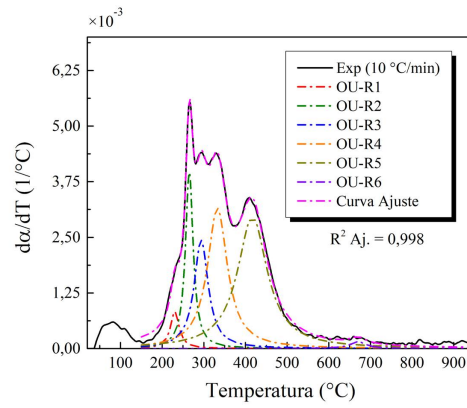


(c) Rampa de calentamiento $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

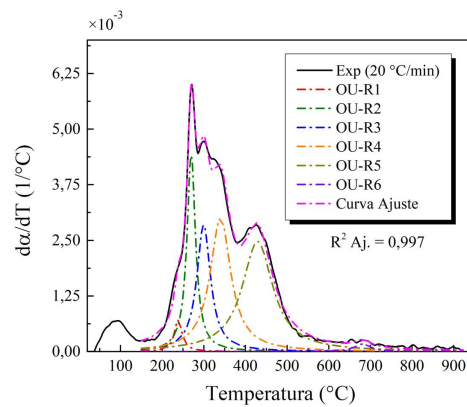
Figura 3.A.1: Deconvolución de las curvas experimentales $d\alpha/dT$ para la pirólisis del residuo RCM.



(a) Rampa de calentamiento $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

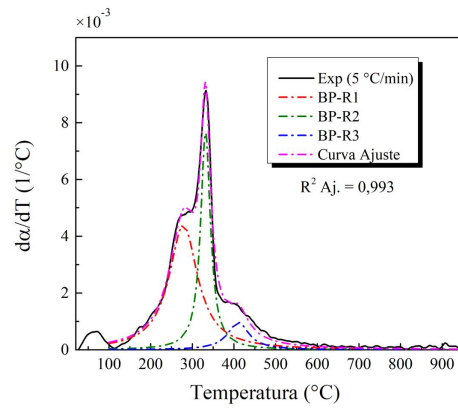


(b) Rampa de calentamiento $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

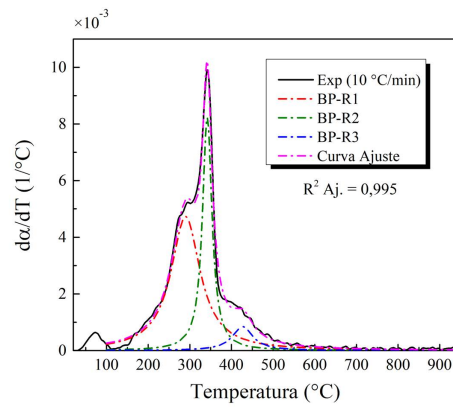


(c) Rampa de calentamiento $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

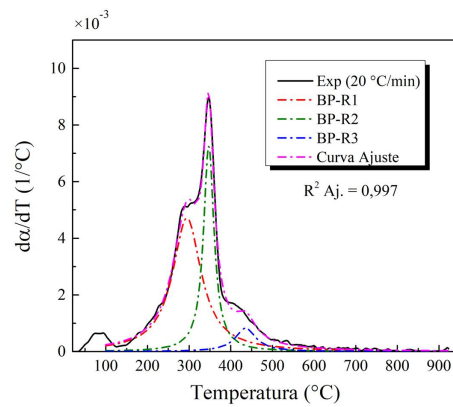
Figura 3.A.2: Deconvolución de las curvas experimentales $d\alpha/dT$ para la pirólisis del residuo OU.



(a) Rampa de calentamiento $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



(b) Rampa de calentamiento $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



(c) Rampa de calentamiento $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 3.A.3: Deconvolución de las curvas experimentales $d\alpha/dT$ para la pirólisis del residuo BP.

Tabla 3.A.1: Energía de activación de la etapa **RSM-R1** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	63,96	0,996	0,000	0,007	61,42	0,995	0,004	0,017	61,60	0,995	0,004	0,017
0,20	61,55	0,996	0,000	0,007	58,77	0,996	0,003	0,016	58,96	0,996	0,003	0,016
0,25	60,29	0,998	0,000	0,005	57,35	0,997	0,002	0,012	57,54	0,998	0,002	0,012
0,30	59,73	0,999	0,000	0,003	56,69	0,998	0,001	0,009	56,88	0,998	0,001	0,009
0,35	59,58	0,999	0,000	0,003	56,46	0,999	0,000	0,007	56,66	0,999	0,000	0,007
0,40	60,09	0,999	0,000	0,002	56,93	0,999	0,000	0,006	57,13	0,999	0,000	0,006
0,45	59,91	0,999	0,000	0,001	56,69	0,999	0,000	0,004	56,89	0,999	0,000	0,004
0,50	60,40	0,999	0,000	0,001	57,13	0,999	0,000	0,003	57,34	0,999	0,000	0,003
0,55	60,45	1,000	0,000	0,000	57,12	1,000	0,000	0,001	57,34	1,000	0,000	0,001
0,60	61,07	0,999	0,000	0,001	57,70	0,999	0,000	0,003	57,92	0,999	0,000	0,003
0,65	61,67	0,999	0,000	0,002	58,25	0,999	0,000	0,005	58,47	0,999	0,000	0,005
0,70	62,63	0,999	0,000	0,003	59,17	0,999	0,000	0,008	59,39	0,999	0,000	0,008
0,75	64,39	0,997	0,000	0,005	60,90	0,997	0,002	0,013	61,13	0,997	0,002	0,013
0,80	66,05	0,995	0,000	0,008	62,47	0,995	0,004	0,018	62,70	0,995	0,004	0,018
0,85	69,40	0,990	0,002	0,012	65,74	0,988	0,010	0,027	65,98	0,988	0,010	0,027
\bar{E} (kJ/mol)	62,08				58,86				59,07			
S_α	2,79				2,67				2,68			
CV (%)	4,49				4,54				4,54			

Tabla 3.A.2: Energía de activación de la etapa **RSM-R2** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	124,53	0,999	0,000	0,002	122,42	0,999	0,000	0,005	122,66	0,999	0,000	0,005
0,20	133,87	0,998	0,000	0,004	132,06	0,998	0,001	0,010	132,31	0,998	0,001	0,010
0,25	140,65	0,997	0,000	0,006	139,07	0,996	0,003	0,015	139,31	0,996	0,003	0,015
0,30	146,24	0,995	0,000	0,008	144,85	0,995	0,004	0,019	145,10	0,995	0,004	0,019
0,35	150,75	0,994	0,001	0,009	149,52	0,993	0,006	0,022	149,77	0,993	0,006	0,022
0,40	155,57	0,993	0,001	0,010	154,52	0,992	0,007	0,023	154,77	0,992	0,007	0,023
0,45	160,00	0,992	0,001	0,010	159,12	0,991	0,008	0,025	159,36	0,991	0,008	0,025
0,50	164,25	0,989	0,002	0,012	163,52	0,988	0,012	0,029	163,77	0,988	0,012	0,029
0,55	168,69	0,987	0,002	0,014	168,13	0,986	0,014	0,032	168,37	0,986	0,014	0,032
0,60	174,21	0,985	0,003	0,015	173,88	0,983	0,017	0,035	174,12	0,983	0,017	0,035
0,65	179,17	0,981	0,004	0,017	179,03	0,979	0,021	0,039	179,27	0,980	0,021	0,039
0,70	187,50	0,978	0,004	0,018	187,71	0,976	0,024	0,042	187,94	0,976	0,024	0,042
0,75	196,13	0,972	0,006	0,021	196,68	0,969	0,032	0,048	196,91	0,969	0,032	0,048
0,80	210,71	0,961	0,008	0,024	211,87	0,957	0,045	0,057	212,10	0,957	0,045	0,057
0,85	226,91	0,946	0,011	0,028	228,71	0,942	0,062	0,066	228,93	0,942	0,062	0,066
\bar{E} (kJ/mol)	167,95				167,41				167,65			
S_α	28,58				29,68				29,67			
CV (%)	17,01				17,73				17,70			

Tabla 3.A.3: Energía de activación de la etapa **RSM-R3** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	273,66	0,997	0,000	0,005	278,25	0,997	0,002	0,013	278,42	0,997	0,002	0,013
0,20	275,32	0,997	0,000	0,006	279,88	0,997	0,002	0,014	280,05	0,997	0,002	0,014
0,25	273,70	0,997	0,000	0,006	278,09	0,997	0,003	0,015	278,26	0,997	0,003	0,015
0,30	260,74	0,995	0,000	0,008	264,39	0,995	0,004	0,018	264,57	0,995	0,004	0,018
0,35	269,09	0,997	0,000	0,006	273,12	0,997	0,002	0,014	273,30	0,997	0,002	0,014
0,40	269,33	0,996	0,000	0,007	273,32	0,995	0,004	0,018	273,51	0,995	0,004	0,018
0,45	268,44	0,996	0,000	0,007	272,34	0,996	0,003	0,016	272,53	0,996	0,003	0,016
0,50	268,46	0,997	0,000	0,006	272,33	0,997	0,002	0,014	272,52	0,997	0,002	0,014
0,55	265,65	0,997	0,000	0,006	269,33	0,997	0,003	0,015	269,52	0,997	0,003	0,015
0,60	268,07	0,998	0,000	0,005	271,83	0,997	0,002	0,013	272,03	0,997	0,002	0,013
0,65	263,19	0,997	0,000	0,006	266,66	0,997	0,003	0,015	266,86	0,997	0,003	0,015
0,70	264,16	0,996	0,000	0,007	267,62	0,996	0,003	0,016	267,82	0,996	0,003	0,016
0,75	249,69	0,999	0,000	0,003	252,33	0,999	0,000	0,008	252,54	0,999	0,000	0,008
0,80	263,31	0,996	0,000	0,007	266,57	0,996	0,004	0,017	266,78	0,996	0,004	0,017
0,85	261,29	0,995	0,000	0,008	264,32	0,995	0,005	0,019	264,53	0,995	0,005	0,019
\bar{E} (kJ/mol)	266,28				270,03				270,22			
S_α	6,40				6,92				6,91			
CV (%)	2,40				2,56				2,55			

Tabla 3.A.4: Energía de activación de la etapa **RSM-R4** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	191,01	0,984	0,003	0,015	190,58	0,982	0,018	0,036	190,84	0,982	0,018	0,036
0,20	195,58	0,989	0,002	0,012	194,96	0,988	0,011	0,029	195,23	0,988	0,011	0,029
0,25	196,33	0,994	0,001	0,009	195,44	0,993	0,006	0,022	195,73	0,993	0,006	0,022
0,30	199,77	0,996	0,000	0,008	198,82	0,995	0,004	0,018	199,12	0,995	0,004	0,018
0,35	201,52	0,995	0,000	0,008	200,46	0,995	0,005	0,019	200,76	0,995	0,005	0,019
0,40	203,58	0,998	0,000	0,005	202,45	0,997	0,002	0,012	202,76	0,997	0,002	0,012
0,45	205,87	0,998	0,000	0,004	204,70	0,998	0,001	0,009	205,02	0,998	0,001	0,009
0,50	208,99	0,999	0,000	0,004	207,82	0,998	0,001	0,009	208,14	0,998	0,001	0,009
0,55	211,12	1,000	0,000	0,000	209,91	1,000	0,000	0,001	210,23	1,000	0,000	0,001
0,60	211,70	0,999	0,000	0,001	210,35	0,999	0,000	0,003	210,68	0,999	0,000	0,003
0,65	213,82	1,000	0,000	0,000	212,41	1,000	0,000	0,000	212,74	1,000	0,000	0,000
0,70	219,87	0,999	0,000	0,001	218,57	0,999	0,000	0,003	218,91	0,999	0,000	0,003
0,75	220,52	0,999	0,000	0,002	219,00	0,999	0,000	0,006	219,35	0,999	0,000	0,006
0,80	229,22	0,999	0,000	0,003	227,83	0,999	0,000	0,007	228,18	0,999	0,000	0,007
0,85	243,42	0,997	0,000	0,006	242,33	0,997	0,002	0,013	242,69	0,997	0,002	0,013
\bar{E} (kJ/mol)	210,16				209,05				209,36			
S_α	13,89				13,70				13,73			
CV (%)	6,61				6,55				6,55			

Tabla 3.A.5: Energía de activación de la etapa **RCM-R1** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	72,75	0,969	0,006	0,020	69,54	0,963	0,030	0,046	69,77	0,963	0,030	0,046
0,20	74,21	0,966	0,006	0,021	70,92	0,960	0,032	0,048	71,15	0,960	0,032	0,048
0,25	75,73	0,964	0,006	0,022	72,39	0,957	0,034	0,049	72,62	0,958	0,034	0,049
0,30	77,19	0,962	0,007	0,022	73,83	0,955	0,036	0,051	74,07	0,956	0,036	0,051
0,35	78,61	0,961	0,007	0,022	75,23	0,954	0,037	0,051	75,47	0,954	0,037	0,051
0,40	79,99	0,960	0,007	0,023	76,62	0,952	0,039	0,052	76,85	0,952	0,039	0,052
0,45	81,39	0,958	0,008	0,023	78,02	0,950	0,040	0,053	78,26	0,951	0,040	0,053
0,50	82,84	0,957	0,008	0,024	79,48	0,949	0,041	0,054	79,72	0,949	0,041	0,054
0,55	84,40	0,955	0,008	0,024	81,05	0,947	0,043	0,055	81,30	0,948	0,043	0,055
0,60	86,15	0,954	0,008	0,024	82,81	0,946	0,044	0,056	83,05	0,946	0,044	0,056
0,65	88,18	0,952	0,009	0,025	84,86	0,944	0,046	0,057	85,11	0,944	0,046	0,057
0,70	90,66	0,950	0,009	0,025	87,38	0,941	0,048	0,058	87,63	0,942	0,048	0,058
0,75	93,91	0,947	0,010	0,026	90,67	0,938	0,050	0,059	90,92	0,939	0,050	0,059
0,80	98,51	0,943	0,010	0,027	95,34	0,934	0,054	0,062	95,60	0,934	0,054	0,062
0,85	105,87	0,937	0,011	0,028	102,83	0,927	0,060	0,065	103,09	0,928	0,060	0,065
\bar{E} (kJ/mol)	84,69				81,40				81,64			
S_α	9,40				9,47				9,47			
CV (%)	11,10				11,63				11,60			

Tabla 3.A.6: Energía de activación de la etapa **RCM-R2** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	122,80	0,992	0,001	0,010	121,65	0,991	0,008	0,024	121,85	0,991	0,008	0,024
0,20	126,43	0,991	0,002	0,011	125,23	0,990	0,008	0,025	125,44	0,990	0,008	0,025
0,25	129,94	0,991	0,002	0,011	128,75	0,989	0,009	0,026	128,97	0,990	0,009	0,026
0,30	133,23	0,990	0,002	0,012	132,08	0,989	0,010	0,026	132,30	0,989	0,010	0,026
0,35	136,37	0,990	0,002	0,012	135,26	0,988	0,010	0,027	135,48	0,988	0,010	0,027
0,40	139,42	0,989	0,002	0,012	138,37	0,988	0,010	0,028	138,60	0,988	0,010	0,028
0,45	142,49	0,989	0,002	0,012	141,50	0,987	0,011	0,028	141,73	0,987	0,011	0,028
0,50	145,67	0,988	0,002	0,013	144,75	0,987	0,011	0,029	144,98	0,987	0,011	0,029
0,55	149,08	0,988	0,002	0,013	148,24	0,986	0,012	0,029	148,47	0,986	0,012	0,029
0,60	152,88	0,987	0,002	0,013	152,13	0,986	0,012	0,030	152,36	0,986	0,012	0,030
0,65	157,30	0,987	0,002	0,013	156,67	0,985	0,013	0,031	156,89	0,985	0,013	0,031
0,70	162,71	0,986	0,003	0,014	162,23	0,984	0,013	0,031	162,46	0,985	0,013	0,031
0,75	169,78	0,985	0,003	0,014	169,49	0,984	0,014	0,032	169,72	0,984	0,014	0,032
0,80	179,77	0,984	0,003	0,015	179,78	0,982	0,015	0,034	180,01	0,982	0,015	0,034
0,85	195,74	0,982	0,003	0,015	196,24	0,980	0,017	0,035	196,47	0,980	0,017	0,035
\bar{E} (kJ/mol)	149,57				148,82				149,05			
S_α	20,60				21,09				21,10			
CV (%)	13,78				14,17				14,16			

Tabla 3.A.7: Energía de activación de la etapa **RCM-R3** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	209,04	0,971	0,005	0,019	210,58	0,969	0,028	0,045	210,79	0,969	0,028	0,045
0,20	213,49	0,978	0,004	0,017	215,09	0,976	0,021	0,039	215,30	0,976	0,021	0,039
0,25	216,65	0,982	0,003	0,015	218,29	0,981	0,017	0,035	218,50	0,981	0,017	0,035
0,30	219,09	0,985	0,003	0,014	220,76	0,984	0,014	0,032	220,97	0,984	0,014	0,032
0,35	221,10	0,988	0,002	0,013	222,80	0,987	0,012	0,029	223,02	0,987	0,012	0,029
0,40	222,86	0,990	0,002	0,012	224,59	0,989	0,010	0,027	224,80	0,989	0,010	0,027
0,45	224,48	0,991	0,002	0,011	226,23	0,990	0,009	0,025	226,45	0,990	0,009	0,025
0,50	226,04	0,992	0,001	0,010	227,82	0,992	0,007	0,023	228,04	0,992	0,007	0,023
0,55	227,63	0,994	0,001	0,009	229,43	0,993	0,006	0,021	229,65	0,993	0,006	0,021
0,60	229,30	0,995	0,001	0,008	231,12	0,995	0,005	0,019	231,34	0,995	0,005	0,019
0,65	231,16	0,996	0,001	0,007	233,01	0,996	0,004	0,017	233,23	0,996	0,004	0,017
0,70	233,35	0,997	0,000	0,006	235,23	0,997	0,003	0,014	235,46	0,997	0,003	0,014
0,75	236,08	0,998	0,000	0,005	238,01	0,998	0,002	0,011	238,23	0,998	0,002	0,011
0,80	239,81	0,999	0,000	0,003	241,80	0,999	0,001	0,006	242,03	0,999	0,001	0,006
0,85	245,52	1,000	0,000	0,000	247,61	1,000	0,000	0,000	247,84	1,000	0,000	0,000
\bar{E} (kJ/mol)	226,37				228,16				228,38			
S_α	9,93				10,08				10,09			
CV (%)	4,39				4,42				4,42			

Tabla 3.A.8: Energía de activación de la etapa **RCM-R4** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	122,17	0,982	0,003	0,015	118,27	0,979	0,017	0,035	118,58	0,979	0,017	0,035
0,20	133,45	0,979	0,004	0,017	129,80	0,975	0,020	0,038	130,12	0,975	0,020	0,038
0,25	142,84	0,975	0,004	0,018	139,43	0,972	0,023	0,041	139,76	0,972	0,023	0,041
0,30	151,03	0,973	0,005	0,019	147,86	0,969	0,026	0,043	148,18	0,969	0,026	0,043
0,35	158,48	0,970	0,005	0,020	155,54	0,966	0,029	0,046	155,87	0,966	0,029	0,046
0,40	165,54	0,967	0,006	0,021	162,84	0,963	0,031	0,047	163,16	0,963	0,031	0,047
0,45	172,50	0,965	0,006	0,021	170,04	0,960	0,034	0,049	170,36	0,960	0,034	0,049
0,50	179,63	0,962	0,007	0,022	177,42	0,957	0,037	0,051	177,74	0,957	0,037	0,051
0,55	187,22	0,959	0,007	0,023	185,28	0,954	0,040	0,053	185,60	0,954	0,040	0,053
0,60	195,65	0,955	0,008	0,024	194,03	0,950	0,043	0,055	194,35	0,950	0,043	0,055
0,65	205,47	0,951	0,009	0,025	204,22	0,946	0,047	0,057	204,53	0,946	0,047	0,057
0,70	217,52	0,946	0,010	0,026	216,74	0,940	0,052	0,060	217,05	0,940	0,052	0,060
0,75	233,35	0,939	0,011	0,028	233,20	0,933	0,059	0,064	233,50	0,933	0,059	0,064
0,80	256,02	0,928	0,013	0,030	256,79	0,922	0,069	0,069	257,09	0,922	0,069	0,069
0,85	292,77	0,910	0,016	0,033	295,08	0,903	0,086	0,076	295,36	0,903	0,086	0,076
\bar{E} (kJ/mol)	187,58				185,77				186,08			
S_α	47,28				49,02				49,01			
CV (%)	25,21				26,39				26,34			

Tabla 3.A.9: Energía de activación de la etapa **RCM-R5** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	332,66	0,996	0,001	0,008	334,89	0,995	0,004	0,018	335,23	0,995	0,004	0,018
0,20	353,94	0,995	0,001	0,008	357,07	0,995	0,005	0,019	357,40	0,995	0,005	0,019
0,25	369,39	0,995	0,001	0,008	373,18	0,994	0,005	0,019	373,50	0,994	0,005	0,019
0,30	381,57	0,994	0,001	0,009	385,89	0,994	0,005	0,020	386,21	0,994	0,005	0,020
0,35	391,83	0,994	0,001	0,009	396,61	0,994	0,006	0,021	396,92	0,994	0,006	0,021
0,40	400,97	0,994	0,001	0,009	406,16	0,993	0,006	0,021	406,46	0,993	0,006	0,021
0,45	409,52	0,993	0,001	0,009	415,09	0,993	0,006	0,021	415,39	0,993	0,006	0,021
0,50	417,91	0,993	0,001	0,010	423,85	0,993	0,006	0,022	424,15	0,993	0,006	0,022
0,55	426,49	0,993	0,001	0,010	432,83	0,992	0,007	0,022	433,12	0,992	0,007	0,022
0,60	435,71	0,993	0,001	0,010	442,46	0,992	0,007	0,023	442,75	0,992	0,007	0,023
0,65	446,09	0,992	0,001	0,010	453,32	0,992	0,007	0,023	453,60	0,992	0,007	0,023
0,70	458,46	0,992	0,001	0,010	466,26	0,991	0,008	0,024	466,53	0,991	0,008	0,024
0,75	474,25	0,992	0,002	0,011	482,77	0,991	0,008	0,024	483,04	0,991	0,008	0,024
0,80	496,17	0,991	0,002	0,011	505,72	0,990	0,009	0,025	505,97	0,990	0,009	0,025
0,85	530,64	0,990	0,002	0,012	541,81	0,989	0,010	0,027	542,04	0,989	0,010	0,027
\bar{E} (kJ/mol)	421,71				427,86				428,15			
S_α	53,91				56,35				56,32			
CV (%)	12,79				13,17				13,15			

Tabla 3.A.10: Energía de activación de la etapa **OU-R1** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	145,32	0,992	0,001	0,010	144,89	0,991	0,008	0,024	145,09	0,991	0,008	0,024
0,20	147,11	0,998	0,000	0,005	146,68	0,998	0,002	0,012	146,89	0,998	0,002	0,012
0,25	148,07	1,000	0,000	0,001	147,63	1,000	0,000	0,003	147,84	1,000	0,000	0,003
0,30	148,59	1,000	0,000	0,002	148,13	1,000	0,000	0,004	148,34	1,000	0,000	0,004
0,35	148,89	0,999	0,000	0,004	148,41	0,999	0,001	0,009	148,62	0,999	0,001	0,009
0,40	149,08	0,997	0,001	0,006	148,58	0,997	0,003	0,014	148,79	0,997	0,003	0,014
0,45	149,18	0,995	0,001	0,008	148,66	0,995	0,005	0,018	148,87	0,995	0,005	0,018
0,50	149,20	0,993	0,001	0,010	148,65	0,992	0,007	0,022	148,87	0,992	0,007	0,022
0,55	149,17	0,990	0,002	0,012	148,59	0,989	0,010	0,026	148,80	0,989	0,010	0,026
0,60	149,06	0,987	0,002	0,013	148,44	0,985	0,013	0,031	148,66	0,985	0,013	0,031
0,65	148,86	0,982	0,003	0,015	148,21	0,980	0,017	0,035	148,42	0,980	0,017	0,035
0,70	148,51	0,976	0,004	0,018	147,80	0,973	0,023	0,041	148,02	0,974	0,023	0,041
0,75	147,97	0,968	0,006	0,020	147,17	0,964	0,031	0,047	147,40	0,964	0,031	0,047
0,80	147,00	0,955	0,008	0,024	146,09	0,950	0,043	0,055	146,32	0,950	0,043	0,055
0,85	145,10	0,932	0,012	0,029	143,98	0,925	0,065	0,067	144,21	0,925	0,065	0,067
\bar{E} (kJ/mol)	148,07				147,46				147,68			
S_α	1,36				1,46				1,45			
CV (%)	0,92				0,99				0,98			

Tabla 3.A.11: Energía de activación de la etapa **OU-R2** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	324,22	0,945	0,010	0,026	332,58	0,942	0,053	0,061	332,66	0,942	0,053	0,061
0,20	307,38	0,961	0,007	0,022	314,77	0,959	0,037	0,052	314,86	0,959	0,037	0,052
0,25	296,56	0,970	0,006	0,020	303,31	0,968	0,029	0,046	303,42	0,968	0,029	0,046
0,30	288,87	0,975	0,005	0,018	295,18	0,973	0,024	0,042	295,29	0,974	0,024	0,042
0,35	282,84	0,979	0,004	0,017	288,79	0,977	0,020	0,038	288,91	0,978	0,020	0,038
0,40	277,80	0,982	0,003	0,016	283,45	0,981	0,018	0,036	283,58	0,981	0,018	0,036
0,45	273,32	0,984	0,003	0,015	278,70	0,983	0,015	0,033	278,84	0,983	0,015	0,033
0,50	269,20	0,986	0,003	0,014	274,34	0,985	0,013	0,031	274,48	0,985	0,013	0,031
0,55	265,17	0,988	0,002	0,013	270,08	0,987	0,012	0,029	270,22	0,987	0,012	0,029
0,60	261,10	0,990	0,002	0,012	265,76	0,989	0,010	0,027	265,91	0,989	0,010	0,027
0,65	256,74	0,991	0,002	0,011	261,13	0,991	0,008	0,025	261,29	0,991	0,008	0,025
0,70	251,85	0,993	0,001	0,010	255,94	0,992	0,007	0,022	256,10	0,992	0,007	0,022
0,75	246,12	0,995	0,001	0,008	249,86	0,994	0,005	0,019	250,03	0,994	0,005	0,019
0,80	238,92	0,996	0,001	0,007	242,22	0,996	0,003	0,016	242,39	0,996	0,003	0,016
0,85	229,13	0,998	0,000	0,005	231,81	0,998	0,002	0,011	232,00	0,998	0,002	0,011
\bar{E} (kJ/mol)	271,28				276,53				276,67			
S_α	25,95				27,49				27,46			
CV (%)	9,56				9,94				9,93			

Tabla 3.A.12: Energía de activación de la etapa **OU-R3** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	263,76	0,996	0,001	0,007	268,69	0,996	0,004	0,017	268,83	0,996	0,004	0,017
0,20	255,88	1,000	0,000	0,001	260,25	1,000	0,000	0,002	260,40	1,000	0,000	0,002
0,25	250,02	0,999	0,000	0,003	253,98	0,999	0,001	0,008	254,14	0,999	0,001	0,008
0,30	245,46	0,997	0,001	0,006	249,10	0,997	0,003	0,015	249,27	0,997	0,003	0,015
0,35	241,67	0,994	0,001	0,009	245,06	0,994	0,006	0,020	245,23	0,994	0,006	0,020
0,40	238,37	0,991	0,002	0,011	241,53	0,990	0,009	0,025	241,71	0,990	0,009	0,025
0,45	235,34	0,988	0,002	0,013	238,29	0,987	0,012	0,029	238,48	0,987	0,012	0,029
0,50	232,47	0,985	0,003	0,014	235,23	0,983	0,015	0,033	235,41	0,983	0,015	0,033
0,55	229,62	0,981	0,003	0,016	232,18	0,979	0,018	0,037	232,37	0,979	0,018	0,037
0,60	226,68	0,977	0,004	0,017	229,03	0,975	0,022	0,040	229,23	0,975	0,022	0,040
0,65	223,51	0,972	0,005	0,019	225,64	0,970	0,027	0,044	225,84	0,970	0,027	0,044
0,70	219,94	0,966	0,006	0,021	221,82	0,963	0,033	0,048	222,02	0,963	0,033	0,048
0,75	215,73	0,959	0,008	0,023	217,30	0,955	0,040	0,053	217,51	0,955	0,040	0,053
0,80	210,44	0,948	0,009	0,026	211,63	0,944	0,050	0,059	211,85	0,944	0,050	0,059
0,85	203,38	0,933	0,012	0,029	204,03	0,926	0,065	0,067	204,26	0,927	0,065	0,067
\bar{E} (kJ/mol)	232,82				235,58				235,77			
S_α	16,95				18,14				18,11			
CV (%)	7,28				7,70				7,68			

Tabla 3.A.13: Energía de activación de la etapa **OU-R4** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	145,48	0,929	0,013	0,030	143,90	0,921	0,068	0,068	144,16	0,921	0,068	0,068
0,20	154,20	0,940	0,011	0,028	152,85	0,933	0,058	0,063	153,11	0,933	0,058	0,063
0,25	161,00	0,947	0,010	0,026	159,86	0,941	0,051	0,060	160,11	0,941	0,051	0,060
0,30	166,64	0,953	0,009	0,025	165,67	0,948	0,045	0,056	165,92	0,948	0,045	0,056
0,35	171,56	0,958	0,008	0,023	170,75	0,953	0,041	0,054	171,00	0,953	0,041	0,054
0,40	176,07	0,962	0,007	0,022	175,41	0,958	0,037	0,051	175,66	0,958	0,037	0,051
0,45	180,37	0,965	0,006	0,021	179,86	0,962	0,033	0,049	180,11	0,962	0,033	0,049
0,50	184,66	0,969	0,006	0,020	184,29	0,966	0,030	0,046	184,54	0,966	0,030	0,046
0,55	189,10	0,972	0,005	0,019	188,88	0,969	0,026	0,044	189,14	0,970	0,026	0,044
0,60	193,91	0,976	0,004	0,018	193,87	0,973	0,023	0,041	194,12	0,973	0,023	0,041
0,65	199,38	0,979	0,004	0,016	199,52	0,977	0,020	0,038	199,78	0,977	0,020	0,038
0,70	205,92	0,983	0,003	0,015	206,30	0,982	0,016	0,034	206,55	0,982	0,016	0,034
0,75	214,27	0,988	0,002	0,013	214,96	0,986	0,012	0,029	215,21	0,986	0,012	0,029
0,80	225,81	0,992	0,001	0,010	226,93	0,992	0,007	0,023	227,18	0,992	0,007	0,023
0,85	243,73	0,998	0,000	0,006	245,52	0,997	0,002	0,013	245,76	0,997	0,002	0,013
\bar{E} (kJ/mol)	187,47				187,24				187,49			
S_α	27,16				28,10				28,09			
CV (%)	14,49				15,01				14,98			

Tabla 3.A.14: Energía de activación de la etapa **OU-R5** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	173,12	0,992	0,001	0,010	171,90	0,992	0,007	0,023	172,17	0,992	0,007	0,023
0,20	185,60	0,996	0,001	0,007	184,71	0,996	0,003	0,016	184,98	0,996	0,003	0,016
0,25	195,43	0,998	0,000	0,005	194,83	0,998	0,001	0,010	195,11	0,998	0,001	0,010
0,30	203,64	1,000	0,000	0,003	203,29	0,999	0,000	0,006	203,57	0,999	0,000	0,006
0,35	210,83	1,000	0,000	0,001	210,71	1,000	0,000	0,002	210,99	1,000	0,000	0,002
0,40	217,42	1,000	0,000	0,001	217,52	1,000	0,000	0,002	217,79	1,000	0,000	0,002
0,45	223,71	1,000	0,000	0,002	224,02	1,000	0,000	0,006	224,29	1,000	0,000	0,006
0,50	229,95	0,999	0,000	0,004	230,48	0,999	0,001	0,009	230,76	0,999	0,001	0,009
0,55	236,42	0,998	0,000	0,005	237,17	0,997	0,002	0,013	237,44	0,998	0,002	0,013
0,60	243,38	0,996	0,001	0,007	244,38	0,996	0,004	0,017	244,66	0,996	0,004	0,017
0,65	251,23	0,994	0,001	0,009	252,51	0,993	0,006	0,021	252,78	0,993	0,006	0,021
0,70	260,53	0,991	0,002	0,011	262,15	0,990	0,009	0,026	262,42	0,990	0,009	0,026
0,75	272,24	0,985	0,003	0,014	274,29	0,984	0,014	0,032	274,56	0,984	0,014	0,032
0,80	288,17	0,977	0,004	0,017	290,81	0,975	0,022	0,040	291,07	0,975	0,022	0,040
0,85	312,24	0,962	0,007	0,022	315,79	0,959	0,037	0,051	316,04	0,959	0,037	0,051
\bar{E} (kJ/mol)	233,59				234,30				234,58			
S_α	38,73				40,07				40,07			
CV (%)	16,58				17,10				17,08			

Tabla 3.A.15: Energía de activación de la etapa **OU-R6** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	400,87	0,999	0,000	0,003	406,88	0,999	0,000	0,006	407,15	0,999	0,000	0,006
0,20	409,80	1,000	0,000	0,001	416,06	1,000	0,000	0,003	416,34	1,000	0,000	0,003
0,25	415,86	1,000	0,000	0,001	422,30	1,000	0,000	0,002	422,58	1,000	0,000	0,002
0,30	420,46	1,000	0,000	0,000	427,04	1,000	0,000	0,000	427,32	1,000	0,000	0,000
0,35	424,20	1,000	0,000	0,000	430,90	1,000	0,000	0,001	431,18	1,000	0,000	0,001
0,40	427,49	1,000	0,000	0,001	434,29	1,000	0,000	0,002	434,57	1,000	0,000	0,002
0,45	430,52	1,000	0,000	0,001	437,41	1,000	0,000	0,003	437,69	1,000	0,000	0,003
0,50	433,46	1,000	0,000	0,001	440,46	1,000	0,000	0,003	440,73	1,000	0,000	0,003
0,55	436,48	1,000	0,000	0,002	443,57	1,000	0,000	0,004	443,84	1,000	0,000	0,004
0,60	439,71	1,000	0,000	0,002	446,91	1,000	0,000	0,005	447,18	1,000	0,000	0,005
0,65	443,38	1,000	0,000	0,003	450,71	0,999	0,000	0,006	450,98	0,999	0,000	0,006
0,70	447,81	0,999	0,000	0,003	455,29	0,999	0,001	0,007	455,56	0,999	0,001	0,007
0,75	453,57	0,999	0,000	0,003	461,26	0,999	0,001	0,008	461,53	0,999	0,001	0,008
0,80	461,76	0,999	0,000	0,004	469,75	0,999	0,001	0,009	470,02	0,999	0,001	0,009
0,85	475,03	0,998	0,000	0,005	483,54	0,998	0,002	0,011	483,81	0,998	0,002	0,011
\bar{E} (kJ/mol)	434,69				441,76				442,03			
S_α	19,81				20,47				20,47			
CV (%)	4,56				4,63				4,63			

Tabla 3.A.16: Energía de activación de la etapa **BP-R1** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	180,23	0,974	0,005	0,018	181,36	0,972	0,025	0,042	181,54	0,972	0,025	0,042
0,20	184,96	0,968	0,006	0,020	186,08	0,965	0,031	0,047	186,27	0,965	0,031	0,047
0,25	189,07	0,963	0,007	0,022	190,21	0,960	0,035	0,050	190,41	0,960	0,035	0,050
0,30	192,67	0,959	0,007	0,023	193,85	0,955	0,040	0,053	194,05	0,955	0,040	0,053
0,35	195,93	0,955	0,008	0,024	197,15	0,951	0,043	0,055	197,36	0,951	0,043	0,055
0,40	198,99	0,951	0,009	0,025	200,26	0,947	0,047	0,058	200,47	0,947	0,047	0,058
0,45	201,96	0,947	0,010	0,026	203,28	0,943	0,050	0,060	203,49	0,943	0,050	0,060
0,50	204,95	0,944	0,010	0,027	206,34	0,939	0,054	0,061	206,54	0,939	0,054	0,061
0,55	208,09	0,940	0,011	0,028	209,53	0,935	0,058	0,063	209,74	0,935	0,058	0,063
0,60	211,51	0,935	0,012	0,028	213,02	0,930	0,062	0,066	213,23	0,930	0,062	0,066
0,65	215,40	0,931	0,013	0,029	216,99	0,925	0,067	0,068	217,21	0,925	0,067	0,068
0,70	220,07	0,925	0,014	0,031	221,77	0,919	0,072	0,070	221,98	0,919	0,072	0,070
0,75	226,03	0,917	0,015	0,032	227,87	0,911	0,079	0,073	228,08	0,911	0,079	0,073
0,80	234,30	0,908	0,017	0,034	236,33	0,900	0,089	0,077	236,55	0,901	0,089	0,077
0,85	247,16	0,893	0,019	0,036	249,52	0,885	0,103	0,082	249,74	0,885	0,103	0,082
\bar{E} (kJ/mol)	207,42				208,90				209,11			
S_α	18,76				19,12				19,13			
CV (%)	9,04				9,15				9,15			

Tabla 3.A.17: Energía de activación de la etapa **BP-R2** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	246,61	0,895	0,019	0,036	249,77	0,888	0,101	0,082	249,95	0,888	0,101	0,082
0,20	251,00	0,920	0,014	0,031	254,26	0,915	0,077	0,072	254,45	0,915	0,077	0,072
0,25	253,50	0,936	0,012	0,028	256,81	0,931	0,062	0,065	257,00	0,931	0,062	0,065
0,30	255,12	0,946	0,010	0,026	258,45	0,942	0,052	0,060	258,64	0,942	0,052	0,060
0,35	256,24	0,954	0,008	0,024	259,58	0,950	0,045	0,056	259,78	0,950	0,045	0,056
0,40	257,10	0,960	0,007	0,023	260,44	0,957	0,039	0,052	260,63	0,957	0,039	0,052
0,45	257,80	0,965	0,006	0,021	261,13	0,962	0,034	0,049	261,33	0,962	0,034	0,049
0,50	258,39	0,969	0,006	0,020	261,72	0,967	0,029	0,046	261,91	0,967	0,029	0,046
0,55	258,91	0,974	0,005	0,019	262,22	0,972	0,025	0,043	262,42	0,972	0,025	0,043
0,60	259,36	0,978	0,004	0,017	262,66	0,976	0,021	0,039	262,86	0,976	0,021	0,039
0,65	259,82	0,982	0,003	0,015	263,09	0,981	0,017	0,036	263,29	0,981	0,017	0,036
0,70	260,21	0,986	0,003	0,014	263,46	0,985	0,013	0,031	263,66	0,985	0,013	0,031
0,75	260,57	0,990	0,002	0,011	263,77	0,990	0,009	0,026	263,97	0,990	0,009	0,026
0,80	260,86	0,995	0,001	0,008	263,99	0,994	0,005	0,019	264,20	0,994	0,005	0,019
0,85	260,91	0,999	0,000	0,004	263,90	0,999	0,001	0,009	264,11	0,999	0,001	0,009
\bar{E} (kJ/mol)	257,09				260,35				260,55			
S_α	4,08				4,07				4,08			
CV (%)	1,59				1,56				1,56			

Tabla 3.A.18: Energía de activación de la etapa **BP-R3** por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	175,23	0,961	0,007	0,022	173,69	0,956	0,037	0,052	173,98	0,956	0,037	0,052
0,20	182,52	0,963	0,007	0,022	181,12	0,959	0,035	0,050	181,41	0,959	0,035	0,050
0,25	187,89	0,965	0,006	0,021	186,61	0,961	0,033	0,049	186,90	0,962	0,033	0,049
0,30	192,18	0,967	0,006	0,021	191,00	0,963	0,032	0,048	191,30	0,963	0,032	0,048
0,35	195,82	0,968	0,006	0,020	194,73	0,964	0,031	0,047	195,03	0,964	0,031	0,047
0,40	199,09	0,969	0,006	0,020	198,08	0,965	0,030	0,046	198,38	0,966	0,030	0,046
0,45	202,15	0,970	0,005	0,020	201,23	0,966	0,029	0,046	201,53	0,967	0,029	0,046
0,50	205,16	0,971	0,005	0,020	204,32	0,968	0,028	0,045	204,62	0,968	0,028	0,045
0,55	208,25	0,972	0,005	0,019	207,50	0,969	0,027	0,044	207,80	0,969	0,027	0,044
0,60	211,58	0,972	0,005	0,019	210,91	0,970	0,026	0,044	211,21	0,970	0,026	0,044
0,65	215,32	0,973	0,005	0,019	214,76	0,971	0,025	0,043	215,06	0,971	0,025	0,043
0,70	219,79	0,975	0,005	0,018	219,36	0,972	0,024	0,042	219,66	0,972	0,024	0,042
0,75	225,47	0,976	0,004	0,018	225,21	0,973	0,023	0,041	225,51	0,974	0,023	0,041
0,80	233,38	0,978	0,004	0,017	233,36	0,975	0,021	0,039	233,66	0,975	0,021	0,039
0,85	245,74	0,980	0,004	0,016	246,11	0,978	0,019	0,037	246,42	0,978	0,019	0,037
\bar{E} (kJ/mol)	206,64				205,87				206,16			
S_α	19,27				19,80				19,80			
CV (%)	9,33				9,62				9,60			

Capítulo 4

Pirólisis de residuos de biomasa - Análisis de los productos

La determinación de la distribución de productos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa es imprescindible para estimar la producción y rendimiento de diferentes compuestos, como así también para seleccionar las condiciones operativas que favorezcan al producto de mayor interés desde el punto de vista de la selectividad.

La pirólisis de biomasa genera productos que se encuentran en tres fases distintas: el biogás o conjunto de gases permanentes (no condensables), los volátiles condensables que forman la fase líquida conocida como tar o bio-oil, y el biochar, siendo este último el sólido remanente (ver Ec. (3.1)).

El biogás es la fracción gaseosa de los productos, y está compuesto principalmente por hidrocarburos ligeros, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Los volátiles que condensan a temperatura ambiente (a excepción del agua) son los constituyentes del bio-oil y se componen de hidrocarburos, aunque principalmente de compuestos fenólicos y otros aromáticos. Mediante destilación del bio-oil se pueden obtener diferentes compuestos de interés con valor agregado. Finalmente, el biochar es un producto carbonoso en fase sólida que consta de carbono fijo y cenizas. Es un buen adsorbente de uso frecuente que se utiliza, entre otras aplicaciones, para purificar gases (Gwenzi y col., 2021; Zhao y col., 2022) y en la remediación y mejoramiento suelos (Wu y col., 2012; Yang y col., 2016). El biochar también es materia prima en procesos de combustión en plantas de energía o procesos de

gasificación para la obtención de gas de síntesis (H_2 y CO). Mu y col. (2023) realizaron un estudio comparativo sobre la pirólisis de biomasa vegetal, leñosa y herbácea para evaluar los productos y las características del biochar y su respuesta a la gasificación de CO_2 .

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para la caracterización de las distintas fases generadas en el proceso de pirólisis: rendimiento, composición y morfología (este último en el caso del biochar).

4.1. Rendimiento de productos por fase

El rendimiento por fase se refiere al porcentaje en masa correspondiente a la fracción gaseosa, líquida y sólida obtenida en los productos de pirólisis respectivamente. Los rendimientos tienen una fuerte dependencia no solamente del tipo y morfología de la biomasa original, sino también de las condiciones operativas, tales como temperatura, tiempo de residencia de volátiles y sólidos, y el programa de calentamiento utilizado, entre otras.

Particularmente, en la presente tesis, se llevó a cabo el análisis de productos en condiciones de pirólisis lenta ($\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) desde la temperatura ambiente hasta $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Para la realización de las experiencias de determinación de rendimiento por fases, se diseñó y construyó un reactor de vidrio de sílice (ver Fig. 4.1).

Se utilizaron muestras de aproximadamente 300 mg de biomasa, pesadas en un crisol de vidrio de sílice que se colocó dentro del reactor como se indica en la Fig. 4.1. Se colocó una malla metálica (acero inoxidable) removible en la sección de diámetro mayor, con el fin de soportar el relleno de cuentas de alúmina (Al_2O_3), cuyo objetivo fue retener los volátiles condensables, asegurándose así que solo abandonaran el reactor los gases permanentes (o no condensables).

Una vez que la muestra se encontraba posicionada en el reactor, se procedió a cerrar la boca ancha esmerilada con un conector de $1/4''$ a un tubo de teflón como se visualiza en la imagen de la Fig. 4.1. Antes de realizar las conexiones con los tubos de teflón que transportaran el gas N_2 , se pesó el sistema completo y se registró.

Se conectó el reactor a los tubos de teflón y se procedió a realizar la purga del

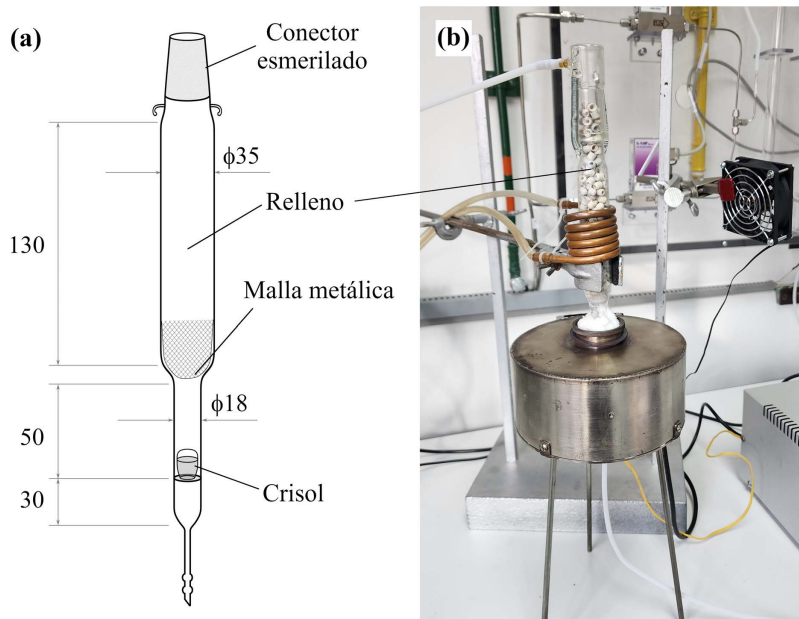


Figura 4.1: (a) Reactor utilizado para determinación de rendimiento por fases (medidas expresadas en mm), (b) imagen del sistema montado, conectado y cargado.

mismo con un flujo ascendente de $2 L/h N_2$ durante $2 h$. Se incorporó adicionalmente un serpentín de cobre con flujo de agua a aproximadamente $15 ^\circ C$ en contacto con las paredes del reactor en la zona rellena, con el fin de facilitar la condensación de los volátiles. Finalmente, se conectó un pequeño ventilador (*cooler*) para producir una corriente convectiva que favoreciera el intercambio de calor (enfriando y condensando la muestra).

Se redujo el flujo de N_2 a $1 L/h$ para evitar el arrastre de volátiles condensables, y se lanzó el programa de calentamiento del horno cilíndrico mostrado en la Fig. 4.1(b), el cual se conectó a un controlador de temperatura Dhacel CD101. Una vez alcanzada la temperatura de $950 ^\circ C$, se apagó el horno y dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

Cuando finalizó el enfriamiento, se interrumpió el flujo de N_2 y se procedió a pesar el reactor completo (incluyendo el biochar remanente y los volátiles condensados en el relleno). Por último, se extrajo el crisol y se pesó la masa final de biochar.

Con los valores de masa registrados, se calcularon los rendimientos de gas (η_{gas}),

condensables ($\eta_{condensables}$) y biochar ($\eta_{biochar}$) a partir de las siguientes relaciones:

$$\eta_{gas} = \frac{m_{sist_0} - m_{sist_f}}{m_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\eta_{biochar} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\eta_{condensables} = 100 - \eta_{gas} - \eta_{biochar} \quad (4.3)$$

donde m_{sist_0} y m_{sist_f} son las masas del sistema del reactor cargado antes y después del calentamiento, respectivamente, y m_0 y m_f son las masas de muestra contenidas en el crisol antes y después del calentamiento respectivamente.

Los resultados de rendimiento por fase de los cuatro residuos analizados se presentan en la Fig. 4.2, observándose que el rendimiento del gas, η_{gas} , fue el mayor de los tres para todas las biomásas estudiadas, con valores comprendidos entre 35 % y 50 % aproximadamente, siendo el más elevado el correspondiente a la pirólisis del residuo RCM. Porcentajes similares de rendimiento de gas fueron obtenidos por otros autores mediante modelos termodinámicos basados en datos experimentales (Torres y col., 2020), mediante modelos de predicción por regresión de procesos gaussianos (GPR) (Li y col., 2024), o por medio de otras técnicas de *machine learning* (Tang y col., 2021).

El porcentaje de rendimiento en líquido (volátiles condensables) osciló entre el 30 % y 40 % aproximadamente, con pequeña diferencia entre residuos, lo cual guarda concordancia con los resultados reportados por otros autores (Li y col., 2024; Tang y col., 2021; Torres y col., 2020).

Con respecto al rendimiento de biochar, los valores obtenidos estuvieron comprendidos en el rango 20–30 %, siendo mayor el rendimiento para el residuo OU que para los restantes. Esta última observación puede explicarse en base al mayor rendimiento en biochar que se ha comprobado para la lignina, en comparación con el correspondiente para las hemicelulosas y celulosa (Chen y col., 2022). En consecuencia, al ser el residuo OU el que mayor porcentaje de lignina contiene de acuerdo a las Tablas 3.7 y 3.8, resulta coherente que sea éste el residuo de mayor rendimiento en biochar y menor rendimiento en gas de los cuatro residuos estudiados.

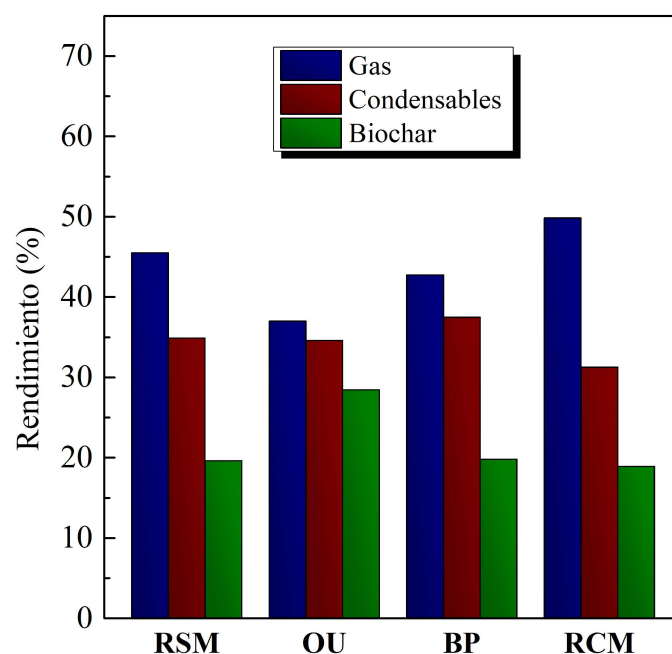


Figura 4.2: Rendimiento por fases de la pirólisis lenta de los residuos de biomasa estudiados.

Cabe señalar que distintos autores han demostrado que el rendimiento en fase líquida crece con la temperatura hasta un valor máximo de 450–600 °C (Basu, 2010; Li y col., 2024; Torres y col., 2020), y desde esa condición, valores crecientes de temperatura provocan la disminución del rendimiento de líquido, como consecuencia de la descomposición de los volátiles condensables y del biochar a alta temperatura (pirólisis secundaria), favoreciendo así la formación de gases (Chen y col., 2022). Por otro lado, la conjunción de bajas velocidades de calentamiento (pirólisis lenta) y valores pequeños del flujo de nitrógeno (1 L/h) también favorece la formación de gases (Li y col., 2024) ya que un mayor tiempo de residencia de los volátiles facilita el *cracking* o pirólisis secundaria de los mismos, aumentando así el rendimiento en fase gaseosa (Basu, 2010; Li y col., 2024).

En base a la explicación que antecede, las experiencias fueron llevadas a cabo en condiciones que favorecen el rendimiento de la fase gaseosa. Esto cobra especial sentido en los reactores de gasificación, donde la pirólisis es una etapa previa en la que se alcanzan altas temperaturas con formación de biochar y tar que luego se

gasifican en etapas posteriores.

4.2. Análisis del producto gaseoso (biogás)

En adición a la determinación del rendimiento por fases, es importante identificar las especies químicas que se obtienen principalmente en las fases gaseosa y líquida, a fin de evaluar el aprovechamiento de éstas, ya sea para su uso o comercialización directos, o bien para definir nuevos procesos que se aplicarán sobre los mismos para generar productos nuevos.

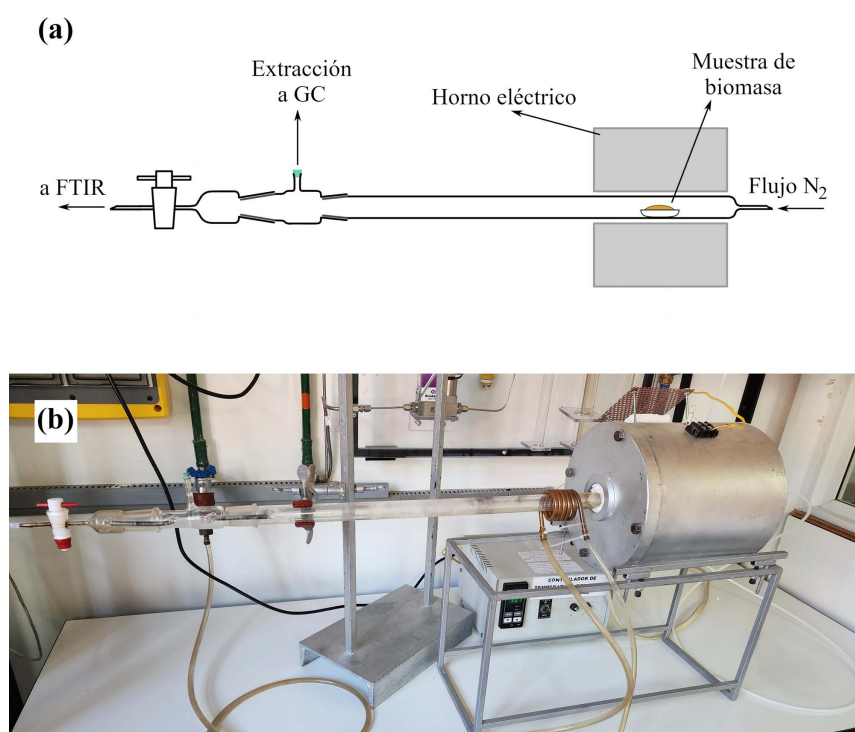


Figura 4.3: (a) Reactor horizontal utilizado para análisis de las especies químicas en los productos, (b) imagen del reactor instalado.

El análisis de los productos de pirólisis se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo consistente en un tubo cilíndrico de vidrio de sílice de 70 *cm* de longitud ubicado en el interior de un horno eléctrico conectado a un controlador de temperatura Dhacel CD101 (ver Fig. 4.3). En cada experiencia, se colocaron aproximadamente 50 *mg* de muestra en un crisol de vidrio de sílice dentro del reactor, el cual se purgó con un flujo de *N*₂ hasta alcanzar una atmósfera inerte. Posteriormente, se inició el

programa de calentamiento de la muestra a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un flujo constante de 5 L/h de N_2 .

El reactor se conectó en línea con un equipo de medición de gases de combustión, Testo 350 con sensor de CO (compensado con sensor de H_2), y un espectrómetro infrarrojo FTIR Perkin Elmer Spectrum 400 para detectar los gases no condensables. Las ventanas de la celda conectada en el espectrómetro eran de NaCl . Los espectros de absorbancia (número de onda de 4000 cm^{-1} a 625 cm^{-1}) se registraron cada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 min). Los espectros de frecuencias de absorción son característicos de cada molécula, por lo que la técnica de espectroscopía FTIR puede ser utilizada para la caracterización o identificación de sustancias mediante la comparación con librerías de patrones de espectros (Fedelich, 2020). En general, es más sencillo identificar espectros de gases de moléculas pequeñas por presentar mejor resolución, en comparación con moléculas grandes y con poca simetría (Griffiths y Haseth, 2007). En la Fig. 4.4 se muestra, a modo de ejemplo, un espectro de una mezcla gaseosa típica obtenida en los gases de pirólisis de biomasa. Las señales características de distintos gases en conjunto con el número de onda de máxima absorbancia.

Una desventaja a considerar en este tipo de espectroscopía es que las moléculas diatómicas del mismo elemento (como N_2 , Cl_2 , O_2 o H_2) no son activas al infrarrojo puesto que el momento dipolar no cambia durante la vibración (Fedelich, 2020). Por este motivo, el hidrógeno gaseoso, que es de especial interés, debe ser detectado mediante otra técnica analítica complementaria, tal como la cromatografía gaseosa. Para las experiencias de la presente tesis, se utilizó un cromatógrafo de gases SRI Instrument modelo 8610C con un detector de conductividad térmica (TCD). Se extrajeron pequeñas muestras del gas con una jeringa de 1 mL cada $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 min) y se inyectaron en la columna cromatográfica (Columna Alltech CTR I ($1,82\text{ m} \times 0,63\text{ cm}$)) con argón como gas carrier a un caudal de $2\text{ mL}/\text{min}$. Haciendo uso de un patrón de hidrógeno, es posible identificar el tiempo de retención característico para dicha especie y construir una curva de calibración.

En la Fig. 4.5 se presentan las curvas de máxima absorbancia de la señal característica de cada compuesto identificado por espectroscopía FTIR en función

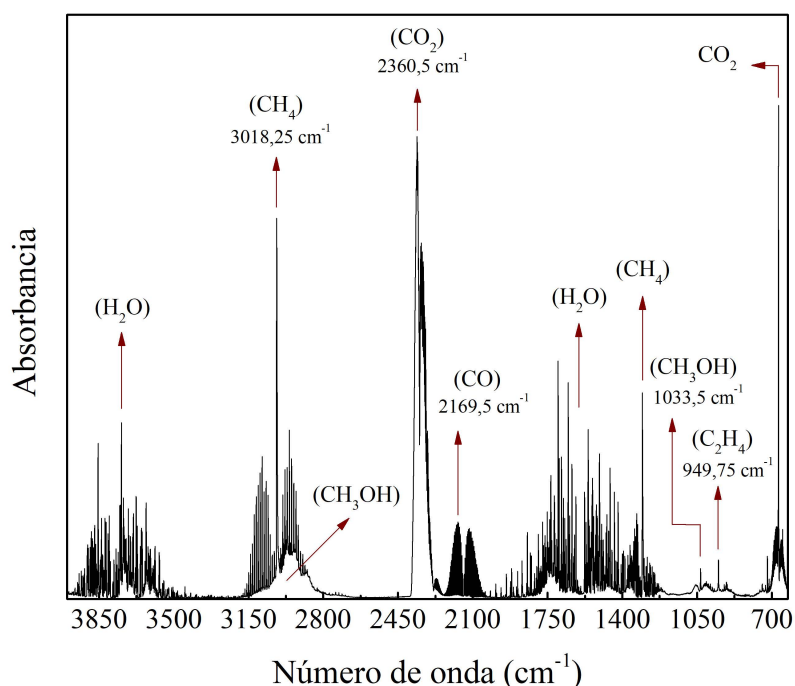


Figura 4.4: Espectro FTIR típico de mezcla gaseosa en productos de pirólisis de biomasa (tomado del espectro de pirólisis de RSM a 600 °C).

de la evolución de la temperatura. En el caso del gas H_2 se registró el área del pico cromatográfico.

En los perfiles de absorbancia, es posible observar que los primeros compuestos en ser detectados fueron metanol (CH_3OH) y dióxido de carbono (CO_2), a partir de temperaturas comprendidas entre los 150 °C y 200 °C, aproximadamente. A partir de los 200 °C se detectó la presencia de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), aunque este último disminuyó nuevamente al alcanzar una temperatura de 400–450 °C. Algunos hidrocarburos, como metano (CH_4) y etileno (C_2H_4) fueron identificados a partir de los 300–400 °C. A temperaturas que superan los 400 °C se apreció un incremento pronunciado en la concentración de H_2 , y en el caso del residuo OU, se detectó la presencia de amoníaco. Es posible que este residuo sea el único que produce amoníaco debido al elevado contenido de nitrógeno en comparación con las demás muestras. Huang y col. (2023) identificaron de manera similar la formación de NH_3 en los productos de pirólisis de residuos de biomasa con elevado contenido de nitrógeno.

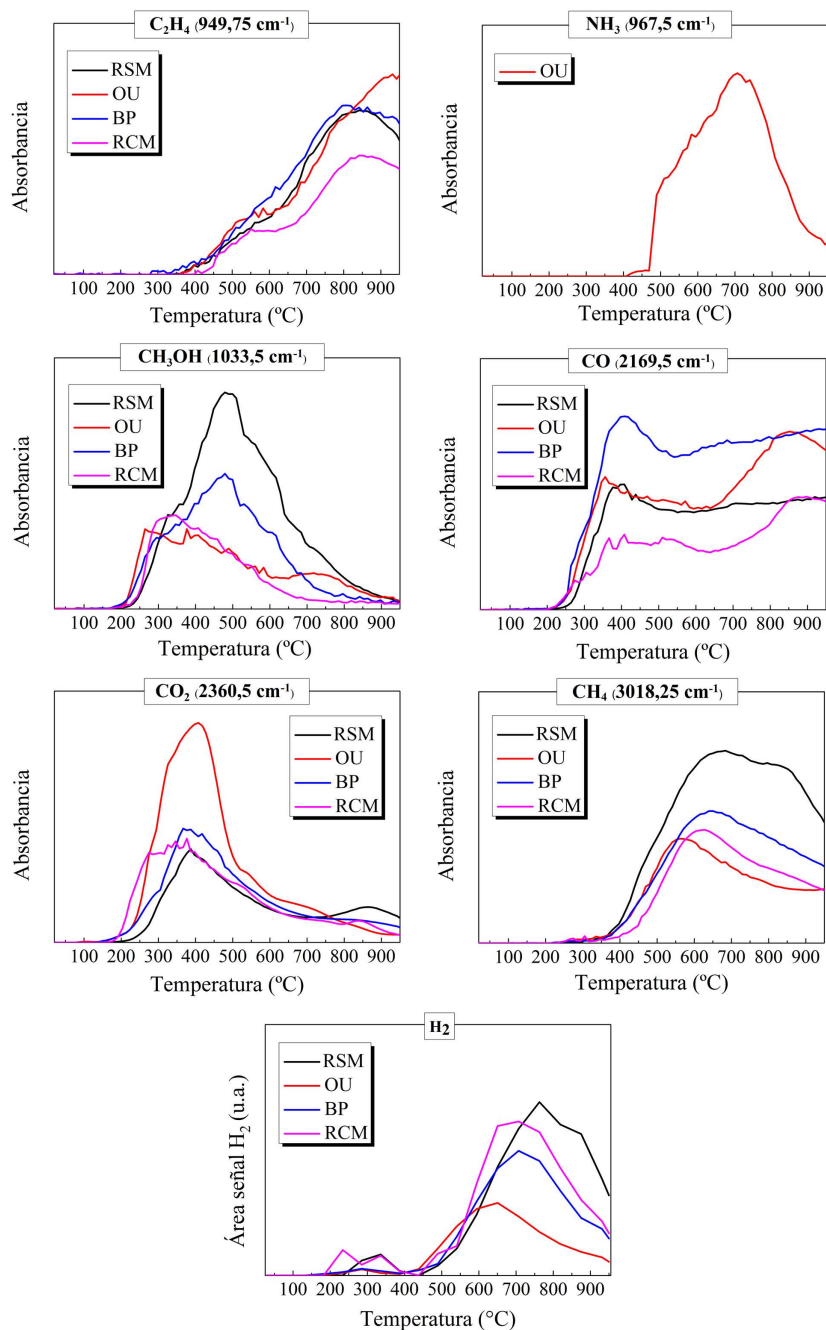


Figura 4.5: Perfiles cualitativos de los productos obtenidos en función de la temperatura. Absorbancia (FTIR) y área (GC) para H_2 .

Los perfiles cualitativos de producción de gases fueron diferentes para cada residuo estudiado, presentando máximos en valores particulares de temperatura y absorbancia. Es posible notar que alrededor de los 400 °C se obtuvo la máxima producción de dióxido de carbono en los cuatro residuos. No obstante, la concentración alcanzada en el residuo OU es cercana al doble en comparación a los demás¹. Si bien la formación de dióxido de carbono puede resultar poco favorable ya que es un producto de escasa utilidad (y por tanto bajo valor agregado), puede participar en reacciones de gasificación que dan lugar a productos como el monóxido de carbono (gas de síntesis), siendo éste de mayor interés comercial.

El residuo con mayor producción de *CO* fue el bagazo de pera, con un máximo relativo a 400 °C seguido de un leve decrecimiento hasta una temperatura de 500 °C para finalmente presentar un crecimiento sostenido con la temperatura. El perfil de *CO* del residuo RSM resultó similar en la forma de la curva, pero con valores de concentración menores, mientras que los perfiles correspondientes de los residuos OU y RCM muestran adicionalmente un máximo relativo de absorbancia alrededor de los 850 °C.

Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno se obtiene en pequeñas concentraciones a bajas temperaturas, aumentando significativamente a partir de los 400 °C hasta alcanzar valores de concentración hasta 8 veces superior en el caso del residuo RSM. Este comportamiento fue observado de igual forma por Li y col. (2022) en la formación de hidrógeno a partir de la pirólisis de ramas de pino. La máxima concentración de hidrógeno en las experiencias realizadas se obtuvo para una temperatura comprendida entre 650 °C y 750 °C aproximadamente. El residuo con mayor producción de hidrógeno fue el de semilla de rosa mosqueta, siendo la concentración alcanzada hasta el doble de la obtenida para el residuo OU.

Con respecto al metano y metanol, la producción más elevada fue alcanzada para el residuo RSM. La máxima concentración de metanol obtenida en la pirólisis de RSM fue superior al doble con respecto a los residuos RCM y OU, mientras que

¹Recuérdese que según la ley de Bouguer-Lambert-Beer, la absorbancia es proporcional a la concentración, por lo que las curvas obtenidas también son proporcionales a la concentración de cada especie (Griffiths y de Haseth, 2007).

en lo referente al metano, la diferencia entre la máxima concentración de los cuatro residuos es menor. La temperatura de máxima concentración de CH_3OH en los residuos RSM y BP fue cercana a $500\text{ }^\circ C$, y la correspondiente a CH_4 se situó entre $550\text{ }^\circ C$ y $650\text{ }^\circ C$, siendo similar a los perfiles obtenidos por Lin y col (2019) en la pirólisis de tallo de maíz.

Por otro lado, los perfiles de absorbancia de etileno en los distintos residuos resultaron próximos entre sí. El residuo RCM fue el que menor concentración de C_2H_4 alcanzó en todo el rango de temperaturas estudiado. Para temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ C$, el residuo OU generó valores de concentración de etileno más elevados que el resto.

Por último, el residuo OU condujo a obtener la máxima concentración de amoníaco para una temperatura próxima a $700\text{ }^\circ C$.

A partir de los resultados de los perfiles en fase gaseosa, se puede observar que el residuo que obtuvo mayores concentraciones de productos de interés comercial, tales como H_2 , CH_4 , CH_3OH , fue el RSM. A su vez, también presentó valores elevados de concentración de C_2H_4 y bajos de CO_2 en comparación con los otros residuos. Con respecto a la concentración de CO , el residuo BP fue el que mayor producción alcanzó.

Adicionalmente, mediante el uso de un patrón de H_2 y el medidor de gases Testo 350 se obtuvo la producción neta del gas de síntesis ($H_2 + CO$) que se muestra en la Tabla. 4.1.

Tabla 4.1: Producción de H_2 y CO en los gases de pirólisis de los residuos de biomasa

	RSM	OU	BP	RCM
H_2 (mmol/g biomasa)	4,079	1,741	2,924	3,798
CO (mmol/g biomasa)	2,976	3,747	4,824	2,166

En primer lugar se puede destacar que ambos residuos de rosa mosqueta presentaron un rendimiento en hidrógeno superior al de monóxido de carbono, mientras que los residuos OU y BP arrojaron un resultado opuesto. En concordancia con lo predicho a partir de las curvas de absorbancia, el residuo que alcanzó la mayor

producción de H_2 fue RSM, mientras que el correspondiente a la producción de CO fue el residuo BP.

Si bien el rendimiento de los compuestos que conforman el gas de síntesis depende fuertemente de las condiciones operativas y de la biomasa utilizada –por lo que es difícil la comparación con trabajos reportados en bibliografía– se exponen a continuación algunos resultados como referencia. Wang y col. (2010) reportaron el rendimiento de H_2 y CO a $700\text{ }^\circ C$ de la pirólisis lenta de madera de pino en un reactor de lecho fijo con y sin presencia de catalizador. El rendimiento de H_2 alcanzado en su experimento sin catalizador fue de aproximadamente $1,5\text{ mmol/g biomasa}$, mientras que el rendimiento de CO fue de aproximadamente 3 mmol/g biomasa . Blanquet y Williams (2021) llevaron a cabo la pirólisis de pellets de madera hasta $600\text{ }^\circ C$ con un proceso de dos etapas: pirólisis-plasma/catálisis, obteniendo un rendimiento de H_2 de $3,94\text{ mmol/g biomasa}$ y de CO comprendido entre $3,31\text{ mmol/g biomasa}$ y $3,75\text{ mmol/g biomasa}$. Wang, Wang y col. (2019) estudiaron la pirólisis de metilcelulosa hasta $900\text{ }^\circ C$ (a $40\text{ }^\circ C/min$) obteniendo un rendimiento de H_2 menor a $4,45\text{ mmol/g biomasa}$ y un rendimiento de CO similar, y un valor de aproximadamente el doble mediante el uso de un catalizador de zirconato de sodio.

A partir de los resultados comparados en los trabajos citados del párrafo anterior, se puede discernir que los rendimientos obtenidos en esta tesis son aceptables, más aún tratándose de procesos no catalizados (y por lo tanto, de menor costo).

4.3. Análisis del producto condensable (tar)

El análisis de la fase condensable (tar) fue llevado a cabo mediante la separación de los compuestos que constituyen el tar por cromatografía gaseosa (GC) e identificación de los mismos mediante espectrometría de masas (MS).

Los volátiles condensados en el reactor de la experiencia descrita en la Sección 4.2 fueron recolectados y disueltos en acetona de calidad HPLC hasta una concentración de $2\text{ mg}_{tar}/mL_{acetona}$. La solución se inyectó a $250\text{ }^\circ C$ en un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer Clarus 680, columna cromatográfica: Elite-5MS) con un espectrómetro de masas acoplado (Perkin Elmer Clarus 600T). Se

utilizó un caudal de 1 mL/min de helio como gas portador. El horno se calentó a una velocidad de 3 °C/min hasta una temperatura de 235 °C, que se mantuvo durante 13 min, con un tiempo total de análisis de 80,33 min. Los datos se adquirieron con el software TurboMass versión 5.4.2.1617, 2008 (Perkin Elmer), y los compuestos separados en la columna se identificaron con la biblioteca de espectros de masas NIST/EPA/NIH (versión 2.0f) utilizando el software NIST Mass Spectral Search.

El listado completo de los compuestos detectados por GC-MS se encuentra detallado en el Anexo del presente capítulo, en las Tablas 4.A.1–4.A.4, en conjunto con los valores del área relativa porcentual de los picos observados en el cromatograma. A partir de los compuestos hallados, se los clasificó según su función química principal en las categorías: ácidos, alcoholes, hidrocarburos alifáticos, aminas/amidas, aromáticos, carbohidratos, cetonas, ésteres, fenoles, y furanos. El área relativa para los grupos indicados en el bio-oil obtenido de cada residuo se muestra en la Fig. 4.6.

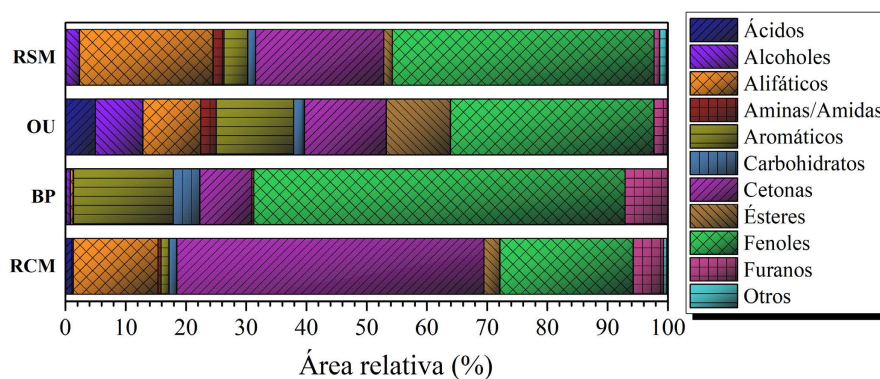


Figura 4.6: Área relativa de los grupos de compuestos orgánicos detectados por GC-MS en el bio-oil.

Se puede apreciar que el conjunto “fenoles + cetonas” representa entre el 50 % y 70 % aproximadamente de los volátiles condensables. El mayor porcentaje de fenoles y menor de cetonas fue obtenido por el residuo BP. Yang y col. (2023) obtuvieron mediante pirólisis lenta de residuos forestales, porcentajes de fenoles menores al 20 %, aunque la temperatura final en sus experimentos fue de 622 °C, muy inferior a los 950 °C utilizados en los experimentos del presente trabajo. Esta diferencia en porcentajes puede deberse a que la proporción de compuestos fenólicos aumenta con

la temperatura de pirólisis (Chen y col., 2022; Yang y col., 2023).

En general, las cetonas e hidroxicetonas se producen por la descomposición de hemicelulosas y celulosas como consecuencia de reacciones de condensación de los carbohidratos y la descomposición de furanos (Yang y col., 2023). La lignina está formada principalmente por cadenas de coniferil fenil propano y sinapil fenil propano (Dhyani y Bhaskar, 2018), razón por la cual los compuestos fenólicos se obtienen principalmente cuando estas cadenas de polímeros se rompen.

En la Fig. 4.6 se puede observar que, si bien el residuo BP es el que menor porcentaje de lignina contiene (según la aproximación hecha por la Ec. (3.49)), el porcentaje de aromáticos y fenoles en el bio-oil obtenido es el más elevado. Esto puede deberse a una sobreestimación en la proporción de hemicelulosas en el residuo. Algunas biomásas lignocelulósicas como la uva, manzana o pera, pueden contener elevados niveles de polifenoles (Sette y col., 2020) que se presentan como extractivos de baja temperatura de descomposición. Es posible que el porcentaje destinado a la primera etapa de la deconvolución realizada (51,67%, según la Tabla 3.8), corresponda no únicamente a la descomposición de hemicelulosas sino también de los polifenoles. La ruptura de estos polifenoles podrían ser consecuencia del elevado porcentaje de compuestos fenólicos y aromáticos en el bio-oil resultante.

Por otro lado, los furanos se forman mediante reacciones de deshidratación de la D-xilosa presente en las hemicelulosas (Yang y col., 2023). En este sentido, al ser el de mayor proporción de hemicelulosas, es esperable que el residuo BP sea aquel que mayor porcentaje de furanos genere en el bio-oil.

Finalmente, en lo referente a la aplicación de los diferentes compuestos, los productos en el tar o bio-oil pueden quemarse en conjunto utilizándolos como combustibles, para generar calor gracias a su elevado poder calorífico en comparación a los gases obtenidos, reemplazando así a los combustibles de origen fósil para la generación de energía (Yang y col., 2023). Además, al contener bajo porcentaje de nitrógeno y azufre resultan combustibles limpios en cuanto a la baja liberación de compuestos volátiles NO_x y SO_x . Alternativamente, pueden refinarse para obtener productos específicos de alto valor agregado. Las cetonas son de importancia en la industria de la medicina como antioxidantes y antiinflamatorios, mientras que

los furanos son utilizados para la síntesis de diversas sustancias químicas y en la fabricación de plásticos (Fardi y col., 2024). Con respecto a los compuestos fenólicos, los mismos resultan de elevado interés en la industria química como precursores en la producción de resinas, plásticos, tinturas o productos farmacéuticos, entre otros usos.

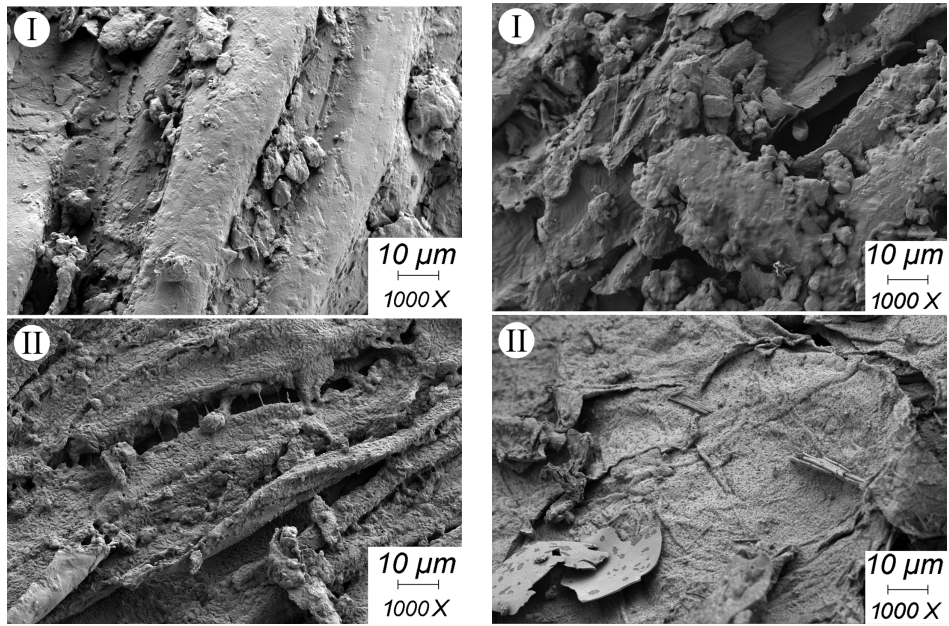
4.4. Análisis del producto sólido (biochar)

Al finalizar los experimentos de pirólisis descritos en la Sección 4.2, el crisol ubicado dentro del reactor retuvo en su interior el biochar (como sólido remanente). El mismo fue recolectado para el análisis de su morfología mediante imágenes generadas por electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido (SEM) FIB-SEM Carl ZEISS Crossbeam 340.

Se visualizó de este modo, la morfología superficial de los cuatro residuos de biomasa original y su biochar correspondiente producido a 950 °C. El aumento utilizado en todas las imágenes fue de 1000X.

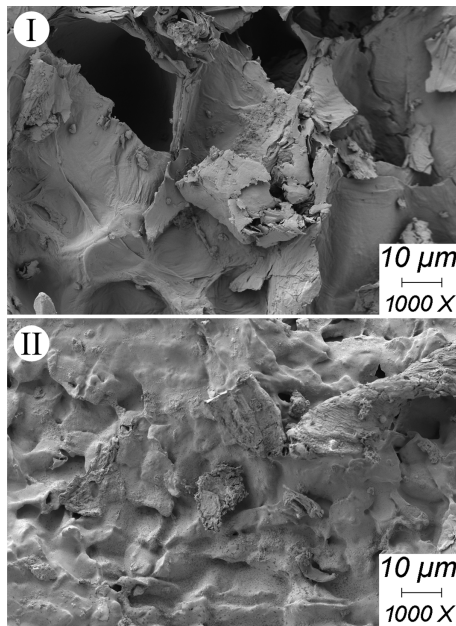
En las imágenes de la Fig. 4.7 se puede observar la evolución que sufrió el sólido a nivel morfológico como consecuencia del tratamiento termoquímico, transformándose del estado de biomasa “cruda” representado en las subfiguras (I) al biochar visualizado en (II). En el caso del residuo RCM se distinguieron dos tipos de sólidos que se ven representados en la Fig.4.8(d): a la izquierda se representa el sólido granular de la cascarilla propiamente dicha, y a la derecha, en forma de filamentos, las partículas de pelusa que se encuentra en el receptáculo entre la cascarilla y la semilla del escaramujo.

Diferentes tipos de transformaciones pueden observarse en los sólidos que conducen a distintas morfologías en el biochar, y por lo tanto distintas propiedades que serán de mayor o menor utilidad dependiendo del destino final de dicho producto. En particular, sus propiedades dependerán fuertemente de la materia prima (biomasa) y de las condiciones de pirólisis (Campos y col., 2020). En este estudio, las condiciones operativas fueron las mismas para todos los residuos, por lo que la comparación se llevó a cabo exclusivamente sobre las diferentes biomاسas.



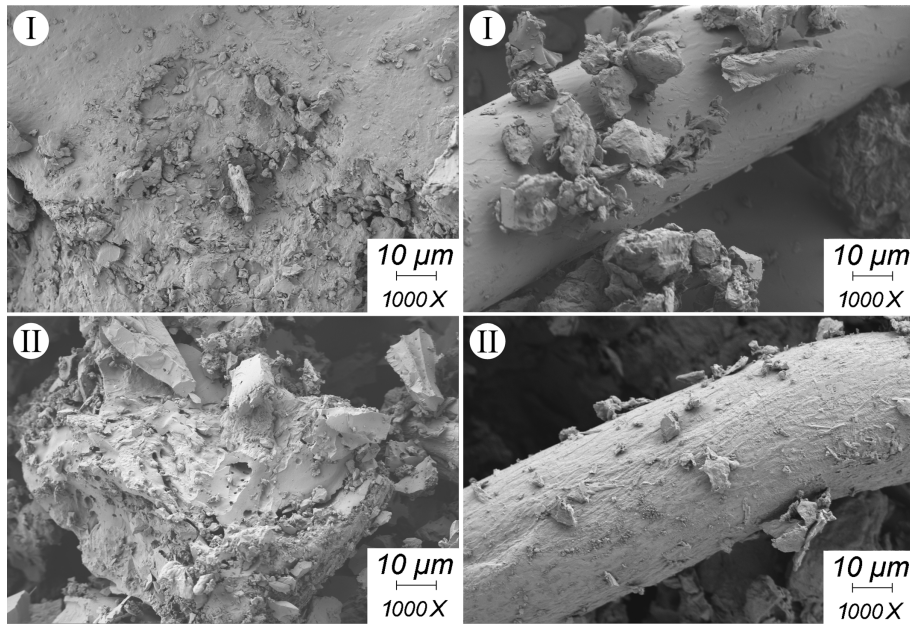
(a) RSM

(b) OU



(c) BP

Figura 4.7: Imágenes por microscopía SEM de la biomasa original (I) y del biochar obtenido por pirólisis lenta hasta 950 °C (II) de los residuos (a) RSM, (b) OU, (c) BP y (d) RCM.



(d) RCM

Figura 4.7: Imágenes por microscopía SEM de la biomasa original (I) y del biochar obtenido por pirólisis lenta hasta 950 °C (II) de los residuos (a) RSM, (b) OU, (c) BP y (d) RCM. (*cont.*)

Se puede advertir que existe en general un aumento en la porosidad o espacios intersticiales en el biochar obtenido. Esto es más notorio en el sólido RSM y las partículas granulares de RCM en el que hay un aumento en el número y tamaño de poros o huecos en el biochar respecto de la biomasa original. Esto se debe principalmente a la liberación de gases durante el proceso termoquímico que atraviesa la matriz sólida. Este incremento en la porosidad se ve favorecido a medida que aumenta la temperatura, permitiendo a su vez el *craqueo* o desintegración de las sustancias que potencialmente pudiesen bloquear poros (Tomczyk y col., 2020).

Un indicador de buena calidad de un biochar como producto final, es la presencia de un gran número de poros y, en consecuencia de una extensa área superficial. Por ejemplo, en la aplicación de biochar como remediador de suelos, el área superficial es un factor importante en su desempeño en el proceso de adsorción, ya que una mayor superficie permitirá mayor volumen adsorbido de agua y nutrientes que serán utilizados por microorganismos in-situ, mejorando la permeabilidad del suelo y la tasa de utilización de nutrientes (Zhang y col, 2021). El biochar es utilizado también

como adsorbente de contaminantes de agua y aire, formando parte de filtros (similar a los utilizados de manera clásica con carbón activado) (Jayakumar y col., 2023). Por otro lado, en los gasificadores, la pirólisis de la biomasa es la etapa previa a las reacciones de gasificación propiamente dichas, en la que se forma el biochar. Es importante también en estos reactores, que el biochar obtenido tenga un elevado valor de área superficial en el que el agente gasificante difundirá luego para finalmente reaccionar.

En las imágenes SEM de la Fig. 4.7, se puede apreciar que la superficie del biochar presenta pliegues respecto de la biomasa original, efecto que se debe principalmente a una reducción de volumen con la temperatura por la pérdida de humedad y volátiles. Si bien este fenómeno se observa en todos los residuos, es más notorio en la pelusa del residuo RCM (a la derecha de la Fig. 4.7(d)).

Por último, se puede observar que aquellos residuos con mayor contenido de cenizas presentaron sólidos depositados sobre la superficie del biochar como consecuencia de la re-cristalización de los compuestos inorgánicos. Las imágenes en las que más claro se visualiza este fenómeno son las correspondientes al biochar de RSM y de OU. También se puede distinguir que el biochar de BP no presenta sólidos adheridos en la superficie.

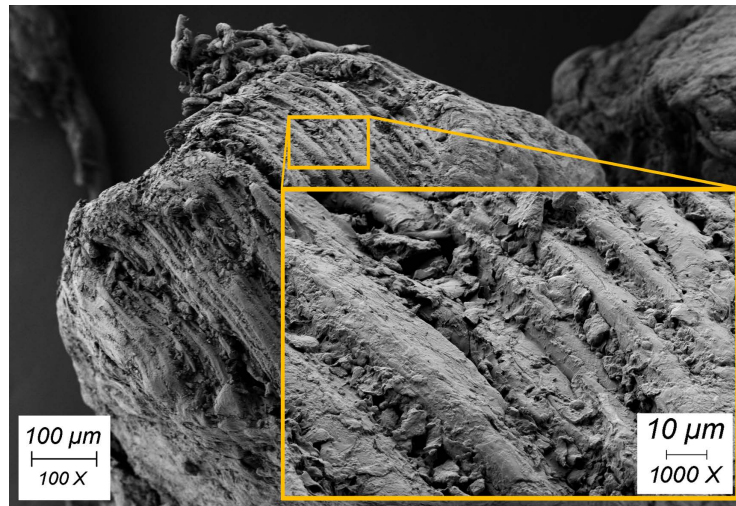
4.4.1. Efecto de la temperatura de pirólisis sobre la morfología superficial del biochar

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre el biochar, se repitió la experiencia con el reactor de la Fig 4.3, realizando la pirólisis del residuo RSM a diferentes valores de temperatura final. Como criterio de selección de los valores de temperatura intermedia, se eligieron valores correspondientes a la temperatura de máxima velocidad de descomposición de los pseudocomponentes (T_m)², tomando: $T = 270\text{ }^\circ\text{C}$, $T = 330\text{ }^\circ\text{C}$ y $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$.

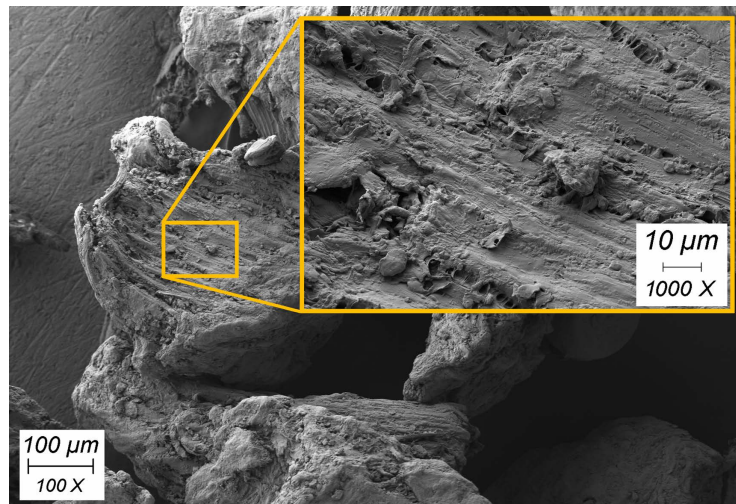
En la Fig. 4.8 se muestran las imágenes SEM de los sólidos obtenidos a las temperaturas indicadas y a $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$. No se aprecia una diferencia significativa

²Se debe señalar, que los valores de T_m aquí tomados son los correspondientes a $\beta = 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ por lo que pueden variar levemente respecto a los mostrados en la Tabla 3.13.

entre el residuo original (Fig. 4.7(a)(I)) y el biochar obtenido a 270 °C. Ambas muestras presentan hendiduras longitudinales, propias de materiales fibrosos con un alto contenido en celulosa. Además, se distinguen partículas y escamas de menor tamaño, que presentan superficies rugosas con ángulos pronunciados.

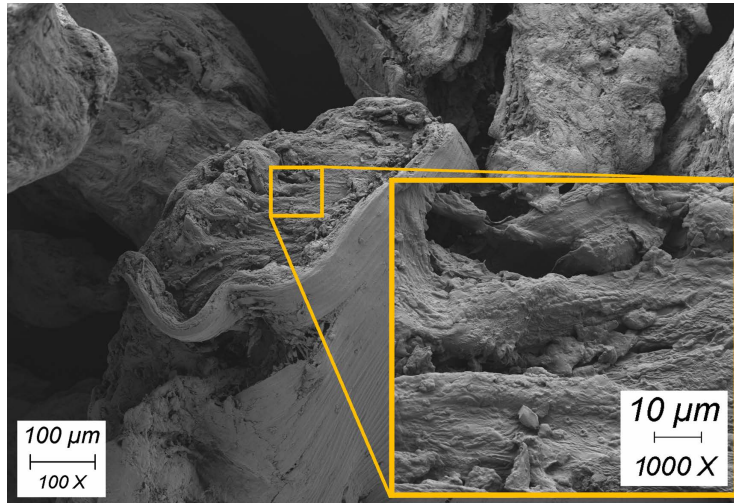


(a) $T = 270 \text{ }^{\circ}\text{C}$

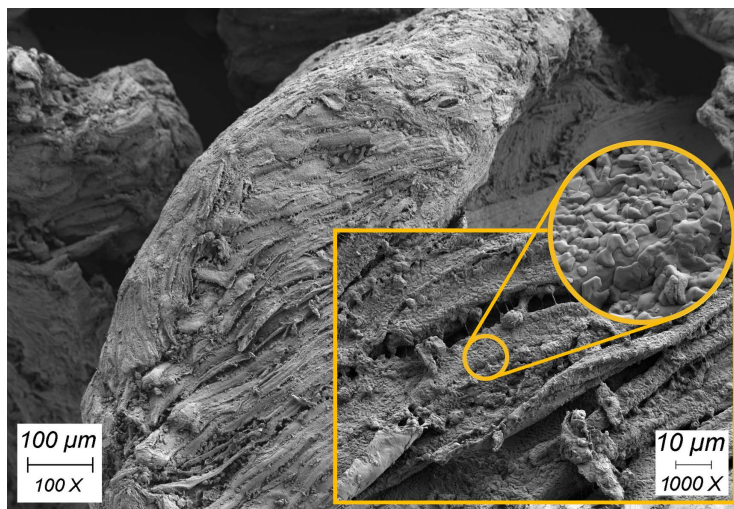


(b) $T = 330 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Figura 4.8: Imágenes por microscopía SEM del biochar de RSM obtenido a diferentes temperaturas de pirólisis.



(c) $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$



(d) $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figura 4.8: Imágenes por microscopía SEM del biochar de RSM obtenido a diferentes temperaturas de pirólisis. (*cont.*)

A $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ se produce la máxima volatilización de la celulosa de RSM. La superficie fibrosa del biochar es menos rugosa y los surcos menos pronunciados. En la superficie aparecen huecos e intersticios como consecuencia de la rápida volatilización que se produce a esta temperatura, tal como se observó en el pico pronunciado de la curva dm/dt de la pirólisis de RSM (Fig. 3.1, Sección 3.1, Capítulo 3).

A temperaturas mayores a $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, las superficies son más lisas como consecuencia de la condensación y solidificación de diferentes componentes, y también presentan

poros e intersticios (Zhang y col., 2018), resultado de la liberación de gases tales como CO , CO_2 , H_2 o hidrocarburos ligeros (CH_4 o C_2H_4). Chandra y Bhattacharya (2019) en muestras de paja de arroz, observaron que a medida que aumentaba la temperatura de pirólisis, se incrementaba el tamaño de los poros y la superficie carbonizada se tornaba más suave, similar a lo observado en la Fig. 4.8.

En el biochar obtenido a $950\text{ }^\circ C$, se observa que las fibras están más separadas, dejando grandes intersticios como consecuencia de la gran pérdida de masa de sólido (superior al 70%). Además, a la temperatura alcanzada, existen depósitos de estructuras sólidas con algunas áreas con bordes planos y ángulos marcados, lo que indica la presencia de planos cristalinos (véase el acercamiento circular en la Fig. 4.8(d)). Esto puede indicar la presencia de compuestos inorgánicos que re-solidificaron en la superficie del biochar después de fundirse a altas temperaturas. Estas deposiciones pueden alterar la calidad del biochar. En sentido negativo, podrían obstruir los poros, impidiendo que los gases difundan a través de los mismos en reacciones de gasificación o combustión, mientras que desde un aspecto positivo, tales compuestos inorgánicos podrían cumplir un rol catalítico, aunque este último aspecto debe evaluarse en profundidad mediante experimentación.

4.5. Conclusiones del Capítulo 4

En el presente capítulo se realizó el estudio de los productos de pirólisis de los residuos de biomasa estudiados en la investigación de esta tesis en sus distintas fases, para evaluar los rendimientos y las especies presentes. Una correcta caracterización de los productos permite determinar distintas aplicaciones finales de los productos de valor agregado en caso de diseño de reactores de pirólisis, o bien establecer los productos intermedios como etapa en reactores de gasificación.

En primer lugar se determinaron los rendimientos por fase de los productos de pirólisis. Se diseñó con tal fin un reactor relleno que retuviera la fase condensable para determinar por diferencia de pesada las 3 fases: gas permanente, líquido y sólido. Al tratarse de experiencias de pirólisis lenta a altas temperaturas, la fase predominante resultó ser la gaseosa, seguido por la fase condensable o bio-oil. Si el objetivo estuviera centrado en la producción de gases, el residuo que mayor rendimiento alcanzó fue el de cascarilla de rosa mosqueta (RCM). Por el contrario, el residuo que mayor rendimiento en biochar arrojó fue el de orujo de uva (OU). Debe resaltarse no obstante, que si la producción de biochar es el objetivo principal, es necesario trabajar a temperaturas más bajas (400–500 °C (Basu, 2010)).

Una vez conocido el rendimiento por fase, se continuó con el estudio particular de cada fase, identificándose las especies presentes en el caso del biogás y el bio-oil, y analizando la morfología superficial en el caso del biochar. Mediante espectroscopía FTIR y cromatografía gaseosa se identificaron las especies liberadas en la fase gaseosa en función de la temperatura. Las especies halladas resultaron ser C_2H_4 , CH_3OH , CO , CO_2 , CH_4 y H_2 . Adicionalmente, el residuo OU liberó NH_3 , probablemente como consecuencia del contenido de nitrógeno en la biomasa original. Por comparación de los perfiles se determinó que el residuo que liberó mayores concentraciones de metano, metanol e hidrógeno fue el residuo de semilla de mosqueta. Por el contrario, la mayor concentración de monóxido de carbono fue liberada por el residuo BP. La pirólisis de orujo de uva por otro lado, fue la que mayor concentración de etileno alcanzó. Este análisis permitió por lo tanto, determinar la temperatura y el residuo conveniente para la producción selectiva de

distintos productos.

Los productos condensables (tar o bio-oil) se analizaron mediante GC-MS obteniendo la distribución aproximada, medida en porcentaje de área relativa de los picos del cromatograma, de las especies químicas según su grupo funcional principal. Se identificaron mayoritariamente compuestos fenólicos, cetonas, furanos, compuestos aromáticos e hidrocarburos alifáticos, aunque también se detectaron alcoholes, aminas, carbohidratos, entre otros. Su correcta identificación permite evaluar a futuro el tratamiento del bio-oil, ya sea para refinado y separación de productos de interés, o como combustible limpio para la obtención de energía.

Por último se analizó el biochar de pirólisis de los cuatro residuos a 950 °C como también el cambio del biochar de RSM con la temperatura. Tal estudio permitió comprender mejor la transformación que atraviesa la biomasa a nivel morfológico durante la pirólisis, así como evaluar mediante un análisis comparativo, cuál biochar presenta mejores características en función de la porosidad observable.

Anexos

4.A. Anexo del Capítulo 4

Tabla 4.A.1: Compuestos identificados mediante análisis GC-MS en el bio-oil obtenido por pirólisis de **RSM**.

	Área relativa (%)
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	16,877
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	10,235
Hidroxitolueno butilado	10,149
4-Metil-3-penten-2-ona	8,620
Nonadecano	5,149
Eicosano	4,292
Heptacosano	4,143
Octacosano	3,948
Hexadecano	2,633
3,4-Dihidro-6-hidroxi-2H-1-benzopiran-2-ona	2,548
2-Propen-1-ol	2,236
Hidroquinona	2,025
2-Nitro-N-[2-(4-piridinil)etil-bencenosulfonamida	1,822
1,2-Bencenodiol	1,761
2,6-Dimetoxi-fenol	1,732
Heneicosano	1,645
2-Butanona	1,612
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	1,455

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

1,2,4-Trimetoxibenceno	1,042
4-Metil-1,2-bencenodiol	1,033
3-Piridinol	0,935
Hexametil-ciclotrisiloxano	0,853
3',5'-Dimetoxiacetofenona	0,83
Ácido 4-hidroxi-3-metoxi-bencenoacético	0,825
Oxacicloheptadec-10-eno-2-ona	0,783
Éster metílico del ácido 9-octadecenoico (Z)	0,646
1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa	0,643
2-metoxi-4-vinilfenol	0,640
2-Metoxi-3-(2-propenil)-fenol	0,609
1,4:3,6-Dianhidro- α -D-glucopiranososa	0,600
Alcohol homovanílico	0,584
1-(2,4,6-Trihidroxifenil)-2-pentanona	0,581
Fenol	0,555
4-Metil-fenol	0,533
Benceno	0,516
Resorcinol	0,515
Éster dimetílico del ácido 3,4-dietil-2,4-hexadienodioico	0,401
3-Metil-2,5-furandiona	0,358
2-Metoxi-furano	0,343
1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	0,262
Éster bis(trimetilsilílico) del ácido metilfosfónico	0,259
Éster metílico del ácido hexadecanoico	0,233
4-Etil-2-metoxi-fenol	0,220
p-Xyleno + o-Xyleno	0,218
4-Etil-2-metil-fenol	0,203
2,5-Dimetil-furano	0,198
3,5,5-Trimetil-2-hexeno	0,197
Tolueno	0,185
3-Metil-octano	0,167

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

Éster metílico del ácido 15-metil-hexadecanoico	0,131
2-Metoxi-fenol	0,121
Ácido n-hexadecanoico	0,112
(1-Metiletil)-benceno	0,111
(Eteniloxi)-benceno	0,095
2-Metil-fenol	0,088
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	0,071
2,3-Anhidro-d-galactosano	0,064
Eugenol	0,036
2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	0,029
4-Etil-fenol	0,029
2,4-Dimetil-furano	0,021
Éster metílico del ácido 2-metil-2-propenoico	0,017
3-Etil-fenol	0,011

Tabla 4.A.2: Compuestos identificados mediante análisis GC-MS en el bio-oil obtenido por pirólisis de **OU**.

	Área relativa (%)
1,2-Bencenodiol	9,608
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	9,411
4-Metil-1,2-bencenodiol	8,548
11-Metil-dodecanoato de metilo	8,162
2,5-Dimetoxi-4-etilbenzaldehído	6,156
Ácido hexadecanoico	4,335
Hentriacontano	4,050
Alcohol oleílico	3,608
8-Heptadeceno	3,197
5,10-Dietoxi-2,3,7,8-tetrahidro-1H,6H-dipirrolo- [1,2-A:1',2'-D]-pirazina	2,612
(Z,Z)-9,12-Octadecadien-1-ol	2,154

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

14-Metil-8-hexadecin-1-ol	2,133
Hexadecanamida	2,030
2-Butanona	1,985
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	1,915
3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	1,862
Hidroquinona	1,774
Resorcinol	1,774
Tritetracontano	1,474
Acetato de hexacosilo	1,275
D-alosa	1,144
4-Metil-fenol	1,132
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	1,054
Fenol	1,013
1-(2,4,6-Trihidroxifenil)-2-pentanona	0,987
9,12-Hexadecadienoato de metilo	0,703
2,5-Dimetil-furano	0,658
3-Metil-1H-indol	0,658
Ácido cis-13-eicosenoico	0,641
1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranososa	0,639
(E)-5-Eicoseno	0,618
3-Metoxi-1,2-bencenodiol	0,606
Benceno	0,590
Hexahidro-3-(2-metilpropil)-pirrolo-[1,2-A]-pirazina-1,4-diona	0,561
3,5-Dihidroxitolueno	0,558
3-Fenil-2-propenal	0,549
4-Etil-fenol	0,520
10-Trans,12-cis-octadecadienoato de metilo	0,508
4-Hidroxi-3-metoxibenzaldehído	0,473
5-Hidroxi-6-metoxi-2-metil-3-fenilbenzofurano	0,442
4-Hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldehído	0,402

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

5-Hidroxi-4-pentil-1-fenil-1-decen-3-ona	0,391
2-Metil-5-hidroxibenzofurano	0,365
1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	0,365
(1-Metilnonil)-benceno	0,324
3,3-Dietil-1-metil-2,4-azetidinediona	0,319
2-Metil-1-naftol	0,281
2,5,5-Trimetil-2-hexeno	0,267
2-Metoxi-4-metil-fenol	0,253
2,3-Dihidro-benzofurano	0,251
4-(2-Propenil)-fenol	0,249
2-Metoxi-4-propil-fenol	0,249
2,4-Dimetil-furano	0,245
1-Naftol	0,235
4-Etil-2-metoxi-fenol	0,223
(1-Ciclohexiletil)-benceno	0,222
2-Metoxi-4-vinilfenol	0,206
2,5-Dimetilhidroquinona	0,203
2,6-Dimetoxi-fenol	0,191
5-Terc-butilbenceno-1,2,3-triol	0,172
4-Etil-1,2-bencenodiol	0,169
2-Metoxi-4-metil-fenol	0,165
1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	0,162
Tolueno	0,161
2,3-Dihidro-1H-inden-5-ol	0,154
5-etildihidro-2(3H)-furanona	0,150
3,4-Dimetil-fenol	0,148
2-Etil-fenol	0,148
1,2,3,4-Tetrametil-naftaleno	0,147
4-Metil-2,5-dimetoxibenzaldehído	0,139
4,5-Dihidro-1,3,5-trifenil-1H-pirazol	0,129
1,2,4-Trimetoxibenceno	0,111

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

4-Etil-1,3-bencenodiol	0,110
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,107
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,104
5-(Hidroximetil)-2-furancarboxaldehído	0,100
(1-Metiletil)-benceno	0,077
2-Metil-p-benzoquinona	0,064
1,1-Dimetil-ciclopropano	0,062
2-Metil-fenol	0,054
Éster 2-propenílico del ácido fórmico	0,013

Tabla 4.A.3: Compuestos identificados mediante análisis GC-MS en el bio-oil obtenido por pirólisis de **BP**.

	Área relativa (%)
4-Metil-1,2-bencenodiol	15,584
2,6-Dimetoxi-fenol	12,542
1,2-Bencenodiol	6,548
1,2,4-Trimetoxibenceno	5,594
5-(Hidroximetil)-2-furancarboxaldehído	5,313
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	5,304
5-Terc-butilbenceno-1,2,3-triol	4,677
2,5-Dimetoxi-4-etilbenzaldehído	4,606
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	4,546
3-Metil-1H-indol	3,594
1,4:3,6-dianhidro- α -D-glucopiranososa	3,178
4-Metil-2,5-dimetoxibenzaldehído	1,943
2-Metoxi-4-vinilfenol	1,869
3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	1,862
3-Metoxi-1,2-bencenodiol	1,818
Hidroquinona	1,719
Resorcinol	1,719

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	1,476
D-alosa	1,219
4-Metil-fenol	1,170
4-Etil-2-metoxi-fenol	0,918
2-Butanona	0,905
2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	0,896
Fenol	0,641
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	0,638
2-Propen-1-ol	0,605
2-Etil-fenol	0,559
4-Hidroxi-3-metoxibenzaldehído	0,540
3-Metil-2,4(3H,5H)-furandiona	0,528
1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	0,516
2-Metoxi-4-metil-fenol	0,479
1-(2,4,6-Trihidroxifenil)-2-pentanona	0,468
4-Etil-fenol	0,458
5-etildihidro-2(3H)-furanona	0,454
2,5-Dimetil-furano	0,377
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,337
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,334
2,2-Dimetil-3-heptanona	0,272
3,4-Dimetil-fenol	0,272
Benceno	0,255
2-Metil-fenol	0,245
3-Fenil-2-propenal	0,236
Hentriacontano	0,216
2-Metoxi-4-metil-fenol	0,212
4,5-Dihidro-1,3,5-trifenil-1H-pirazol	0,192
2-Metoxi-4-propil-fenol	0,188
3,3-Dietil-1-metil-2,4-azetidinediona	0,164
4-Hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldehído	0,160

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

2,3-Dihidro-benzofurano	0,151
Ácido hexadecanoico	0,150
4-(2-Propenil)-fenol	0,144
2-Metil-5-hidroxibenzofurano	0,134
Éster 2-propenílico del ácido fórmico	0,131
2,5,5-Trimetil-2-hexeno	0,121
2,4-Dimetil-furano	0,120
11-Metil-dodecanoato de metilo	0,118
Tolueno	0,087
(Z,Z)-9,12-Octadecadien-1-ol	0,084
3-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenal	0,079
Acetato de hexacosilo	0,072
Tritetracontano	0,059
(E)-5-Eicoseno	0,050
Hexahidro-3-(2-metilpropil)-pirrolo-[1,2-A]-pirazina-1,4-diona	0,045
1-Metoxi-2-metil-4-(metilsulfanil)-benceno	0,032
1,1-Dimetil-ciclopropano	0,029
1,2,3,4-Tetrametil-naftaleno	0,027
3,5-Dihidroxitolueno	0,019

Tabla 4.A.4: Compuestos identificados mediante análisis GC-MS en el bio-oil obtenido por pirólisis de **RCM**.

	Área relativa (%)
Oxacicloheptadec-10-eno-2-ona	43,544
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	6,144
Hidroquinona	4,145
3-Metil-2,5-furandiona	4,086
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	3,833
Hidroxitolueno butilado	3,516

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

Octacosano	3,210
Heptacosano	2,881
4-Metil-3-penten-2-ona	2,753
Eicosano	2,443
Nonadecano	2,265
1,2-Bencenodiol	1,922
Heneicosano	1,831
4-Metil-fenol	1,398
4-Metil-1,2-bencenodiol	1,337
Éster metílico del ácido 9-octadecenoico (Z)	1,244
Hexadecano	1,166
1,4:3,6-Dianhidro- α -D-glucopiranosas	1,148
Ácido n-hexadecanoico	1,111
Éster metílico del ácido 15-metil-hexadecanoico	1,054
2-Butanona	0,680
2-Metoxi-furano	0,562
Fenol	0,539
2-Nitro-N-[2-(4-piridinil)etil-bencenosulfonamida	0,515
3-Piridinol	0,412
3,4-Dihidro-6-hidroxi-2H-1-benzopiran-2-ona	0,409
2-Metoxi-3-(2-propenil)-fenol	0,399
Hexametil-ciclotrisiloxano	0,377
Resorcinol	0,360
2,5-Dimetil-furano	0,321
2-Metil-fenol	0,308
Éster metílico del ácido hexadecanoico	0,280
Benceno	0,261
2-Propen-1-ol	0,232
1,2,4-Trimetoxibenceno	0,202
4-Etil-2-metil-fenol	0,184
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,176

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA - ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

4-Etil-fenol	0,168
3,5-Dimetil-fenol	0,157
1-(2,4,6-Trihidroxifenil)-2-pentanona	0,149
2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	0,142
2,6-Dimetoxi-fenol	0,131
Ácido 4-hidroxi-3-metoxi-bencenoacético	0,131
Éster bis(trimetilsilílico) del ácido metilfosfónico	0,129
p-Xyleno + o-Xyleno	0,118
3,4-Dimetil-fenol	0,117
3-Metil-octano	0,115
1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa	0,114
3-Etil-fenol	0,108
Tolueno	0,105
Alcohol homovanílico	0,088
2,4-Dimetil-furano	0,088
(Eteniloxi)-benceno	0,084
3,5,5-Trimetil-2-hexeno	0,083
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	0,075
4-Etil-2-metoxi-fenol	0,072
Eugenol	0,069
3',5'-Dimetoxiacetofenona	0,068
Éster dimetílico del ácido 3,4-dietil-2,4-hexadienodioico	0,060
(1-Metiletil)-benceno	0,054
2,3-Dimetil-octano	0,053
1-Metil-2,5-pirrolidinediona	0,047
2-metoxi-4-vinilfenol	0,038
2,3-Anhidro-d-galactosano	0,037

Capítulo 5

Gasificación de biomasa y biochar asistida con dióxido de carbono

En capítulos previos se llevó a cabo el análisis del proceso de pirólisis de biomasa utilizando nitrógeno como gas de arrastre para generar una atmósfera inerte que impidiera la potencial combustión de la muestra. Si bien existen reactores exclusivamente de pirólisis, con el fin de producir bio-oil y/o biochar, las reacciones de pirólisis constituyen también una etapa en reactores de gasificación. Si se analiza, por ejemplo, un reactor de lecho móvil con corriente ascendente de gas (*updraft*) según el esquema que se muestra en la Fig. 5.1, se puede observar que luego de la etapa de secado, la biomasa atraviesa la zona en la que tiene lugar las reacciones de pirólisis, produciendo biochar, tar y biogás. Avanzando en el sentido descendente del reactor, el biochar de la etapa anterior entra en contacto con el dióxido de carbono en la zona de gasificación. El CO_2 a su vez, proviene de la combustión de biochar con aire que ingresa por la zona inferior del reactor. La combustión, además de proveer el dióxido de carbono, genera el calor necesario para sustentar la endotermicidad del proceso de degradación de pirogasificación.

Se puede inferir, por lo tanto, que el proceso principal en la zona de gasificación es la reacción de biochar con dióxido de carbono. Como simplificación, se supone que la composición del biochar es aproximadamente 100 % carbono, por lo cual la reacción química principal, la cual se conoce como “Reacción de Boudouard” (Basu,

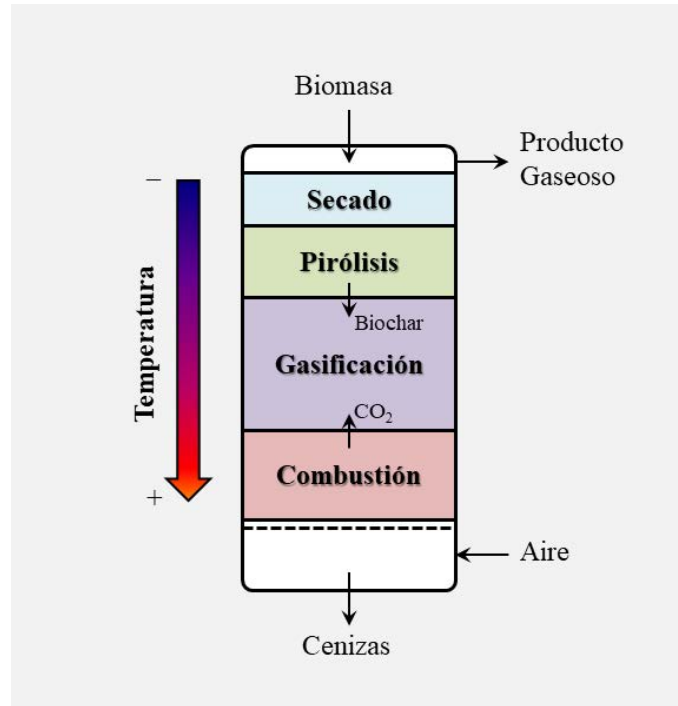


Figura 5.1: Esquema de las etapas en un reactor de gasificación de lecho móvil de corriente ascendente (*updraft*).

2010), resulta la siguiente:



Las reacciones de gasificación de biochar son en general más lentas que las reacciones de pirólisis y combustión por lo que se considera que este proceso es la etapa controlante en los reactores de gasificación (He y col., 2019). En particular, la velocidad de la reacción de Boudouard es hasta siete órdenes de magnitud más lenta en comparación con las reacciones de combustión de biochar (Basu, 2010). Por este motivo, la determinación de la cinética de gasificación de biochar con CO_2 es particularmente necesaria para un correcto diseño de los reactores.

En este capítulo, se presentarán los resultados y discusión del estudio cinético de la gasificación de biochar de los residuos de rosa mosqueta, RSM y RCM. Adicionalmente, se evaluarán los productos de la gasificación del biochar, y el efecto de la atmósfera de dióxido de carbono en los procesos termoquímicos de la biomasa original.

5.1. Cinética de gasificación del biochar

La velocidad de reacción de la gasificación de biochar (Ec. 5.1) puede expresarse a partir de la velocidad de cambio de la conversión con respecto al tiempo (Cortazar y col., 2020):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)p_{CO_2}^x \quad (5.2)$$

donde p_{CO_2} y x son la presión parcial y el orden de reacción respecto del reactivo gaseoso (CO_2). De acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT)f(\alpha)p_{CO_2}^x \quad (5.3)$$

Si se agrupa $A_p = Ap_{CO_2}^x$, se puede definir un *pseudo* factor pre-exponencial que depende de la presión parcial del agente gasificante, entonces:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_p \exp(-E/RT)f(\alpha) \quad (5.4)$$

Siguiendo los métodos de determinación de parámetros cinéticos descritos en el Capítulo 3, es posible determinar experimentalmente el factor A_p para diferentes valores de presión parcial de dióxido de carbono. Una vez conocidos los valores del *pseudo* factor pre-exponencial para cada presión parcial distinta, mediante una linealización aplicando logaritmos a la definición de A_p , se tiene:

$$\ln A_p = \ln A + x \ln p_{CO_2} \quad (5.5)$$

A partir de la Ec. (5.5) puede obtenerse el valor del factor pre-exponencial (A) y del orden de reacción respecto del CO_2 (x), mediante un ajuste por mínimos cuadrados.

Todas las experiencias termogravimétricas de gasificación del biochar de RSM y RCM con dióxido de carbono se realizaron con una termobalanza Thermo Scientific 400 Thermo Scientific (Karlsruhe, Alemania). La determinación de la energía de activación y el modelo de conversión se llevaron a cabo por métodos isoconversionales y de máster-plots respectivamente, análogamente a lo descrito en el Capítulo 3 para la cinética de pirólisis. Las muestras de biochar se obtuvieron en el reactor que se muestra en la Fig. 4.3, en el cual la biomasa original se sometió al proceso pirolítico, calefaccionando la muestra a una velocidad constante de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde $20 \text{ }^\circ\text{C}$

hasta 950 °C con un caudal volumétrico constante de 5 L/h de N₂. Finalmente, luego de un tiempo suficiente para el enfriamiento del material, se retiró el biochar del reactor y se molió en mortero de ágata hasta obtener un polvo fino.

5.1.1. Verificación del control químico en la determinación de parámetros

En las reacciones de gasificación, el reactivo gaseoso, en este caso el dióxido de carbono, debe atravesar la película gaseosa que rodea el reactivo sólido (biochar), para luego difundir a través del material poroso y adsorberse finalmente sobre la superficie para reaccionar. A fin de evitar un potencial falseamiento de parámetros cinéticos por efectos difusionales, previo a su determinación se debe verificar que se trabaja en régimen de control químico de la velocidad de reacción. Si bien las muestras de biochar fueron molidas hasta formar un polvo fino, de modo que el control de la difusión del agente gasificante hacia el interior de la partícula es despreciable¹, es posible que la difusión del gas en el lecho sólido que compone la muestra no sea despreciable.

Con el fin de verificar las condiciones de control químico, se llevaron a cabo las experiencias termogravimétricas de gasificación con CO₂ puro hasta una temperatura de 1300 °C a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min con diferentes cantidades de masa de muestra y caudal de CO₂ según:

- Efecto de la masa de muestra: 2, 5, 10 y 20 mg de biochar
- Efecto del caudal de agente gasificante: 1, 2 y 4 L/h de CO₂

Los valores de conversión, calculados mediante la Ec. (3.2), en función de la temperatura para las experiencias con distintos valores de masa de biochar y caudal 2 L/h se muestran en la Fig. 5.2.

¹Tanto la resistencia a la transferencia de calor como de materia intrapartícula por difusión puede ser ignorada si la velocidad de calentamiento es de moderada a lenta y si el tamaño de partícula es menor a 300 μm (Fernández y col., 2019), como es en el caso de polvo fino molido con mortero de ágata.

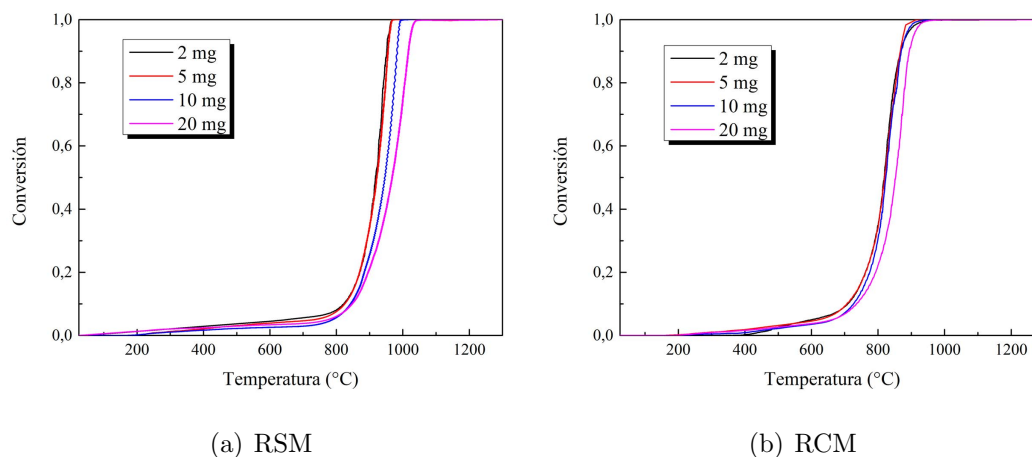


Figura 5.2: Conversión de gasificación de distintas cantidades de masa de muestras de biochar ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; $q_{\text{CO}_2} = 2 \text{ L}/\text{h}$).

Cuanto mayor sea la masa contenida dentro del crisol, mayor distancia deberán difundir las moléculas de gas en el lecho sólido para reaccionar con el biochar. Naturalmente, como consecuencia, se requerirá un mayor tiempo de contacto del gas con el sólido, resultando en una demora que se observa en la Fig. 5.2 en forma de un desplazamiento de las curvas hacia valores de temperaturas más elevados a medida que aumenta la cantidad de muestra. En consecuencia, el objetivo es determinar la máxima cantidad de muestra para la cual no se observen diferencias en la curva de conversión, asegurando así que los efectos difusionales puedan ignorarse. Se puede observar en la Fig. 5.2, que para una masa de 2 mg y 5 mg , tanto en el biochar de RSM como RCM, las curvas de conversión se encuentran superpuestas. Esto significa que para masas menores de 5 mg se pueden despreciar los efectos difusionales sobre la cinética global. Tomando como criterio el valor más conservativo, las determinaciones cinéticas en las dos muestras de biochar en estudio se realizaron utilizando una masa de 2 mg .

Con la cantidad de masa de muestra a utilizar ya definida, se evaluó el caudal volumétrico necesario para asegurar que la atmósfera de gas gasificante fuera suficiente para que el reactivo difundiera dentro del lecho sólido y reaccione con el biochar. Un bajo caudal de CO_2 puede producir una limitación por transferencia de materia externa (película). En la Fig. 5.3 se muestran los resultados de la conversión en función de la temperatura utilizando tres caudales de CO_2 diferentes.

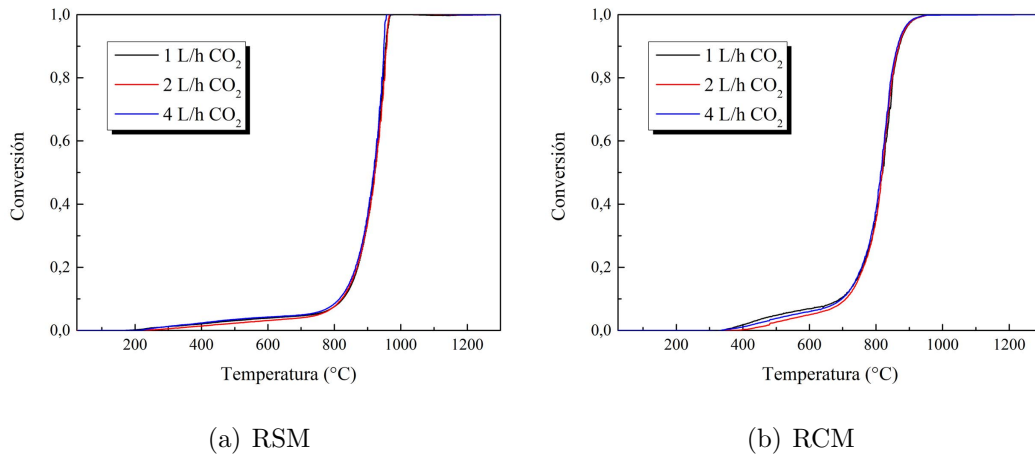


Figura 5.3: Conversión de gasificación de biochar con distintos caudales volumétricos de CO_2 ($\beta = 10 \text{ }^\circ C/min$; $m = 2 \text{ mg}$).

Como se puede observar, no se presentaron diferencias en la evolución de la conversión con la temperatura para las medidas realizadas con los tres caudales estudiados, por lo que los efectos difusionales en película pueden ser despreciados. Las muestras de biochar se encontraban en forma de polvo y la difusión en la película gaseosa raramente es controlante en partículas de sólido tan pequeñas, ya que el coeficiente de transferencia de masa aumenta al disminuir el diámetro de partícula (Levenspiel, 2007). Fougá y col. (2011) obtuvieron la misma independencia de la conversión con el caudal de agente gasificante (CO_2) en el proceso de gasificación de char de asfaltita. Finalmente, se decidió llevar a cabo las experiencias de determinaciones cinéticas con el menor caudal ($= 1 \text{ L/h}$).

5.1.2. Determinación de parámetros cinéticos

Las experiencias de determinación de la energía de activación, factor pre-exponencial, modelo de conversión y orden parcial del agente gasificante se condujeron según se indicó en la Sección 5.1. La temperatura de reacción en la termobalanza se programó mediante tres rampas de calentamiento distintas ($\beta = 5, 10 \text{ y } 15 \text{ }^\circ C/min$) desde la temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ C$) hasta $1300 \text{ }^\circ C$. Las experiencias se realizaron a tres valores de presión parcial de dióxido de carbono distintos: $p_{CO_2} = 0,5 \text{ atm}$, $0,7 \text{ atm}$ y 1 atm , con el fin de determinar el orden parcial

respecto del agente gasificante.

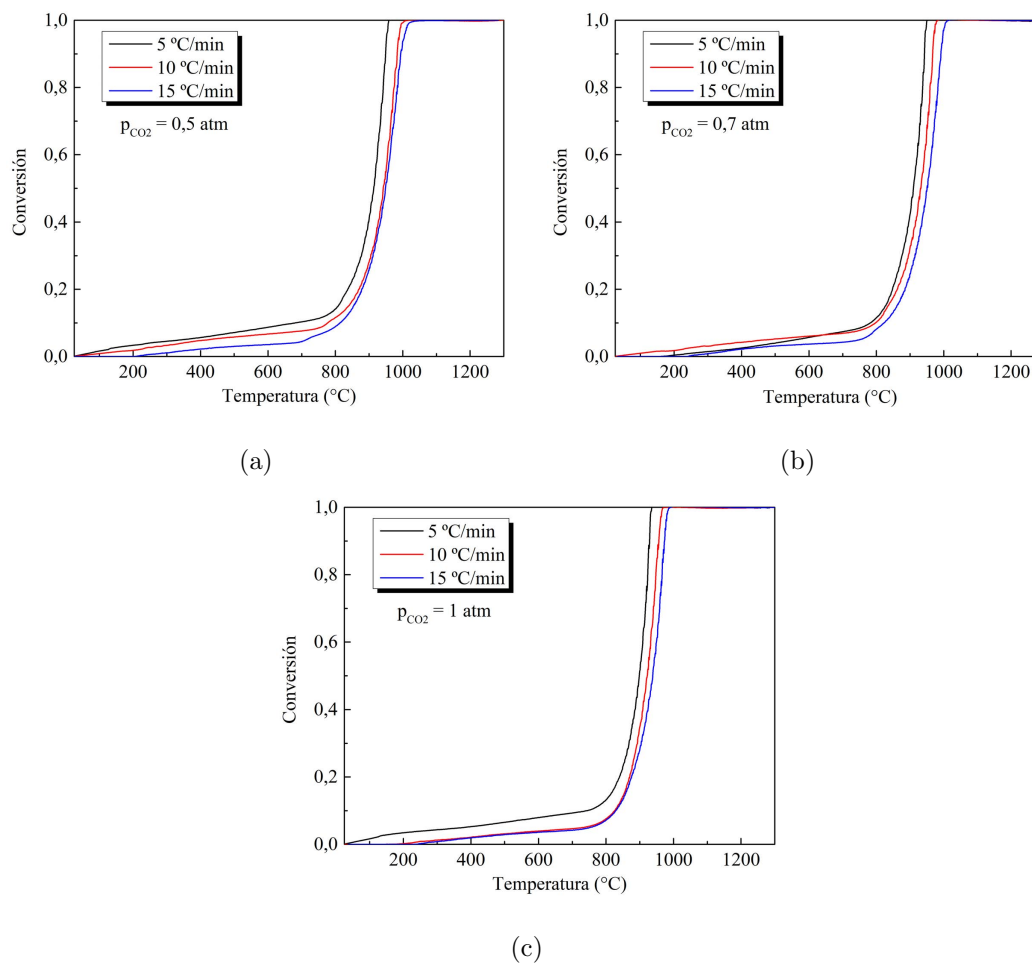


Figura 5.4: Conversión del biochar de **RSM** por gasificación con distintos valores de presión parcial de CO_2 .

En las Figs. 5.4 y 5.5 se presentan las curvas de conversión en función de la temperatura. Se puede apreciar que en ambas muestras, para un mismo valor de velocidad de calentamiento, el aumento de la presión parcial de CO_2 produce un leve desplazamiento de la curva hacia valores más bajos de temperatura. Esto implica que la velocidad de reacción crece con la presión parcial. De este modo, se puede inferir que el orden de reacción respecto de la presión parcial de CO_2 , x , es distinto de cero y positivo.

Al comparar las curvas de las Figs. 5.4 y 5.5, se puede observar que la conversión del 50% (semi-conversión) se alcanzó a menor temperatura en el biochar de RCM respecto del de RSM. En el caso puntual de la gasificación con CO_2 puro ($p_{CO_2} =$

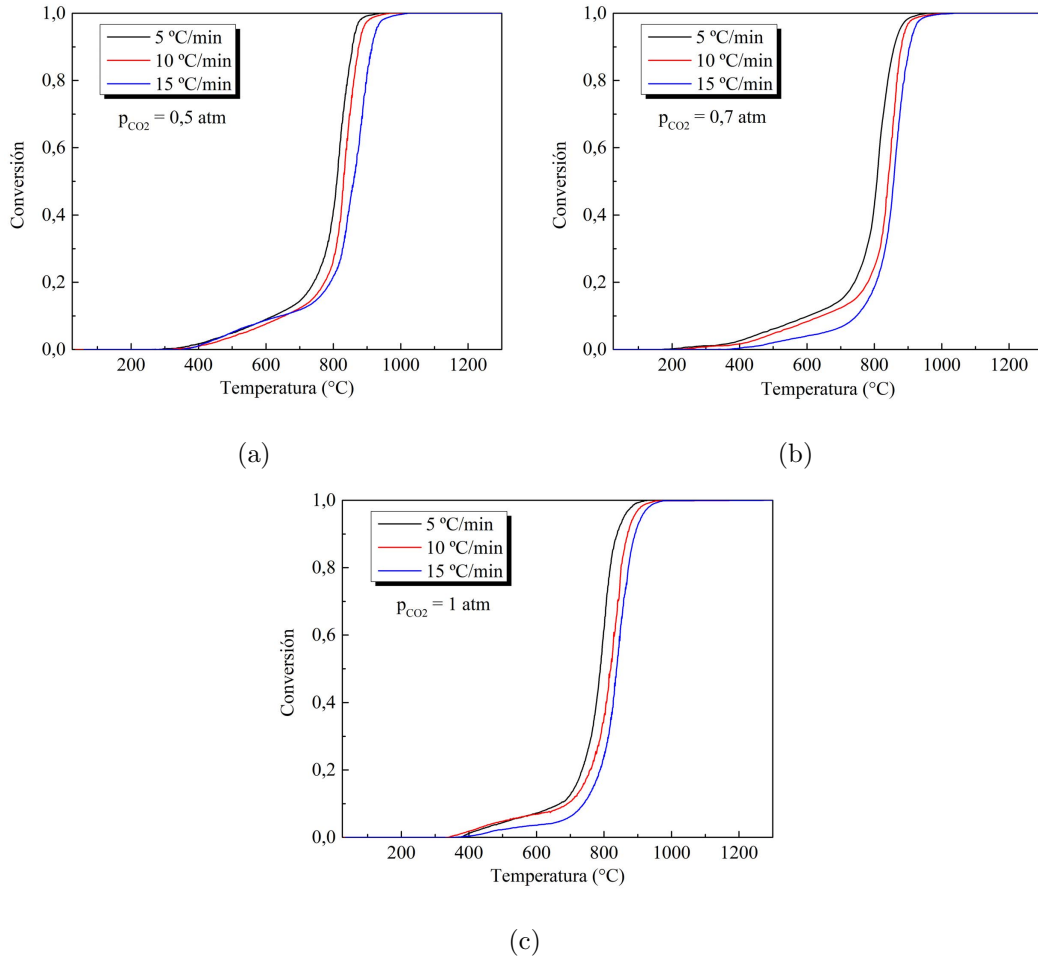


Figura 5.5: Conversión del biochar de RCM por gasificación con distintos valores de presión parcial de CO_2 .

1 atm) a $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, la semi-conversión se alcanzó a una temperatura de $T_{0,5} = 789 \text{ }^\circ\text{C}$ en el biochar de RCM, mientras que la misma se obtuvo para un valor de temperatura de $T_{0,5} = 899 \text{ }^\circ\text{C}$ en el biochar de RSM. Esta diferencia superior a los $100 \text{ }^\circ\text{C}$ podría deberse a efectos catalíticos de las cenizas presentes en las biomásas originales. La presencia de Ca y K tienen efecto catalítico en las reacciones de gasificación (Grasa y col., 2024). En particular, la relación $(Ca + K)/(Si + P)$ suele ser un índice utilizado, ya que cuanto mayor sea su valor, mayor será también la actividad catalítica de las cenizas sobre las reacciones de gasificación (Grasa y col., 2024). Calculando el índice según los valores del análisis EDS de las cenizas presentados en la Tabla 2.6, se obtuvo que $(Ca + K)/(Si + P) = 32,88$ para RCM, mientras que el correspondiente al residuo RSM fue $(Ca + K)/(Si + P) = 4,63$.

Se evidencia entonces, que el índice del residuo RCM es aproximadamente 7 veces mayor al correspondiente del RSM, lo cual explica el efecto catalítico observado en la disminución de la temperatura $T_{0,5}$ durante la gasificación del biochar del residuo de cascarilla de rosa mosqueta.

Estimación de la energía de activación

Aplicando el método isoconversional con la aproximación de $P(u)$ según el modelo de FWO, se calculó la energía de activación de la gasificación de biochar de los dos residuos, obteniéndose los resultados presentados en las Tablas 5.1 y 5.2.

Los ajustes fueron satisfactorios con valores del coeficiente de determinación próximos a 1. Por otra parte, los valores del coeficiente de variación fueron menores que 10 %, a excepción de la gasificación de biochar de RCM con $p_{CO_2} = 0,7 \text{ atm}$, para la cual fue superior (17,36 %), con lo cual se puede asumir que la modelización con una sola etapa resulta satisfactoria. De hecho, los valores de CV son similares a los obtenidos en la modelización de la pirólisis de los residuos por etapas múltiples (Capítulo 3).

Como se puede observar en las Tablas 5.1 y 5.2, la energía de activación media a diferentes presiones parciales de CO_2 permaneció prácticamente invariable, verificando que, efectivamente, es independiente de p_{CO_2} . Se adoptó así, el valor medio de la energía de activación medido a partir de las tres presiones parciales, $\bar{\bar{E}}^2$. La energía de activación media obtenida en la gasificación de biochar de RSM fue $\bar{\bar{E}}_{RSM} = 302,11 \text{ kJ/mol}$, mientras que en el caso del biochar de RCM se obtuvo $\bar{\bar{E}}_{RCM} = 198,60 \text{ kJ/mol}$. Estos valores de energía de activación están comprendidos en el rango esperable para la gasificación de biochar de biomasa. He y col. (2019) llevaron a cabo el estudio cinético de la gasificación con CO_2 del biochar de madera de álamo obtenida bajo diferentes condiciones de pirólisis, obteniendo valores medios de E entre $152,5 \text{ kJ/mol}$ y $202,7 \text{ kJ/mol}$. Lampropoulos y col. (2023) presentaron en conjunto con los resultados experimentales de la gasificación de biochar de carozo de aceitunas, una tabla con resultados cinéticos de diversos autores. En la mayoría de los casos, el valor promedio de E estuvo comprendido en el rango $100\text{--}300 \text{ kJ/mol}$.

²Nótese que la doble barra representa el doble promedio con respecto a α y p_{CO_2} .

Tabla 5.1: Energía de activación de la gasificación de biochar de **RSM** con CO_2 obtenida por métodos isoconversionales (FWO).

α	$p_{CO_2} = 0,5 \text{ atm}$				$p_{CO_2} = 0,7 \text{ atm}$				$p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$			
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	230,35	0,997	0,000	0,005	272,95	0,813	0,022	0,038	219,69	0,915	0,010	0,024
0,20	252,08	0,973	0,003	0,015	291,96	0,923	0,009	0,026	279,76	0,944	0,007	0,020
0,25	283,92	0,962	0,004	0,017	296,58	0,965	0,004	0,017	317,55	0,987	0,002	0,010
0,30	322,78	0,963	0,004	0,017	307,39	0,980	0,002	0,013	316,02	0,993	0,001	0,007
0,35	306,97	0,935	0,008	0,022	312,11	0,974	0,003	0,015	316,50	1,000	0,000	0,000
0,40	316,75	0,952	0,006	0,019	315,41	0,986	0,002	0,011	314,35	0,999	0,000	0,003
0,45	319,04	0,947	0,006	0,020	307,54	0,982	0,002	0,012	316,44	1,000	0,000	0,001
0,50	337,55	0,962	0,004	0,017	312,32	0,985	0,002	0,011	309,01	0,999	0,000	0,003
0,55	313,36	0,948	0,006	0,020	307,57	0,995	0,001	0,006	322,64	0,996	0,000	0,006
0,60	315,88	0,967	0,004	0,016	312,51	0,988	0,001	0,010	310,81	0,998	0,000	0,004
0,65	308,03	0,939	0,007	0,021	312,17	0,989	0,001	0,010	315,37	0,999	0,000	0,003
0,70	311,52	0,977	0,003	0,014	309,97	0,987	0,002	0,010	300,93	0,995	0,001	0,007
0,75	295,33	0,966	0,004	0,016	305,56	0,988	0,001	0,010	298,91	0,997	0,000	0,005
0,80	300,52	0,975	0,003	0,014	290,38	0,974	0,003	0,015	305,51	0,996	0,001	0,006
0,85	299,11	0,977	0,003	0,014	290,94	0,990	0,001	0,010	293,01	1,000	0,000	0,001
\bar{E} (kJ/mol)	300,88				303,02				302,43			
S_α	27,60				11,91				25,51			
CV (%)	9,17				3,93				8,44			

Tabla 5.2: Energía de activación de la gasificación de biochar de **RCM** con CO_2 obtenida por métodos isoconversionales (FWO).

α	$p_{CO_2} = 0,5 \text{ atm}$				$p_{CO_2} = 0,7 \text{ atm}$				$p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$			
	$E \text{ (kJ/mol)}$	R^2	CME	DAM	$E \text{ (kJ/mol)}$	R^2	CME	DAM	$E \text{ (kJ/mol)}$	R^2	CME	DAM
0,15	183,86	0,996	0,000	0,006	113,70	0,984	0,002	0,012	160,34	0,937	0,007	0,023
0,20	191,86	0,999	0,000	0,003	147,16	1,000	0,000	0,001	173,23	0,965	0,004	0,017
0,25	191,70	1,000	0,000	0,000	164,62	0,997	0,000	0,005	182,77	0,982	0,002	0,012
0,30	213,77	0,999	0,000	0,003	178,40	0,988	0,001	0,010	192,57	0,991	0,001	0,009
0,35	226,63	0,994	0,001	0,007	193,81	0,992	0,001	0,008	198,92	0,998	0,000	0,004
0,40	232,31	0,989	0,001	0,010	201,78	0,994	0,001	0,007	203,93	0,998	0,000	0,004
0,45	227,67	0,965	0,004	0,017	206,50	0,997	0,000	0,005	212,49	1,000	0,000	0,000
0,50	206,39	0,934	0,008	0,024	210,20	0,997	0,000	0,005	211,13	1,000	0,000	0,002
0,55	192,10	0,919	0,009	0,026	210,93	0,994	0,001	0,007	211,11	0,999	0,000	0,003
0,60	184,98	0,917	0,010	0,027	210,86	0,996	0,000	0,006	208,82	1,000	0,000	0,001
0,65	185,30	0,914	0,010	0,027	212,68	0,997	0,000	0,005	208,28	0,995	0,001	0,006
0,70	182,86	0,902	0,011	0,029	222,06	0,998	0,000	0,004	206,86	0,998	0,000	0,004
0,75	190,24	0,910	0,010	0,027	229,75	1,000	0,000	0,001	197,96	0,999	0,000	0,002
0,80	188,64	0,900	0,012	0,029	233,15	0,996	0,000	0,006	202,24	0,999	0,000	0,002
0,85	189,93	0,893	0,012	0,030	240,36	0,986	0,002	0,011	202,22	1,000	0,000	0,000
$\bar{E} \text{ (kJ/mol)}$	199,22				198,40				198,19			
S_α	17,44				34,44				15,17			
CV (%)	8,76				17,36				7,65			

Los resultados obtenidos de la energía de activación corroboran, además, las diferencias de reactividad entre ambos residuos observadas gráficamente en las curvas de conversión en función de la temperatura (Figs. 5.4 y 5.5). Un valor más bajo de la energía de activación, como se presenta en el caso del biochar de RCM respecto del biochar de RSM, implica una mayor reactividad, ya que la barrera energética requerida para que los reactivos alcancen el estado de transición es asimismo menor. Grasa y col. (2024) mediante el estudio de gasificación de biochar de distintos residuos de biomasa, hallaron de modo similar que el residuo con mayor índice $(Ca + K)/(Si + P)$ fue el que mostró menor energía de activación en la gasificación con CO_2 y viceversa.

Determinación del factor pre-exponencial y del orden de reacción respecto de la presión parcial de CO_2

Empleando el enfoque del efecto de compensación, se obtuvo el pseudo factor pre-exponencial, A_p , para las diferentes presiones parciales de CO_2 . Los resultados del ajuste lineal, coeficiente de determinación y A_p se presentan en la Tabla 5.3.

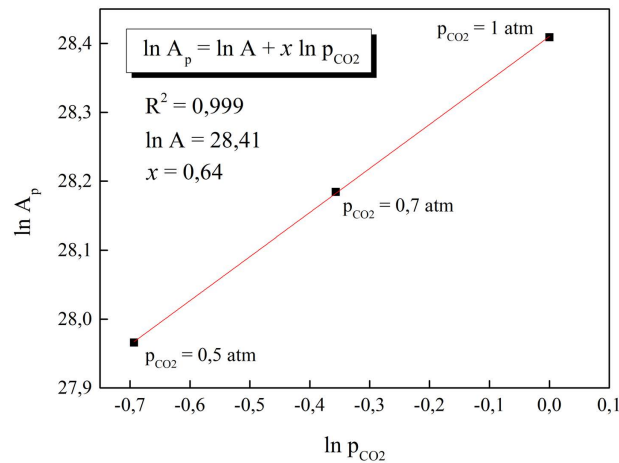
Tabla 5.3: Parámetros del efecto de compensación cinético y pseudo factor pre-exponencial (A_p) de la gasificación de biochar de **RSM** y **RCM**

p_{CO_2} (atm)	b_1	b_2	R^2	A_p (s^{-1})
RSM				
0,5	-3,613	0,104	0,992	$1,40 \times 10^{12}$
0,7	-3,298	0,104	0,995	$1,74 \times 10^{12}$
1,0	-3,235	0,104	0,995	$2,18 \times 10^{12}$
RCM				
0,5	-3,736	0,113	0,999	$1,36 \times 10^{08}$
0,7	-3,558	0,113	0,998	$1,71 \times 10^{08}$
1,0	-3,447	0,113	0,999	$2,13 \times 10^{08}$

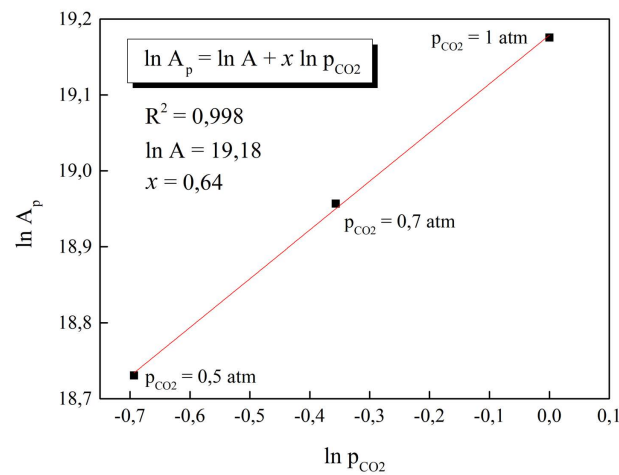
En la tabla se puede observar que todas las regresiones realizadas presentaron una bondad de ajuste aceptable, con valores de $R^2 > 0,99$. El valor del pseudo factor

pre-exponencial de la gasificación de biochar de RSM resultó ser cuatro órdenes de magnitud superior que el del biochar del residuo RCM. Se evidencia en los resultados, un aumento de A_p con la presión parcial de CO_2 , lo que confirma que el orden de reacción x , toma un valor positivo.

Aplicando un ajuste de regresión por mínimos cuadrados según la linealización de la Ec.(5.5), se obtuvieron los resultados presentados en la Fig. 5.6. El coeficiente



(a) RSM



(b) RCM

Figura 5.6: Ajuste lineal por mínimos cuadrados para la determinación del factor pre-exponencial y el orden de reacción respecto de la presión parcial de CO_2 .

de determinación obtenido en el ajuste de ambos residuos muestran un buen ajuste ($R^2 > 0,99$) dando lugar en ambos casos a un orden de reacción respecto de la

presión parcial de CO_2 : $x = 0,64$, valor que se encuentra dentro del rango reportado en bibliografía: $0,3 < x < 0,7$ (Cortazar y col., 2020; Massoudi Farid y col., 2015; Zhou y col., 2016).

Los valores del factor pre-exponencial real de la gasificación de biochar de RSM y RCM calculado fueron $A_{RSM} = 2,18 \times 10^{12} \frac{1}{s \text{ atm}^{0,64}}$, y $A_{RCM} = 2,13 \times 10^{08} \frac{1}{s \text{ atm}^{0,64}}$ respectivamente. Estos resultados son comparables con los informados por otros autores en experiencias de gasificación de char de biomasa con CO_2 (He y col., 2021; Wang y col., 2015; Wang y col., 2020).

Determinación del modelo de conversión

El ajuste de los datos experimentales a funciones $f(\alpha)$ teóricas (ver Tabla 3.3), se llevó a cabo de acuerdo al método de máster-plots (Sección 3.1.3). Las funciones de mejor bondad de ajuste se muestran en la Tabla 5.4 junto con el coeficiente de determinación correspondiente.

Tabla 5.4: Ajuste del modelo de conversión para la gasificación de biochar de **RSM** y **RCM** con CO_2

p_{CO_2} (atm)	f(α)	R^2
RSM		
0,5	D4	0,993
0,7	D4	0,992
1,0	D4	0,973
RCM		
0,5	R2	0,985
0,7	R2	0,964
1,0	R2	0,989

Se puede apreciar en la tabla que la función de mejor ajuste resultó independiente de la presión parcial del agente gasificante. Los datos experimentales del biochar de RSM ajustaron mejor a la función D4: $3 [2 ((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)]^{-1}$, mientras que los del biochar de RCM lo hicieron a la función R2: $2(1 - \alpha)^{1/2}$, ambas funciones

decrecientes con la conversión. La determinación de la función de la conversión, es un ajuste empírico de los datos experimentales y no guardan un estricto significado físico, y es frecuente que la presencia de efectos catalíticos producto de determinados compuestos inorgánicos en las cenizas produzcan diferentes desviaciones de tales modelos (Dahou y col., 2021). Este hecho explicaría que los modelos matemáticos ajustados en el biochar de ambas muestras resulten distintos, ya sea por diferencias en su composición general o estructura morfológica, o por la potencial presencia de diversos efectos catalíticos, producto de la composición de la ceniza. Tian y col. (2022) estudiaron el efecto de la composición de la biomasa en la gasificación del biochar con CO_2 , evaluando distintas mezclas artificiales de hemicelulosa, celulosa y lignina, y obtuvieron una función de la conversión ajustada del modelo “*geometría decreciente*” (R_n) al igual que el biochar de RCM. Por otro lado, Lampropoulos y col. (2023), en su estudio de la gasificación del biochar de carozo de aceitunas, obtuvieron el mejor ajuste de función de conversión con el modelo difusional al igual que el biochar de RSM.

5.1.3. Efecto catalítico de las cenizas de biomasa sobre la gasificación de char de asfaltita

Con el objetivo de verificar la hipótesis planteada en la sección anterior, respecto del potencial efecto catalítico de las cenizas del residuo RCM sobre la reacción de Boudourard, se realizó el estudio termogravimétrico de la gasificación de mezclas de char de origen mineral con diferentes porcentajes en peso de ceniza.

Preparación de las muestras de char + cenizas

El estudio termogravimétrico se llevó a cabo sobre el char de ortoasfaltita proveniente del yacimiento “Fortuna IV”, ubicado en el departamento Pehuénches en la provincia de Neuquén. Las asfaltitas son compuestos naturales formados principalmente por hidrocarburos alifáticos y aromáticos de gran peso molecular. Para la síntesis del char, se realizó la pirólisis de la ortoasfaltita a una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$, aplicando una rampa de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La caracterización

completa del char fue realizada por Nassini (2021), quien determinó que la composición elemental resultó: $C = 87,88 \text{ \%m/m}$, $H = 0,77 \text{ \%m/m}$, $N = 2,30 \text{ \%m/m}$, $S = 5,56 \text{ \%m/m}$, $O = 3,49 \text{ \%m/m}$, y contiene un $1,12 \text{ \%m/m}$ de cenizas.

Se prepararon las mezclas según los siguientes porcentajes en masa de ceniza del residuo RCM:

- 99 % de char de ortoasfaltita + 1 % de ceniza de RCM
- 95 % de char de ortoasfaltita + 5 % de ceniza de RCM
- 93 % de char de ortoasfaltita + 7 % de ceniza de RCM
- 90 % de char de ortoasfaltita + 10 % de ceniza de RCM

Las mezclas se pesaron en balanza analítica para su preparación y se guardaron en viales rotulados. Antes de su utilización en las pruebas termogravimétricas se agitaron para homogeneizar correctamente.

Análisis termogravimétrico

Se pesó aproximadamente 2 mg de muestra y se introdujo en la termobalanza Thermax 400 Thermo Scientific. Las experiencias de gasificación de char puro y de cada mezcla con ceniza de RCM se realizaron en atmósfera de CO_2 puro, por medio de un caudal volumétrico constante de 1 L/h . Se empleó un programa de calentamiento a velocidad constante de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Fig. 5.7 se presentan los termogramas de la conversión del char de ortoasfaltita solo y las mezclas con ceniza de RCM.

El char de ortoasfaltita presenta una elevada temperatura de gasificación en comparación con el biochar, tal como se puede observar en la curva de conversión. El 100 % de conversión del char se alcanza segundos después de finalizada la rampa de calentamiento a una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto es consecuencia de dos factores principalmente: i) un mayor porcentaje de material volátil en la biomasa lignocelulósica da lugar a un biochar con mayor porosidad aumentando así el área

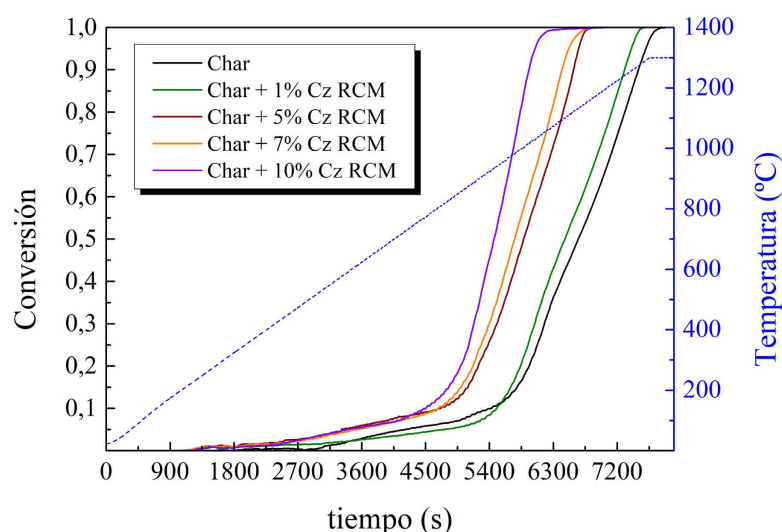


Figura 5.7: Termogramas expresados en conversión de la gasificación con CO_2 del char de ortoasfaltita y su mezcla con diferentes porcentajes de ceniza de RCM.

superficial; y ii) la mayoría de la biomasa lignocelulósica es rica en metales alcalinos que tienen un significativo efecto catalítico en las reacciones de gasificación (Dahou y col., 2021; Grasa y col., 2024).

Se puede apreciar en la Fig. 5.7 que el incremento en el porcentaje de cenizas sobre el char de ortoasfaltita tiene un efecto catalítico significativo en la reducción de la temperatura a la cual se alcanza una determinada conversión. En la Tabla 5.5 se presentan los valores de temperatura de semi-conversión y de conversión completa en la gasificación del char puro y de las mezclas con ceniza.

Se puede constatar una disminución de aproximadamente $200\text{ }^{\circ}C$ en la temperatura de gasificación del char de asfaltita al agregar un 10% de ceniza de RCM, mientras que con un agregado de ceniza de 5%, la temperatura de gasificación resulta entre $130\text{ }^{\circ}C$ y $150\text{ }^{\circ}C$ menor, aproximadamente. Diferentes autores reportaron reducciones considerables en el tiempo de reacción. Yu y col. (2024) reportaron una reducción del tiempo de reacción de aproximadamente 20% con un agregado de 10% de ceniza de biomasa en la gasificación con vapor de agua del coque de petróleo. Czerski y col. (2021) estudiaron el efecto de la gasificación en CO_2 del char del caucho de neumático con agregado de cenizas de diferentes biomazas,

Tabla 5.5: Temperatura de semi-conversión ($\alpha = 0,5$) y de conversión completa ($\alpha = 1$) de la gasificación de char de ortoasfaltita y de las mezclas con ceniza de RCM.

	$T(\alpha = 0,5)$ ($^{\circ}C$)	$T(\alpha = 1)$ ($^{\circ}C$)
Char	1130	>1300
Char+1 %Cz	1100	1270
Char+5 %Cz	1000	1150
Char+7 %Cz	980	1150
Char+10 %Cz	930	1090

alcanzando una disminución superior a $100\text{ }^{\circ}C$ en la temperatura de gasificación con agregados de 15 % en masa de ceniza. Asimismo hallaron una correlación entre la disminución en la temperatura de semi-conversión y la presencia de K_2O , MgO y P_2O_5 en la ceniza de la biomasa.

Una práctica con potencial ventaja debido a la disminución de la temperatura de gasificación del char de origen mineral, consiste en su co-gasificación con biomasa. Trabajos como los presentados por Liu, Zeng y col. (2022), Li y col. (2020) y Wang y col. (2020), entre otros autores, presentaron resultados prometedores en lo referente al aumento de la reactividad en procesos de co-gasificación de carbones minerales en conjunto con char de biomasa.

5.2. Análisis de los productos de gasificación

El principal producto de gasificación de biochar con CO_2 es monóxido de carbono según la reacción de Boudouard (Ec.(5.1)). No obstante, el biochar no está compuesto de carbono puro, por lo cual es posible que se detecten otros productos de gasificación. Con el fin de identificar el conjunto de productos, se realizó el análisis de los gases producidos mediante espectroscopía FTIR.

Adicionalmente, se llevó a cabo el análisis de los productos obtenidos en el tratamiento termoquímico de la biomasa original con CO_2 . Si bien la pirólisis es una etapa que ocurre a temperaturas más bajas que la gasificación de biochar, la presencia de un atmósfera de CO_2 en lugar de N_2 puede alterar los productos obtenidos, por lo que se decidió realizar el estudio y comparación correspondiente con los resultados presentados en el Capítulo 4.

Los gases producidos en la gasificación de biochar se analizaron directamente a la salida de las experiencias termogravimétricas para las condiciones: i) caudal de 1 L/h de CO_2 puro y ii) velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Mientras que los análisis de gasificación de biomasa se condujeron en el reactor tubular descrito en la Sección 4.2 utilizando un caudal de 1 L/h de CO_2 , y una cantidad de muestra de aproximadamente 50 mg. El calentamiento, al igual que en los experimentos de pirólisis descritos en el Capítulo 4, se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 950 °C a una velocidad constante de 5 °C/min. Los espectros de absorbancia mostrados por el equipo de infrarrojo FTIR en las experiencias con biomasa y biochar se registraron cada 10 °C (2 min).

En la Fig. 5.8 se muestra el perfil de absorbancia a un número de onda de 2169,5 cm^{-1} , asociado a la especie CO , en función de la temperatura, para la gasificación del biochar de RCM y RSM. Ningún otro gas (además del CO y el CO_2 , el cual es el agente gasificante) fue identificado por el equipo de infrarrojo. De manera coherente con los resultados de la termogravimetría de gasificación del biochar, se observa que el biochar de RCM reaccionó a temperaturas más bajas formando CO . La máxima concentración de monóxido de carbono producida se alcanza a una temperatura de 835 °C en el caso del biochar de RCM, y a 950 °C

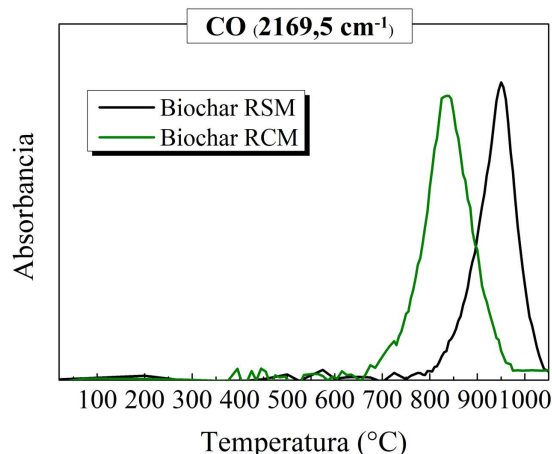


Figura 5.8: Curva de absorción en función de la temperatura evaluado en el número de onda del producto gaseoso CO en la gasificación de biochar de RSM y RCM con CO_2 .

para el de RSM. Como se discutió anteriormente, esta diferencia estaría vinculada a un efecto catalítico resultado de la composición de la ceniza.

Por otro lado, se presentan en la Fig. 5.9 los perfiles de absorción de CH_3OH , CH_4 y CO en función de la temperatura, siendo éstos los gases identificados por FTIR en la gasificación de la biomasa “cruda” junto con los perfiles de absorción previamente obtenidos en atmósfera de N_2 .

Se puede identificar la presencia de los picos de CO producto de la gasificación del biochar resultante, similar a los picos mostrados en la Fig. 5.8. De igual forma, se observa primero el máximo de absorción del CO producido en el residuo RCM a 835 °C seguido del residuo RSM a mayor temperatura.

En lo referente a los demás gases, en primer lugar, se debe señalar que no se detectó etileno entre los productos gaseosos de la gasificación de biomasa. No obstante, este gas sí había sido detectado en atmósfera de nitrógeno a partir de los 400 °C aproximadamente. En segundo lugar, se observa que el metano y metanol sí fueron detectados en atmósfera de CO_2 , aunque el metano producido en atmósfera de CO_2 presentó una caída en la concentración en ambos residuos. De igual forma hubo una caída en la producción de metanol pero solamente en el residuo RSM, ya que el perfil de absorción del CH_3OH en residuo RCM con N_2 y CO_2 no mostraron diferencias significativas.

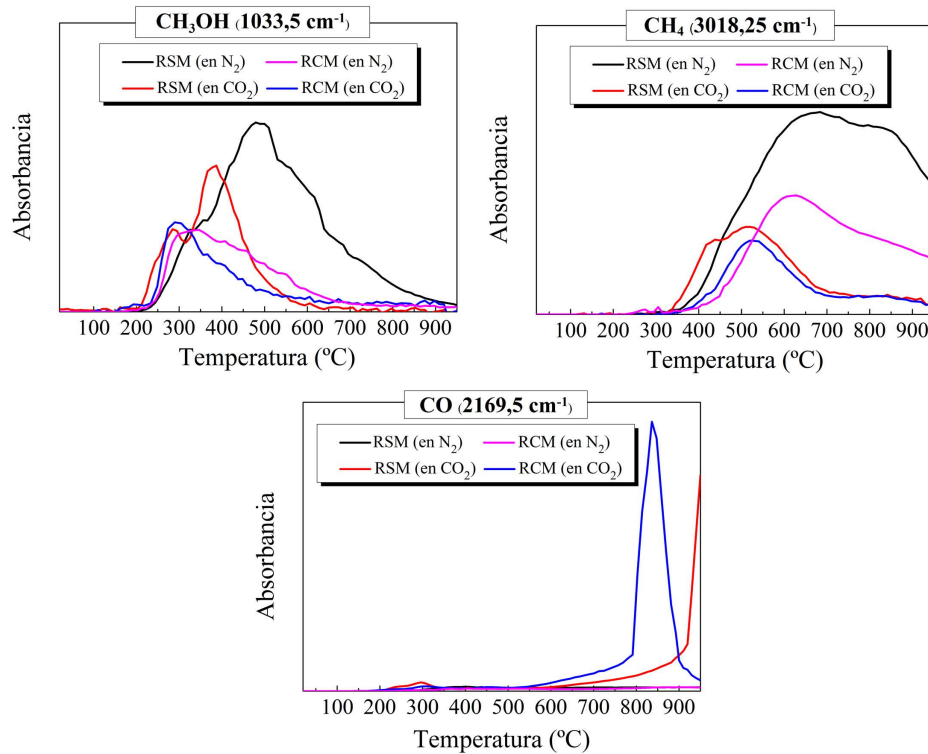
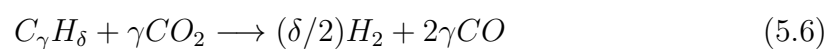


Figura 5.9: Curva de absorbancia en función de la temperatura evaluado en el número de onda de los productos gaseoso identificados en el tratamiento de RSM y RCM con CO_2 y N_2 .

El descenso en la absorbancia/concentración observado en el tratamiento de la biomasa con CO_2 sería “reemplazado” por un incremento en la producción de CO a bajas temperaturas. Para visualizar ese incremento se presenta la Fig. 5.10 en el que se acota el perfil observado en la Fig. 5.9 hasta una temperatura de $700\text{ }^\circ C$, con un cambio en la escala del eje de absorbancia.

Se puede apreciar que la concentración de CO aumenta con respecto a la obtenida en atmósfera de N_2 . Este cambio en el comportamiento sería consecuencia de la mayor volatilización de la biomasa en formación de tar y gas que ocurre en el rango de temperaturas entre $200\text{ }^\circ C$ y $400\text{ }^\circ C$. Es habitual que el *craqueo* del tar continúe para formar moléculas más pequeñas de gas. Sin embargo, en presencia de CO_2 se favorecen las reacciones de reformado seco según la ecuación (Basu, 2010):



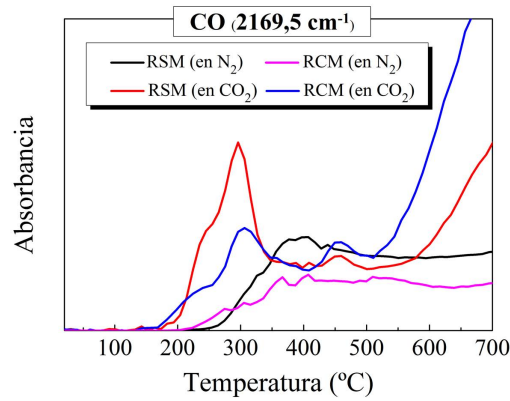


Figura 5.10: Curva de absorción ampliada en función de la temperatura (hasta 700 °C) evaluado en el número de onda del productos *CO* identificados en el tratamiento de RSM y RCM con CO_2 y N_2 .

Esta reacción “compite” con el craqueado térmico del tar produciendo una disminución de los gases obtenidos (esencialmente metano y metanol) e incrementando la concentración de monóxido de carbono.

5.3. Conclusiones del Capítulo 5

En el presente capítulo se estudió la gasificación de biochar como etapa en los reactores de tratamiento termoquímico de biomasa. La reacción del biochar con CO_2 es considerada la etapa controlante del proceso, por lo que se estudió su cinética por termogravimetría.

Mediante el uso de métodos isoconversionales, métodos basados en el efecto de compensación cinético y máster-plots, se determinaron los parámetros cinéticos, dando lugar a las siguientes expresiones de velocidad de conversión:

- Biochar de RSM:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2,18 \times 10^{12} \frac{1}{s \text{ atm}^{0,64}} \exp\left(-\frac{302,11 \frac{kJ}{mol}}{RT}\right) 3 \left[2 \left((1 - \alpha)^{-1/3} - 1\right)\right]^{-1} P_{CO_2}^{0,64}$$

- Biochar de RCM:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2,13 \times 10^{08} \frac{1}{s \text{ atm}^{0,64}} \exp\left(-\frac{198,60 \frac{kJ}{mol}}{RT}\right) 2(1 - \alpha)^{1/2} P_{CO_2}^{0,64}$$

En base a la temperatura de reacción observada en los termogramas y a los parámetros cinéticos obtenidos, se detectó una mayor reactividad del biochar de RCM. Este hecho se atribuyó a la composición de cenizas del residuo RCM, particularmente a una mayor relación $(Ca + K)/(Si + P)$, la cual es indicador de la existencia de efectos catalíticos en reacciones de gasificación.

El efecto catalítico de las cenizas de RCM se evaluó experimentalmente agregando pequeñas cantidades (1, 5, 7 y 10 %m/m) a un char de ortoasfaltita de bajo contenido de cenizas y elevada temperatura de gasificación. Se observó que al aumentar la concentración de cenizas de RCM en la muestra de char, la temperatura de gasificación disminuyó hasta en 200 °C, verificando efectivamente el efecto catalítico de mencionada ceniza.

Finalmente se analizó la evolución de los gases permanentes liberados durante la gasificación de biochar y la biomasa original por espectroscopía FTIR. Durante la gasificación de biochar se detectó únicamente la presencia de CO en los rangos de temperaturas coincidentes a los observados en la pérdida de masa por termogravimetría, siendo máxima a una temperatura de 835 °C en el caso del biochar de RCM y a 950 °C en el biochar de RSM. En lo referente a la gasificación de biomasa, se observó que en atmósfera de CO_2 hubo una disminución en la producción de

metano y metanol con respecto a la pirólisis en N_2 . Ello podría derivarse como consecuencia de las reacciones de reformado del tar con CO_2 que producen H_2 y CO . Estas reacciones compiten con el craqueo térmico del tar que genera en cambio, hidrocarburos más livianos.

Capítulo 6

Estudio de la co-pirólisis de residuos de rosa mosqueta

El principal enfoque de la bioeconomía está centrado en la obtención sustentable de energía o productos a partir material biológico (o biomasa). Adicionalmente, el procesamiento de la materia prima debe ser exhaustivo, de modo que el residuo generado sea mínimo o nulo. En el marco de lograr dicho objetivo, surgen las biorrefinerías, pensadas desde un diseño ingenieril para la producción en cascada que aproveche cada componente de la biomasa original.

En el Capítulo 2 se describió el origen de los residuos de rosa mosqueta, RSM y RCM, detallando los procesos utilizados para la obtención de diferentes productos, tales como harina, aceite y pectinas. Si bien tanto procesos como residuos, se originaron en diferentes fuentes, es posible plantear una única biorrefinería pequeña a nivel local, para el procesamiento de la totalidad del fruto con el fin de obtener todos los productos posibles. En este contexto, ambos residuos serían producidos en la misma locación, pudiendo ser tratados por medio de los métodos termoquímicos ya descritos. En la Fig. 6.1 se presenta el esquema propuesto de una biorrefinería que procese la totalidad del fruto de rosa mosqueta.

El tratamiento individual de cada residuo por medio de pirólisis y gasificación ya ha sido estudiado en capítulos previos. Sin embargo, en el tratamiento simultáneo de múltiples residuos por co-pirólisis o co-gasificación, es posible que dependiendo de la composición de la mezcla a tratar, se detecten comportamientos no esperados debido



Figura 6.1: Esquema de las etapas de una biorrefinería para el procesamiento del escaramujo (pseudo-fruto) de rosa mosqueta.

a potenciales efectos sinérgicos. Los efectos sinérgicos, ES , sobre una determinada variable de respuesta, representan la diferencia relativa entre los valores teóricos esperados y los resultados experimentales reales obtenidos, y se pueden calcular de la siguiente manera (Anyaocha, 2022):

$$ES(\xi) = \left(\frac{\text{valor experimental de } \xi - \text{valor teórico de } \xi}{\text{valor teórico de } \xi} \right) \times 100 \% \quad (6.1)$$

donde ξ es la propiedad o variable analizada o calculada, tal como composición próxima, rendimiento de determinada fase entre los productos, energía de activación, entre otras. El valor teórico de ξ para una mezcla binaria, como la posible entre los residuos RSM y RCM, se calculó de la siguiente manera (Anyaocha, 2022):

$$\text{valor teórico de } \xi = w_{RSM}\xi_{RSM} + w_{RCM}\xi_{RCM} \quad (6.2)$$

siendo w_{RSM} y w_{RCM} las fracciones en masa de los residuos RSM y RCM respectivamente, mientras que ξ_{RSM} y ξ_{RCM} son la variable o propiedad medidas en los experimentos para RSM y RCM puros, respectivamente. Un valor positivo de ES significa que el resultado observado de la variable es mayor al esperado mediante el cálculo teórico, mientras que un valor de ES negativo significa que el resultado observado es menor al correspondiente valor teórico.

En el presente capítulo se presenta el estudio de los efectos sinérgicos evaluados sobre los parámetros cinéticos y la distribución de productos obtenidos mediante co-pirólisis de mezclas de los residuos RSM y RCM. Particularmente, se analizaron tres mezclas con diferentes proporciones en masa, RCM:RSM = 1:3, 1:1, y 3:1 (RCM25, RCM50 y RCM75 respectivamente).

6.1. Evaluación de efectos sinérgicos en la composición próxima de las mezclas

Antes de proceder a la determinación de parámetros cinéticos y al análisis de los productos de co-pirólisis de las mezclas, se realizó la caracterización próxima, siguiendo la misma metodología que se llevó a cabo para los residuos puros (Capítulo 2). Se obtuvo así, la composición en material volátil, carbono fijo y cenizas, cuyos valores se presentan en el gráfico de barras de la Fig. 6.2(a). En conjunto, se exhibe además, el efecto sinérgico porcentual asociado, en la Fig. 6.2(b).

Como se observa en los resultados expuestos, existen efectos sinérgicos para todas las mezclas. Por ejemplo, el porcentaje de carbono fijo en la mezcla RCM25 fue más alto de lo esperado teóricamente, lo que la convierte en la mejor selección de mezcla para co-pirólisis si el objetivo es producir biochar. Se puede observar que las mezclas RCM25 y RCM50 generaron valores de ES (carbono fijo) superiores al 20 %. Además, la mezcla RCM25 contuvo una pequeña cantidad de ceniza en comparación con el residuo RCM puro, lo cual es deseable para obtener biochar de bajo contenido en cenizas. Por el contrario, para producir bio-oil, sería preferible, en principio, procesar los residuos RSM o RCM puros, ya que todas las mezclas presentaron un valor de ES (material volátil) negativo. En cuanto a la fracción de cenizas, el contenido aumentó linealmente con la proporción de RCM.

Tanto para los residuos RCM y RSM, como para las mezclas, los valores del contenido de material volátil se ubicaron en el rango entre 70 % y 75 %, el carbono fijo entre 23 % y 27 %, y finalmente, el contenido de cenizas entre 1,5 % y 4 %. Estos valores son similares a los reportados en la literatura para otras biomásas (Dhyani y Bhaskar, 2018; García y col., 2012).

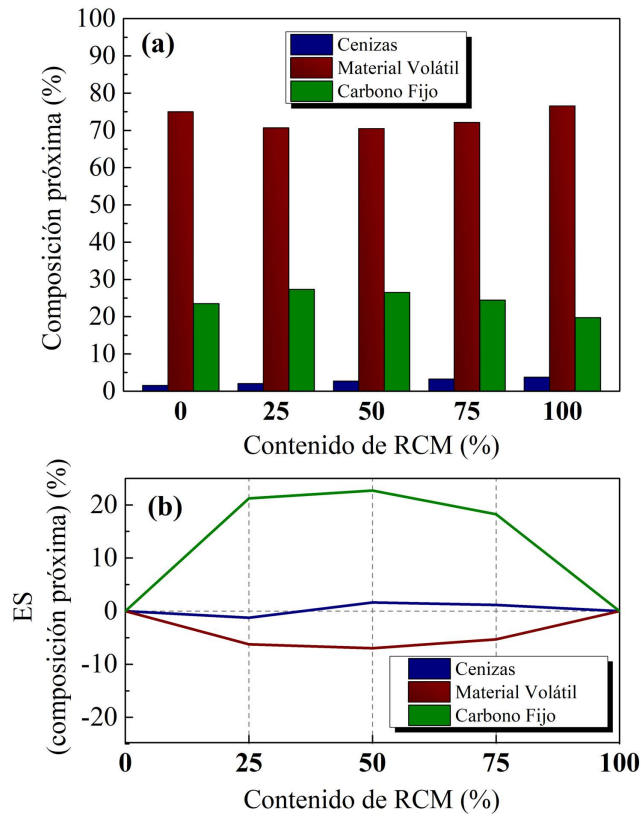


Figura 6.2: (a) Composición próxima expresada en base seca de la pirólisis de los residuos RSM y RCM puros, y de la co-pirólisis de las mezclas RCM25, RCM50 y RCM75, y (b) efectos sinérgicos de la co-pirólisis asociados a la composición próxima.

Los efectos sinérgicos, como los observados en la Fig. 6.2(b), pueden tener múltiples orígenes ya que son el resultado de interacciones fisicoquímicas a escala microscópica entre los dos residuos de la mezcla. Algunos autores han planteado la hipótesis de que las cenizas de un residuo pueden producir efectos catalíticos o inhibidores sobre la otra biomasa generando resultados distintos a los esperables (Anyaocha, 2022; Kaewpanha y col., 2014; Zheng y col., 2020). La composición de las cenizas de RCM y su interacción en la mezcla podría ser la causante de la disminución de los volátiles liberados en las mezclas (con el correspondiente aumento de la proporción de carbono fijo). Estas cenizas podrían inhibir la producción de compuestos volátiles y, al mismo tiempo, aumentar el rendimiento de biochar (carbono fijo + cenizas). Contrariamente, Salema y col. (2019) en un estudio de la co-pirólisis de biomasa de palma aceitera con aserrín, reportaron que las mezclas

producían menos biochar que los residuos puros. El mismo efecto se constató para la co-pirólisis de cáscara de arroz y polvo de bambú con aserrín estudiada por Mallick y col. (2018) mostrando un rendimiento de biochar inferior al esperado.

6.2. Evaluación de efectos sinérgicos en la cinética de pirólisis

Las experiencias necesarias para el estudio cinético de la co-pirólisis de residuos de rosa mosqueta se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico simultáneo STA 409 (NETZSCH), bajo las mismas condiciones que las empleadas para los residuos puros RSM y RCM, descritos en el Capítulo 3, Sección 3.1: $m_0 = 40 \text{ mg}$, $T_{inicial} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{final} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\beta = 5, 10 \text{ y } 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $q_{N_2} = 5 \text{ L/h}$.

Los datos termogravimétricos se derivaron numéricamente para construir la curva presentada en la Fig. 6.3 (DTG), que muestra los resultados de dm/dT durante la pirólisis de los residuos puros y la co-pirólisis de sus respectivas mezclas. Los seis picos diferentes observados en la Fig. 6.3, indicados con la notación R1 a R6, están asociados a diferentes etapas o reacciones de descomposición que tienen lugar en el proceso de pirólisis.

El pico que se puede observar alrededor de la temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ no se identificó particularmente con un número porque representa la etapa de evaporación de la humedad remanente. Las reacciones R1 y R2 (identificadas en los picos a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $235 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) son características de la pirólisis de RCM, ya que no se observan en la descomposición de RSM. Por el contrario, la reacción R3 (pico a $280 \text{ }^\circ\text{C}$) está presente en la pirólisis de RSM pero no en la del residuo RCM. Estas reacciones, R1–R3, están relacionadas con la descomposición de las hemicelulosas, debido a los intervalos de temperatura en los que aparecen (Chen y col., 2020; Stefanidis y col., 2014). El hecho de que la temperatura de máxima descomposición (T_m) sea distinta en ambos residuos podría ser consecuencia de una diferente composición de las hemicelulosas, o una respuesta a los diferentes pretratamientos a los que se somete cada uno de ellos. El residuo de semillas, RSM, no fue pretratado mediante ningún proceso químico, permaneciendo las cadenas de

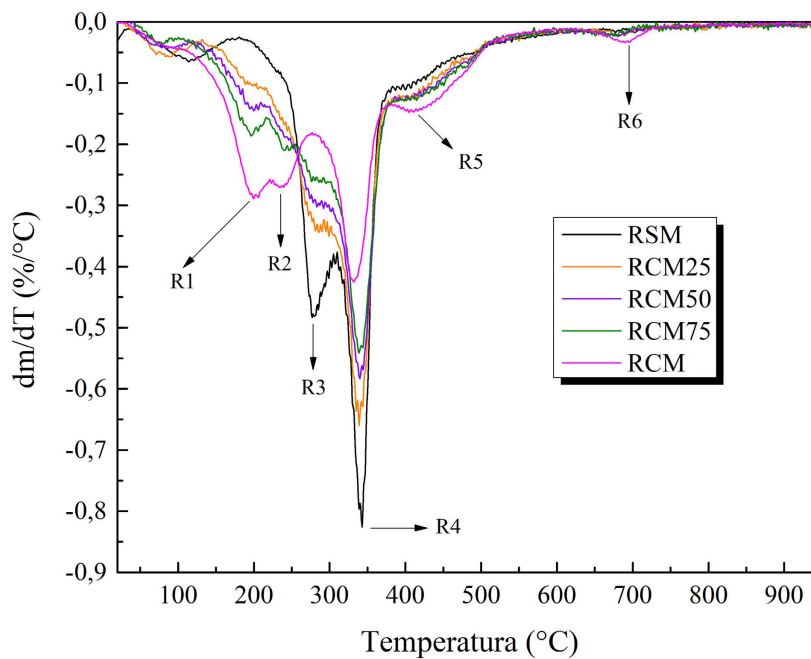


Figura 6.3: Curva termogravimétrica derivada (DTG) (para $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$): tasa de descomposición de los residuos RSM, RCM y sus respectivas mezclas (RCM25, RCM50 y RCM75).

hemicelulosa prácticamente intactas, mientras que los residuos de cascarilla, RCM, fueron pretratados con ácido cítrico, un ácido débil que puede causar hidrólisis parcial de las cadenas poliméricas de la hemicelulosa (ver Sección 3.3, Capítulo 3). Los productos de hidrólisis restantes pueden ser más susceptibles al proceso de pirólisis, lo que conlleva a un desplazamiento de los picos observados en la curva DTG hacia temperaturas más bajas. En el caso de la co-pirólisis, se observaron valores intermedios de la tasa de descomposición de las hemicelulosas, tal como se esperaba según la proporción en cada mezcla. Por lo tanto, las amplitudes de los picos que representan las reacciones R1–R3 para las mezclas (RCM25, RCM50 y RCM75) estaban comprendidas entre las correspondientes a los desechos puros (RSM y RCM).

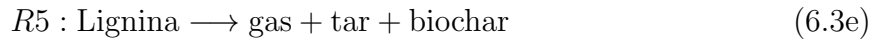
El pico estrecho y de gran amplitud ubicado alrededor de los $340 \text{ }^\circ\text{C}$ (correspondiente a la reacción R4), es característico de la descomposición de la celulosa (Chen y col., 2020). Esta señal resultó más prominente en la pirólisis de RSM y disminuyó con la adición del residuo de cascarilla, puesto que el residuo

de semillas contiene una mayor proporción de celulosa que el residuo RCM (ver Tablas 3.7 y 3.8).

Como ya se mencionó anteriormente, la lignina es también otro de los componentes principales de la biomasa lignocelulósica cuya descomposición se produce en un rango de temperaturas más amplio que los demás componentes mencionados y, típicamente, su máxima velocidad de descomposición ocurre aproximadamente a una temperatura de 400 °C (Chen y col., 2022). La Fig. 6.3 muestra que dicho pico está identificado como la reacción R5, relacionada entonces con la descomposición de la lignina. La amplitud del pico R5 para cada muestra evidencia que el residuo de cascarilla, RCM, tienen una mayor proporción de lignina que los desechos de semillas, RSM, en concordancia con lo reportado en las Tablas 3.7 y 3.8.

Por último, se puede observar que la reacción R6, que se relacionó con el pico registrado alrededor de 690 °C, presentó la señal de mayor amplitud para el residuo RCM y es apenas perceptible para las demás muestras. Esta reacción fue previamente asociada con la descomposición del $CaCO_{3(s)}$ en $CO_{2(g)}$ y $CaO_{(s)}$ (Capítulo 3, Sección 3.2).

En síntesis, el modelo de reacciones paralelas considerado en este capítulo es el siguiente:



Los termogramas completos TG/DTG a $\beta = 5, 10$ y $20 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ se presentan en las Figs. 6.A.1–6.A.3, en el Anexo del presente capítulo.

6.2.1. Parámetros cinéticos y propiedades termodinámicas de la co-pirólisis

Con los datos extraídos de las experiencias por termogravimetría, se procedió a la determinación de los parámetros cinéticos (E , A y $f(\alpha)$) y propiedades termodinámicas (ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger), de acuerdo a los métodos descritos en el Capítulo 3.

La Fig. 6.4 muestra los resultados del estudio cinético y termodinámico: temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_m), energía de activación, factor preexponencial, y las entalpía y energía libre de Gibbs de activación para cada reacción (R1–R6) identificada en la Ec. (6.3).

En primer lugar, se comprobó que la temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_m) de cada reacción no se vio afectada significativamente, permaneciendo prácticamente constante, al variar la composición de la mezcla (Fig. 6.4(a)).

Es posible observar en la Fig. 6.4(b) que para las reacciones R1, R2 y R3, relacionadas con la descomposición de hemicelulosas, los valores de energías de activación medias oscilaron entre 84,69 kJ/mol (R1 en RCM) y 223,42 kJ/mol (R3 en RCM75). Este rango de energías de activación para la descomposición de hemicelulosa está en concordancia con los resultados reportados por Ma y col. (2022), y Pinzi y col. (2020), obtenidos mediante técnicas de deconvolución. Era de esperar que las reacciones R1 y R2 mostraran un valor más bajo de energía de activación en comparación a los valores reportados para hemicelulosas, como consecuencia del tratamiento previo con ácido cítrico en los residuos de cascarilla. No obstante, la presencia del residuo de semillas en las mezclas produce efectos sinérgicos, evidenciados en los mayores valores de energía de activación de las reacciones R1 y R2 en comparación con el residuo RCM puro. De manera similar, se obtuvo un valor más elevado de energía de activación de la reacción R3 para las mezclas RCM50 y RCM75 comparado con el residuo RSM puro (residuo del cual proviene la hemicelulosa₃).

Por otro lado, el valor de la energía de activación de descomposición de la celulosa (R4) osciló entre 230,11 y 270,85 kJ/mol, alcanzando el valor más elevado para la

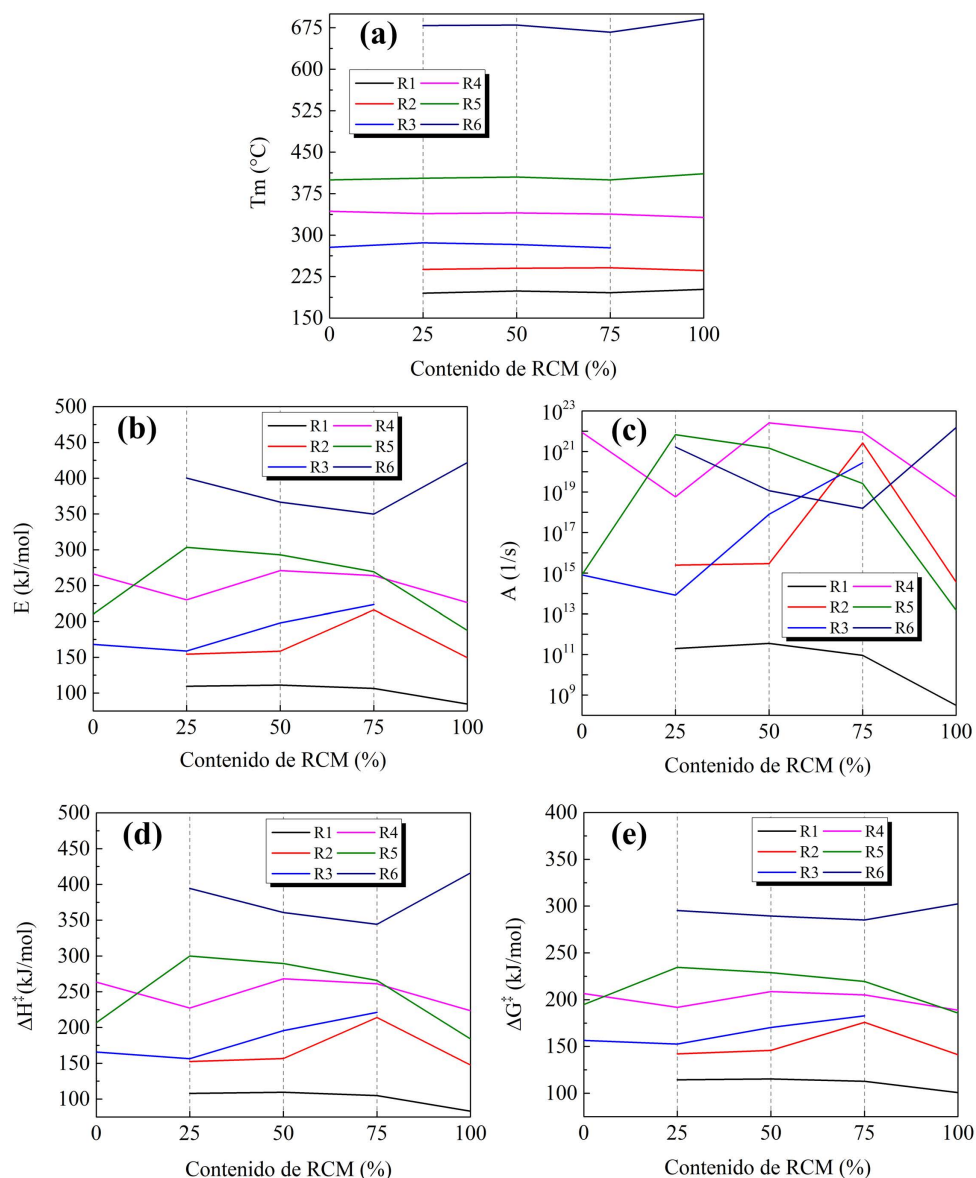


Figura 6.4: Resultados de (a) la temperatura de máxima velocidad de descomposición, (b) la energía de activación, (c) el factor preexponencial, (d) la entalpía de activación y (e) la energía de libre de Gibbs de activación en la pirólisis y co-pirólisis de los residuos de Rosa mosqueta.

mezcla RCM50. Zhang y col. (2014) informaron energías de activación similares para la descomposición de celulosa aislada. Por otro lado, Pinzi y col. (2020), reportaron también valores similares, aunque obtenidos mediante procedimiento de deconvolución de los datos experimentales.

En cuanto a la descomposición de la lignina (R5), el valor de la energía de

activación obtenida osciló entre 187,58 kJ/mol y 303,37 kJ/mol, presentando efectos sinérgicos significativos, especialmente en la mezcla RCM25, la cual mostró un valor muy por encima con respecto a la descomposición de los residuos puros. Sharma y col. (2019), como así también Ma y col. (2022), encontraron energías de activación similares para la descomposición de la lignina mediante un procedimiento de deconvolución de los datos de pirólisis de biomasa.

En general, la energía de activación de las reacciones resultó mayor en las mezclas que para los residuos puros, con excepción de la reacción R6. Como consecuencia del efecto de compensación cinética, se observaron los mismos efectos sinérgicos producidos por la mezcla en los resultados del factor pre-exponencial, como se muestra en la Fig. 6.4(c).

Las propiedades termodinámicas de activación, ΔH^\ddagger (Fig. 6.4(d)) y ΔG^\ddagger (Fig. 6.4(e)), resultaron con valores más elevados para las reacciones de las mezclas, con excepción de la reacción R6. La entalpía de activación representa el cambio en el contenido de calor en el sistema cuando se rompen los enlaces en las moléculas del reactivo para formar el complejo activado. Como se explicó en el Capítulo 3, un valor de ΔH^\ddagger más alto significa que se requiere más energía para formar el complejo activado, como sucede en la co-pirólisis de las mezclas (a excepción de R6). La descomposición de la celulosa (R4) requiere más energía para formar el complejo activado en comparación a la reacción de descomposición de la lignina (R5) en los residuos RSM y RCM puros. Por el contrario, se puede verificar el efecto opuesto en las mezclas. La energía libre de Gibbs, por otro lado, representa el cambio de energía total en la formación del complejo activado. Dado que los valores de ΔG^\ddagger de todas las reacciones fueron positivos, significa que todas las reacciones son no-espontáneas (Fernandez y col., 2022).

Como consecuencia de que las reacciones R1, R2, R3 y R6 corresponden a reacciones de descomposición de componentes que no están presentes en ambos residuos puros, no es posible calcular los efectos sinérgicos utilizando las Ecs. (6.1) y (6.2). Sin embargo, sí es posible calcular los efectos sinérgicos para las reacciones R4 y R5, correspondientes a la descomposición de celulosa y lignina respectivamente, ya que dichos componentes están presentes en ambos residuos. Los

resultados de $ES(E)$ se presentan en la Fig. 6.5.

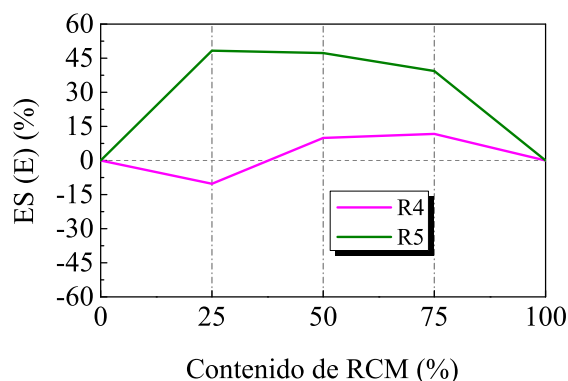


Figura 6.5: Efectos sinérgicos para la energía de activación de las reacciones R4 y R5.

El valor de $ES(E)$ fue menor que 15% para la reacción R4, siendo el mismo, positivo para las mezclas RCM50 y RCM75, y negativo para RCM25. Cabe destacar que particularmente en el caso de la energía de activación, es deseable un valor $ES(E)$ negativo, ya que implicaría una mayor reactividad que la esperada según el modelo teórico. Por otro lado, la energía de activación para la descomposición de la lignina mostró un resultado de $ES(E)$ positivo y con valores superiores al 45%, para las mezclas RCM25 y RCM50. Este resultado indica que la reactividad de la descomposición de la lignina disminuye de manera significativa respecto del valor teórico esperado.

En bibliografía se reportan numerosos casos en los cuales la energía de activación presenta efectos sinérgicos en procesos de co-pirólisis. Por ejemplo, Mallick y col. (2018) reportaron que la energía de activación de la co-pirólisis de la mezcla de aserrín de bambú y cáscara de arroz, era mayor que la de pirólisis de las biomásas puras. Por el contrario, Cheng y col. (2022) estudiaron la cinética de co-pirólisis de la mezcla de sargazo y álamo, encontrando que la energía de activación fue menor que la correspondiente en la pirólisis individual de cada biomasa. Según Salema y col. (2019) es difícil investigar las razones exactas de los efectos sinérgicos en la energía de activación, y que las variaciones probablemente se produzcan por cambios en los mecanismos de reacción y efectos catalíticos (o inhibidores).

Finalmente, las funciones de conversión para cada reacción se presentan en la Tabla 6.1. En todos los casos, la función de “orden de reacción” (F_n) fue la que mejor ajustó los datos experimentales, donde $F_n = (1 - \alpha)^n$.

Tabla 6.1: Función de conversión de las reacciones de pirólisis (R1–R6) de los residuos RSM, RCM y las correspondientes mezclas

	$f(\alpha)$					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
RSM	-	-	F3	F2,75	F4,8	-
RCM25	F3,3	F0,4	F4,4	F2,2	F5,2	F2,9
RCM50	F3,3	F1,85	F5,2	F2,9	F5	F2,4
RCM75	F3,2	F2,8	F5,5	F3,1	F5	F2,1
RCM	F2,6	F4,7	-	F3,3	F3,9	F2,5

Los resultados completos de la energía de activación en función del grado de conversión (Tablas 6.A.1–6.A.18) y la determinación del factor preexponencial (Tabla 6.A.19), junto con los ajustes por máster-plots (Figs. 6.A.4–6.A.21) para la co-pirólisis de las mezclas se proporcionan en el Anexo del presente capítulo.

6.3. Evaluación de efectos sinérgicos en los productos obtenidos

Se llevó a cabo el análisis de los productos obtenidos en la co-pirólisis de las mezclas de residuos RSM y RCM, y de los correspondientes potenciales efectos sinérgicos. Los estudios incluyeron el análisis del rendimiento de las fases obtenidas, y la caracterización de cada una de ellas.

6.3.1. Efectos sinérgicos en los rendimientos por fases de la co-pirólisis

Utilizando el reactor vertical de la Fig. 4.1 y siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 4.1 del Capítulo 4 ($m_0 = 300 \text{ mg}$, $T_{inicial} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{final} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$,

$\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $q_{N_2} = 1 \text{ L}/\text{h}$), se determinó el rendimiento por fase de la co-pirólisis de las mezclas. Los resultados correspondientes se presentan en la Fig. 6.6(a).

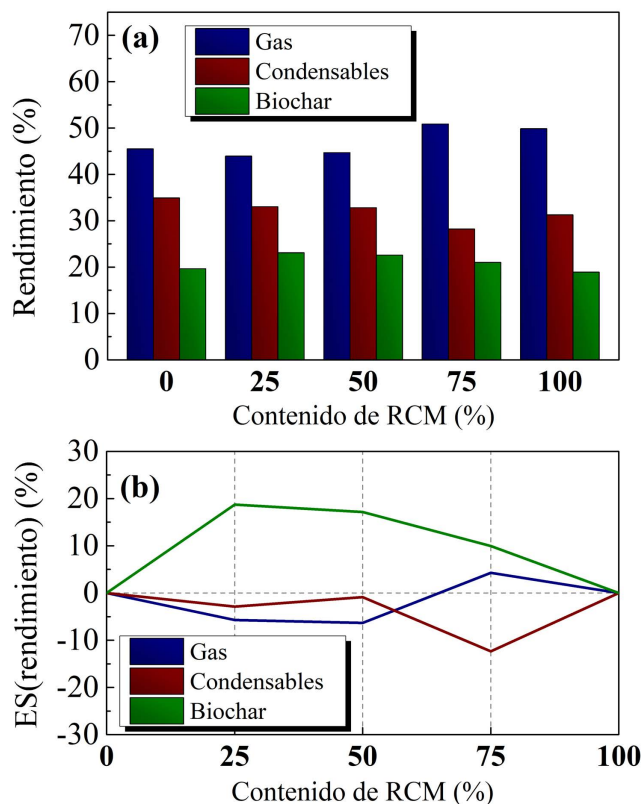


Figura 6.6: (a) Rendimiento por fase de la pirólisis de los residuos RSM y RCM puros, y de la co-pirólisis de las mezclas RCM25, RCM50 y RCM75, y (b) efectos sinérgicos de la co-pirólisis asociados a los rendimientos.

Los efectos sinérgicos para todas las mezclas, especialmente en lo que respecta a los rendimientos de gas y biochar se representan y corroboran en la Fig. 6.6(b). La mezcla RCM75 también muestra una diferencia significativa en el rendimiento de condensables en comparación con el valor teórico, siendo el resultado experimental un 12,4% inferior al esperado. Esta mezcla, además, generó el mejor rendimiento en gas con la menor producción de condensables. El valor positivo de ES observado para el rendimiento de biochar es coincidente con los resultados del análisis próximo presentados en la Sección 6.1. Por último, los valores de rendimiento de gas se encuentran dentro del rango de valores esperables según el modelo propuesto por Torres y col. (2020), y Zalazar-García y col. (2022).

Wang, Cao y col. (2019) estudiaron los efectos sinérgicos de la co-pirólisis de la mezcla de *Enteromorpha clathrate* (alga) y cáscara de arroz, reportando un valor de ES positivo (hasta 5,90 % para la mezcla 1:1) para el rendimiento de gas, mientras que el rendimiento de condensables resultó en un valor negativo de ES (hasta 5,91 % para la misma mezcla). Los autores atribuyeron estos resultados como consecuencia de una interacción entre las biomásas que favorece la ocurrencia de las reacciones secundarias de craqueo de los condensables, aumentando así la producción de gas. Fardi y col. (2024) reportaron un resultado opuesto para la co-pirólisis de cáscara de papa y macroalgas, en cuyo caso, el rendimiento de gas fue inhibido por efectos sinérgicos ($ES < 0$), mientras que el rendimiento de condensables fue mayor al esperado ($ES > 0$). Según los autores, esto se explica por la mayor relación H/C de la cáscara de papa en comparación con las macroalgas, que producen más radicales $H\bullet$, promoviendo el craqueo primario y aumentando el rendimiento de volátiles. Se puede concluir entonces, que las interacciones entre diferentes biomásas pueden producir efectos distintos. En el caso de mezclas RCM-RSM, los rendimientos de gas y condensables también dependen de la proporción de cada residuo, como se puede observar en la Fig. 6.6.

Raza y Abu-Jdayil (2023) analizaron las interacciones sinérgicas de la co-pirólisis de residuos de semillas de palmera datilera y cáscara de anacardo. Mediante análisis termogravimétrico, infirieron que una mezcla 1:1 producía un mayor rendimiento de biochar que la pirólisis de las biomásas por separado, similar a lo que se observa en las mezclas RCM-RSM en esta investigación.

6.3.2. Efectos sinérgicos en las especies gaseosas obtenidas por co-pirólisis

Con el fin de evaluar la evolución de los productos gaseosos, se replicaron las reacciones de pirólisis en el reactor horizontal de la Fig. 4.3, siguiendo el procedimiento y las condiciones descritas en la Sección 4.2 del Capítulo 4 ($m_0 = 50 \text{ mg}$, $T_{inicial} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{final} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $q_{N_2} = 5 \text{ L/h}$). La Fig. 6.7 muestra los perfiles de absorbancia de los compuestos gaseosos identificados

por FTIR, junto con el perfil de área cromatográfica del hidrógeno detectado por cromatografía gaseosa (detector de conductividad térmica, TCD), ambos en función de la temperatura.

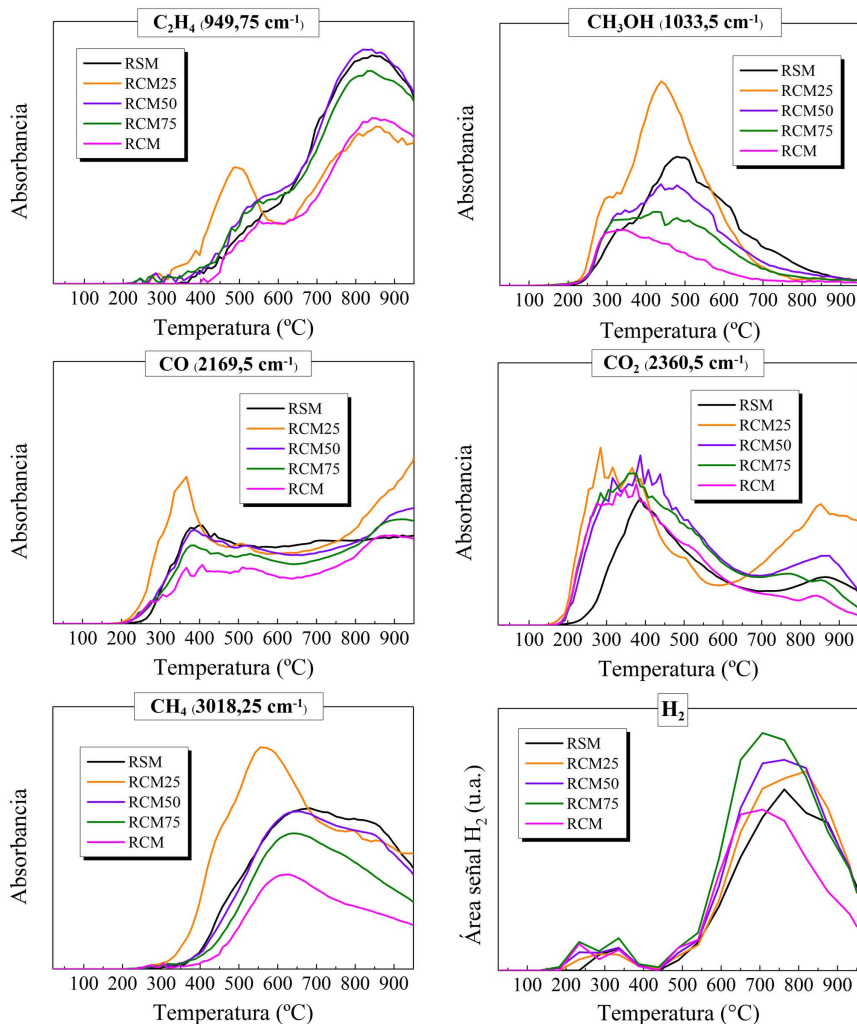


Figura 6.7: Perfiles cualitativos de los productos de pirólisis y co-pirólisis de residuos de Rosa mosqueta, obtenidos en función de la temperatura. Absorbancia (FTIR) y área (GC) para H_2 .

Algunas mezclas produjeron mayor concentración de ciertos gases en comparación con los residuos puros. La producción de CO fue mayor para la mezcla RCM25 en comparación con las demás muestras, especialmente a $350\text{ }^{\circ}C$ aproximadamente, y a temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}C$; mientras que en el rango de temperatura de $400\text{ }^{\circ}C$ hasta $700\text{ }^{\circ}C$, la concentración de CO presentó un mínimo local con valores de absorbancia similares en las mezclas RSM, RCM25 y RCM50.

En general, el residuo RCM obtuvo la menor producción de CO en comparación con las demás muestras.

La liberación de CO_2 fue ligeramente mayor en las mezclas; las muestras RCM25, RCM50 y RCM75 emitieron más CO_2 que los residuos puros en el rango de temperaturas comprendido entre $200\text{ }^{\circ}C$ y $400\text{ }^{\circ}C$. El efecto sinérgico se volvió más pronunciado a partir de $700\text{ }^{\circ}C$, donde la producción de CO_2 de la mezcla RCM25 fue notablemente mayor que la de las demás muestras.

La producción de etileno de la mezcla RCM25 presentó dos máximos locales a valores aproximados de temperatura de $500\text{ }^{\circ}C$ y $850\text{ }^{\circ}C$, mientras que el resto de las muestras mostraron solo un máximo en la producción de etileno a $850\text{ }^{\circ}C$ y un “hombro” a $500\text{--}550\text{ }^{\circ}C$. Alrededor de los $500\text{ }^{\circ}C$, la producción más elevada de C_2H_4 fue la correspondiente a la mezcla RCM25, mientras que a temperaturas superiores a los $550\text{ }^{\circ}C$ dicha mezcla fue la que menor producción alcanzó junto con el residuo RCM puro. Por otro lado, la mezcla RCM50 arrojó la mayor producción de etileno a $850\text{ }^{\circ}C$ con resultados de absorbancia similares a la semilla pura, RSM.

El metano fue el último gas identificado por el espectrómetro, a partir de una temperatura de $350\text{ }^{\circ}C$. El máximo de absorbancia se observó aproximadamente a $550\text{ }^{\circ}C$ en la co-pirólisis de la mezcla RCM25 y a temperaturas más altas ($600\text{--}700\text{ }^{\circ}C$) para el resto de las muestras. La mezcla RCM25 produjo la mayor concentración de metano (evidenciando un efecto sinérgico positivo) mientras que el residuo RCM alcanzó la menor.

El máximo de absorbancia de metanol se identificó a temperaturas comprendidas entre $350\text{ }^{\circ}C$ y $500\text{ }^{\circ}C$, y fue significativamente mayor para la mezcla RCM25 que para las demás muestras. Este efecto sinérgico no fue relevante en las demás muestras estudiadas, evidenciado en la disminución de la producción de metanol a medida que aumentaba la proporción de RCM en la mezcla.

La producción de hidrógeno tuvo lugar en dos etapas, la primera a valores de temperatura comprendidos entre $200\text{ }^{\circ}C$ y $400\text{ }^{\circ}C$, con una producción muy baja en comparación con la segunda etapa, que ocurrió a partir de $450\text{ }^{\circ}C$, con un máximo relativo entre $700\text{ }^{\circ}C$ y $750\text{ }^{\circ}C$, aproximadamente. Los resultados sugieren la presencia de un marcado efecto sinérgico en las tres mezclas, debido a que todas

produjeron más gas hidrógeno que los residuos puros. La mezcla que alcanzó valores más elevados de concentración de H_2 fue RCM75, seguida de RCM50 y RCM25, sucesivamente.

El análisis de la evolución de los gases es necesario para seleccionar la proporción de mezcla adecuada, como así también la temperatura que conduzca a obtener la mayor concentración de producto gaseoso deseado posible. Por ejemplo, la mayor concentración de metanol y metano se constató que se obtiene en la pirólisis de la mezcla RCM25 a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que a una temperatura alrededor de $750\text{ }^\circ\text{C}$ se produce la mayor concentración de hidrógeno a partir de la mezcla RCM75. Además, $750\text{ }^\circ\text{C}$ es la temperatura a la que la mezcla RCM75 libera la máxima concentración de etileno (para dicha mezcla), siendo levemente menor a la máxima concentración alcanzable posible con la mezcla RCM50. Si el producto deseado es monóxido de carbono, la mejor alternativa sería conducir la co-pirólisis de la mezcla RCM25 a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Tabla. 6.2 se presentan los valores de la producción total de gas de síntesis ($CO + H_2$) para cada muestra, expresados en $mmol/g_{biomasa}$.

Tabla 6.2: Producción de H_2 y CO en los gases de pirólisis de los residuos de rosa mosqueta y sus correspondientes mezclas.

	RSM	RCM25	RCM50	RCM75	RCM
H_2 ($mmol/g_{biomasa}$)	4,079	4,657	5,031	5,639	3,798
CO ($mmol/g_{biomasa}$)	2,976	3,642	2,978	2,693	2,166

Similar a lo apreciado en los perfiles de la Fig. 6.7, la mezcla RCM75 fue la que mayor producción de hidrógeno gaseoso alcanzó, siendo esta muy superior al valor esperado ($ES(H_2) = 45,77\%$). Por otro lado, la mayor producción de monóxido de carbono fue obtenida por la co-pirólisis de la mezcla RCM25, mostrando un efecto sinérgico, $ES(CO) = 31,31\%$, también considerable. De manera análoga, Park y col. (2021), arribaron a un resultado similar, siendo que la co-pirólisis de mezclas de biomasa (residuos de alimento y de corteza de madera) produjo mayores cantidades de hidrógeno que la pirólisis de las biomásas por separado. Vuppaladadiyam y col. (2019) también observaron un valor positivo de ES en el rendimiento de H_2 para

la co-pirólisis de algunas mezclas de microalgas y estiércol porcino. Los autores informaron que los rendimientos de monóxido de carbono y metano también fueron mayores para la co-pirólisis en comparación con los obtenidos para la pirólisis de las materias primas individuales.

6.3.3. Efectos sinérgicos en las especies químicas de los condensables obtenidos por co-pirólisis

Los productos condensados en el reactor utilizado en las experiencias descritas en la Subsección 6.3.2 se recolectaron y disolvieron en acetona para analizarlos por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS), siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 4.3. Se identificaron alrededor de 70 compuestos diferentes por GC-MS en el producto condensable. La mayoría de ellos son compuestos fenólicos, como se muestra en la Tabla 6.A.20 del Anexo del presente capítulo. La Fig. 6.8 muestra las 12 especies con la mayor área cromatográfica relativa.

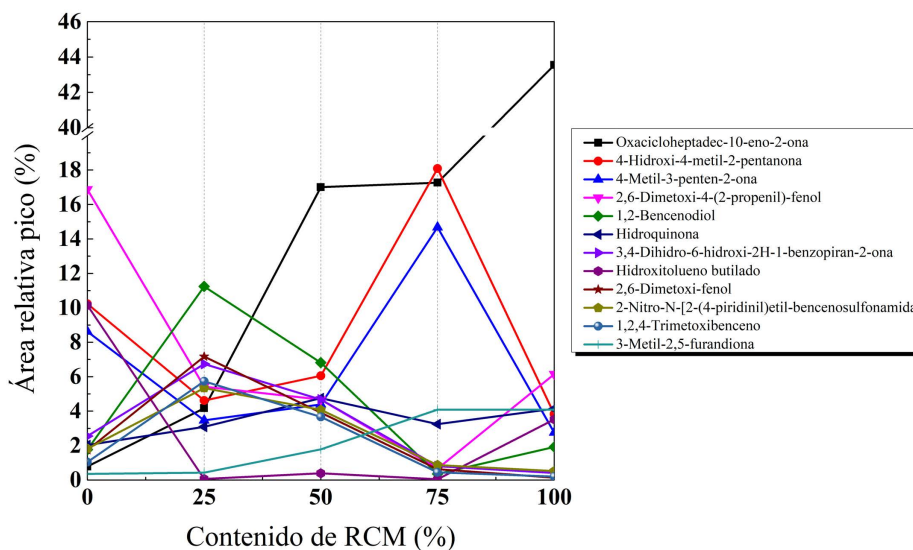


Figura 6.8: Área relativa de los picos identificados por GC-MS de los condensables obtenidos por co-pirólisis. Se presentan los 12 productos mayoritarios, el listado completo se encuentra en el Anexo del Capítulo 6 (Tabla 6.A.20).

Se observan efectos sinérgicos en todas las muestras ya que el área relativa de los

picos no fue la esperada teóricamente para las mezclas (Ec. (6.2)). Por ejemplo, la producción de alcohol de diacetona (4-hidroxi-4-metil-2-pentanona) y óxido de mesitilo (4-metil-3-penten-2-ona) –comúnmente utilizados como disolventes en operaciones de purificación o como precursores en otros procesos de síntesis (Thotla y col., 2007)– fue significativamente mayor para la mezcla RCM75 (siendo los valores del efecto sinérgico, $ES(\text{alcohol de diacetona}) = 232,84\%$ y $ES(\text{óxido de mesitilo}) = 247,77\%$). La producción de 1,2-bencenodiol junto con otros compuestos fenólicos y derivados del benceno fue mayor en la mezcla RCM25 ($ES(1,2\text{-bencenodiol}) = 497,37\%$). La producción de hidroxitolueno butilado (BHT) –utilizado como antioxidante en diversos tipos de productos cosméticos, productos de aplicación dérmica y productos en aerosol (Granum y col., 2023)– se inhibió en las mezclas, con una producción menor que en los residuos puros (para la mezcla RCM25, $ES(\text{BHT}) = -99,22\%$). La producción de 3-metil-2,5-furandiona, por otra parte, fue mayor en el producto condensable de pirólisis de RCM75.

6.3.4. Análisis morfológico de la superficie de biochar obtenido por co-pirólisis

El biochar obtenido en la co-pirólisis se analizó por medio de imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM, según se indicó en la Sección 4.4. En las imágenes se identificaron tres tipos de sólidos: biochar de semillas (Fig. 6.9), biochar de cascarilla (Fig. 6.10) y biochar de pelusa (originalmente contenida en la muestra de RCM) (Fig. 6.11).

Las imágenes SEM muestran que, en todas las partículas de biochar, el porcentaje de superficie cubierta con sólidos adheridos aumenta a medida que se incrementa la proporción de RCM en la mezcla. Estos sólidos podrían ser compuestos inorgánicos que se fundieron durante la pirólisis y luego volvieron a solidificar en la superficie una vez que la temperatura disminuyera nuevamente. El análisis próximo (Sección 6.1) mostró que el porcentaje de cenizas aumentó con el contenido de RCM en la mezcla, lo cual es consistente con esta hipótesis.

Como se mencionó anteriormente, el carbonato de calcio se descompone

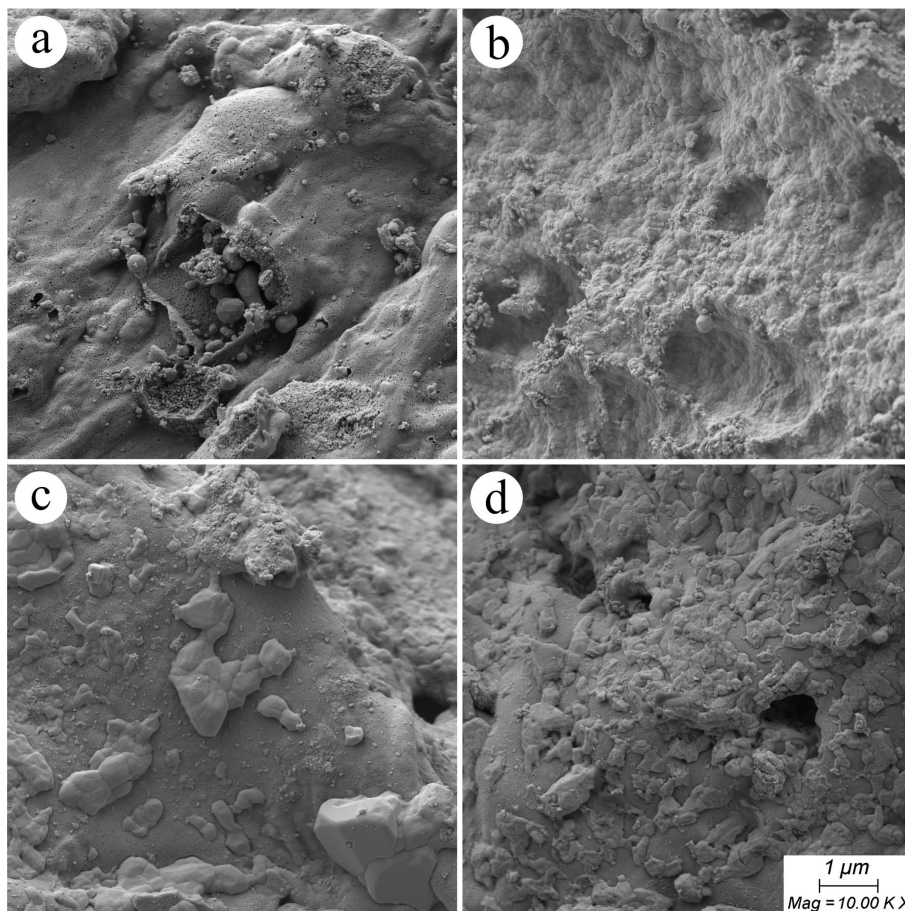


Figura 6.9: Imágenes SEM (Aumento: 10000X) de biochar de semillas en muestras: (a) RSM, (b) RCM25, (c) RCM50 y (d) RCM75.

aproximadamente a una temperatura de 700 °C, formando óxido de calcio que se convierte en hidróxido de calcio en contacto con la humedad del aire. Por tanto, es probable que estas formaciones sólidas fueran compuestos de calcio. El potasio es otro elemento presente en las cenizas, formando compuestos junto con el calcio, tales como $KCaPO_4$ y $K_4Ca(PO_4)_2$, según el análisis de DRX mostrado en la Tabla 2.7 del Capítulo 2. Este sólido adherido en las superficies del biochar puede ser causante de los efectos sinérgicos discutidos anteriormente. Cuando estas deposiciones de cenizas de RCM en las superficies de las partículas aparecen en las mezclas, afectan la liberación de volátiles como consecuencia de la oclusión de los poros, lo que lleva a valores de material volátil más bajos (o de carbono fijo más altos) de lo esperado por los cálculos teóricos. Estos fenómenos de oclusión también podrían estar produciendo el aumento de la energía de activación de las reacciones de volatilización ya que se

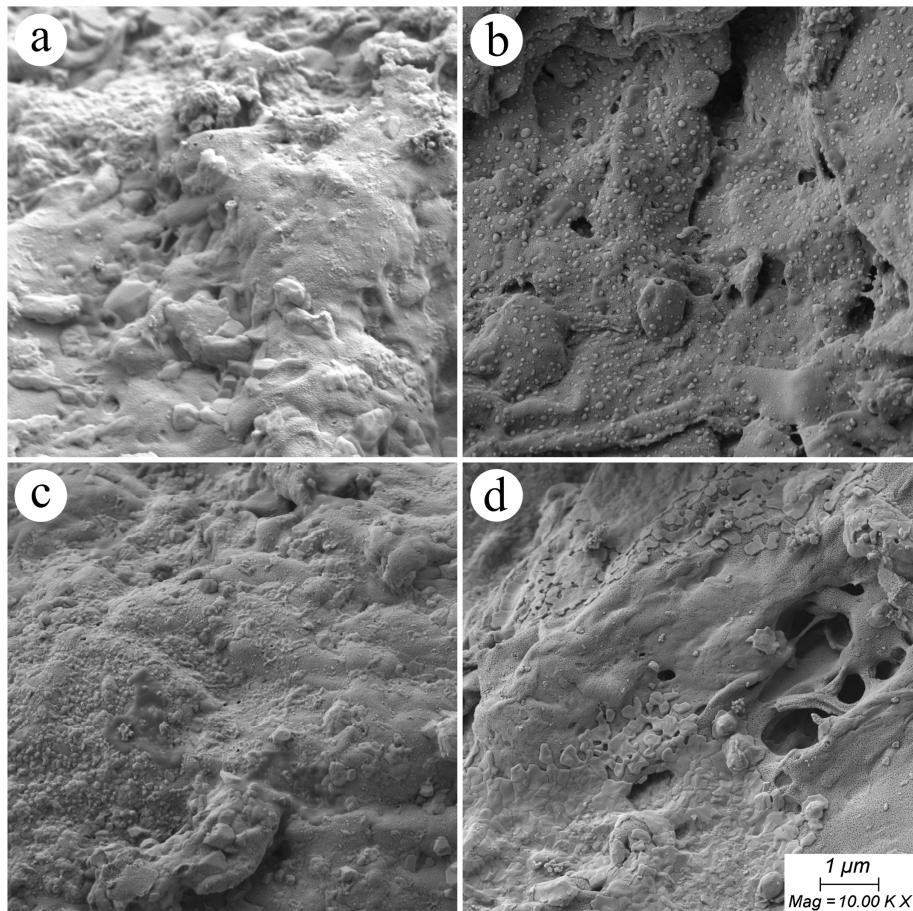


Figura 6.10: Imágenes SEM (Aumento: 10000X) de biochar de partículas granulares de cascarilla en muestras: (a) RCM25, (b) RCM50, (c) RCM75 y (d) RCM.

requeriría más energía para liberar los gases y productos condensables.

Se evidencia la presencia de microporos en el biochar del residuo RSM puro, como se muestra en la Fig.6.9(a). Aunque algunos microporos pueden quedar ocluidos por estos sólidos, los poros más grandes aún son visibles en los biochar de mezclas con un mayor porcentaje de RCM, como se muestra en las Figs. 6.9(d) y 6.10(d). Por el contrario, el biochar de pelusa no presenta poros, sino más bien pliegues, según se puede observar en la Fig.6.11.

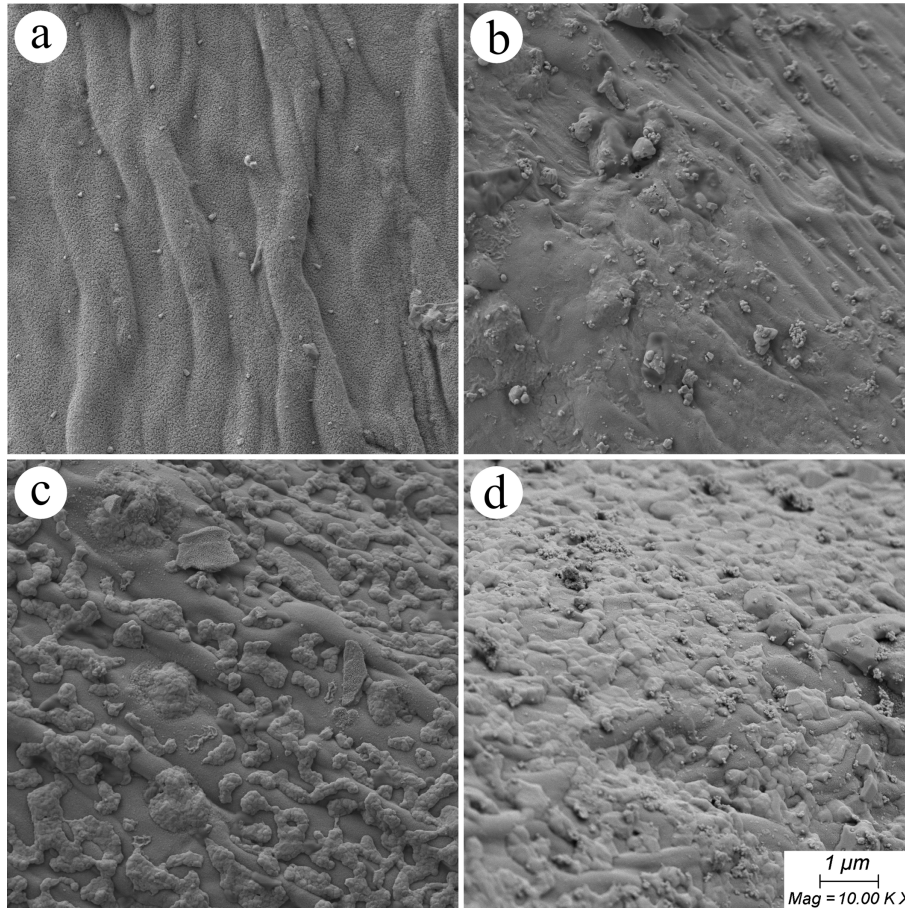


Figura 6.11: Imágenes SEM (Aumento: 10000X) de biochar de pelusa en muestras: (a) RCM25, (b) RCM50, (c) RCM75 y (d) RCM.

6.4. Evaluación de efectos sinérgicos en la gasificación del biochar

Para evaluar potenciales efectos sinérgicos en la conversión y producción de monóxido de carbono durante la gasificación de biochar (obtenido por co-pirólisis), se estudió la descomposición termoquímica del mismo en atmósfera de CO_2 por medio de termogravimetría con conexión en serie a un espectrómetro de infrarrojo FTIR. Se condujeron las experiencias de acuerdo al procedimiento y a las condiciones descritas para el estudio de biochar en la Sección 5.2, del Capítulo 5 ($m_0 = 2 \text{ mg}$, $T_{inicial} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{final} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$, $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $q_{CO_2} = 1 \text{ L/h}$).

La Fig. 6.12(a) muestra los resultados termogravimétricos de las reacciones de gasificación. Las curvas de conversión se desplazan hacia valores de temperatura

inferiores con la adición de RCM, lo que sugiere que la reactividad del biochar aumenta con la presencia del residuo de cascarilla. La razón de la mayor reactividad del biochar de RCM se relaciona a su contenido de cenizas. Las cenizas que se fundieron y volvieron a solidificar en la superficie de las partículas de biochar presentan un efecto catalítico, tal como se discutió en el Capítulo 5.

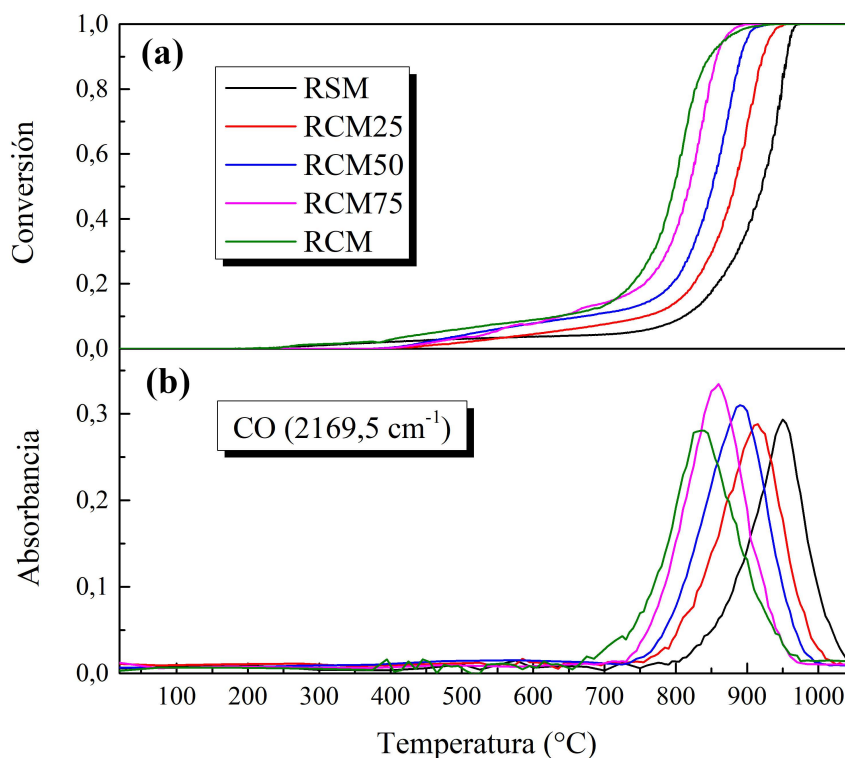


Figura 6.12: Gasificación de biochar de RCM/RSM con CO_2 : (a) conversión en función de la temperatura, y (b) absorbancia FTIR a $2169,5\text{ cm}^{-1}$ para detección de CO .

En la Tabla 6.3 se muestran los valores de la temperatura de semiconversión de las muestras de biochar ($T_{0,5}$) junto con el efecto sinérgico respecto del valor teórico esperado. Se puede apreciar que los efectos sinérgicos en la conversión del biochar de las mezclas de biomasa resultaron despreciables, siendo el valor de $ES(T_{0,5})$ cercano al -1% . Esto implica que si bien hubo una disminución en la temperatura (indicando esto un aumento en la reactividad esperable), dicho cambio resultó muy pequeño.

La Fig. 6.12(b) muestra los espectros de absorbancia obtenidos por FTIR con un número de onda de $2169,5\text{ cm}^{-1}$ para identificar la producción de CO . Estos

Tabla 6.3: Temperatura de semiconversión ($\alpha = 0,5$) en la gasificación de biochar junto con el efecto sinérgico porcentual (ES) de las mezclas.

	RSM	RCM25	RCM50	RCM75	RCM
$T_{0,5}$ ($^{\circ}C$)	921	882	852	820	798
$ES(T_{0,5})$ (%)		-0,93	-0,87	-1,06	

perfiles de absorbancia con la temperatura están en concordancia con las gráficas de conversión, siendo que la máxima concentración de monóxido de carbono coincide con la máxima pendiente de la curva de conversión.

Para tener un enfoque cualitativo sobre qué muestra produjo mayor concentración de CO , se realizó la integración de las curvas de absorbancia de la Fig. 6.12(b):

$$\int_{20^{\circ}C}^{1050^{\circ}C} (Absorbancia) dT \quad (6.4)$$

cuyos resultados se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4: Área de absorbancia acumulada para la producción de CO en la gasificación de biochar junto con el efecto sinérgico porcentual (ES) de las mezclas.

	RSM	RCM25	RCM50	RCM75	RCM
Área absorbancia CO (u.a.)	34,85	41,12	43,70	42,95	40,95
$ES(\text{área } CO)$ (%)		13,05	15,31	8,93	

Los resultados muestran que existen efectos sinérgicos en la producción de CO del biochar de las tres mezclas, que produjeron mayor cantidad de monóxido de carbono que el biochar de los desechos puros. El biochar de la mezcla RCM50 generó la mayor producción de CO .

Si bien la masa utilizada en todas las muestras es la misma ($2,0 \text{ mg}$), el biochar obtenido por pirólisis no es carbono puro, ya que también contiene hidrógeno y oxígeno, aunque en proporción inferior. Esto significa que los átomos de hidrógeno necesariamente abandonaron la muestra, formando otros gases, tales como H_2 , el cual no puede ser detectado por FTIR. Por lo tanto, un aumento en la producción de monóxido de carbono por sobre el valor teórico esperado, puede implicar una

disminución en la formación de otros gases que no fueron aquí detectados por espectroscopía de infrarrojo.

6.5. Conclusiones del Capítulo 6

Se condujo la pirólisis lenta de dos residuos de rosa mosqueta combinados en diferentes mezclas para estudiar posibles efectos sinérgicos. Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico para determinar los parámetros cinéticos y se concluyó que existe un aumento general en la energía de activación de la descomposición térmica en las mezclas en comparación con los residuos puros. La energía de activación de descomposición de la lignina, en particular, llegó a ser superior al 45 % respecto del valor teórico esperado para la mezcla RCM25.

Se evidenciaron efectos sinérgicos en los rendimientos del producto, ya que todas las mezclas produjeron más biochar y menos condensables que lo esperado. La mezcla RCM75 obtuvo el mayor rendimiento de gas, particularmente de H_2 , mientras que la mezcla RCM25 produjo la mayor concentración de CO y CH_4 . De igual forma, se observaron valores de área cromatográfica relativa de algunos compuestos en el producto condensable muy superiores al valor teórico esperable, y en otros casos efectos inhibitorios con productos hallados en menor proporción a lo esperado. Mediante el análisis por imágenes de microscopía electrónica de barrido, se distinguió un aumento en la superficie del char cubierta por sólidos adheridos conforme aumentaba la proporción de RCM en la mezcla. Estos sólidos podrían ser causante de oclusiones de los poros que explicarían alguno de los efectos sinérgicos observados.

La reactividad del biochar para la gasificación con CO_2 se estudió con mayor profundidad mediante el análisis termogravimétrico y por espectroscopía FTIR. Se evidenció que la reactividad del biochar aumentaba al agregar la proporción de residuo de cascarilla a la mezcla, aunque no se presentaron efectos sinérgicos significativos debido a que los resultados de semiconversión obtenidos prácticamente no variaron respecto a los correspondientes valores teóricos esperables.

Los resultados del presente capítulo demuestran la existencia de efectos sinérgicos tanto a nivel cinético como en relación a la distribución de productos. A partir de este análisis, es posible determinar las mejores condiciones operativas y de la composición de la mezcla de residuos, de manera que favorezcan la obtención de los productos

de interés.

Anexos

6.A. Anexo del Capítulo 6

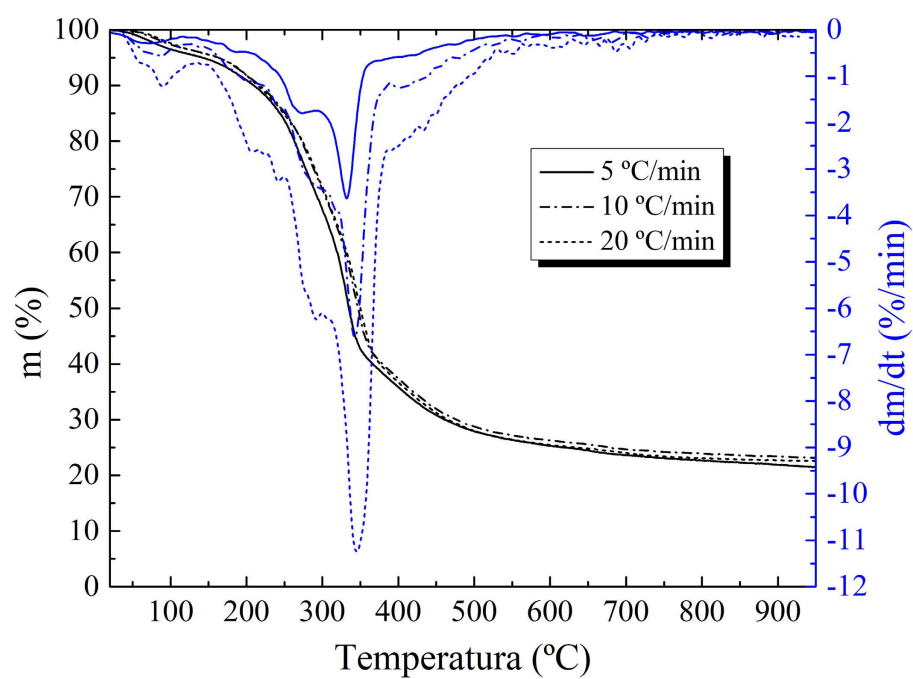


Figura 6.A.1: Termogravimetría de la co-pirólisis de la mezcla **RCM25** a tres rampas de calentamiento.

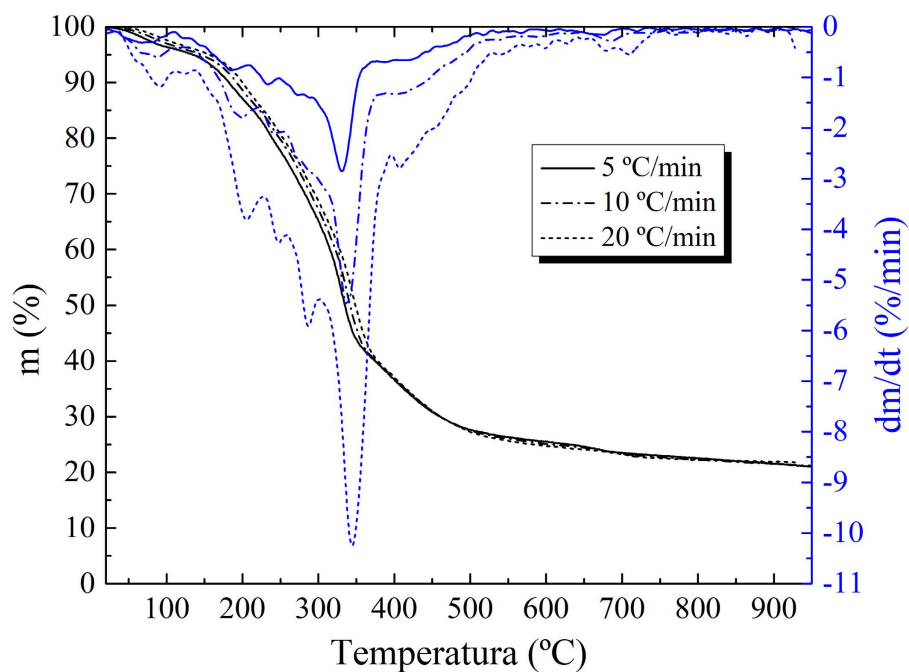


Figura 6.A.2: Termogravimetría de la co-pirólisis de la mezcla **RCM50** a tres rampas de calentamiento.

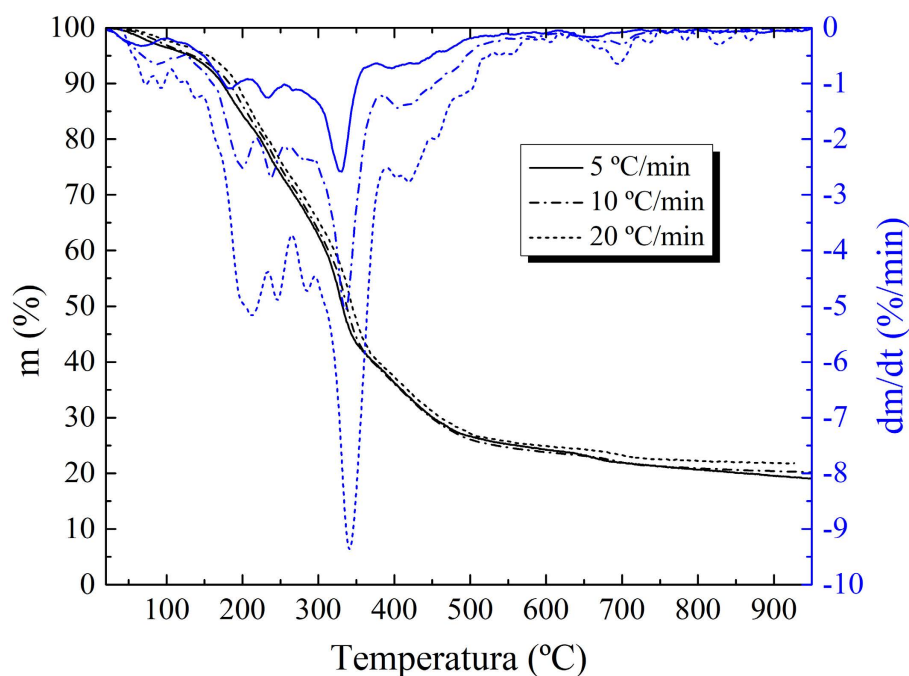


Figura 6.A.3: Termogravimetría de la co-pirólisis de la mezcla **RCM75** a tres rampas de calentamiento.

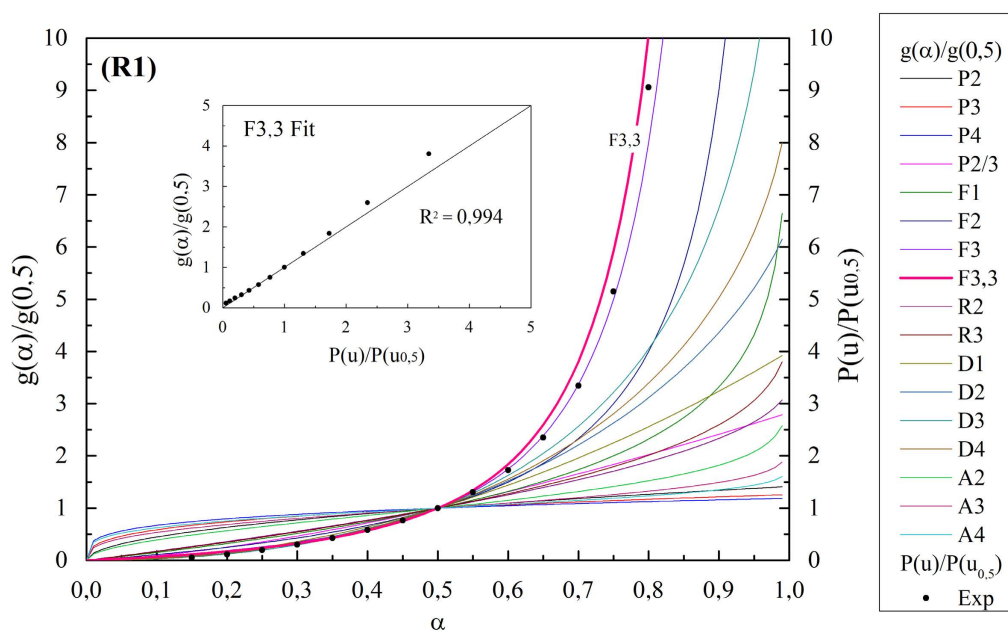


Figura 6.A.4: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R1** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM25**.

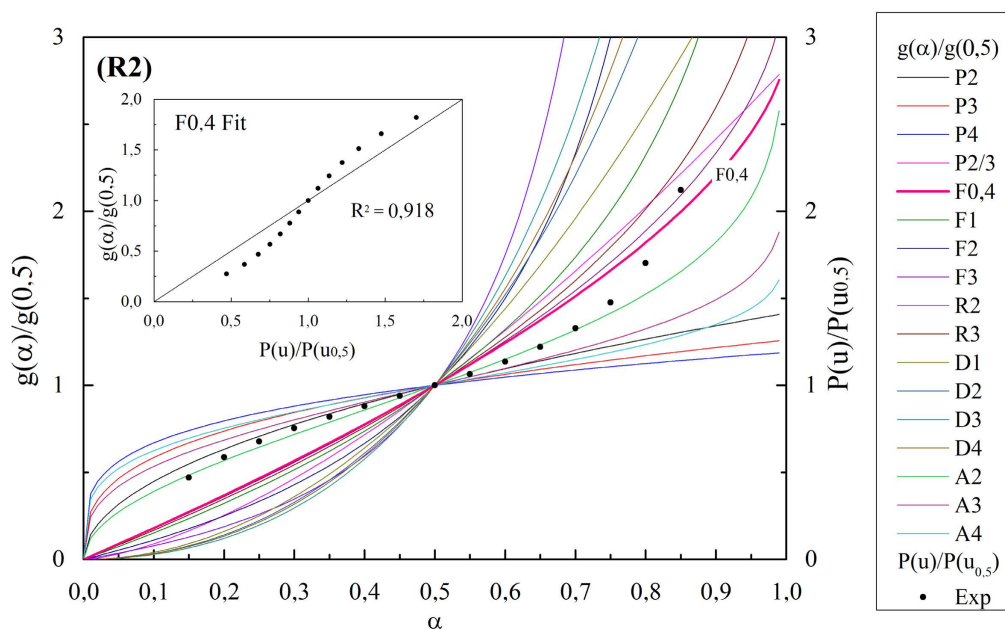


Figura 6.A.5: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R2** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM25**.

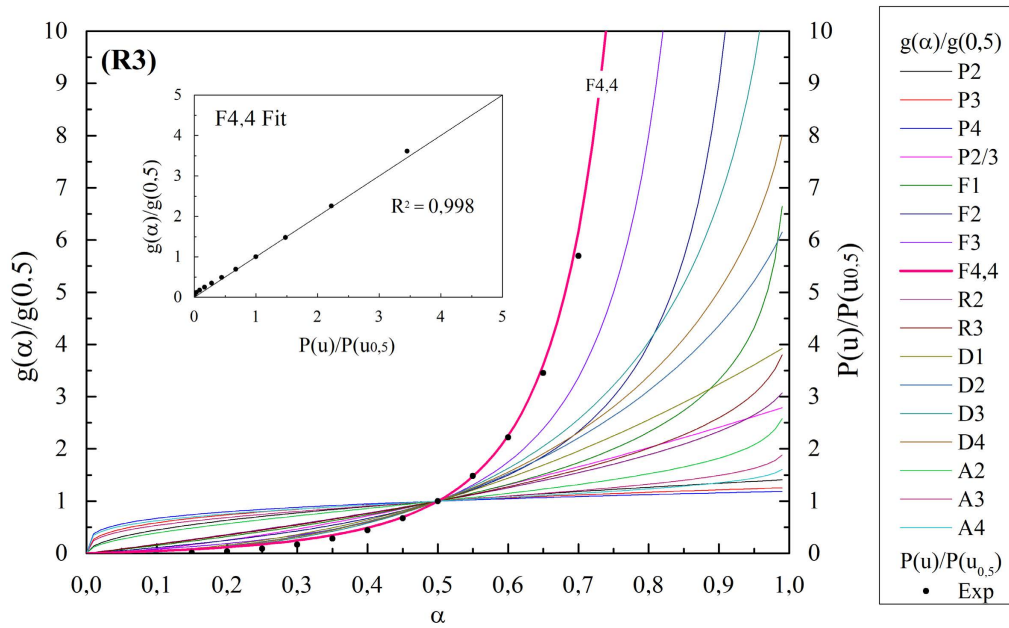


Figura 6.A.6: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R3** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM25**.

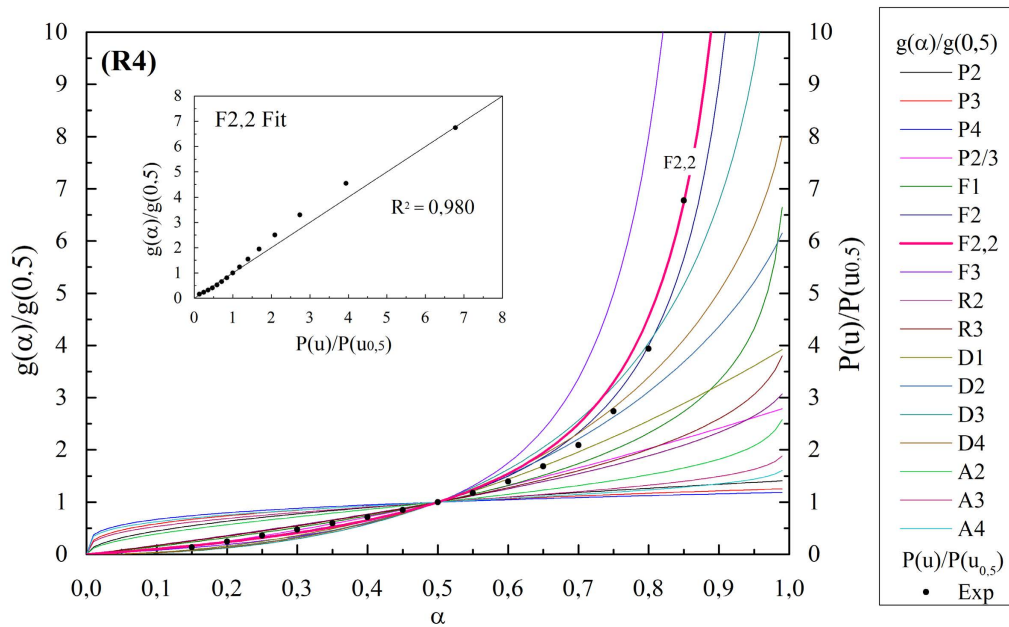


Figura 6.A.7: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R4** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM25**.

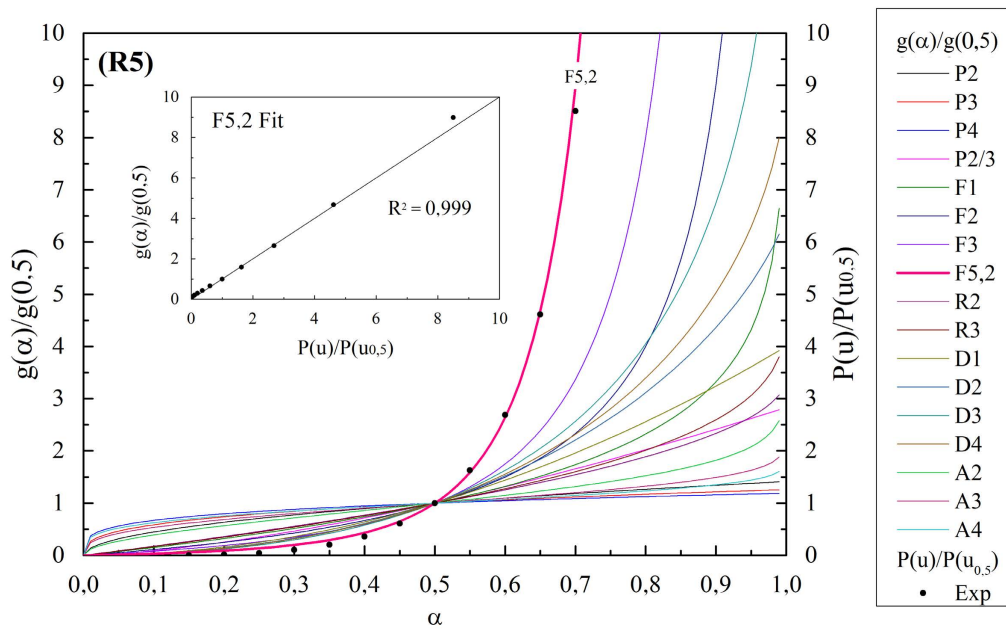


Figura 6.A.8: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R5** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM25**.

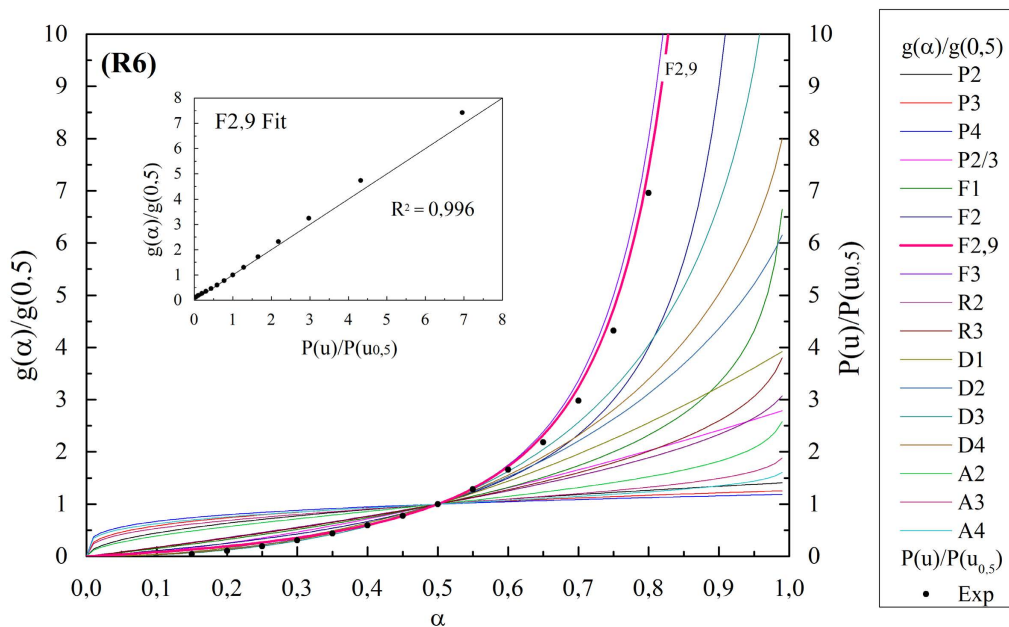


Figura 6.A.9: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R6** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM25**.

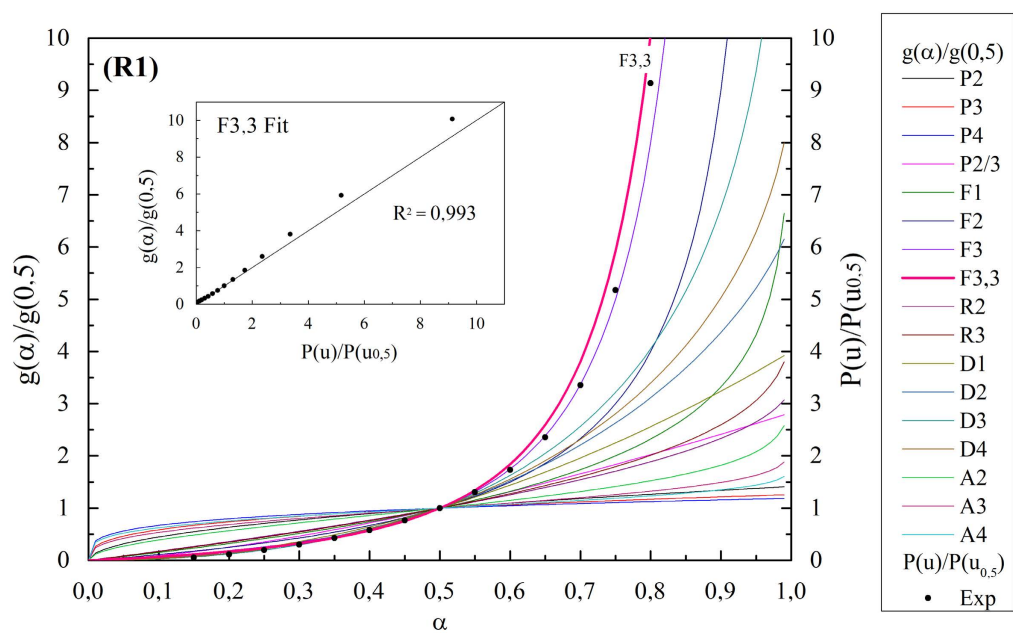


Figura 6.A.10: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R1** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM50**.

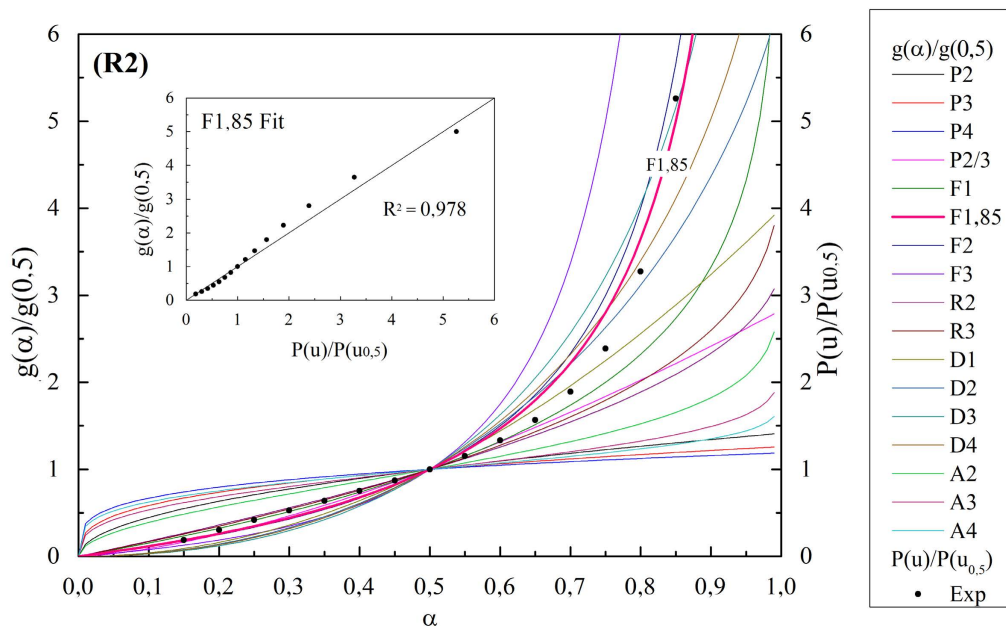


Figura 6.A.11: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R2** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM50**.

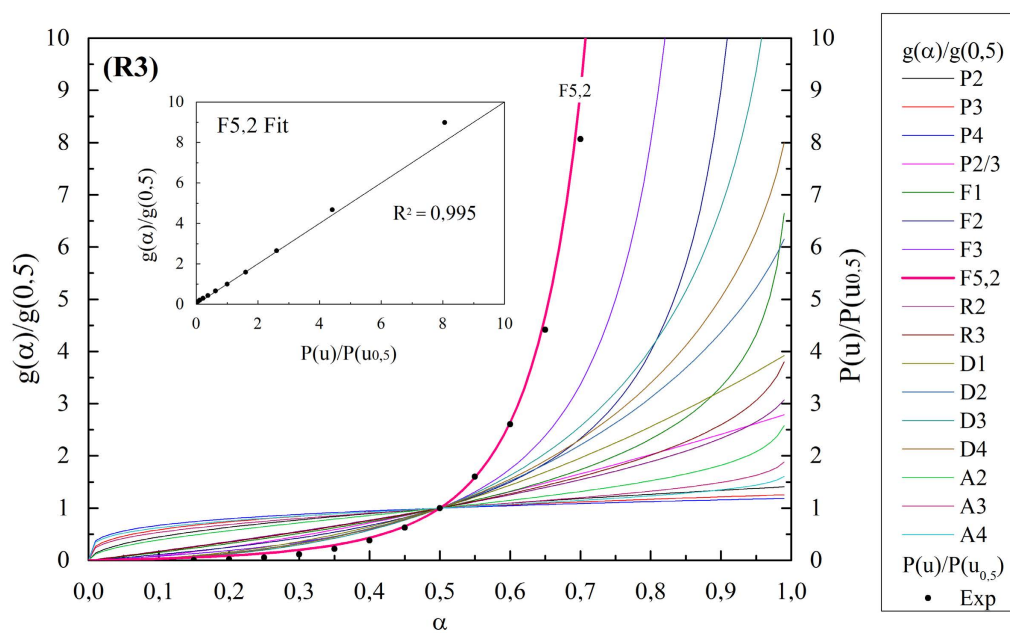


Figura 6.A.12: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R3** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM50**.

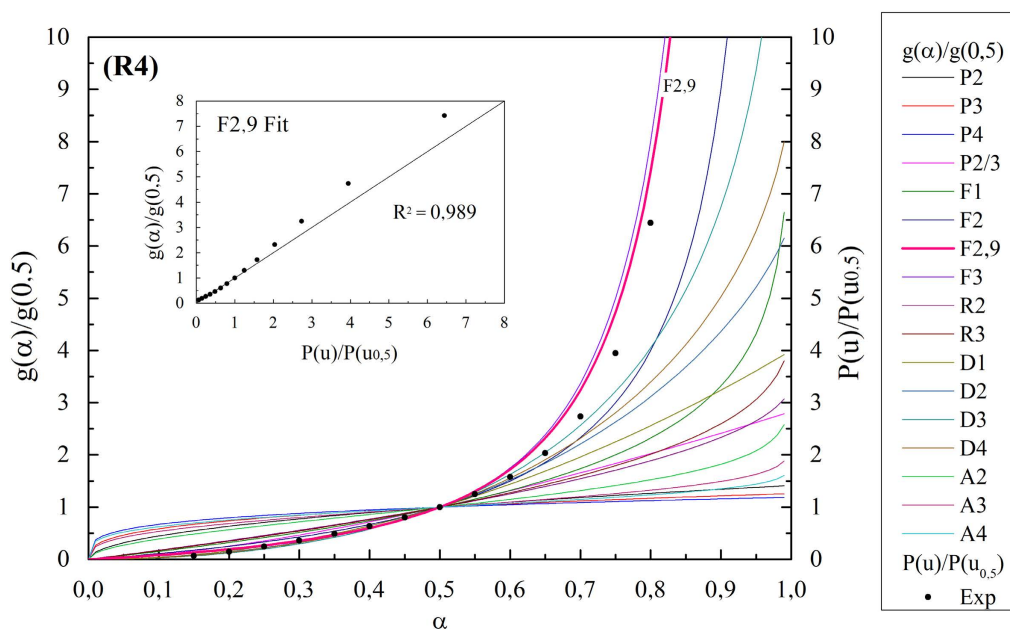


Figura 6.A.13: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R4** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM50**.

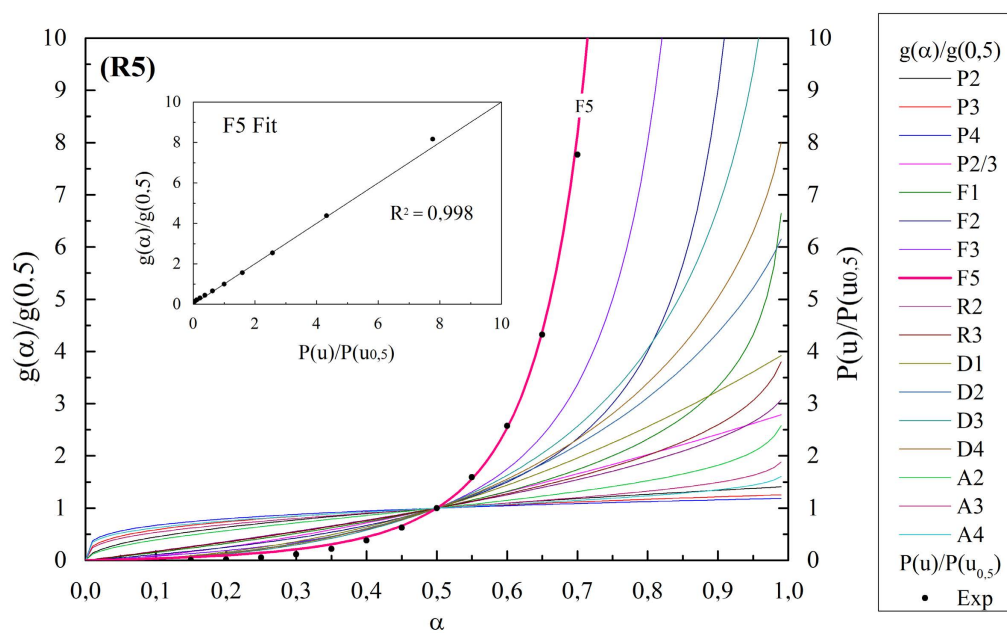


Figura 6.A.14: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R5** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM50**.

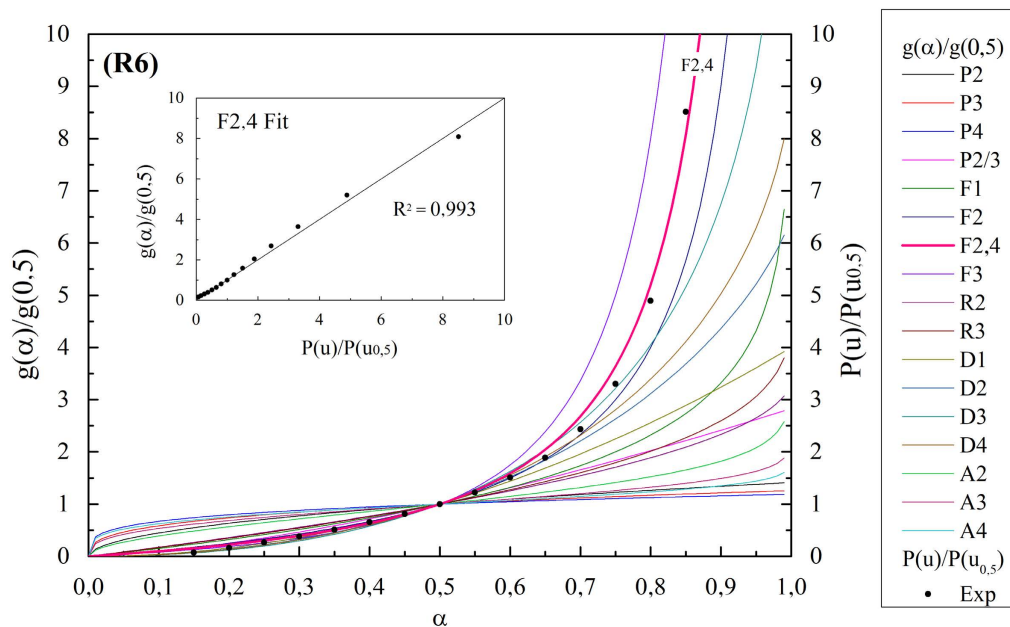


Figura 6.A.15: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R6** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM50**.

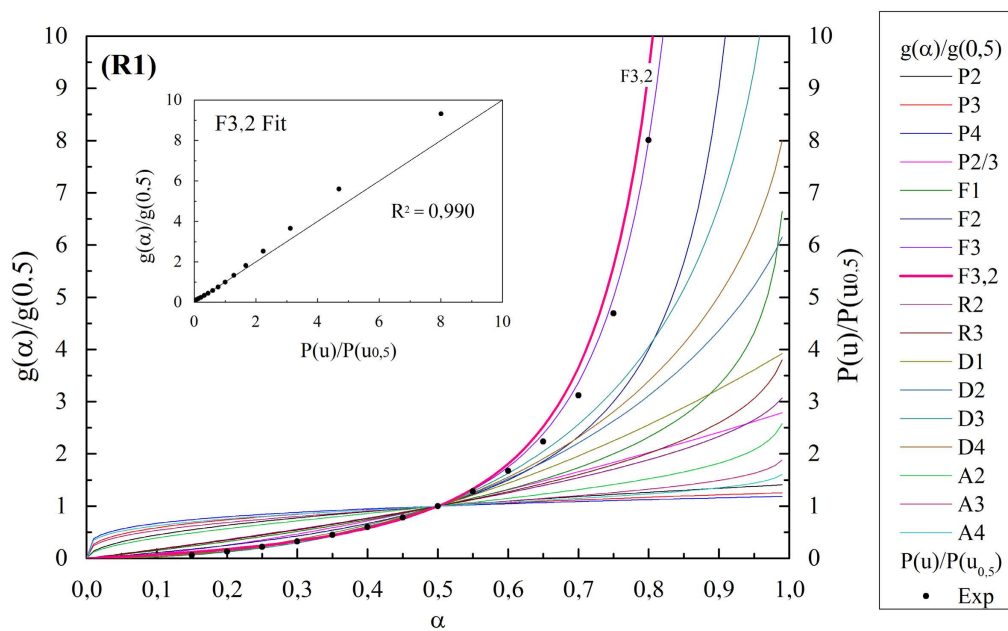


Figura 6.A.16: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R1** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM75**.

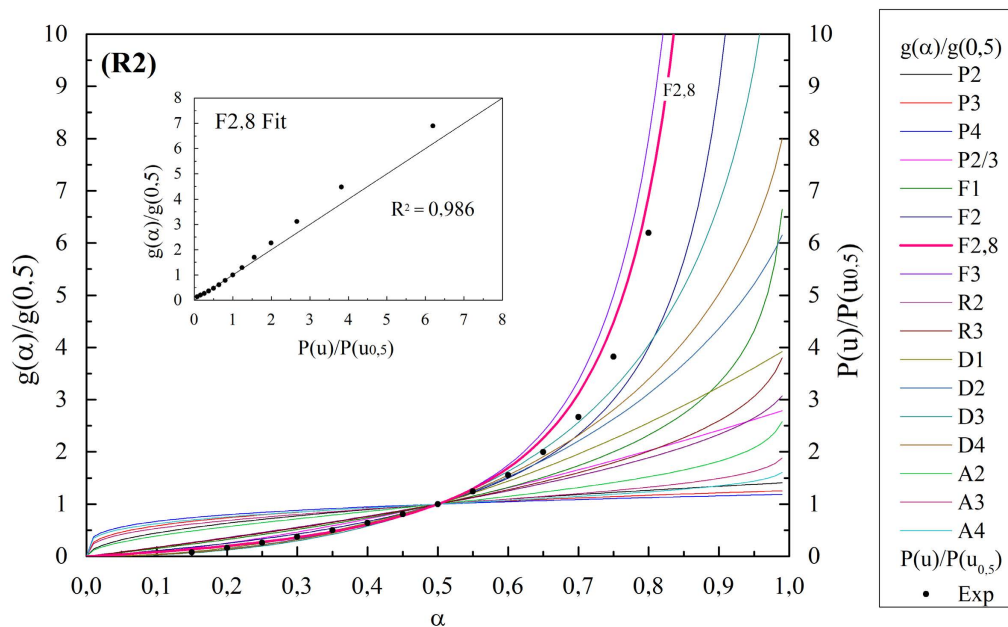


Figura 6.A.17: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R2** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM75**.

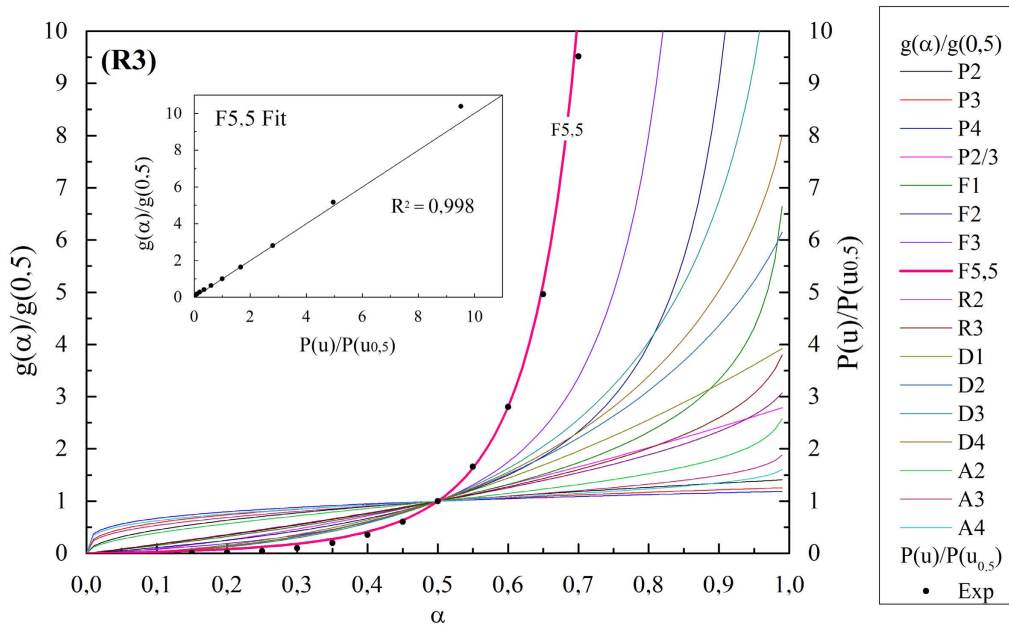


Figura 6.A.18: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R3** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM75**.

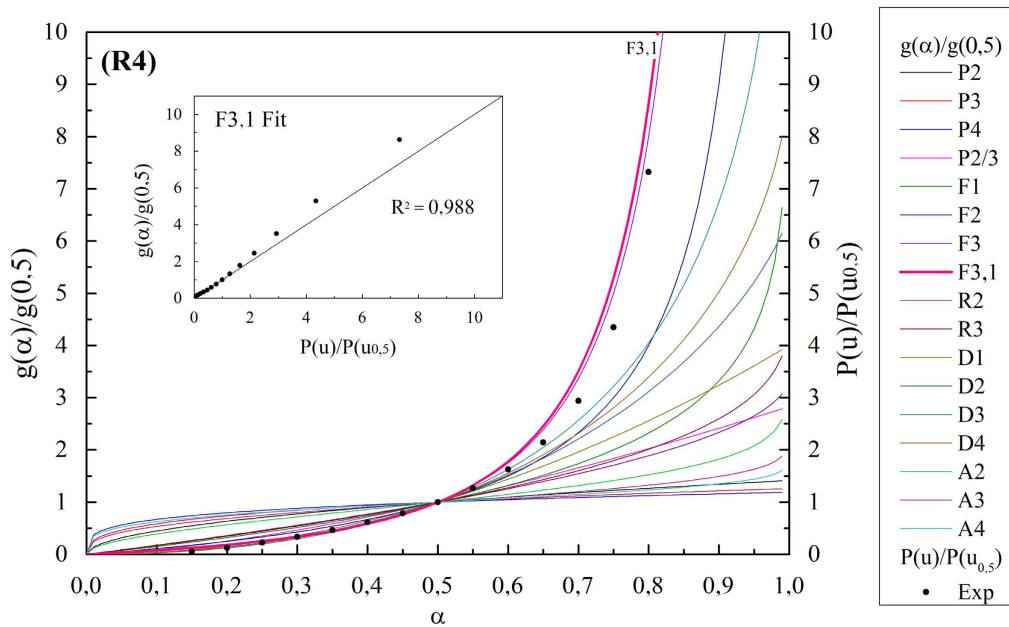


Figura 6.A.19: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R4** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM75**.

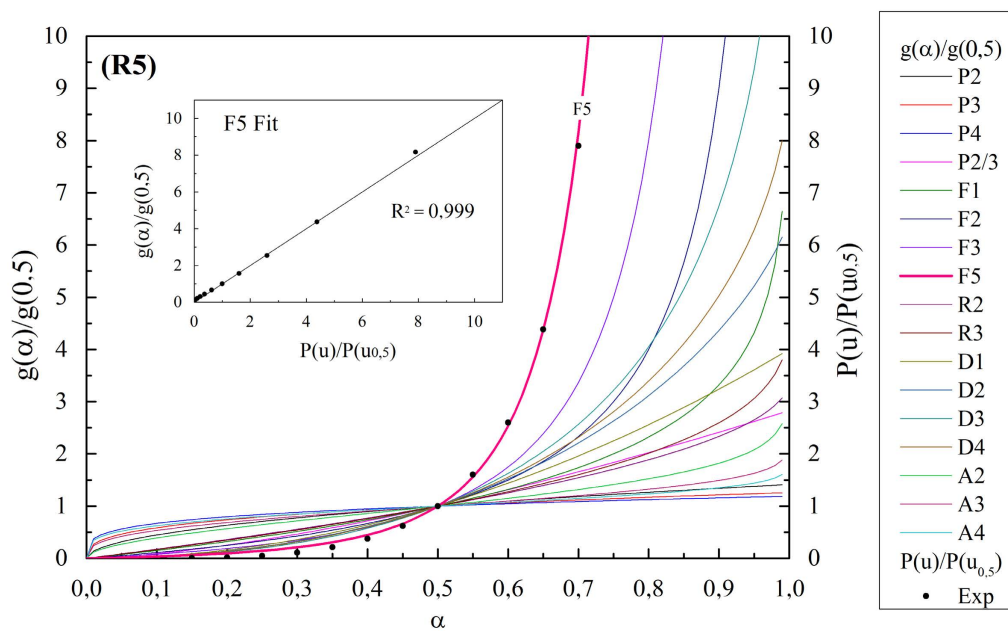


Figura 6.A.20: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R5** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM75**.

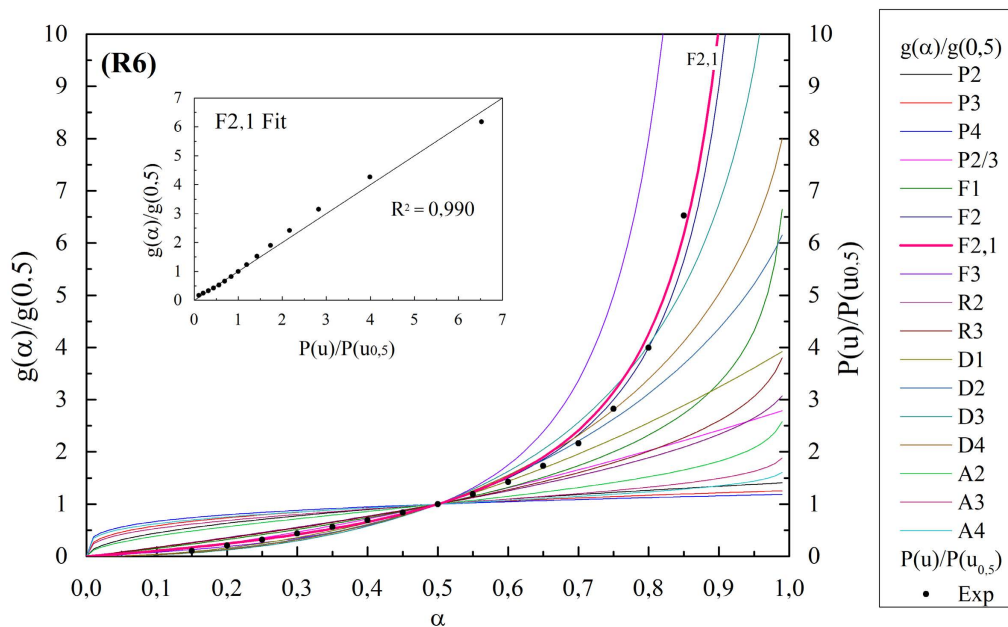


Figura 6.A.21: Máster-plots contrastado con valores experimentales de $P(u)/P(u_{0,5})$ para determinación del modelo $f(\alpha)$ de la etapa **R6** de la co-pirólisis de la mezcla **RCM75**.

Tabla 6.A.1: Energía de activación de la etapa **R1** de la mezcla **RCM25** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	93,16	0,998	0,000	0,005	90,93	0,997	0,002	0,012	91,14	0,997	0,002	0,012
0,20	95,38	0,997	0,001	0,007	93,10	0,996	0,003	0,015	93,32	0,996	0,003	0,015
0,25	97,55	0,996	0,001	0,008	95,26	0,995	0,004	0,018	95,48	0,995	0,004	0,018
0,30	99,59	0,995	0,001	0,009	97,31	0,994	0,005	0,019	97,53	0,994	0,005	0,019
0,35	101,52	0,994	0,001	0,009	99,25	0,993	0,006	0,021	99,48	0,993	0,006	0,021
0,40	103,39	0,993	0,001	0,010	101,15	0,992	0,007	0,023	101,38	0,992	0,007	0,023
0,45	105,27	0,992	0,002	0,010	103,05	0,991	0,008	0,024	103,28	0,991	0,008	0,024
0,50	107,20	0,991	0,002	0,011	105,02	0,989	0,009	0,025	105,25	0,989	0,009	0,025
0,55	109,27	0,990	0,002	0,012	107,12	0,988	0,010	0,027	107,35	0,988	0,010	0,027
0,60	111,56	0,988	0,002	0,012	109,47	0,987	0,011	0,029	109,69	0,987	0,011	0,029
0,65	114,22	0,987	0,002	0,013	112,18	0,985	0,013	0,030	112,41	0,985	0,013	0,030
0,70	117,47	0,985	0,003	0,014	115,50	0,983	0,014	0,032	115,74	0,983	0,014	0,032
0,75	121,69	0,982	0,003	0,015	119,82	0,980	0,017	0,035	120,06	0,980	0,017	0,035
0,80	127,64	0,978	0,004	0,017	125,91	0,976	0,021	0,039	126,15	0,976	0,021	0,039
0,85	137,08	0,972	0,005	0,019	135,59	0,968	0,027	0,044	135,83	0,968	0,027	0,044
\bar{E} (kJ/mol)	109,47				107,38				107,61			
S_α	12,42				12,65				12,65			
CV (%)	11,35				11,78				11,76			

Tabla 6.A.2: Energía de activación de la etapa **R2** de la mezcla **RCM25** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	148,77	0,999	0,000	0,003	148,28	0,999	0,001	0,007	148,49	0,999	0,001	0,007
0,20	150,34	0,999	0,000	0,003	149,88	0,999	0,001	0,007	150,09	0,999	0,001	0,007
0,25	151,34	0,999	0,000	0,003	150,90	0,999	0,001	0,007	151,12	0,999	0,001	0,007
0,30	152,10	0,999	0,000	0,003	151,68	0,999	0,001	0,007	151,89	0,999	0,001	0,007
0,35	152,75	0,999	0,000	0,003	152,34	0,999	0,001	0,007	152,56	0,999	0,001	0,007
0,40	153,31	0,999	0,000	0,003	152,92	0,999	0,001	0,007	153,13	0,999	0,001	0,007
0,45	153,83	0,999	0,000	0,003	153,46	0,999	0,001	0,007	153,67	0,999	0,001	0,007
0,50	154,32	0,999	0,000	0,003	153,95	0,999	0,001	0,007	154,17	0,999	0,001	0,007
0,55	154,82	0,999	0,000	0,003	154,47	0,999	0,001	0,007	154,69	0,999	0,001	0,007
0,60	155,33	0,999	0,000	0,003	154,99	0,999	0,001	0,007	155,20	0,999	0,001	0,007
0,65	155,90	0,999	0,000	0,003	155,58	0,999	0,001	0,007	155,79	0,999	0,001	0,007
0,70	156,62	0,999	0,000	0,003	156,32	0,999	0,001	0,007	156,53	0,999	0,001	0,007
0,75	157,46	0,999	0,000	0,003	157,18	0,999	0,001	0,007	157,39	0,999	0,001	0,007
0,80	158,64	0,999	0,000	0,003	158,39	0,999	0,001	0,007	158,60	0,999	0,001	0,007
0,85	160,53	0,999	0,000	0,003	160,33	0,999	0,001	0,007	160,54	0,999	0,001	0,007
\bar{E} (kJ/mol)	154,40				154,04				154,26			
S_α	3,17				3,24				3,24			
CV (%)	2,05				2,11				2,10			

Tabla 6.A.3: Energía de activación de la etapa **R3** de la mezcla **RCM25** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	212,82	0,998	0,000	0,005	215,58	0,998	0,002	0,012	215,74	0,998	0,002	0,012
0,20	192,99	0,996	0,001	0,007	194,45	0,996	0,004	0,017	194,64	0,996	0,004	0,017
0,25	181,01	0,995	0,001	0,008	181,65	0,994	0,005	0,019	181,86	0,994	0,005	0,019
0,30	172,76	0,994	0,001	0,009	172,82	0,993	0,006	0,021	173,04	0,993	0,006	0,021
0,35	166,56	0,993	0,001	0,010	166,17	0,992	0,007	0,023	166,40	0,992	0,007	0,023
0,40	161,58	0,992	0,001	0,010	160,82	0,991	0,008	0,024	161,06	0,991	0,008	0,024
0,45	157,37	0,991	0,002	0,011	156,27	0,990	0,009	0,025	156,52	0,990	0,009	0,025
0,50	153,64	0,990	0,002	0,011	152,25	0,989	0,009	0,026	152,50	0,989	0,009	0,026
0,55	150,21	0,990	0,002	0,012	148,54	0,988	0,010	0,027	148,80	0,988	0,010	0,027
0,60	146,96	0,989	0,002	0,012	145,01	0,987	0,011	0,028	145,28	0,988	0,011	0,028
0,65	143,78	0,988	0,002	0,013	141,54	0,987	0,011	0,029	141,81	0,987	0,011	0,029
0,70	140,58	0,987	0,002	0,013	138,03	0,986	0,012	0,030	138,32	0,986	0,012	0,030
0,75	137,33	0,986	0,002	0,013	134,43	0,984	0,013	0,031	134,73	0,984	0,013	0,031
0,80	134,03	0,985	0,003	0,014	130,73	0,983	0,014	0,032	131,03	0,983	0,014	0,032
0,85	130,94	0,983	0,003	0,015	127,13	0,981	0,016	0,034	127,45	0,981	0,016	0,034
\bar{E} (kJ/mol)	158,84				157,69				157,95			
S_α	23,14				24,95				24,90			
CV (%)	14,57				15,82				15,77			

Tabla 6.A.4: Energía de activación de la etapa **R4** de la mezcla **RCM25** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	284,23	0,911	0,016	0,033	289,33	0,906	0,085	0,076	289,49	0,906	0,085	0,076
0,20	266,10	0,934	0,012	0,029	270,13	0,930	0,063	0,066	270,31	0,930	0,063	0,066
0,25	254,81	0,946	0,010	0,026	258,16	0,942	0,052	0,060	258,35	0,942	0,052	0,060
0,30	246,90	0,953	0,008	0,024	249,79	0,950	0,045	0,056	249,99	0,950	0,045	0,056
0,35	240,81	0,959	0,007	0,023	243,32	0,955	0,040	0,053	243,53	0,956	0,040	0,053
0,40	235,78	0,963	0,007	0,022	237,99	0,960	0,036	0,050	238,20	0,960	0,036	0,050
0,45	231,39	0,966	0,006	0,021	233,33	0,963	0,032	0,048	233,55	0,963	0,032	0,048
0,50	227,35	0,969	0,006	0,020	229,04	0,966	0,030	0,046	229,27	0,967	0,030	0,046
0,55	223,46	0,972	0,005	0,019	224,91	0,969	0,027	0,044	225,14	0,969	0,027	0,044
0,60	219,54	0,974	0,005	0,018	220,75	0,972	0,025	0,042	220,99	0,972	0,025	0,042
0,65	215,41	0,977	0,004	0,017	216,37	0,975	0,022	0,040	216,61	0,975	0,022	0,040
0,70	210,87	0,979	0,004	0,016	211,54	0,978	0,020	0,038	211,78	0,978	0,020	0,038
0,75	205,57	0,982	0,003	0,015	205,90	0,981	0,017	0,035	206,15	0,981	0,017	0,035
0,80	199,05	0,986	0,003	0,014	198,96	0,984	0,014	0,032	199,22	0,984	0,014	0,032
0,85	190,44	0,989	0,002	0,012	189,76	0,988	0,010	0,027	190,03	0,988	0,010	0,027
\bar{E} (kJ/mol)	230,11				231,95				232,17			
S_α	25,57				27,14				27,11			
CV (%)	11,11				11,70				11,68			

Tabla 6.A.5: Energía de activación de la etapa **R5** de la mezcla **RCM25** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	212,59	0,977	0,004	0,017	213,05	0,975	0,022	0,040	213,31	0,975	0,022	0,040
0,20	233,33	0,990	0,002	0,012	234,59	0,988	0,010	0,027	234,84	0,989	0,010	0,027
0,25	249,45	0,996	0,001	0,007	251,34	0,996	0,004	0,017	251,58	0,996	0,004	0,017
0,30	262,69	0,999	0,000	0,004	265,11	0,999	0,001	0,008	265,35	0,999	0,001	0,008
0,35	274,07	1,000	0,000	0,000	276,96	1,000	0,000	0,001	277,20	1,000	0,000	0,001
0,40	284,30	0,999	0,000	0,003	287,61	0,999	0,001	0,006	287,84	0,999	0,001	0,006
0,45	293,85	0,998	0,000	0,006	297,56	0,997	0,002	0,013	297,79	0,997	0,002	0,013
0,50	303,11	0,994	0,001	0,009	307,20	0,994	0,005	0,020	307,43	0,994	0,005	0,020
0,55	312,42	0,990	0,002	0,012	316,90	0,989	0,010	0,027	317,12	0,989	0,010	0,027
0,60	322,11	0,983	0,003	0,015	327,00	0,982	0,016	0,034	327,21	0,982	0,016	0,034
0,65	332,57	0,974	0,005	0,018	337,89	0,972	0,025	0,042	338,10	0,972	0,025	0,042
0,70	344,30	0,961	0,007	0,022	350,09	0,958	0,038	0,052	350,30	0,958	0,038	0,052
0,75	357,90	0,940	0,011	0,027	364,24	0,937	0,057	0,063	364,44	0,937	0,057	0,063
0,80	374,18	0,907	0,017	0,034	381,16	0,901	0,089	0,077	381,36	0,902	0,089	0,077
0,85	393,69	0,847	0,028	0,042	401,36	0,838	0,147	0,096	401,55	0,839	0,147	0,096
\bar{E} (kJ/mol)	303,37				307,47				307,69			
S_α	52,19				54,30				54,28			
CV (%)	17,20				17,66				17,64			

Tabla 6.A.6: Energía de activación de la etapa **R6** de la mezcla **RCM25** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	357,38	0,996	0,001	0,007	361,25	0,996	0,003	0,016	361,55	0,996	0,003	0,016
0,20	368,11	0,996	0,001	0,007	372,28	0,996	0,003	0,016	372,58	0,996	0,003	0,016
0,25	375,61	0,996	0,001	0,007	380,00	0,996	0,004	0,016	380,30	0,996	0,004	0,016
0,30	381,38	0,996	0,001	0,007	385,94	0,996	0,004	0,016	386,25	0,996	0,004	0,016
0,35	386,15	0,996	0,001	0,007	390,86	0,996	0,004	0,016	391,17	0,996	0,004	0,016
0,40	390,37	0,996	0,001	0,007	395,22	0,996	0,004	0,016	395,52	0,996	0,004	0,016
0,45	394,30	0,996	0,001	0,007	399,27	0,996	0,004	0,016	399,58	0,996	0,004	0,016
0,50	398,14	0,996	0,001	0,007	403,24	0,996	0,004	0,017	403,55	0,996	0,004	0,017
0,55	402,09	0,996	0,001	0,007	407,33	0,996	0,004	0,017	407,63	0,996	0,004	0,017
0,60	406,36	0,996	0,001	0,007	411,74	0,996	0,004	0,017	412,05	0,996	0,004	0,017
0,65	411,22	0,996	0,001	0,007	416,77	0,996	0,004	0,017	417,07	0,996	0,004	0,017
0,70	417,09	0,996	0,001	0,007	422,85	0,996	0,004	0,017	423,15	0,996	0,004	0,017
0,75	424,72	0,996	0,001	0,007	430,77	0,996	0,004	0,017	431,07	0,996	0,004	0,017
0,80	435,55	0,996	0,001	0,007	442,02	0,996	0,004	0,017	442,32	0,996	0,004	0,017
0,85	453,11	0,996	0,001	0,007	460,28	0,996	0,004	0,017	460,57	0,996	0,004	0,017
\bar{E} (kJ/mol)	400,11				405,32				405,62			
S_α	25,71				26,59				26,59			
CV (%)	6,43				6,56				6,56			

Tabla 6.A.7: Energía de activación de la etapa **R1** de la mezcla **RCM50** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	118,78	0,990	0,002	0,012	117,91	0,989	0,010	0,027	118,10	0,989	0,010	0,027
0,20	115,89	0,994	0,001	0,009	114,70	0,993	0,006	0,021	114,90	0,993	0,006	0,021
0,25	114,18	0,996	0,001	0,007	112,76	0,995	0,004	0,017	112,97	0,995	0,004	0,017
0,30	113,02	0,997	0,000	0,006	111,44	0,997	0,003	0,014	111,65	0,997	0,003	0,014
0,35	112,15	0,998	0,000	0,005	110,44	0,998	0,002	0,011	110,65	0,998	0,002	0,011
0,40	111,47	0,999	0,000	0,004	109,64	0,999	0,001	0,009	109,86	0,999	0,001	0,009
0,45	110,89	0,999	0,000	0,003	108,96	0,999	0,001	0,006	109,18	0,999	0,001	0,006
0,50	110,39	1,000	0,000	0,002	108,36	1,000	0,000	0,004	108,59	1,000	0,000	0,004
0,55	109,93	1,000	0,000	0,001	107,81	1,000	0,000	0,002	108,04	1,000	0,000	0,002
0,60	109,51	1,000	0,000	0,000	107,28	1,000	0,000	0,000	107,51	1,000	0,000	0,000
0,65	109,10	1,000	0,000	0,001	106,77	1,000	0,000	0,003	107,00	1,000	0,000	0,003
0,70	108,72	1,000	0,000	0,002	106,26	1,000	0,000	0,005	106,50	1,000	0,000	0,005
0,75	108,37	0,999	0,000	0,004	105,76	0,999	0,001	0,009	106,01	0,999	0,001	0,009
0,80	108,12	0,998	0,000	0,005	105,32	0,997	0,002	0,012	105,58	0,997	0,002	0,012
0,85	108,19	0,996	0,001	0,008	105,13	0,995	0,004	0,018	105,40	0,995	0,004	0,018
\bar{E} (kJ/mol)	111,25				109,24				109,46			
S_α	3,11				3,68				3,66			
CV (%)	2,79				3,37				3,35			

Tabla 6.A.8: Energía de activación de la etapa **R2** de la mezcla **RCM50** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	123,02	0,999	0,000	0,003	121,28	0,999	0,001	0,007	121,51	0,999	0,001	0,007
0,20	130,63	1,000	0,000	0,001	129,17	1,000	0,000	0,002	129,40	1,000	0,000	0,002
0,25	136,40	1,000	0,000	0,001	135,18	1,000	0,000	0,002	135,41	1,000	0,000	0,002
0,30	141,12	1,000	0,000	0,002	140,09	1,000	0,000	0,005	140,31	1,000	0,000	0,005
0,35	145,17	0,999	0,000	0,003	144,31	0,999	0,001	0,007	144,54	0,999	0,001	0,007
0,40	148,87	0,999	0,000	0,004	148,16	0,999	0,001	0,009	148,39	0,999	0,001	0,009
0,45	152,39	0,998	0,000	0,005	151,83	0,998	0,002	0,012	152,05	0,998	0,002	0,012
0,50	155,89	0,997	0,000	0,006	155,49	0,997	0,003	0,014	155,71	0,997	0,003	0,014
0,55	159,55	0,996	0,001	0,007	159,30	0,996	0,004	0,016	159,52	0,996	0,004	0,016
0,60	163,54	0,995	0,001	0,008	163,46	0,994	0,005	0,019	163,68	0,995	0,005	0,019
0,65	168,12	0,993	0,001	0,009	168,25	0,993	0,006	0,022	168,46	0,993	0,006	0,022
0,70	173,69	0,991	0,002	0,011	174,07	0,990	0,009	0,025	174,28	0,990	0,009	0,025
0,75	180,98	0,987	0,002	0,013	181,68	0,986	0,012	0,030	181,89	0,986	0,012	0,030
0,80	191,40	0,981	0,003	0,016	192,56	0,979	0,019	0,037	192,76	0,979	0,019	0,037
0,85	208,38	0,967	0,006	0,021	210,32	0,964	0,032	0,048	210,51	0,964	0,032	0,048
\bar{E} (kJ/mol)	158,61				158,34				158,56			
S_α	23,25				24,25				24,24			
CV (%)	14,66				15,32				15,29			

Tabla 6.A.9: Energía de activación de la etapa **R3** de la mezcla **RCM50** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	164,06	0,997	0,000	0,006	164,31	0,997	0,003	0,014	164,51	0,997	0,003	0,014
0,20	169,87	0,997	0,001	0,006	170,16	0,997	0,003	0,014	170,37	0,997	0,003	0,014
0,25	174,87	0,997	0,001	0,006	175,24	0,997	0,003	0,015	175,45	0,997	0,003	0,015
0,30	179,27	0,997	0,001	0,007	179,72	0,996	0,003	0,015	179,93	0,996	0,003	0,015
0,35	183,27	0,997	0,001	0,007	183,81	0,996	0,003	0,016	184,02	0,996	0,003	0,016
0,40	187,04	0,996	0,001	0,007	187,67	0,996	0,003	0,016	187,89	0,996	0,003	0,016
0,45	190,74	0,996	0,001	0,007	191,46	0,996	0,004	0,016	191,68	0,996	0,004	0,016
0,50	194,50	0,996	0,001	0,007	195,31	0,996	0,004	0,017	195,53	0,996	0,004	0,017
0,55	198,46	0,996	0,001	0,007	199,38	0,995	0,004	0,017	199,60	0,996	0,004	0,017
0,60	202,81	0,996	0,001	0,008	203,86	0,995	0,004	0,017	204,07	0,995	0,004	0,017
0,65	207,81	0,995	0,001	0,008	209,00	0,995	0,004	0,018	209,22	0,995	0,004	0,018
0,70	213,87	0,995	0,001	0,008	215,24	0,995	0,005	0,018	215,46	0,995	0,005	0,018
0,75	221,70	0,995	0,001	0,008	223,31	0,994	0,005	0,019	223,53	0,994	0,005	0,019
0,80	232,69	0,994	0,001	0,009	234,64	0,994	0,005	0,020	234,86	0,994	0,005	0,020
0,85	250,07	0,994	0,001	0,009	252,60	0,993	0,006	0,021	252,82	0,993	0,006	0,021
\bar{E} (kJ/mol)	198,07				199,05				199,26			
S_α	24,02				24,67				24,68			
CV (%)	12,13				12,40				12,38			

Tabla 6.A.10: Energía de activación de la etapa **R4** de la mezcla **RCM50** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	314,79	0,999	0,000	0,004	321,55	0,999	0,001	0,008	321,68	0,999	0,001	0,008
0,20	299,91	0,999	0,000	0,004	305,76	0,999	0,001	0,010	305,91	0,999	0,001	0,010
0,25	290,79	0,998	0,000	0,005	296,08	0,998	0,002	0,011	296,24	0,998	0,002	0,011
0,30	284,37	0,998	0,000	0,005	289,25	0,998	0,002	0,011	289,42	0,998	0,002	0,011
0,35	279,46	0,998	0,000	0,005	284,03	0,998	0,002	0,012	284,21	0,998	0,002	0,012
0,40	275,39	0,998	0,000	0,005	279,70	0,998	0,002	0,012	279,88	0,998	0,002	0,012
0,45	271,84	0,998	0,000	0,006	275,92	0,998	0,002	0,013	276,11	0,998	0,002	0,013
0,50	268,57	0,998	0,000	0,006	272,44	0,997	0,002	0,013	272,63	0,997	0,002	0,013
0,55	265,42	0,997	0,000	0,006	269,09	0,997	0,002	0,013	269,28	0,997	0,002	0,013
0,60	262,24	0,997	0,000	0,006	265,70	0,997	0,003	0,014	265,90	0,997	0,003	0,014
0,65	258,91	0,997	0,001	0,006	262,15	0,997	0,003	0,014	262,35	0,997	0,003	0,014
0,70	255,25	0,997	0,001	0,006	258,24	0,997	0,003	0,015	258,45	0,997	0,003	0,015
0,75	250,99	0,997	0,001	0,007	253,69	0,997	0,003	0,015	253,91	0,997	0,003	0,015
0,80	245,79	0,996	0,001	0,007	248,13	0,996	0,003	0,016	248,35	0,996	0,003	0,016
0,85	238,98	0,996	0,001	0,007	240,82	0,996	0,004	0,017	241,05	0,996	0,004	0,017
\bar{E} (kJ/mol)	270,85				274,84				275,02			
S_α	20,68				22,01				21,98			
CV (%)	7,63				8,01				7,99			

Tabla 6.A.11: Energía de activación de la etapa **R5** de la mezcla **RCM50** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	239,63	0,983	0,003	0,015	241,65	0,981	0,017	0,035	241,88	0,981	0,017	0,035
0,20	253,40	0,993	0,001	0,010	255,82	0,992	0,007	0,023	256,05	0,992	0,007	0,023
0,25	263,41	0,997	0,000	0,006	266,14	0,997	0,002	0,014	266,37	0,997	0,002	0,014
0,30	271,23	0,999	0,000	0,003	274,19	0,999	0,001	0,006	274,42	0,999	0,001	0,006
0,35	277,70	1,000	0,000	0,000	280,86	1,000	0,000	0,000	281,08	1,000	0,000	0,000
0,40	283,33	1,000	0,000	0,003	286,65	0,999	0,000	0,006	286,88	0,999	0,000	0,006
0,45	288,46	0,998	0,000	0,005	291,94	0,998	0,002	0,011	292,17	0,998	0,002	0,011
0,50	293,33	0,996	0,001	0,007	296,96	0,996	0,004	0,016	297,19	0,996	0,004	0,016
0,55	298,16	0,993	0,001	0,009	301,92	0,993	0,006	0,022	302,16	0,993	0,006	0,022
0,60	303,14	0,990	0,002	0,012	307,05	0,989	0,010	0,027	307,28	0,989	0,010	0,027
0,65	308,52	0,985	0,003	0,014	312,58	0,984	0,015	0,033	312,81	0,984	0,015	0,033
0,70	314,61	0,978	0,004	0,017	318,85	0,976	0,021	0,039	319,08	0,976	0,021	0,039
0,75	321,92	0,968	0,006	0,020	326,35	0,966	0,030	0,047	326,59	0,966	0,030	0,047
0,80	331,34	0,954	0,008	0,024	336,03	0,950	0,045	0,056	336,27	0,950	0,045	0,056
0,85	344,83	0,929	0,013	0,030	349,89	0,924	0,068	0,068	350,13	0,924	0,068	0,068
\bar{E} (kJ/mol)	292,87				296,46				296,69			
S_α	29,21				30,06				30,06			
CV (%)	9,97				10,14				10,13			

Tabla 6.A.12: Energía de activación de la etapa **R6** de la mezcla **RCM50** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	324,79	1,000	0,000	0,000	326,67	1,000	0,000	0,000	327,01	1,000	0,000	0,000
0,20	335,40	1,000	0,000	0,000	337,59	1,000	0,000	0,000	337,94	1,000	0,000	0,000
0,25	342,80	1,000	0,000	0,000	345,23	1,000	0,000	0,000	345,57	1,000	0,000	0,000
0,30	348,48	1,000	0,000	0,000	351,09	1,000	0,000	0,000	351,43	1,000	0,000	0,000
0,35	353,17	1,000	0,000	0,000	355,94	1,000	0,000	0,000	356,28	1,000	0,000	0,000
0,40	357,30	1,000	0,000	0,000	360,20	1,000	0,000	0,000	360,54	1,000	0,000	0,000
0,45	361,14	1,000	0,000	0,000	364,16	1,000	0,000	0,001	364,51	1,000	0,000	0,001
0,50	364,87	1,000	0,000	0,000	368,03	1,000	0,000	0,001	368,37	1,000	0,000	0,001
0,55	368,70	1,000	0,000	0,000	371,99	1,000	0,000	0,001	372,33	1,000	0,000	0,001
0,60	372,80	1,000	0,000	0,000	376,23	1,000	0,000	0,001	376,58	1,000	0,000	0,001
0,65	377,45	1,000	0,000	0,000	381,05	1,000	0,000	0,001	381,39	1,000	0,000	0,001
0,70	383,04	1,000	0,000	0,000	386,85	1,000	0,000	0,001	387,19	1,000	0,000	0,001
0,75	390,23	1,000	0,000	0,000	394,31	1,000	0,000	0,001	394,65	1,000	0,000	0,001
0,80	400,37	1,000	0,000	0,001	404,84	1,000	0,000	0,001	405,18	1,000	0,000	0,001
0,85	416,66	1,000	0,000	0,001	421,79	1,000	0,000	0,001	422,12	1,000	0,000	0,001
\bar{E} (kJ/mol)	366,48				369,73				370,07			
S_α	24,72				25,59				25,58			
CV (%)	6,74				6,92				6,91			

Tabla 6.A.13: Energía de activación de la etapa **R1** de la mezcla **RCM75** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	99,70	0,981	0,003	0,016	97,82	0,978	0,018	0,036	98,02	0,979	0,018	0,036
0,20	100,15	0,982	0,003	0,015	98,12	0,980	0,017	0,035	98,33	0,980	0,017	0,035
0,25	100,91	0,983	0,003	0,015	98,79	0,981	0,016	0,034	99,01	0,981	0,016	0,034
0,30	101,75	0,984	0,003	0,015	99,57	0,981	0,016	0,034	99,79	0,981	0,016	0,034
0,35	102,60	0,984	0,003	0,014	100,38	0,982	0,015	0,033	100,60	0,982	0,015	0,033
0,40	103,45	0,985	0,003	0,014	101,20	0,983	0,014	0,032	101,43	0,983	0,014	0,032
0,45	104,33	0,985	0,003	0,014	102,06	0,983	0,014	0,032	102,29	0,983	0,014	0,032
0,50	105,25	0,986	0,003	0,014	102,96	0,984	0,013	0,031	103,19	0,984	0,013	0,031
0,55	106,24	0,986	0,002	0,013	103,93	0,985	0,013	0,031	104,16	0,985	0,013	0,031
0,60	107,36	0,987	0,002	0,013	105,03	0,985	0,012	0,030	105,26	0,985	0,012	0,030
0,65	108,66	0,988	0,002	0,013	106,32	0,986	0,012	0,029	106,55	0,986	0,012	0,029
0,70	110,25	0,988	0,002	0,012	107,89	0,987	0,011	0,029	108,13	0,987	0,011	0,029
0,75	112,32	0,989	0,002	0,012	109,95	0,988	0,010	0,028	110,19	0,988	0,010	0,028
0,80	115,26	0,990	0,002	0,011	112,88	0,989	0,009	0,026	113,12	0,989	0,009	0,026
0,85	119,94	0,991	0,002	0,011	117,54	0,990	0,008	0,024	117,80	0,990	0,008	0,024
\bar{E} (kJ/mol)	106,55				104,30				104,53			
S_α	5,87				5,75				5,76			
CV (%)	5,51				5,51				5,51			

Tabla 6.A.14: Energía de activación de la etapa **R2** de la mezcla **RCM75** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	179,13	0,998	0,000	0,005	180,37	0,998	0,002	0,011	180,55	0,998	0,002	0,011
0,20	187,18	0,998	0,000	0,005	188,72	0,998	0,002	0,011	188,90	0,998	0,002	0,011
0,25	193,25	0,998	0,000	0,005	195,04	0,998	0,002	0,012	195,22	0,998	0,002	0,011
0,30	198,18	0,998	0,000	0,005	200,17	0,998	0,002	0,012	200,35	0,998	0,002	0,012
0,35	202,42	0,998	0,000	0,005	204,59	0,998	0,002	0,012	204,76	0,998	0,002	0,012
0,40	206,23	0,998	0,000	0,005	208,56	0,998	0,002	0,012	208,73	0,998	0,002	0,012
0,45	209,87	0,998	0,000	0,005	212,36	0,998	0,002	0,012	212,53	0,998	0,002	0,012
0,50	213,48	0,998	0,000	0,005	216,12	0,998	0,002	0,012	216,28	0,998	0,002	0,012
0,55	217,22	0,998	0,000	0,005	220,02	0,998	0,002	0,012	220,19	0,998	0,002	0,012
0,60	221,29	0,998	0,000	0,005	224,27	0,998	0,002	0,013	224,43	0,998	0,002	0,013
0,65	225,96	0,998	0,000	0,006	229,14	0,998	0,002	0,013	229,30	0,998	0,002	0,013
0,70	231,63	0,998	0,000	0,006	235,05	0,997	0,002	0,013	235,21	0,997	0,002	0,013
0,75	239,00	0,998	0,000	0,006	242,75	0,997	0,002	0,013	242,91	0,997	0,002	0,013
0,80	249,51	0,997	0,000	0,006	253,73	0,997	0,003	0,014	253,88	0,997	0,003	0,014
0,85	266,78	0,997	0,001	0,006	271,77	0,997	0,003	0,014	271,91	0,997	0,003	0,014
\bar{E} (kJ/mol)	216,08				218,84				219,01			
S_α	23,83				24,86				24,85			
CV (%)	11,03				11,36				11,35			

Tabla 6.A.15: Energía de activación de la etapa **R3** de la mezcla **RCM75** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	148,73	0,998	0,000	0,006	148,17	0,997	0,002	0,013	148,39	0,997	0,002	0,013
0,20	160,08	0,997	0,001	0,007	159,86	0,996	0,003	0,016	160,08	0,996	0,003	0,016
0,25	169,93	0,996	0,001	0,008	170,05	0,995	0,004	0,018	170,26	0,995	0,004	0,018
0,30	178,78	0,995	0,001	0,008	179,23	0,994	0,005	0,020	179,44	0,994	0,005	0,020
0,35	187,03	0,994	0,001	0,009	187,79	0,993	0,006	0,021	188,00	0,993	0,006	0,021
0,40	195,01	0,993	0,001	0,010	196,08	0,992	0,007	0,023	196,29	0,992	0,007	0,023
0,45	203,00	0,991	0,002	0,011	204,40	0,991	0,008	0,025	204,60	0,991	0,008	0,025
0,50	211,33	0,990	0,002	0,012	213,06	0,989	0,010	0,027	213,26	0,989	0,010	0,027
0,55	220,34	0,989	0,002	0,012	222,45	0,988	0,011	0,028	222,65	0,988	0,011	0,028
0,60	230,51	0,987	0,002	0,013	233,05	0,986	0,013	0,031	233,24	0,986	0,013	0,031
0,65	242,57	0,984	0,003	0,014	245,63	0,983	0,015	0,033	245,81	0,983	0,015	0,033
0,70	257,70	0,981	0,003	0,016	261,41	0,980	0,018	0,036	261,60	0,980	0,018	0,036
0,75	278,08	0,977	0,004	0,017	282,70	0,975	0,022	0,040	282,87	0,975	0,022	0,040
0,80	308,33	0,969	0,006	0,020	314,31	0,967	0,029	0,046	314,47	0,968	0,029	0,046
0,85	359,94	0,955	0,008	0,024	368,30	0,952	0,044	0,055	368,42	0,952	0,044	0,055
\bar{E} (kJ/mol)	223,42				225,77				225,96			
S_α	58,29				60,77				60,74			
CV (%)	26,09				26,92				26,88			

Tabla 6.A.16: Energía de activación de la etapa **R4** de la mezcla **RCM75** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	237,36	0,999	0,000	0,003	240,17	0,999	0,001	0,007	240,36	0,999	0,001	0,007
0,20	243,92	1,000	0,000	0,002	246,93	1,000	0,000	0,005	247,12	1,000	0,000	0,005
0,25	248,63	1,000	0,000	0,002	251,78	1,000	0,000	0,004	251,97	1,000	0,000	0,004
0,30	252,30	1,000	0,000	0,002	255,57	1,000	0,000	0,004	255,76	1,000	0,000	0,004
0,35	255,37	1,000	0,000	0,001	258,75	1,000	0,000	0,003	258,94	1,000	0,000	0,003
0,40	258,10	1,000	0,000	0,001	261,56	1,000	0,000	0,002	261,75	1,000	0,000	0,002
0,45	260,62	1,000	0,000	0,001	264,17	1,000	0,000	0,002	264,36	1,000	0,000	0,002
0,50	263,09	1,000	0,000	0,001	266,72	1,000	0,000	0,001	266,92	1,000	0,000	0,001
0,55	265,60	1,000	0,000	0,000	269,32	1,000	0,000	0,001	269,51	1,000	0,000	0,001
0,60	268,29	1,000	0,000	0,000	272,11	1,000	0,000	0,000	272,30	1,000	0,000	0,000
0,65	271,30	1,000	0,000	0,000	275,23	1,000	0,000	0,000	275,42	1,000	0,000	0,000
0,70	274,91	1,000	0,000	0,000	278,96	1,000	0,000	0,001	279,15	1,000	0,000	0,001
0,75	279,47	1,000	0,000	0,001	283,68	1,000	0,000	0,002	283,87	1,000	0,000	0,002
0,80	285,75	1,000	0,000	0,001	290,19	1,000	0,000	0,003	290,38	1,000	0,000	0,003
0,85	295,62	1,000	0,000	0,002	300,41	1,000	0,000	0,005	300,60	1,000	0,000	0,005
\bar{E} (kJ/mol)	264,02				267,70				267,89			
S_α	15,84				16,38				16,38			
CV (%)	6,00				6,12				6,12			

Tabla 6.A.17: Energía de activación de la etapa **R5** de la mezcla **RCM75** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	227,81	0,993	0,001	0,009	229,28	0,993	0,006	0,022	229,51	0,993	0,006	0,022
0,20	236,79	0,996	0,001	0,008	238,40	0,995	0,004	0,018	238,64	0,995	0,004	0,018
0,25	243,65	0,997	0,001	0,006	245,39	0,997	0,003	0,015	245,63	0,997	0,003	0,015
0,30	249,25	0,998	0,000	0,005	251,11	0,998	0,002	0,012	251,36	0,998	0,002	0,012
0,35	254,08	0,999	0,000	0,004	256,04	0,998	0,001	0,010	256,29	0,998	0,001	0,010
0,40	258,46	0,999	0,000	0,004	260,53	0,999	0,001	0,008	260,78	0,999	0,001	0,008
0,45	262,61	0,999	0,000	0,003	264,78	0,999	0,001	0,007	265,03	0,999	0,001	0,007
0,50	266,72	1,000	0,000	0,002	268,99	1,000	0,000	0,005	269,24	1,000	0,000	0,005
0,55	270,97	1,000	0,000	0,001	273,35	1,000	0,000	0,003	273,60	1,000	0,000	0,003
0,60	275,56	1,000	0,000	0,001	278,06	1,000	0,000	0,002	278,31	1,000	0,000	0,002
0,65	280,75	1,000	0,000	0,000	283,40	1,000	0,000	0,000	283,65	1,000	0,000	0,000
0,70	286,99	1,000	0,000	0,001	289,81	1,000	0,000	0,002	290,06	1,000	0,000	0,002
0,75	294,96	1,000	0,000	0,002	298,02	1,000	0,000	0,005	298,27	1,000	0,000	0,005
0,80	306,09	0,999	0,000	0,003	309,48	0,999	0,001	0,008	309,74	0,999	0,001	0,008
0,85	323,63	0,998	0,000	0,005	327,58	0,998	0,002	0,012	327,84	0,998	0,002	0,012
\bar{E} (kJ/mol)	269,22				271,61				271,86			
S_α	26,31				26,99				27,00			
CV (%)	9,77				9,94				9,93			

Tabla 6.A.18: Energía de activación de la etapa **R6** de la mezcla **RCM75** obtenida por métodos isoconversionales (FWO, KAS y Starink).

α	FWO			KAS			Starink					
	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM	E (kJ/mol)	R^2	CME	DAM
0,15	312,82	0,981	0,004	0,016	314,08	0,979	0,019	0,037	314,43	0,979	0,019	0,037
0,20	322,40	0,980	0,004	0,016	323,95	0,978	0,019	0,038	324,30	0,978	0,020	0,038
0,25	329,01	0,979	0,004	0,017	330,76	0,977	0,020	0,038	331,12	0,977	0,020	0,038
0,30	334,06	0,978	0,004	0,017	335,98	0,977	0,021	0,039	336,33	0,977	0,021	0,039
0,35	338,23	0,978	0,004	0,017	340,28	0,976	0,021	0,039	340,63	0,976	0,021	0,039
0,40	341,88	0,978	0,004	0,017	344,05	0,976	0,021	0,039	344,40	0,976	0,021	0,039
0,45	345,25	0,977	0,004	0,017	347,53	0,975	0,022	0,040	347,88	0,975	0,022	0,040
0,50	348,53	0,977	0,004	0,017	350,92	0,975	0,022	0,040	351,27	0,975	0,022	0,040
0,55	351,87	0,977	0,004	0,017	354,38	0,975	0,022	0,040	354,73	0,975	0,022	0,040
0,60	355,45	0,976	0,004	0,018	358,08	0,974	0,023	0,041	358,43	0,974	0,023	0,041
0,65	359,48	0,976	0,004	0,018	362,25	0,974	0,023	0,041	362,60	0,974	0,023	0,041
0,70	364,32	0,976	0,004	0,018	367,27	0,973	0,023	0,041	367,62	0,974	0,023	0,041
0,75	370,52	0,975	0,005	0,018	373,70	0,973	0,024	0,042	374,05	0,973	0,024	0,042
0,80	379,24	0,974	0,005	0,018	382,75	0,972	0,025	0,042	383,10	0,972	0,025	0,042
0,85	393,16	0,974	0,005	0,019	397,22	0,971	0,025	0,043	397,56	0,971	0,025	0,043
\bar{E} (kJ/mol)	349,75				352,21				352,56			
S_α	21,60				22,36				22,35			
CV (%)	6,18				6,35				6,34			

Tabla 6.A.19: Parámetros del efecto de compensación y factor pre-exponencial de las etapas de pirólisis de las mezclas de residuos de Rosa mosqueta.

	b_1	b_2	R^2	$A (s^{-1})$
RCM25				
R1	-3,020	0,265	0,990	$1,97 \times 10^{11}$
R2	-1,428	0,239	0,999	$2,48 \times 10^{15}$
R3	-3,649	0,225	0,984	$8,23 \times 10^{13}$
R4	-1,991	0,196	0,998	$5,84 \times 10^{18}$
R5	-3,517	0,177	0,990	$6,78 \times 10^{21}$
R6	-3,040	0,130	0,997	$1,66 \times 10^{21}$
RCM50				
R1	-2,982	0,266	0,991	$3,53 \times 10^{11}$
R2	-1,921	0,237	0,998	$2,95 \times 10^{15}$
R3	-3,479	0,226	0,986	$8,10 \times 10^{17}$
R4	-2,117	0,198	0,998	$2,59 \times 10^{22}$
R5	-3,455	0,178	0,991	$1,48 \times 10^{21}$
R6	-2,869	0,128	0,998	$1,18 \times 10^{19}$
RCM75				
R1	-2,870	0,264	0,991	$8,96 \times 10^{10}$
R2	-2,033	0,238	0,998	$2,61 \times 10^{21}$
R3	-3,379	0,226	0,988	$2,77 \times 10^{20}$
R4	-2,266	0,200	0,997	$8,95 \times 10^{21}$
R5	-3,571	0,179	0,988	$2,66 \times 10^{19}$
R6	-2,681	0,127	0,998	$1,58 \times 10^{18}$

Tabla 6.A.20: Compuestos identificados mediante análisis GC-MS en el bio-oil obtenido por pirólisis de **RSM**, **RCM** y sus respectivas mezclas, **RCM25**, **RCM50** y **RCM75**.

Compuesto identificado	Área relativa pico (%)				
	RSM	RCM25	RCM50	RCM75	RCM
Oxacicloheptadec-10-eno-2-ona	0,783	4,169	17,007	17,267	43,544
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	10,235	4,620	6,054	18,085	3,833
4-Metil-3-penten-2-ona	8,620	3,463	4,389	14,675	2,753
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	16,877	5,423	4,675	0,652	6,144
1,2-Bencenodiol	1,761	11,241	6,812	0,354	1,922
Hidroquinona	2,025	3,093	4,753	3,241	4,145
3,4-Dihidro-6-hidroxi-2H-1-benzopiran-2-ona	2,548	6,736	4,673	0,801	0,409
Hidroxitolueno butilado	10,149	0,066	0,390	0,043	3,516
2,6-Dimetoxi-fenol	1,732	7,167	3,911	0,633	0,131
2-Nitro-N-[2-(4-piridinil)-etil-bencenosulfonamida	1,822	5,341	4,076	0,867	0,515
1,2,4-Trimetoxibenceno	1,042	5,733	3,668	0,442	0,202
3-Metil-2,5-furandiona	0,358	0,425	1,783	4,085	4,086
Heptacosano	4,143	0,081	0,569	2,606	2,881
Octacosano	3,948	0,144	0,771	2,203	3,210
4-Metil-1,2-bencenodiol	1,033	3,966	3,282	0,615	1,337
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	1,455	4,109	2,731	0,606	0,176
Nonadecano	5,149	0,126	0,454	1,032	2,265
Eicosano	4,292	0,154	0,552	0,758	2,443
4-Metil-fenol	0,533	1,079	1,386	3,633	1,398

2-Propen-1-ol	2,236	2,799	1,538	0,803	0,232
1,4:3,6-Dianhidro- α -D-glucopiranososa	0,600	2,393	2,256	1,009	1,148
3-Piridinol	0,935	3,354	2,398	0,273	0,412
2-Butanona	1,612	0,671	0,896	3,480	0,680
Alcohol homovanílico	0,584	3,326	2,514	0,164	0,088
Heneicosano	1,645	0,098	0,529	2,028	1,831
Fenol	0,555	0,814	1,072	2,833	0,539
Éster metílico del ácido 9-octadecenoico (Z)	0,646	0,692	0,933	1,651	1,244
3',5'-Dimetoxiacetofenona	0,830	1,884	1,343	0,190	0,068
Hexadecano	2,633	0,069	0,114	0,132	1,166
4-Etil-2-metil-fenol	0,203	2,292	0,951	0,245	0,184
Ácido n-hexadecanoico	0,112	0,272	0,553	1,716	1,111
1-(2,4,6-Trihidroxifenil)- 2-pentanona	0,581	1,037	1,186	0,639	0,149
Ácido 4-hidroxi-3-metoxi- bencenoacético	0,825	1,252	0,905	0,402	0,131
Resorcinol	0,515	0,939	0,770	0,668	0,360
Éster metílico del ácido 15-metil-hexadecanoico	0,131	0,092	0,575	1,308	1,054
2-Metoxi-3-(2-propenil)- fenol	0,609	1,065	0,721	0,203	0,399
2,5-Dimetil-furano	0,198	0,244	0,339	1,457	0,321
2-Metil-fenol	0,088	0,367	0,562	1,232	0,308
Benceno	0,516	0,225	0,280	1,223	0,261
Éster dimetílico del ácido 3,4-dietil-2,4-hexadienodioico	0,401	1,200	0,723	0,113	0,060
1,6-anhidro- β -D- glucopiranososa	0,643	0,635	0,679	0,403	0,114
2-Metoxi-4-vinilfenol	0,640	0,905	0,548	0,137	0,038

2-Metoxi-furano	0,343	0,156	0,315	0,731	0,562
1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)- etanona	0,262	1,088	0,652	0,000	0,000
Éster metílico del ácido hexadecanoico	0,233	0,385	0,565	0,426	0,280
2,6-Dimetoxi-4- (2-propenil)-fenol	0,071	0,862	0,453	0,244	0,075
4-Etil-2-metoxi-fenol	0,220	0,538	0,435	0,112	0,072
p-Xyleno + o-Xyleno	0,218	0,152	0,199	0,655	0,118
Hexametil-ciclotrisiloxano	0,853	0,025	0,074	0,000	0,377
Éster bis(trimetilsilílico) del ácido metilfosfónico	0,259	0,477	0,443	0,000	0,129
2-Hidroxi-3-metil-2- ciclopenten-1-ona	0,029	0,255	0,273	0,295	0,142
3,5,5-Trimetil-2-hexeno	0,197	0,080	0,094	0,442	0,083
Tolueno	0,185	0,082	0,114	0,354	0,105
3-Metil-octano	0,167	0,070	0,091	0,305	0,115
2-Metoxi-fenol	0,121	0,269	0,276	0,000	0,000
2,4-Dimetil-furano	0,021	0,070	0,087	0,354	0,088
3,5-Dimetil-fenol	0,000	0,083	0,122	0,233	0,157
2,3-Anhidro-D-galactosano	0,064	0,193	0,154	0,068	0,037
Eugenol	0,036	0,227	0,157	0,025	0,069
3,4-Dimetil-fenol	0,000	0,063	0,102	0,190	0,117
4-Etil-fenol	0,029	0,077	0,072	0,066	0,168
(1-Metiletil)-benceno	0,111	0,039	0,067	0,134	0,054
(Eteniloxi)-benceno	0,095	0,125	0,094	0,000	0,084
2,3-Dimetil-octano	0,000	0,004	0,135	0,110	0,053
1-Metil-2,5-pirrolidinediona	0,000	0,091	0,112	0,000	0,047
2,5-Dimetil-fenol	0,000	0,060	0,082	0,093	0,000
3-Etil-fenol	0,011	0,017	0,028	0,035	0,108

CAPÍTULO 6. ESTUDIO DE LA CO-PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE ROSA MOSQUETA

Éster metílico del ácido 2-metil-2-propenoico	0,017	0,017	0,025	0,049	0,000
--	-------	-------	-------	-------	-------

Capítulo 7

Pirólisis en sistema fluidizado burbujeante biomasa-arena

Los sistemas gas-sólido fluidizados son ampliamente empleados como reactores químicos en la industria de procesos, particularmente en tratamientos termoquímicos tales como pirogasificación y combustión, principalmente debido a la uniformidad de temperatura alcanzada en el reactor, además de presentar una operación relativamente sencilla (Yu y col., 2022).

En los sistemas fluidizados para procesos de pirólisis, gasificación o combustión, el sólido de biomasa particulado se alimenta en forma continua o discontinua al reactor que contiene un sólido inerte que cumple el rol de soporte en la fluidización y de promoción del intercambio térmico (Bai y Si, 2020). Las reacciones de pirólisis y gasificación son de naturaleza endotérmica, por lo que el reactor (o el agente gasificante) debe ser calefaccionado. El agente gasificante o el gas inerte (en el caso de meros procesos pirolíticos) se alimenta al reactor desde la sección inferior utilizando un caudal suficiente que permita fluidizar el lecho de sólidos.

El empleo de lechos fluidizados para los tratamientos termoquímicos presenta ciertas ventajas por sobre los lechos fijos o lechos móviles. La principal de ellas es el elevado nivel de mezclado alcanzado, facilitando el intercambio de calor y materia. Además, el comportamiento similar al de un líquido, permite la operación continua y automatizada en forma relativamente simple. Por otra parte, la velocidad de transferencia de calor entre un lecho fluidizado y un objeto sumergido es

alta; por lo cual los intercambiadores de calor colocados en el interior de lechos fluidizados requieren de áreas superficiales menores en comparación con los sistemas no fluidizados (Soria y col., 2012).

El objetivo planteado en este capítulo fue realizar un estudio preliminar de la fluidización del par biomasa/arena en prototipo construido en acrílico transparente para estudiar la velocidad de mínima fluidización, expansión de lecho, y grado de mezclado del par sólido. Luego, en un reactor de iguales dimensiones y características construido en acero inoxidable, se estudió el rendimiento hacia gas de síntesis en la pirólisis a diferentes niveles de temperatura.

7.1. Descripción general de los sistemas fluidizados gas-sólido

7.1.1. Pérdida de carga y velocidad de mínima fluidización

Si se hace pasar un determinado caudal de gas a través de un conjunto de partículas confinadas en un recipiente, el mismo atravesará el lecho percolando entre los intersticios de sólidos (espacios interparticulares), produciendo una pérdida de carga debido a las fuerzas de arrastre. Si el caudal de gas es suficiente, producirá una fluidización incipiente al equipararse el peso aparente de las partículas con la fuerza de arrastre. La velocidad superficial del gas¹ que produce la fluidización incipiente se conoce como *velocidad de mínima fluidización*, U_{mf} . Cuando la velocidad superficial del gas, U es menor que U_{mf} , se dice que el sistema gas-sólido conforma un lecho fijo, mientras que si U es mayor que U_{mf} , el sistema gas-sólido se comporta como un lecho fluidizado.

Al incrementarse el caudal de gas en la condición de lecho fijo, la pérdida de carga (Δp) aumenta en una relación aproximadamente lineal, hasta alcanzar la fluidización incipiente, condición en la cual la pérdida de carga es máxima: $\Delta p = \Delta p_{max}$, ligeramente superior a la presión estática del lecho. Un caudal levemente mayor

¹La velocidad superficial hace referencia al caudal de gas por unidad de superficie transversal de lecho vacío

produce un “desbloqueo” del lecho como consecuencia de que las fuerzas de arrastre superan a las fuerzas cohesivas entre partículas, incrementando la porosidad del lecho desde ε_m a ε_{mf} , resultando en una leve disminución de la pérdida de carga hasta alcanzar la presión estática del lecho (peso del lecho de partículas dividido por la sección transversal, W/A_t) (Kunii y Levenspiel, 1991), como se puede ver en el ejemplo de curva de fluidización presentada en la Fig. 7.1. Una vez que el lecho se encuentra fluidizado, un aumento posterior de la velocidad superficial, no causará incrementos de la pérdida de carga. Esto se debe a que el lecho se expande a fin de absorber la resistencia producida por el gas.

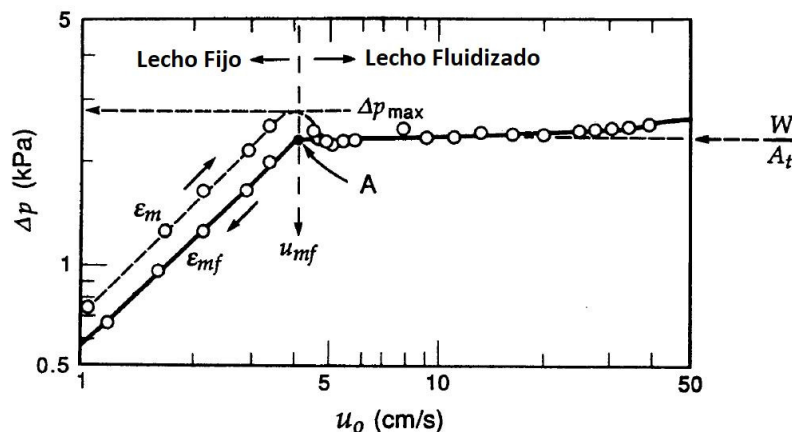


Figura 7.1: Curva de fluidización para partículas de tamaño uniforme de arena de $160 \mu m$ (adaptada de Kunii y Levenspiel (1991)).

Al disminuir lentamente el caudal de gas, desde la condición fluidizada hasta alcanzar valores de $U \simeq U_{mf}$, cesará la fluidización con un valor de porosidad del lecho propia de la condición de mínima fluidización (ε_{mf}). Una vez anulado el caudal de gas, si se perturba el lecho de partículas mediante pequeños golpes, la porosidad podrá disminuir hasta el valor ε_m .

En los casos que exista una distribución de partículas de diferente tamaño y densidad, la fluidización no será simultánea para el conjunto completo. Para un determinado caudal de gas, las partículas más pequeñas y/o menos densas fluidizarán, mientras que aquellas más grandes y/o más densas no lo harán. Esto produce que la fluidización del lecho sea parcial con valores intermedios en la pérdida de carga, tal como se muestra en la Fig. 7.2.

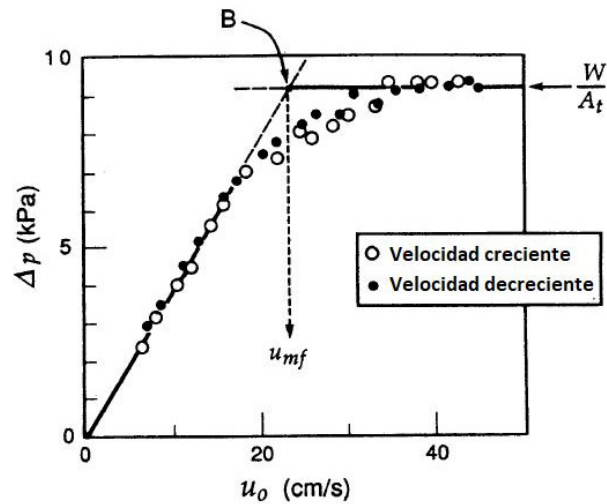


Figura 7.2: Curva de fluidización para un lecho conformado por una distribución de tamaño de partículas sólidas. (adaptada de Kunii y Levenspiel (1991)).

En sistemas de partículas mixtas, la velocidad superficial de mínima fluidización se define por convención como la intersección de la recta de lecho fijo con la horizontal W/A_t (Punto B) (Kunii y Levenspiel, 1991)

7.1.2. Expansión del lecho

En sistemas gas-sólido, la expansión del lecho se entiende como el aumento de volumen (o equivalente en altura) del lecho de partículas, como consecuencia del paso del agente fluidizante. Esta variable es de importancia en el diseño de reactores puesto que supone un indicador de las dimensiones que deberá poseer el equipo para minimizar la pérdida de sólidos.

En el régimen de lecho fijo, incrementos en el caudal no generan cambios en la altura del lecho (la distancia entre partículas permanece invariable). Alcanzada la condición de fluidización incipiente, se produce una expansión del lecho, con el aumento de altura hasta alcanzar el valor de H_{mf} . A partir de allí, ocurrirá la expansión del lecho como consecuencia del aumento de la porosidad (ε), siendo posible calcular la altura del lecho (H) según la siguiente expresión (Rhodes, 2008):

$$H = \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{1 - \varepsilon} H_{mf} \quad (7.1)$$

7.1.3. Clasificación de Geldart de los sólidos

Geldart (1973) clasificó las partículas sólidas en cuatro categorías en función de su tamaño (diámetro medio, \bar{d}_p), densidad (ρ_{ap}), y de la densidad del fluido (ρ_g) utilizado para la fluidización. Esta categorización de los sólidos, en partículas Geldart A, B, C y D, permite caracterizar el comportamiento fluidodinámico que tendrán los mismos, incluyendo el tipo de régimen de fluidización esperable. Se presenta en la Fig. 7.3 el diagrama de clasificación de sólidos de Geldart, adaptado por Kunii y Levenspiel (1991).

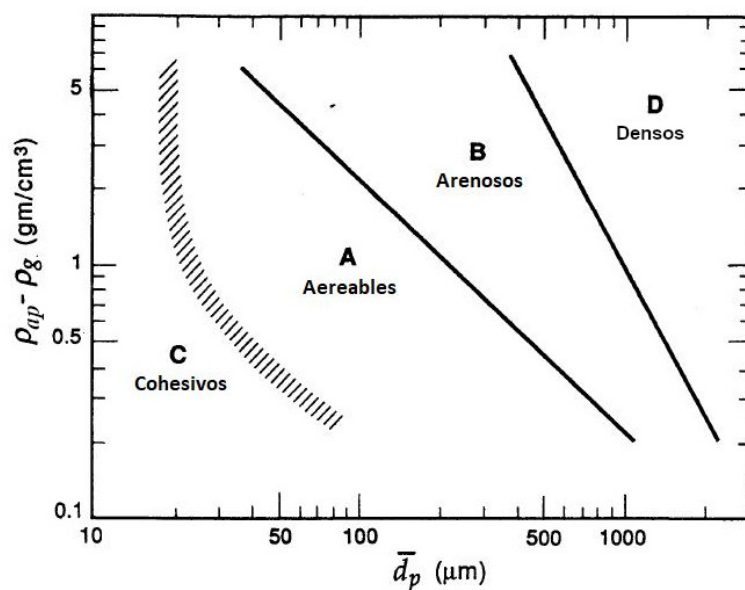


Figura 7.3: Diagrama de clasificación de partículas sólidas de Geldart (1973) (adaptada de Kunii y Levenspiel (1991)).

Se observa en el diagrama, regiones que cubren el comportamiento de los sólidos desde los más pequeños (Geldart C) a los de mayor tamaño y densidad (Geldart D):

- **Geldart C:** Son las partículas más pequeñas y menos densas. Constituyen polvos muy finos y altamente cohesivos. Son difíciles de fluidizar como consecuencia de que las fuerzas cohesivas entre partículas son de mayor magnitud que las fuerzas de arrastre. Tienden a formar aglomerados compactos, impidiendo la fluidización. Ejemplos: talco, harina, azúcar impalpable.

- **Geldart A:** Son partículas “aereables”, siendo las más adecuadas para los procesos industriales de catálisis en lechos fluidizados. Estas partículas fluidizan fácilmente de manera homogénea o suave (sin la formación de burbujas o bolsones de gas) a bajos caudales de gas. Ejemplo: catalizadores de *cracking* catalítico.
- **Geldart B:** Son partículas perfectamente fluidizables, con formación de burbujas de gas que crecen en su ascenso a través del lecho. La velocidad de mínimo burbujeo (U_{mb}) es coincidente con la velocidad de mínima fluidización ($U_{mb} = U_{mf}$). La arena es un ejemplo perfecto de esta clasificación de sólidos, por lo que a este conjunto se lo conoce como sólidos “arenosos”.
- **Geldart D:** Son partículas densas y de gran tamaño. Presentan un comportamiento errático en su fluidización. En lechos de gran profundidad presentan dificultad para fluidizar, generando canales. Este tipo de partículas son aptos para lechos de chorro o *spouted-bed* y en secaderos, que serán poco profundos y de sección considerable. Ejemplo: granos de café, carbón a gasificar, partículas de urea granulada.

7.2. Análisis fluidodinámico de prototipo frío de un lecho de biomasa-arena fluidizado con aire

Previo al estudio de la pirólisis de biomasa en lecho fluidizado, se analizó el comportamiento fluidodinámico de la biomasa con un soporte de arena en prototipo frío fluidizado con aire. Particularmente, se realizó la determinación de la velocidad de mínima fluidización de diferentes mezclas arena-biomasa y se estudió la expansión del lecho de partículas en un prototipo construido en acrílico.

7.2.1. Caracterización del sólido inerte

El agregado de sólidos inertes al lecho con biomasa (por ejemplo, arena, partículas cerámicas o vidrio), facilita la transferencia de calor y cantidad de movimiento entre las partículas, disminuye la aglomeración y mejora la calidad de fluidización (Bai y Si, 2020).

En los estudios de la presente tesis, se utilizó arena del río Paraná, previamente caracterizada en experiencias del grupo de investigación (Toschi y col., 2021). La densidad de la misma es $\rho_s = 2650 \text{ kg/m}^3$, igual a la densidad aparente, ρ_{ap} , por tratarse de un sólido no-poroso.

La distribución de tamaño de partículas, determinada con un tren de tamices, fue previamente reportada por Toschi y col. (2021) y se muestra en la Tabla. 7.1.

Tabla 7.1: Análisis granulométrico de la muestra de arena utilizada como soporte en fluidización (Toschi y col., 2021)

N° Tamiz*	Tamaño abertura (μm)	Retención por tamiz (%)	Retención acumulada (%)
18	1000	0,744	0,744
30	600	34,494	35,238
40	425	22,987	58,225
70	210	32,383	90,608
120	125	3,186	93,794
>120	<125	6,207	100

* Según norma ASTM E-11

Con el fin de utilizar partículas de inerte en la clase Geldart B, se trabajó con la fracción pasante tamiz 30 y retenida en el tamiz 40, siendo el rango de diámetros de partícula: $425 \mu m \leq d_p \leq 600 \mu m$.

Finalmente, un análisis de difracción de rayos X en un difractómetro DII Max-C, Rigaku, con un barrido desde 3° a 60° (2θ) a una velocidad de $3^\circ/min$ con un ánodo de Cu $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$, y filtro de Ni , mostró que la muestra de arena contenía como

principal mineral, el cuarzo (SiO_2) y como escaso, feldespatos.

7.2.2. Determinación de la velocidad de mínima fluidización

Como se definió anteriormente, la velocidad de mínima fluidización, U_{mf} corresponde a la velocidad superficial mínima de gas requerida para que las fuerzas gravitacionales sean equiparadas por la fuerza de arrastre vertical ejercida por el fluido sobre las partículas. Esta propiedad es independiente de la masa, volumen o altura del lecho sólido a fluidizar, así como del recipiente utilizado, siendo característica del par sólido-fluido.

Para la determinación de U_{mf} de la arena, de los residuos RSM, OU y BP, y de las mezclas, se utilizó el sistema experimental construido en acrílico que se muestra en la Fig. 7.4.

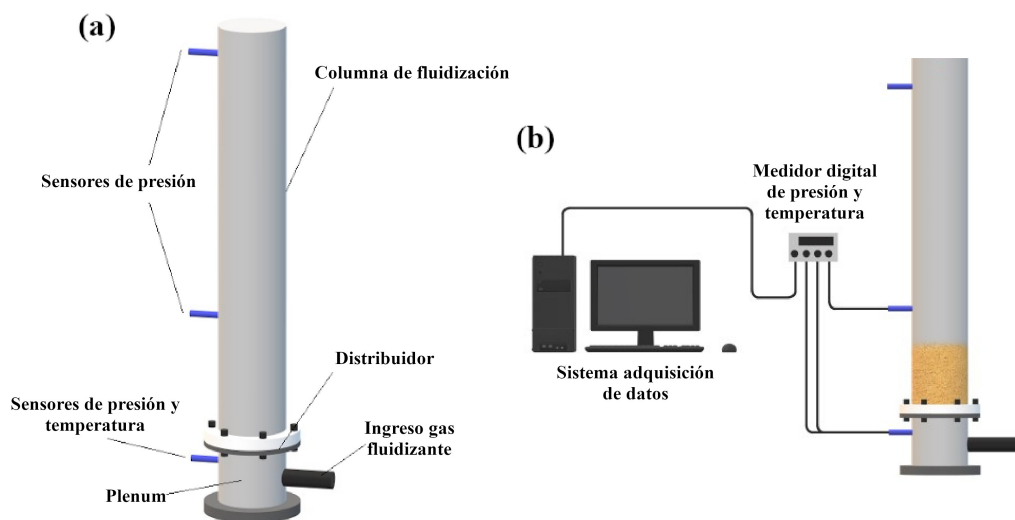


Figura 7.4: (a) Esquema de las partes del equipo de fluidización construido en acrílico; y (b) Representación del equipo conectado al sistema de adquisición de datos con registro de velocidad lineal, temperatura y diferencia de presión entre las posiciones de los sensores.

La columna de fluidización, cuya forma es cilíndrica, posee un diámetro de 5,3 *cm* y una altura de 45 *cm*, con una placa distribuidora perforada. Para evitar la fuga de

partículas pequeñas, se colocó adicionalmente una red permeable en el distribuidor. El lecho de partículas se fluidizó con aire utilizando un compresor de 3kW y 2860 rpm (GREENCO 2RB 710-7AH26), midiendo el caudal volumétrico de aire a la salida del mismo con un anemómetro de hilo caliente. El caudal volumétrico efectivo en el interior del lecho debió corregirse luego por diferencias en la sección del mismo y por el pequeño aumento de la temperatura del gas (1 ó 2 °C).

En primer lugar se realizó la calibración del equipo considerando la pérdida de carga debida a la placa distribuidora (incluyendo la red permeable). Para ello, se realizaron pruebas variando el caudal de gas y registrando la pérdida de carga con la columna completamente vacía. De este modo, sobre la columna conteniendo el lecho de partículas, se resta la pérdida de carga en el distribuidor para obtener el valor real de la pérdida de carga correspondiente al lecho de partículas únicamente:

$$\Delta p_{lecho} = \Delta p_{TOTAL} - \Delta p_{distribuidor} \quad (7.2)$$

El estudio de la fluidización de arena, biomasa pura y mezclas de biomasa con arena al 10, 20, 30 y 40% (v/v), se realizó por triplicado para construir las curvas de fluidización y determinar el valor de U_{mf} . El tamaño de partículas de biomasa utilizado se restringió entre 425 μm y 710 μm , asegurando que los sólidos correspondieran al grupo Geldart B. El valor de U_{mf} se obtiene de la intersección de las rectas de ajuste de la zona fluidizada y de lecho fijo en la curva de fluidización construida con caudal volumétrico decreciente de gas (Soanuch y col., 2020; Toschi y col., 2021). La altura de lecho total (arena + biomasa) utilizada en todas las experiencias fue de 4 cm.

En la Fig. 7.5 se muestra la curva de fluidización de las mezclas de arena con RSM (Fig. 7.5(a)), OU (Fig. 7.5(b)) y BP (Fig. 7.5(c)). Como se puede observar, el residuo RSM puro (sin arena de soporte) fue el que mayor pérdida de carga presentó en régimen fluidizado, debido al mayor valor de la densidad de lecho para este residuo (ver Tabla 2.2). Con el incremento sucesivo en la proporción de arena, la pérdida de carga en régimen fluidizado aumenta, como consecuencia del aumento de peso del lecho. Este comportamiento también fue reportado por diversos autores (Bai y Si, 2020; Emiola-Sadiq y col., 2021; Toschi y col., 2021).

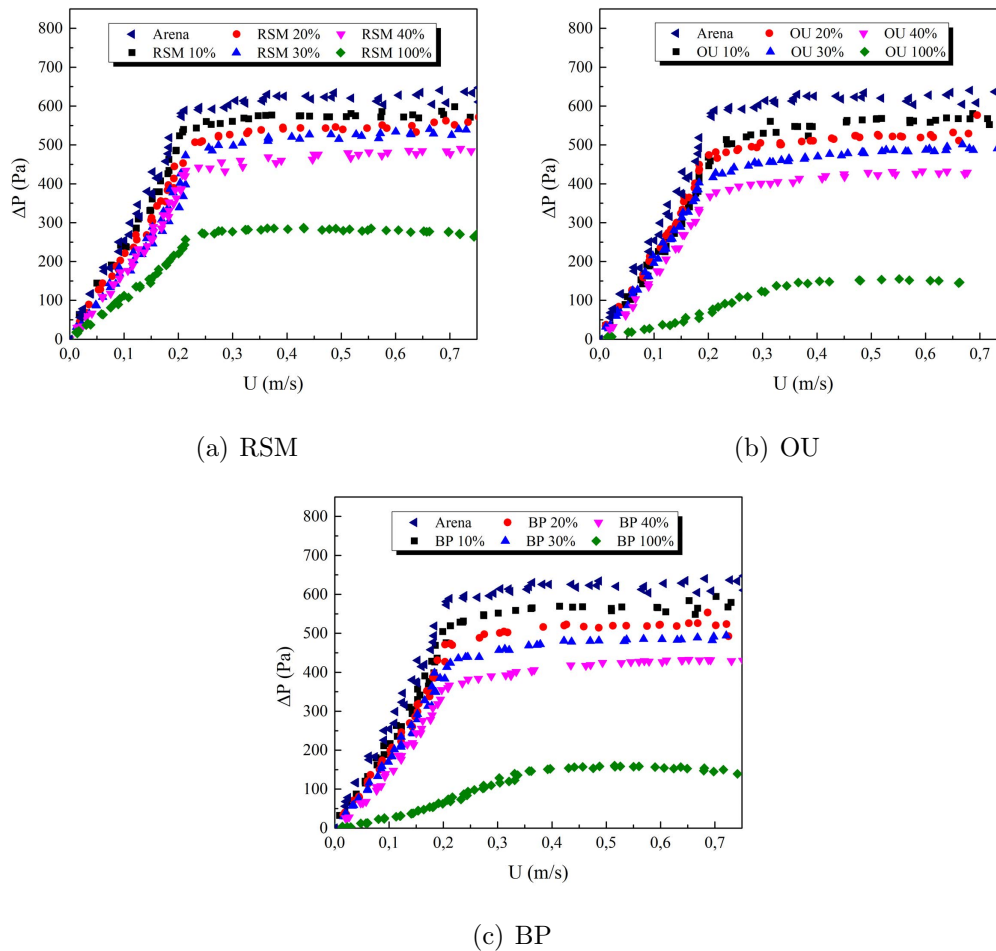


Figura 7.5: Curvas de fluidización con aire para mezclas de arena con los residuos (a) RSM, (b) OU, y (c) BP.

La velocidad de mínima fluidización se calculó mediante la intersección de rectas de ajuste de las curvas de fluidización mostradas en la Fig. 7.5, para los sólidos puros y mezclas. La velocidad de mínima fluidización obtenida para el lecho de arena sin biomasa resultó: $U_{mf} = 0,233 \text{ m/s}$, mientras que la correspondiente para lechos con biomasa se muestra en la Tabla 7.2.

En las tres mezclas binarias, se evidencia una tendencia al incremento de la velocidad de mínima fluidización con el agregado de biomasa, respecto de la correspondiente para un lecho de arena pura. Toschi y col. (2021) y Emiola-Sadiq y col. (2021) obtuvieron similares resultados en la fluidización de partículas de aserrín de madera, reportando un aumento en la velocidad de mínima fluidización con el agregado de biomasa en la mezcla. Existen múltiples razones que pueden conducir

Tabla 7.2: Velocidad de mínima fluidización de las mezclas biomasa-arena

Contenido de biomasa (%)	U_{mf} (m/s)		
	RSM	OU	BP
10	0,236	0,258	0,246
20	0,258	0,230	0,250
30	0,281	0,232	0,251
40	0,255	0,242	0,258
100	0,254	0,394	0,431

a un incremento en los valores de U_{mf} , por ejemplo, un mayor valor de porosidad del lecho² (Oliveira y col., 2013), y la introducción de partículas de mayor tamaño (Pérez y col., 2018), o de partículas irregulares con menor esfericidad (Soanuch y col., 2020).

En la Fig. 7.6 se muestran las imágenes de las partículas sólidas, observadas con una lupa binocular estereoscópica, empleando igual magnificación. En primer lugar, se observa que el tamaño de partícula de las tres muestras de biomasa es más grandes que el correspondiente a la arena, lo cual es coherente con el tamaño de tamiz utilizado para cada muestra. Esta diferencia podría explicar el aumento en U_{mf} de las biomásas con respecto a la arena.

En segundo lugar, se puede observar que la morfología del sólido RSM se asemeja más a la de la arena que a la de las demás muestras. Esto podría explicar la mayor proximidad del valor de U_{mf} de este residuo con el correspondiente a la arena, frente a los otros dos (OU y BP). Ambos sólidos (arena y RSM) presentan bordes levemente más redondeados y con geometría más próxima a una esfera en comparación con los residuos OU y BP. Esto produciría que los valores de U_{mf} de la arena y el residuo RSM fueran menores. En cambio, geometrías muy irregulares, con bordes angulosos y baja esfericidad, dan lugar a valores más elevados de U_{mf} , como en los casos de OU y BP (Soanuch y col., 2020).

Por último, los valores de porosidad del lecho en los casos de los residuos OU

²Porosidad de lecho: $\varepsilon_l = 1 - \rho_l/\rho_{ap}$

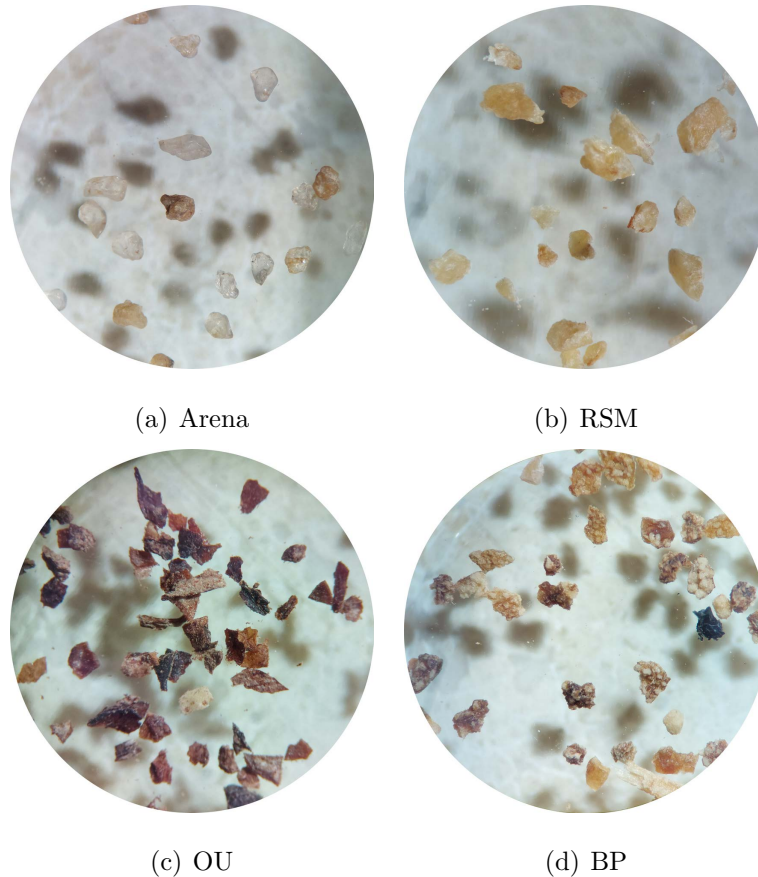


Figura 7.6: Partículas sólidas de (a) arena, (b) RSM, (c) OU, y (d) BP, observadas mediante lupa binocular estereoscópica.

($\varepsilon_l = 0,526$) y BP ($\varepsilon_l = 0,485$) son más elevados que los correspondientes a la arena ($\varepsilon_l = 0,385$) y el residuo RSM ($\varepsilon_l = 0,407$). Esto se observa también en la menor pendiente en las curvas de fluidización (Fig. 7.5), para la condición de lecho fijo, de los residuos BP y OU. Este factor afecta a la velocidad de mínima fluidización, produciendo un incremento en la misma (Oliveira y col., 2013).

Las partículas de biomasa (especialmente aquellas de pequeño tamaño), presentan fuerzas cohesivas importantes, en muchos casos reforzadas por cargas electrostáticas producidas por la fricción entre gas fluidizante y las partículas. La introducción de arena en la mezcla permite reducir las fuerzas cohesivas entre partículas de biomasa, mejorando la fluidización del lecho (Toschi y col., 2021). Esto se percibió notablemente en las experiencias con las partículas de OU y BP, las cuales se cargaban fácilmente con estática.

Se puede concluir por lo tanto, que el agregado de un soporte de arena, tiene un impacto positivo en la disminución de la velocidad de mínima fluidización. Si bien este hecho podría considerarse una consecuencia beneficiosa, ya que permite operar con caudales más bajos, debe tenerse en cuenta que el valor de Δp requerido para impulsar el gas también será mayor.

7.2.3. Análisis de expansión del lecho

Para el estudio del proceso pirolítico de biomasa en lecho fluidizado, se diseñó y construyó un prototipo en acero inoxidable. Por otra parte, con el fin de estudiar el comportamiento fluidodinámico, evaluando la formación de burbujas, la existencia potencial de segregación, y la altura del lecho, se construyó una columna adicional de dimensiones análogas a las del reactor de acero, en acrílico transparente. En la Fig. 7.7 se muestra un esquema del prototipo de fluidización.

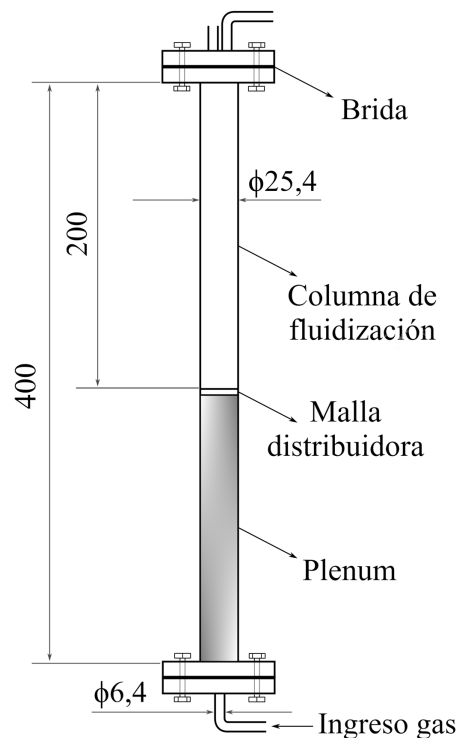


Figura 7.7: Esquema del diseño de prototipo de fluidización construido en acrílico transparente (ensayos fluidodinámicos en frío) y acero inoxidable (reactor pirolítico) (unidades de medida en *mm*).

El lecho deacrílico se cargó con sólido (primero arena y luego biomasa) hasta una altura total de $2,5\text{ cm}$ (H_0), siendo la proporción en volumen de biomasa/arena, 1:9. Luego, por la conexión inferior de $1/4''$ se hizo pasar un caudal de aire de $22,5\text{ L/min}$, el cual representa aproximadamente 3 veces la velocidad de mínima fluidización de las mezclas. Según Emiola-Sadiq y col. (2021), el incremento de la velocidad superficial de gas disminuye la probabilidad de segregación en mezclas binarias, siendo recomendado trabajar a valores de $U \geq 3U_{mf}$. Se tomaron fotografías para determinar la altura del lecho expandido en condición de fluidización. Para tales mediciones se consideraron dos parámetros de altura: H_{min} , que representa la altura mínima desde la malla distribuidora y la superficie libre, y $H_{máx}$, que es la altura máxima desde la malla distribuidora y la superficie libre (ver Fig. 7.8).

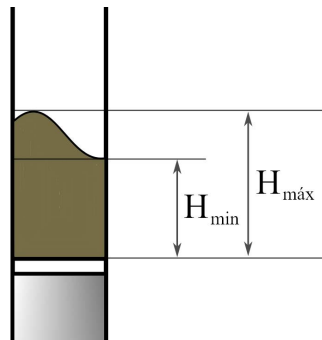


Figura 7.8: Definición de la altura de lecho (H_{min} y $H_{máx}$) empleada en las mediciones de expansión en el dispositivo deacrílico.

Para cada muestra se tomaron 100 imágenes. En la Fig. 7.9 se muestran capturas tomadas de las tres muestras de biomasa al $10\%(v/v)$. En ningún caso se observó una segregación importante de los sólidos, alcanzando un mezclado satisfactorio, con la formación de burbujas grandes, sin llegar a formar *slugs* (bolsones de gas que ocupan la sección total del lecho). Normalmente, se estima que el *slugging* axial ocurre cuando la altura del lecho es superior a dos veces el diámetro (Oliveira y col., 2013). En la imágenes de la Fig. 7.9 se puede apreciar que la expansión del lecho es tal que puede alcanzar una altura mayor que el doble de la inicial del lecho cargado, como se observa en el caso de fluidización de RSM/Arena ($H_{máx} > 2H_0$).

Luego del tratamiento de las imágenes tomadas, se confeccionó un gráfico de cajas presentado en la Fig. 7.10 con los valores de altura mínima y máxima del

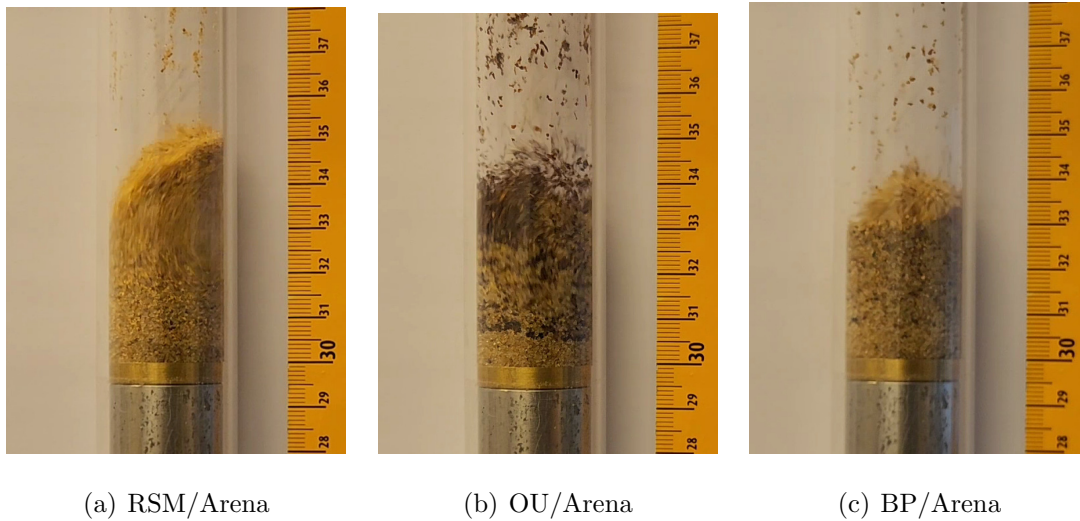


Figura 7.9: Imágenes tomadas del lecho de acrílico utilizando $22,5 L/min$ de caudal volumétrico de aire, en muestras al 10%(v/v) de (a) RSM, (b) OU, y (c) BP, con arena.

lecho para las tres mezclas de biomasa y arena.

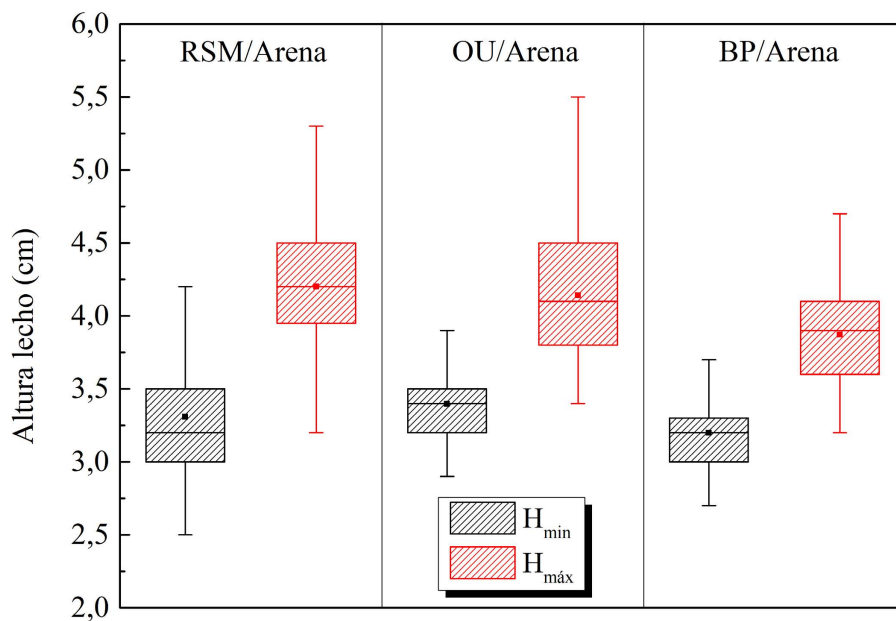


Figura 7.10: Diagrama de cajas de la expansión de lecho de las mezclas biomasa/arena al 10%(v/v), representada por H_{min} y H_{max} (Media aritmética indicada con ■).

En los resultados, se observa que no existen diferencias significativas en los valores medios de H_{min} y $H_{máx}$ entre las tres mezclas, comprendidos en los rangos $3,2\text{ cm} < H_{min} < 3,4\text{ cm}$ y $3,9\text{ cm} < H_{máx} < 4,2\text{ cm}$, lo cual implica que, en promedio, la expansión del lecho alcanza un 68%. Una mayor o menor expansión del lecho puede generarse por múltiples factores, tales como el tamaño y densidad de los sólidos, relación de velocidad superficial U/U_{mf} , y geometría de la malla distribuidora (Hilal, 2005). Para todas las experiencias realizadas, la malla distribuidora es la misma, por lo cual no es una variable considerada. La velocidad de mínima fluidización es similar en las tres muestras al 10%, y el caudal volumétrico de aire utilizado en las tres experiencias es el mismo. La densidad de lecho, ρ_t , de las muestras de orujo de uva y bagazo de pera son menores que la del residuo RSM, aunque al encontrarse en una concentración del 10%(v/v) no es esperable una influencia considerable en la mezcla.

No obstante, si se analiza la distribución completa observada en la Fig. 7.10, se puede apreciar que la distribución de datos de H_{min} y $H_{máx}$ en el par BP/Arena toma valores levemente inferiores a los restantes. Es probable que una combinación de los factores mencionados anteriormente, produzca un leve desplazamiento hacia valores menores de altura de lecho.

7.3. Estudio del proceso pirolítico de biomasa a alta temperatura en lecho fluidizado con burbujeo

Si bien las propiedades de fluidización (velocidad de mínima fluidización, expansión del lecho, formación de burbujas) se estudiaron previamente en una columna de acrílico, la reproducción en un reactor de lecho fluidizado a alta temperatura no es trivial, ya que existen efectos de la temperatura que desplazan el comportamiento respecto a lo observado en el prototipo frío. La influencia de la temperatura en el comportamiento de lechos fluidizados ha sido previamente estudiada y reportada en bibliografía (Yates, 1996), mostrando que para partículas

del grupo Geldart B, la velocidad de mínima fluidización disminuye con la temperatura, mientras que la velocidad terminal aumenta. Por otra parte, la porosidad del lecho aumenta con la temperatura, implicando una expansión levemente mayor comparada a la observada en el prototipo frío. Estos efectos son resultado del incremento de la viscosidad y disminución de la densidad del gas con la temperatura, provocando alteraciones en las fuerzas de arrastre (Yates, 1996). Es por ello, que para evitar posibles cambios de régimen, se trabajó con un valor de velocidad superficial de gas intermedio entre la fluidización incipiente y la fluidización turbulenta, asegurando un buen mezclado, sabiendo a priori que pudiera haber pequeñas diferencias en la fluidodinámica real a altas temperaturas. Por otra parte, la columna se sobre-dimensionó en su altura, de modo que una mayor expansión no significó un riesgo mayor de pérdida de sólidos. Las experiencias de pirólisis de biomasa se realizaron en un reactor construido en acero inoxidable. Las dimensiones se informaron en la sección precedente (Fig. 7.7), mientras que las conexiones y partes componentes del sistema de fluidización se muestran en la Fig. 7.11. Previo a iniciar las experiencias de pirólisis, se realizó una curva de calibración para conocer la temperatura real dentro del reactor (con flujo de gas), la cual difiere de la temperatura indicada por el controlador conectado al horno eléctrico. Para medir la temperatura dentro del reactor se utilizó un termopar tipo K conectado a un indicador de temperatura. Las mediciones de calibración se llevaron a cabo para un caudal volumétrico en la columna de $q = 22,5 \text{ L/min}$, realizando la corrección correspondiente por temperatura, siguiendo la ley de los gases ideales:

$$q_0 = \frac{T_0}{T} q \quad (7.3)$$

donde q_0 es el caudal volumétrico a temperatura T_0 (temperatura ambiente) con el cual se alimenta el sistema, y T es la temperatura dentro del reactor medida con el termopar. En la Tabla 7.3 se muestran los valores de *set point* (SP) del controlador y caudal q_0 requeridos a fin de obtener diferentes valores de temperatura T dentro del reactor, para un caudal de gas, $q = 22,5 \text{ L/min}$. Se registró además, el tiempo requerido para alcanzar el nuevo valor de temperatura en estado estacionario dentro del reactor.

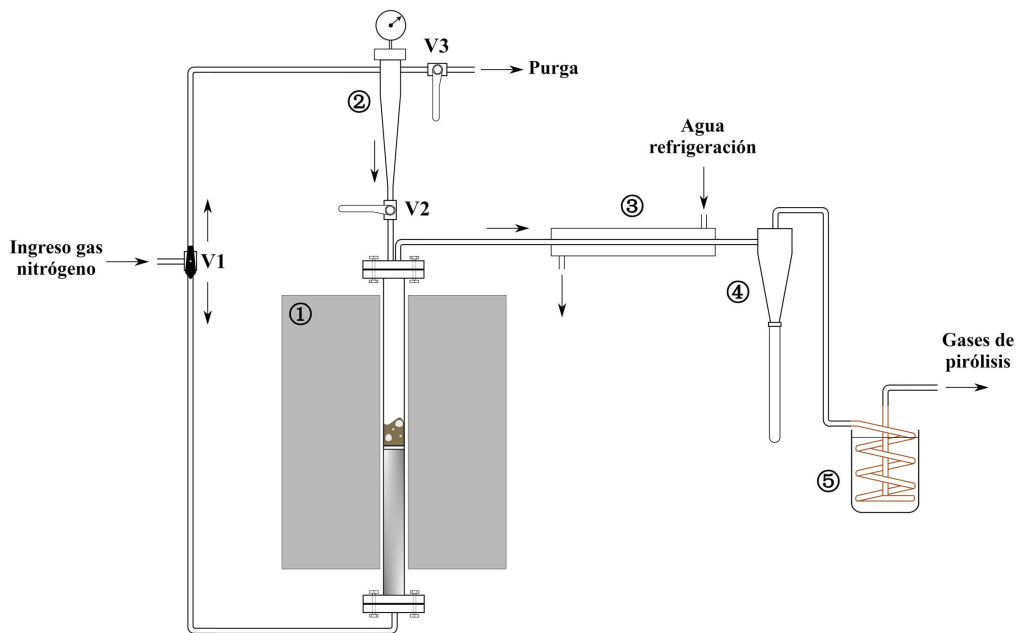


Figura 7.11: Esquema gráfico de los dispositivos y conexiones empleados en las experiencias de pirólisis en lecho fluidizado. V1: válvula de tres vías; V2, V3: válvulas de esfera; ①: horno eléctrico; ②: inyector de muestra a presión con manómetro incorporado; ③: intercambiador lineal en contracorriente de pre-enfriamiento; ④: ciclón con trampa de material particulado; ⑤: serpentín de cobre sumergido en agua con hielo para condensación de volátiles.

Tabla 7.3: Puntos de calibración de la temperatura del reactor para diferentes valores de *set point* del controlador de temperatura y $q = 22,5 \text{ L/min}$.

SP ($^{\circ}C$)	T ($^{\circ}C$)	q_0 (L/min)	q (L/min)
640	400	9,86	22,5
690	450	9,18	22,5
750	500	8,59	22,5
800	550	8,06	22,5
850	600	7,60	22,5

De la tabla se puede interpretar, por ejemplo, que para alcanzar una temperatura de $400 \text{ }^{\circ}C$ dentro del reactor con un caudal de $22,5 \text{ L/min}$, se debe programar

el *set point* del controlador a $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ e inyectar un caudal volumétrico de gas de $9,86\text{ L}/\text{min}$. La diferencia aproximada de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se puede observar entre el *SP* y la temperatura real dentro del reactor, T , se debe, fundamentalmente, a las resistencias de transferencia de calor i) por conducción entre las paredes del horno y el interior del reactor, y ii) por convección debido al elevado caudal de gas que egresa del reactor transportando el calor fuera del sistema. Además, el gas ingresa a temperatura ambiente, por lo que parte del calor se pierde en el precalentamiento del mismo.

Para cada experiencia, se cargó el lecho con $19,7\text{ g}$ de arena (equivalente a una altura de lecho de $2,25\text{ cm}$) antes de sellar las bridas. Con el sistema conectado como se muestra en la Fig. 7.11, se procedió a calefaccionar el horno (sin flujo de gas) hasta alcanzar el valor de temperatura deseado dentro del reactor. Durante el tiempo de calentamiento del horno, se purgó la muestra de biomasa introducida en el inyector de muestra (elemento ② en la Fig. 7.11), manteniendo un caudal de nitrógeno bajo, direccionado por la válvula de tres vías, V1, manteniendo la válvula V2 cerrada y V3 abierta. Luego de 15 min se cerró la válvula V3 hasta que la presión indicada en el manómetro alcanzara 3 bar . La masa de muestra de biomasa introducida en el inyector fue la correspondiente a una altura de lecho de $0,25\text{ cm}$, permitiendo alcanzar una concentración máxima de 10% (v/v).

Una vez alcanzada la temperatura del *SP* en el horno, se redireccionó el flujo de nitrógeno con la válvula V1 hacia el reactor para iniciar la fluidización. Alcanzado el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario, y por consiguiente la temperatura T dentro del reactor, se inyectó la muestra de biomasa al reactor abriendo la válvula V2 rápidamente.

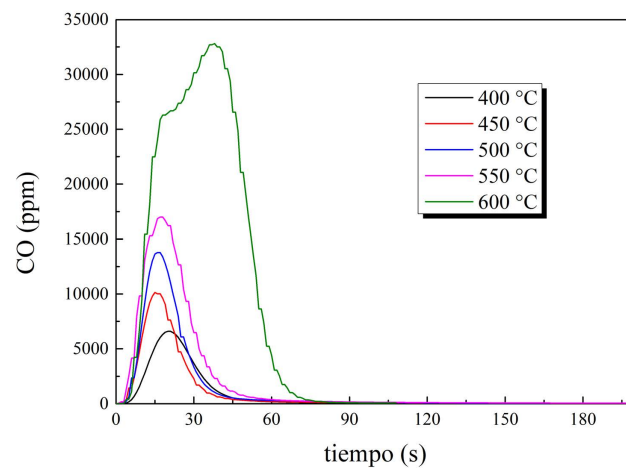
Los volátiles producidos por la reacción junto con el nitrógeno, integran la corriente de salida del reactor por la parte superior, atravesando un intercambiador de calor (elemento ③ en la Fig. 7.11), en el cual los volátiles se pre-enfrían con agua en contracorriente, antes de ingresar a un ciclón (elemento ④ en la Fig. 7.11). En el ciclón, se retienen los finos generados (partículas de pequeño diámetro que sufren elutriación). Luego, la corriente de productos ingresa a un serpentín de cobre para el condensado total de los volátiles (elemento ⑤ en la Fig. 7.11). Finalmente, los

gases permanentes abandonan el sistema para su análisis.

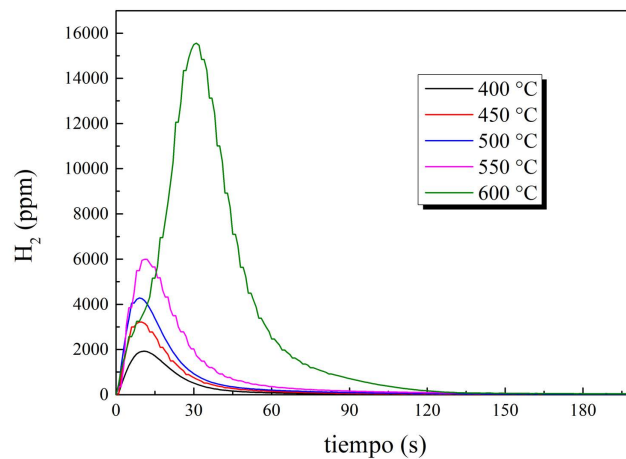
7.3.1. Análisis de productos de pirólisis en función de la temperatura

Se realizaron experiencias de pirólisis del residuo de semilla de rosa mosqueta, RSM, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 7.3, inyectando la muestra en el reactor a $T = 400, 450, 500, 550$ y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. La masa de muestra de RSM inyectada en cada experiencia fue de 1 g , aproximadamente, para alcanzar una máxima concentración en la mezcla biomasa/arena de $10\%(\text{v/v})$. Los gases permanentes en el efluente del sistema esquematizado en la Fig. 7.11, se hicieron circular por un equipo FTIR Perkin Elmer Spectrum 400 y un analizador de gases Testo 350 con sensor de CO (compensado con sensor de H_2). Los sensores del analizador fueron previamente calibrados comparando concentraciones con un cromatógrafo de gases SRI Instrument 8610C con columna Alltech CTR I y detectores TCD y FID.

En la Fig. 7.12 se muestran las curvas de concentración (en ppm) de monóxido de carbono e hidrógeno leídos por el equipo Testo, en función del tiempo desde el momento de inyección de la muestra. Los gases fueron detectados hasta un tiempo máximo de 2 minutos. Esto trajo aparejado que no se pudiera tomar más de 3 espectros FTIR, debido a la demora del equipo en registrar la lectura. En los espectros se detectó la presencia de metano y etileno, pero no fue posible construir una curva de perfil de absorbancia en función del tiempo. Por otra parte, se observó que el aumento de la temperatura causó un incremento en la máxima concentración de CO e H_2 , notándose en particular un salto mayor en los valores de ppm alcanzados a la temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, respecto de los correspondientes a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este resultado es consistente con lo analizado para la pirólisis lenta de muestras de biomasa en lecho fijo (Capítulo 4, Sección 4.2) para el caso de la producción de hidrógeno, aunque se había observado una leve caída en la concentración de monóxido de carbono a temperaturas comprendidas entre $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 4.5), que no se observó en la experiencia de pirólisis en lecho fluidizado. Asimismo, se ha reportado en bibliografía



(a) Concentración de CO en función del tiempo



(b) Concentración de H_2 en función del tiempo

Figura 7.12: Concentración de CO e H_2 , obtenidas por pirólisis de RSM en lecho fluidizado a diferentes valores de temperatura.

un aumento en la concentración de los gases de pirólisis en experiencias llevadas a cabo en lecho fluidizado con biomasa (Santamaria y col., 2021), aunque también se observó igual comportamiento con otras fuentes, por ejemplo, *shale oil* (Abduhani y col., 2021).

En la Tabla 7.4 se presentan los rendimientos totales en monóxido de carbono e hidrógeno por unidad de masa de RSM.

Si se comparan los resultados mostrados en la Tabla 7.4 con los correspondientes a la pirólisis lenta en lecho fijo (Tabla 4.1 de la Sección 4.2, Capítulo 4) se observa

Tabla 7.4: Producción de H_2 y CO en los gases de pirólisis de RSM, llevada a cabo en un reactor de lecho fluidizado, a diferentes valores de temperatura.

	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
H_2 (mmol/g biomasa)	0,707	1,118	1,510	2,408	7,914
CO (mmol/g biomasa)	2,250	2,835	3,860	5,800	13,868

una inversión respecto al producto principal obtenido. En la pirólisis lenta en reactor de lecho fijo, se obtuvo un mayor rendimiento en H_2 que en CO , mientras que en la pirólisis rápida en lecho fluidizado se observó lo contrario. No obstante, debe tenerse en cuenta que la temperatura más alta utilizada en las experiencias de pirólisis en lecho fluidizado, fue de 600 °C, mientras que las experiencias de pirólisis lenta en lecho fijo se llevaron a cabo hasta una temperatura de 950 °C. La formación de hidrógeno se ve favorecida a temperaturas más elevadas, como se analizó en el Capítulo 4. En el mismo sentido, cabe citar que Fuentes-Cano y col. (2018) estudiaron la pirólisis de residuos de poda en lecho fluidizado, reportando que a 700 °C el rendimiento en hidrógeno era superior al de monóxido de carbono, mientras que a valores de temperatura superiores la tendencia se invirtió. Por otra parte, es posible que la elevada velocidad de calentamiento de la muestra y el extremadamente corto tiempo de residencia de los volátiles en los reactores de lecho fluidizado, favorezca la formación de monóxido de carbono por sobre la de hidrógeno.

Por último, se aprecia que los valores de rendimiento de ambos compuestos gaseosos son significativamente superiores a los obtenidos por pirólisis lenta en lecho fijo. A su vez, los valores obtenidos se encuentran dentro del rango reportado por otros autores en experiencias de pirólisis de biomasa en lecho fluidizado (Fuentes-Cano y col., 2018; Pielsticker y col., 2017; Yan y col., 2024).

7.4. Conclusiones del Capítulo 7

En el presente capítulo, se llevó a cabo un estudio preliminar de la pirólisis en reactor de lecho fluidizado, con la finalidad de analizar potenciales mejoras en los rendimientos obtenidos con respecto a las experiencias de pirólisis lenta en reactores de lecho fijo previamente estudiados.

Con el objetivo de evaluar la dinámica de la fluidización del par arena/biomasa, se construyó un prototipo del reactor en material de acrílico transparente. En el mismo, se determinó la velocidad de mínima fluidización mediante la construcción de las curvas de pérdida de carga en función de la velocidad superficial del gas fluidizante. Se observó que, en términos generales, dicha propiedad aumentaba con la proporción de biomasa en la mezcla. Por último, empleando el prototipo de acrílico, se analizó la expansión del lecho y la formación de burbujas mediante toma de imágenes por cámara fotográfica. Se determinó así el porcentaje de mezcla, la altura del lecho inicial y la velocidad de gas que aseguraran una calidad aceptable en la fluidización.

Utilizando una velocidad aproximadamente 3 veces la de mínima fluidización, una composición al 10 % de biomasa RSM, y una altura de lecho total de 2,5 *cm* se procedió a estudiar en un reactor de acero, la pirólisis en lecho fluidizado a distintos valores de temperatura ($400\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además de detectar la presencia de metano y etileno, se analizó la concentración de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) a la salida del reactor, al igual que su rendimiento total. Se determinó que el rendimiento en monóxido de carbono, expresado en $\text{mmol}/\text{g}_{\text{biomasa}}$, fue mayor que el correspondiente en hidrógeno, siendo ambos superiores a los obtenidos en experiencias de pirólisis lenta en reactor de lecho fijo.

Capítulo 8

Conclusiones generales y perspectivas

8.1. Significación de los objetivos alcanzados

El estudio abarcado en la presente tesis permitió obtener resultados de relevancia referentes a la valorización de residuos lignocelulósicos generados en la región de la Norpatagonia mediante tratamientos termoquímicos. Dichos resultados, en conjunto con la correspondiente discusión, son el eslabón fundamental que permitirían abordar el diseño de reactores de piro-gasificación en pequeñas industrias, que establezcan como prioridad el aprovechamiento de los residuos generados.

La caracterización de los residuos presentada en el Capítulo 2, define su potencial térmico y ambiental. Los índices de bioenergía permitieron evidenciar el potencial de la biomasa como combustible en términos de generación de calor, comparándola con materiales fósiles, estableciendo además, la retención de dióxido de carbono.

Los modelos planteados y los resultados alcanzados en la determinación de los parámetros cinéticos de pirólisis y gasificación (Capítulo 3 y Capítulo 5) hacen posible una adecuada resolución de los balances de materia y energía durante el diseño de reactores químicos. Los resultados obtenidos permitieron, a su vez, establecer diferencias en la reactividad de los diversos componentes de la biomasa, y los efectos que pueden tener sobre ellos la aplicación de pretratamientos químicos. Por otra parte, la observación del efecto catalítico de las cenizas del residuo de rosa

mosqueta en las reacciones de gasificación, establece las bases para el futuro diseño de catalizadores aplicados al tratamiento termoquímico de carbones minerales.

La determinación de la distribución y calidad de los productos obtenidos (Capítulo 4) es de vital importancia en el diseño del proceso termoquímico y del reactor. Se identificaron y caracterizaron los productos gaseosos y líquidos obtenidos en función de la temperatura, tipo de residuo, o composición de la mezcla en el caso estudiado de los residuos de rosa mosqueta (Capítulo 6). Por su parte, los resultados obtenidos mediante la pirólisis en lecho fluidizado, demostraron la mejora alcanzada en el rendimiento de gas de síntesis ($CO + H_2$) (Capítulo 7).

8.2. Tareas realizadas y resultados obtenidos

La labor realizada para el cumplimiento de los objetivos de la presente tesis doctoral puede sintetizarse puntualizando las siguientes etapas:

- Se llevó a cabo la caracterización próxima y elemental de los residuos lignocelulósicos para determinar composición en material volátil, carbono fijo y cenizas, además del contenido específico en C , H , O , N y S . Se obtuvo la distribución de tamaño de partícula de los sólidos molidos y se realizó la caracterización según la densidad de las muestras, mediante picnometría de helio y mercurio. Se realizó también la caracterización de la ceniza de los residuos mediante espectroscopía de dispersión de energía por rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX). Por último, y de gran relevancia, se determinaron el poder calorífico y los índices de bioenergía, con la finalidad de evaluar el potencial termoquímico de los residuos lignocelulósicos.
- Se condujeron experiencias termogravimétricas en atmósfera inerte (N_2) a diferentes velocidades de calentamiento con el fin de estudiar la velocidad de descomposición de la biomasa. Mediante el modelado matemático de múltiples reacciones y la aplicación de métodos isoconversionales, efecto de compensación cinética y máster-plots, se determinaron los parámetros cinéticos y las propiedades termodinámicas de activación de las reacciones de pirólisis de los residuos.

- Se diseñó y construyó un reactor específico para la determinación de rendimiento de las fases obtenidas en la pirólisis de biomasa (biogás, bio-oil + agua y biochar). Adicionalmente, se analizaron los distintos productos obtenidos por diferentes técnicas. Los gases se analizaron en línea por espectroscopía infrarroja (FTIR) y por cromatografía gaseosa (GC) mediante extracciones discontinuas de muestra, permitiendo graficar perfiles de absorbancia o de área cromatográfica en función de la temperatura. El tar obtenido al finalizar las experiencias se procesaron por cromatografía gaseosa acoplado a un espectrómetro de masa (GC-MS), dando como resultado una distribución de productos categorizados según su función química. Finalmente, se analizó la evolución de la matriz sólida del biochar por microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Se condujeron experiencias termogravimétricas a diferentes velocidades de calentamiento, con el objetivo de estudiar la gasificación del biochar de los residuos lignocelulósicos, en condiciones de diferente presión parcial de dióxido de carbono. Los resultados permitieron obtener los parámetros cinéticos característicos que definen la velocidad intrínseca de reacción. Por otra parte se realizó el tratamiento termoquímico de la biomasa original en atmósfera de dióxido de carbono, y se compararon los resultados de los perfiles de productos gaseosos, con los correspondientes obtenidos previamente en atmósfera inerte.
- Se condujeron las experiencias de pirólisis de distintas mezclas de dos residuos de rosa mosqueta mediante termogravimetría y en reactor de lecho fijo. Se evaluaron los efectos sinérgicos con la finalidad de establecer las condiciones de temperatura y composición de mezcla que mejore la producción de diversos compuestos gaseosos y líquidos. Además se determinaron los parámetros cinéticos y se compararon según la reactividad relativa a la pirólisis de cada mezcla.
- Finalmente, se diseñó, construyó, y puso a punto un sistema de fluidización de sólidos. Se determinó, en prototipo de acrílico, la velocidad de mínima fluidización, expansión del lecho y se evaluó el régimen de fluidización del par

arena/biomasa. Luego, en reactor de acero inoxidable, se estudió la pirólisis del residuo de semilla de rosa mosqueta a diferentes temperaturas, analizando los perfiles de concentración y rendimientos totales de hidrógeno gaseoso y monóxido de carbono.

8.3. Perspectivas para la continuación de la investigación

En función de los resultados obtenidos y las conclusiones extraídas, es posible plantear la continuidad en la línea de investigación teniendo en cuenta las siguientes propuestas:

1. Las bodegas productoras de vinos, al igual que las jugueras y los micro-emprendimientos dedicados a la elaboración de productos de rosa mosqueta, generan otro tipo de residuos además de los propios de la fruta utilizada, tales como el papel y diferentes tipos de plásticos, entre otros. Estos residuos pueden ser parte de la cadena productiva en sí o generados por las personas que trabajan en dichas industrias. Se puede extender el análisis hasta aquí desarrollado, incluyendo la co-pirólisis de los residuos con diferentes proporciones de papel, o diferentes tipos de plástico.
2. Alternativamente, es posible hacer extensivo el análisis a otros tipos de biomásas de la región. Particularmente, es de interés el tratamiento del alpataco. El alpataco Patagónico (*Prosopis alpataco*) es una especie leñosa nativa de Argentina y altamente colonizadora en regiones áridas como la estepa Patagónica (Boeri y col., 2021). Esta planta regional tiene el potencial aprovechamiento de su fruta, en forma de vaina, la cual se utiliza para la fabricación de harinas con elevado contenido de fibra alimentaria y polifenoles (Hoffman y col., 2024). Es posible el estudio de la valorización de los residuos de poda del alpataco por medio de la piro-gasificación. Debido a la proximidad de las poblaciones de alpataco con las ciudades, es posible además evaluar el efecto de la co-pirólisis de los residuos de poda junto con mezclas de plástico,

papel y metales que simulen la composición de los residuos sólidos urbanos (RSU).

3. Por último, es de especial interés evaluar la sustentabilidad de los procesos de piro-gasificación. En todos los experimentos realizados en este trabajo, la fuente de energía fue de origen eléctrica. La alternativa ecológica, es el empleo de fuentes renovables de energía, tales como la energía solar. Existen reactores solares que concentran la energía para elevar la temperatura lo suficiente para que las reacciones de pirólisis y gasificación se desarrollen exitosamente. El grupo de investigación de ingeniería de reactores y procesos químicos (GIRPQ) del PROBIEN, utiliza un simulador solar de alto flujo (7kW - Lámpara de arco de xenón) para la realización de experiencias de pirólisis y gasificación de biorresiduos, en el cual podría desarrollarse el estudio propuesto.

Nomenclatura

A	Factor pre-exponencial ($1/s$)
A_p	Pseudo factor pre-exponencial dependiente de la presión parcial del agente gasificante ($1/s$)
A_t	Área de la sección transversal del lecho de partículas (m^2)
b_1, \dots, b_{np}	Estimadores de los parámetros de regresión, np : número de parámetros.
CF	Contenido de carbono fijo (% m/m)
CME	Cuadrado medio del error
CV	Coefficiente de variación (%)
Cz	Contenido de cenizas (% m/m)
DAM	Desvío absoluto medio
DB	Densidad de bioenergía (MJ/m^3)
d_p	Diámetro de partícula (μm)
E	Energía de activación (kJ/mol)
e	Residuo o error entre el valor observado y el predicho por un modelo de ajuste
ES	Efecto sinérgico (%)
E_α	Energía de activación para un valor de conversión determinado (kJ/mol)
$f(\alpha)$	Función de la conversión en modelos de cinética de descomposición (adimensional)
FE	Factor de emisión del combustible (kg_{CO_2}/L)
ΔG^\ddagger	Energía libre de Gibbs de activación (kJ/mol)

ΔG^0	Energía libre de Gibbs de reacción (kJ/mol)
$g(\alpha)$	$= \int d\alpha/f(\alpha)$ (adimensional)
h	Constante de Planck ($= 6,6261 \times 10^{-34} J \cdot s$)
H	Altura del lecho de partículas (cm)
ΔH^\ddagger	Entalpía de activación (kJ/mol)
ΔH^0	Entalpía de reacción (kJ/mol)
H_0	Altura del lecho de partículas cargado al reactor inicialmente sin flujo de gas (cm)
Hd	Contenido de humedad (% m/m)
$H_{máx}$	Altura máxima desde la malla distribuidora y la superficie libre del lecho de partículas (cm)
H_{mf}	Altura del lecho de partículas en la condición de mínima fluidización (cm)
H_{min}	Altura mínima desde la malla distribuidora y la superficie libre del lecho de partículas (cm)
IVC	Índice de valor de combustible (MJ/m^3)
k	Coefficiente cinético de reacción ($1/s$)
k_B	Constante de Boltzmann ($= 1,3806 \times 10^{-23} J/K$)
K_p	Constante de equilibrio para una reacción en fase gaseosa
m	Masa de muestra (mg)
m_0	Masa inicial de muestra (mg)
m_∞	Masa de muestra transcurrido un tiempo tal que finalice el proceso (mg)
MV	Contenido de material volátil (% m/m)
N	Número de datos colectados u observados
n	Orden de reacción (Fn) de la función $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ (adimensional)
Δp	Pérdida de carga (Pa)
$P(u)$	Aproximación de la integral de temperatura en la ecuación cinética de descomposición (adimensional)
PCI	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
PCS	Poder calorífico superior (MJ/kg)

p_j	Presión parcial de la especie j (atm)
q	Caudal volumétrico (L/h)
R	Constante universal de los gases ($= 8,314 J/mol K$)
R^2	Coefficiente de determinación (adimensional)
$RPCO_2$	Retención potencial de dióxido de carbono ($kgCO_2/m^3_{biomasa}$)
S	Desvío estándar
ΔS^\ddagger	Entropía de activación ($kJ/mol K$)
ΔS^0	Entropía de reacción ($kJ/mol K$)
SP	Temperatura de set point del controlador ($^\circ C$)
t	Tiempo (s)
T	Temperatura ($^\circ C$)
$T_{0,5}$	Temperatura de semi-conversión ($\alpha = 0,5$) ($^\circ C$)
T_m	Temperatura de máxima velocidad de descomposición de la muestra ($^\circ C$)
u	$= E/RT$ (adimensional)
U	Velocidad superficial del agente fluidizante en un lecho de partículas (m/s)
U_{mf}	Velocidad superficial de mínima fluidización del agente fluidizante en un lecho de partículas (m/s)
$VECF$	Volumen equivalente de combustible fósil ($L_{combustible}/m^3_{biomasa}$)
W	Peso del lecho de partículas (N)
x	Orden de reacción respecto de la presión parcial del agente gasificante (adimensional)
y_i	Fracción de pérdida de masa total debido a la i -ésima reacción (adimensional)

Caracteres griegos

α	Conversión (adimensional)
α_i	Conversión individual de la i -ésima reacción (adimensional)

β	Velocidad de calentamiento ($^{\circ}C/min$)
ε	Porosidad (adimensional)
ε_{mf}	Porosidad de mínima fluidización (adimensional)
η	rendimiento (%)
ν_j	Coefficiente estequiométrico de la especie j (adimensional)
ξ	Propiedad o variable a la cual se calcularán efectos sinérgicos en un co-procesamiento
ρ_{ap}	Densidad aparente (kg/m^3)
ρ_t	Densidad de lecho o bulk (kg/m^3)
ρ_s	Densidad real del sólido (kg/m^3)
ϕ	Suma de los cuadrados de los residuos
φ	Función de ajuste no lineal respecto de los parámetros de regresión
χ^2	Parámetro estadístico, chi-cuadrado

Acrónimos

BP	Bagazo de pera
DRX	Difracción de rayos X
DTG	Curva termogravimétrica derivada
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía por rayos X
FID	Detector de ionización de llama en cromatógrafo gaseoso
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FWO	Método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa
GC	Cromatografía gaseosa
HPLC	Cromatografía líquida de alta performance
KAS	Método isoconversional de Kissinger-Akahira-Sunose
MS	Espectrometría de masa
OU	Orujo de uva
RCM	Residuo de cascarilla de rosa mosqueta
RCM25	Mezcla de composición másica 25 % RCM y 75 % RSM

RCM50	Mezcla de composición másica 50 % RCM y 50 % RSM
RCM75	Mezcla de composición másica 75 % RCM y 25 % RSM
RM	Residuo de membrillo
RMSP	Residuo de membrillo luego de la extracción de pectinas
RSM	Residuo de semilla de rosa mosqueta
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TCD	Detector de conductividad térmica en cromatógrafo gaseoso
TGA	Análisis (o analizador) termogravimétrico

Bibliografía

- Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H., Ismail, A. F., y Jaafar, J. (2017). *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*. Elsevier B.V.
- Abduhani, H., Tursun, Y., Abulizi, A., Talifu, D., y Huang, X. (2021). Characteristics and kinetics of the gas releasing during oil shale pyrolysis in a micro fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 157(March):105187.
- Aburto, J., Moran, M., Galano, A., y Torres-García, E. (2015). Non-isothermal pyrolysis of pectin: A thermochemical and kinetic approach. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112:94–104.
- Al-rumaihi, A., Shahbaz, M., Mckay, G., Mackey, H., y Al-ansari, T. (2022). A review of pyrolysis technologies and feedstock : A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167(May):112715.
- Anyaocha, K. E. (2022). Synergistic perspective on biomass co-utilization in thermo-chemical processes. *Bioresource Technology Reports*, 18(January):101043.
- Bai, Y. y Si, H. (2020). Experimental study on fluidization, mixing and separation characteristics of binary mixtures of particles in a cold fluidized bed for biomass fast pyrolysis. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 153(May):107936.

- Baldán, Y., Fernandez, A., Urrutia, A. R., Fabani, M. P., Rodriguez, R., y Mazza, G. (2020). Non-isothermal drying of bio-wastes: Kinetic analysis and determination of effective moisture diffusivity. *Journal of Environmental Management*, 262:110348.
- Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory*. Elsevier Inc., Burlington, first edition.
- Bigman, L. S. y Levy, Y. (2018). Entropy-enthalpy compensation in conjugated proteins. *Chemical Physics*, 514:95–105.
- Blanquet, E. y Williams, P. T. (2021). Biomass pyrolysis coupled with non-thermal plasma/catalysis for hydrogen production: Influence of biomass components and catalyst properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159(July):105325.
- Boeri, P. A., Piñuel, L., Dalzotto, D. C., Barrio, D. A., y Sharry, S. E. (2021). *Biotechnology and bioprospecting of Prosopis alata from Patagonia, Argentina*. Elsevier Inc.
- Campos, P., Miller, A. Z., Knicker, H., Costa-Pereira, M. F., Merino, A., y De la Rosa, J. M. (2020). Chemical, physical and morphological properties of biochars produced from agricultural residues: Implications for their use as soil amendment. *Waste Management*, 105:256–267.
- Chandra, S. y Bhattacharya, J. (2019). Influence of temperature and duration of pyrolysis on the property heterogeneity of rice straw biochar and optimization of pyrolysis conditions for its application in soils. *Journal of Cleaner Production*, 215:1123–1139.
- Chen, C., Miao, W., Zhou, C., y Wu, H. (2017). Thermogravimetric pyrolysis kinetics of bamboo waste via Asymmetric Double Sigmoidal (Asym2sig) function deconvolution. *Bioresource Technology*, 225:48–57.
- Chen, D., Cen, K., Zhuang, X., Gan, Z., Zhou, J., Zhang, Y., y Zhang, H. (2022). Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and

lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. *Combustion and Flame*, 242.

Chen, W. H., Eng, C. F., Lin, Y. Y., y Bach, Q. V. (2020). Independent parallel pyrolysis kinetics of cellulose, hemicelluloses and lignin at various heating rates analyzed by evolutionary computation. *Energy Conversion and Management*, 221(July):113165.

Cheng, Z., Gao, X., Ma, Z., Guo, X., Wang, J., Luan, P., He, S., Yan, B., y Chen, G. (2022). Studies on synergistic effects in co-pyrolysis of sargassum and poplar: Thermal behavior and kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 167(July):105660.

Chiang, K. Y., Chien, K. L., y Lu, C. H. (2012). Characterization and comparison of biomass produced from various sources: Suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy. *Applied Energy*, 100(2012):164–171.

Choudhary, J., Alawa, B., y Chakma, S. (2023). Insight into the kinetics and thermodynamic analyses of co-pyrolysis using advanced isoconversional method and thermogravimetric analysis: A multi-model study of optimization for enhanced fuel properties. *Process Safety and Environmental Protection*, 173(February):507–528.

Clauser, N. M., Felissia, F. E., Area, M. C., y Vallejos, M. E. (2021). A framework for the design and analysis of integrated multi-product biorefineries from agricultural and forestry wastes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139:110687.

Conteratto, C., Artuzo, F. D., Benedetti Santos, O. I., y Talamini, E. (2021). Biorefinery: A comprehensive concept for the sociotechnical transition toward bioeconomy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151:111527.

Cortazar, M., Lopez, G., Alvarez, J., Arregi, A., Amutio, M., Bilbao, J., y Olazar, M. (2020). Experimental study and modeling of biomass char gasification kinetics

- in a novel thermogravimetric flow reactor. *Chemical Engineering Journal*, 396:125200.
- Cremer, E. (1955). The Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis. *Advances in Catalysis*, 7(C):75–91.
- Czerski, G., Śpiewak, K., Grzywacz, P., y Wierońska-Wiśniewska, F. (2021). Assessment of the catalytic effect of various biomass ashes on CO₂ gasification of tire char. *Journal of the Energy Institute*, 99(September):170–177.
- Dahou, T., Defoort, F., Khiari, B., Labaki, M., Dupont, C., y Jeguirim, M. (2021). Role of inorganics on the biomass char gasification reactivity: A review involving reaction mechanisms and kinetics models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135(July 2020):110136.
- del Pozo, C., Bartrolí, J., Alier, S., Puy, N., y Fàbregas, E. (2021). Production, identification, and quantification of antioxidants from torrefaction and pyrolysis of grape pomace. *Fuel Processing Technology*, 211(September 2020):106602.
- Dhyani, V. y Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129:695–716.
- Dhyani, V., Kumar, J., y Bhaskar, T. (2017). Thermal decomposition kinetics of sorghum straw via thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 245(July):1122–1129.
- El-Sayed, S. A. y Mostafa, M. E. (2023). Pyrolysis and co-pyrolysis of Egyptian olive pomace, sawdust, and their blends: Thermal decomposition, kinetics, synergistic effect, and thermodynamic analysis. *Journal of Cleaner Production*, 401(November 2022):136772.
- Emiola-Sadiq, T., Wang, J., Zhang, L., y Dalai, A. (2021). Mixing and segregation of binary mixtures of biomass and silica sand in a fluidized bed. *Particuology*, 58:58–73.
- Epp, J. (2016). *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*. Elsevier Ltd.

- Exner, B. O. (1973). The Enthalpy-Entropy Relationship. 10(14).
- Ezeorba, T. P. C., Okeke, E. S., Mayel, M. H., Nwuche, C. O., y Ezike, T. C. (2024). Recent advances in biotechnological valorization of agro-food wastes (AFW): Optimizing integrated approaches for sustainable biorefinery and circular bioeconomy. *Bioresource Technology Reports*, 26(March):101823.
- Fardi, Z., Shahbeik, H., Nosrati, M., y Motamedian, E. (2024). Waste-to-energy : Co-pyrolysis of potato peel and macroalgae for biofuels and biochemicals. *Environmental Research*, 242(November 2023):117614.
- Fedelich, N. (2020). TGA-FTIR. In *Evolved Gas Analysis: Hyphenated Techniques*, chapter 3, pages 18–30. Elsevier Inc.
- Fernandez, A., Mazza, G., y Rodriguez, R. (2018). Thermal decomposition under oxidative atmosphere of lignocellulosic wastes: Different kinetic methods application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1):404–415.
- Fernandez, A., Rodriguez-Ortiz, L., Asensio, D., Rodriguez, R., y Mazza, G. (2020). Kinetic analysis and thermodynamics properties of air/steam gasification of agricultural waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4):103829.
- Fernandez, A., Saffe, A., Pereyra, R., Mazza, G., y Rodriguez, R. (2016). Kinetic study of regional agro-industrial wastes pyrolysis using non-isothermal TGA analysis. *Applied Thermal Engineering*, 106:1157–1164.
- Fernandez, A., Sette, P., Echegaray, M., Soria, J., Salvatori, D., Mazza, G., y Rodriguez, R. (2022). Clean recovery of phenolic compounds, pyro-gasification thermokinetics, and bioenergy potential of spent agro-industrial bio-wastes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, (0123456789).
- Fernandez, A., Soria, J., Rodriguez, R., Baeyens, J., y Mazza, G. (2019). Macro-TGA steam-assisted gasification of lignocellulosic wastes. *Journal of Environmental Management*, 233(October 2018):626–635.

- Fernandez, A., Zalazar-García, D., Lorenzo-Doncel, C., Yepes Maya, D. M., Silva Lora, E. E., Rodriguez, R., y Mazza, G. (2024). Kinetic Modeling of Co-Pyrogasification in Municipal Solid Waste (MSW) Management: Towards Sustainable Resource Recovery and Energy Generation. *Sustainability*, 16(10):4056.
- Fouga, G. G., De Micco, G., y Bohé, A. E. (2011). Kinetic study of Argentinean asphaltite gasification using carbon dioxide as gasifying agent. *Fuel*, 90(2):674–680.
- Freed, K. F. (2011). Entropy-enthalpy compensation in chemical reactions and adsorption: An exactly solvable model. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(7):1689–1692.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B., y De Wilde, J. (2011). *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley and Sons, Inc., 3rd edition.
- Fuentes-Cano, D., Salinero, J., Haro, P., Nilsson, S., y Gómez-Barea, A. (2018). The influence of volatiles to carrier gas ratio on gas and tar yields during fluidized bed pyrolysis tests. *Fuel*, 226(February):81–86.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., y Bueno, J. L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, 103(1):249–258.
- Geldart, D. (1973). Types of Gas Fluidization. *Powder Technology*, 7:285–292.
- Giudicianni, P., Cardone, G., y Ragucci, R. (2013). Hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis : Thermal decomposition of biomass components mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100:213–222.
- Granum (rapporteur), B., Bernauer, U., Bodin, L., Chaudhry, Q., Pieter Jan, C., Dusinska, M., Ezendam, J., Gaffet, E., Galli, C. L., Panteri, E., Rogiers, V., Rousselle, C., Stepnik, M., Vanhaecke, T., Wijnhoven, S., Koutsodimou, A., Uter, W., y von Goetz, N. (2023). SCCS scientific opinion on Butylated hydroxytoluene (BHT) - SCCS/1636/21. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 138(December 2022):2022–2023.

- Grasa, G., Martínez, I., y Murillo, R. (2024). Gasification kinetics of chars from diverse residues under suitable conditions for the Sorption Enhanced Gasification process. *Biomass and Bioenergy*, 180(March 2023):107000.
- Griffiths, P. R. y De Haseth, J. A. (2007). Introduction To Vibrational Spectroscopy. In *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, chapter 1, pages 1–18. John Wiley and Sons, Ltd, New Jersey, second edition.
- Guo, X., Xu, Z., Zheng, X., Jin, X., y Cai, J. (2022). Understanding pyrolysis mechanisms of corn and cotton stalks via kinetics and thermodynamics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 164(April):105521.
- Gwenzi, W., Chaukura, N., Wenga, T., y Mtisi, M. (2021). Biochars as media for air pollution control systems: Contaminant removal, applications and future research directions. *Science of the Total Environment*, 753:142249.
- He, Q., Ding, L., Raheem, A., Guo, Q., Gong, Y., y Yu, G. (2021). Kinetics comparison and insight into structure-performance correlation for leached biochar gasification. *Chemical Engineering Journal*, 417(March):129331.
- He, Q., Guo, Q., Ding, L., Wei, J., y Yu, G. (2019). CO₂ gasification of char from raw and torrefied biomass: Reactivity, kinetics and mechanism analysis. *Bioresource Technology*, 293(August).
- Hihu Muigai, H., Choudhury, B. J., Kalita, P., y Moholkar, V. S. (2021). Physico-chemical characterization and pyrolysis kinetics of Eichhornia Crassipes, Thevetia Peruviana, and Saccharum Officinarum. *Fuel*, 289(May 2020):119949.
- Hilal, N. (2005). The dependence of solid expansion on bed diameter, particles material, size and distributor in open fluidized beds. *Advanced Powder Technology*, 16(1):73–86.
- Hoffmann, E., Boeri, P., Monasterio, R., Fontana, A., Puppo, M. C., Barrio, D. A., y Piñuel, L. (2024). Bioactivity of Prosopis alpataco and Prosopis flexuosa

- flours: Healthy alternatives as ingredients for nutritional foods. *Food Bioscience*, 58(February):1–8.
- Hossain, N., Zaini, J., y Mahlia, T. M. I. (2019). Experimental investigation of energy properties for *Stigonematales* sp. microalgae as potential biofuel feedstock. *International Journal of Sustainable Engineering*, 12(2):123–130.
- Hu, X. y Gholizadeh, M. (2019). Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. *Journal of Energy Chemistry*, 39(x):109–143.
- Huang, S. Y., Chen, C. Y., Hsu, W. Y., Huang, A. N., y Kuo, H. P. (2023). Simulation of biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor: Independent sand, biomass and char granular phases. *Biomass and Bioenergy*, 173(April):106796.
- Ilyasoğlu, H. (2014). Characterization of rosehip (*Rosa canina* L.) seed and seed oil. *International Journal of Food Properties*, 17(7):1591–1598.
- Jaramillo, E. H. D., Henry, G., y Trigo, E. (2019). *La bioeconomía. Nuevo marco para el crecimiento sostenible en América Latina*. Editorial Pitificia Universidad Javeriana, 1ra edition.
- Jayakumar, M., Hamda, A. S., Abo, L. D., Daba, B. J., Venkatesa Prabhu, S., Rangaraju, M., Jabesa, A., Periyasamy, S., Suresh, S., y Baskar, G. (2023). Comprehensive review on lignocellulosic biomass derived biochar production, characterization, utilization and applications. *Chemosphere*, 345(June):140515.
- Jofré, M., Razzeto, G., Escudero, N., y Albarracín, G. (2017). Chemical evaluation, bioactive compounds and antioxidant activity of *Rosa rubiginosa* L. fruit and seed. *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*, 1(3):044–053.
- Kaewpanha, M., Guan, G., Hao, X., Wang, Z., Kasai, Y., Kusakabe, K., y Abudula, A. (2014). Steam co-gasification of brown seaweed and land-based biomass. *Fuel Processing Technology*, 120:106–112.

- Kaur, R., Gera, P., Jha, M. K., y Bhaskar, T. (2018). Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 250:422–428.
- Ke, L., Wu, Q., Zhou, N., Xiong, J., Yang, Q., Zhang, L., Wang, Y., Dai, L., Zou, R., Liu, Y., Ruan, R., y Wang, Y. (2022). Lignocellulosic biomass pyrolysis for aromatic hydrocarbons production: Pre and in-process enhancement methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 165(January):112607.
- Kenneth Levenberg (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(2):164–168.
- Kim, H., Yu, S., Kim, M., y Ryu, C. (2022). Progressive deconvolution of biomass thermogram to derive lignocellulosic composition and pyrolysis kinetics for parallel reaction model. *Energy*, 254:124446.
- Kumar, P. y Nandi, B. K. (2023). Assessment of combustion characteristics of high ash Indian coal, petroleum coke and their blends for cement industry using TGA. *Cleaner Chemical Engineering*, 5(December 2022):100091.
- Kunii, D. y Levenspiel, O. (1991). *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA 02180, United States of America, second edition.
- Lampropoulos, A., Varvoutis, G., Montes-Morán, M. A., Menéndez, J. A., Konsolakis, M., y Marnellos, G. E. (2023). Detailed kinetic analysis and modelling of the dry gasification reaction of olive kernel and lignite coal chars. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(32):11970–11983.
- Leong, H. Y., Chang, C. K., Khoo, K. S., Chew, K. W., Chia, S. R., Lim, J. W., Chang, J. S., y Show, P. L. (2021). Waste biorefinery towards a sustainable circular bioeconomy: a solution to global issues. *Biotechnology for Biofuels*, 14(1):1–15.
- Levenspiel, O. (2006). *Chemical Reaction Engineering*. Wiley India Pvt. Limited, third edition.

- Li, L., Luo, Z., Miao, F., Du, L., y Wang, K. (2024). Prediction of product yields from lignocellulosic biomass pyrolysis based on gaussian process regression. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 177(September 2023):106295.
- Li, S., Harris, S., Anandhi, A., y Chen, G. (2019). Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *Journal of Cleaner Production*, 215:890–902.
- Li, T. Y., Xiang, H., Yang, Y., Wang, J., y Yildiz, G. (2021). Prediction of char production from slow pyrolysis of lignocellulosic biomass using multiple nonlinear regression and artificial neural network. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159:105286.
- Li, W., Huang, Y., Liu, H., Zhang, Y., Jiang, Y., Wang, Y., Wan, J., y Yin, X. (2022). Kinetic and thermodynamic studies of biomass pseudo-components under thermo-oxidative degradation conditions using asymmetric function of Bi-Gaussian as deconvolution technique. *Renewable Energy*, 188:491–503.
- Li, X. M., Zhang, H., Liu, M. J., Zhi, L. F., Bai, J., Bai, Z. Q., y Li, W. (2020). Investigation of coal-biomass interaction during co-pyrolysis by char separation and its effect on coal char structure and gasification reactivity with CO₂. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 48(8):897–907.
- Lin, B., Zhou, J., Qin, Q., Song, X., y Luo, Z. (2019). Thermal behavior and gas evolution characteristics during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and coal: A TG-FTIR investigation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 144(October):104718.
- Liu, L. y Guo, Q. X. (2001). Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. *Chemical Reviews*, 101(3):673–695.
- Liu, L., Zeng, J., Jiao, Q., Ren, S., y Yang, J. (2022). Structural and gasification kinetic studies on co-pyrolysis chars of coal and biomass. *Energy Advances*, (4):225–237.

- Liu, Y., Song, Y., Fu, J., Ao, W., Ali Siyal, A., Zhou, C., Liu, C., Yu, M., Zhang, Y., Dai, J., y Bi, X. (2022). Co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass: Synergistic effects on products characteristics and kinetics. *Energy Conversion and Management*, 268(April):116061.
- Lopes, F. C. R. y Tannous, K. (2020). Coconut fiber pyrolysis decomposition kinetics applying single- and multi-step reaction models. *Thermochimica Acta*, 691:178714.
- L'vov, B. V., Polzik, L. K., y Ugolkov, V. L. (2002). Decomposition kinetics of calcite: A new approach to the old problem. *Thermochimica Acta*, 390(1-2):5–19.
- Ma, C., Zhang, F., Liu, H., Wang, H., y Hu, J. (2022). Thermogravimetric pyrolysis kinetics study of tobacco stem via multicomponent kinetic modeling , Asym2sig deconvolution and combined kinetics. *Bioresource Technology*, 360(May):127539.
- Maina, S., Kachrimanidou, V., y Koutinas, A. (2017). A roadmap towards a circular and sustainable bioeconomy through waste valorization.
- Mallick, D., Poddar, M. K., Mahanta, P., y Moholkar, V. S. (2018). Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 261(January):294–305.
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2):431–441.
- Maschowski, C., Kruspan, P., Garra, P., Talib Arif, A., Trouvé, G., y Gieré, R. (2019). Physicochemical and mineralogical characterization of biomass ash from different power plants in the Upper Rhine Region. *Fuel*, 258(June):116020.
- Massoudi Farid, M., Jeong, H. J., y Hwang, J. (2015). Co-gasification of coal-biomass blended char with CO₂ and H₂O: Effect of partial pressure of the gasifying agent on reaction kinetics. *Fuel*, 162:234–238.

- Matamba, T., Tahmasebi, A., Yu, J., Keshavarz, A., Abid, H. R., y Iglauer, S. (2023). A review on biomass as a substitute energy source: Polygeneration influence and hydrogen rich gas formation via pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 175(June):106221.
- Mazza, G., Rodriguez, R., Fernandez, A., Zalazar, D., Mut, I., Torres-Sciancalepore, R., y Fabani, M. P. (2023). *Agro-industrial biowaste valorization towards sustainability and circular economy*, volume 52 of *Advances in Engineering Research*. Nova Science Publishers, New York, 1st edition.
- Meloun, M. y Ferenčíková, Z. (2012). Enthalpy-entropy compensation for some drugs dissociation in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 328:31–41.
- Mishra, A., Nanda, S., Ranjan Parida, M., Jena, P. K., Dwibedi, S. K., Manjari Samantaray, S., Samantaray, D., Mohanty, M. K., y Dash, M. (2023). A comparative study on pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of little millet and sunflower stems biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 367(October 2022):128231.
- Mu, L., Wang, R., Xie, P., Li, Y., Huang, X., Yin, H., y Dong, M. (2023). Comparative investigation on the pyrolysis of crop, woody, and herbaceous biomass: Pyrolytic products, structural characteristics, and CO₂ gasification. *Fuel*, 335(December 2022):126940.
- Muigai, H. H., Choudhury, B. J., Kalita, P., y Moholkar, V. S. (2020). Co-pyrolysis of biomass blends: Characterization, kinetic and thermodynamic analysis. *Biomass and Bioenergy*, 143(November):105839.
- Nasrullah, A., Khan, A. S., Khan, S. Z., Inayat, A., Fagieh, T. M., Bakhsh, E. M., Akhtar, K., Khan, S. B., y Din, I. U. (2022). Kinetics and thermodynamic study of *Calligonum polygonoides* pyrolysis using model-free methods. *Process Safety and Environmental Protection*, 160:130–138.
- Nassini, D. (2021). *Estudios fisicoquímicos de reacciones heterogéneas complejas. Su aplicación en el campo de la energía, los materiales y el ambiente.*

Tesis doctoral, Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica, Universidad Nacional de Cuyo.

- Nie, N., Wang, Y., Yellezuome, D., Liu, X., Wang, P., Wang, X., Zhu, C., Xiao, J., y Cai, J. (2023). Exploring kinetic and thermodynamic mechanisms of switchgrass pyrolysis using iterative linear integral isoconversional method and master plots approach. *Fuel*, 338(December 2022):127266.
- Nkolo Meze'e, Y. N., Noah Ngamveng, J., y Bardet, S. (2008). Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: The case of Bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. Léonard; G. Pellegriniana J.L.). *Thermochimica Acta*, 468(1-2):1–5.
- Ocanha, E. S., Zinani, F. S. F., Modolo, R. C. E., y Santos, F. A. (2020). Assesment of the effects of chemical and physical parameters in the fluidization of biomass and sand binary mixtures through statistical analysis. *Energy*, 190.
- Oliveira, T. J., Cardoso, C. R., y Ataíde, C. H. (2013). Bubbling fluidization of biomass and sand binary mixtures: Minimum fluidization velocity and particle segregation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 72:113–121.
- Onokwai, A. O., Ajisegiri, E. S., Okokpujie, I. P., Ibikunle, R. A., Oki, M., y Dirisu, J. O. (2022). Characterization of lignocellulose biomass based on proximate, ultimate, structural composition, and thermal analysis. *Materials Today: Proceedings*, 65:2156–2162.
- Park, C., Lee, N., Kim, J., y Lee, J. (2021). Co-pyrolysis of food waste and wood bark to produce hydrogen with minimizing pollutant emissions. *Environmental Pollution*, 270:116045.
- Patel, A., Desai, S. S., Mariam, I., Enman, J., Rova, U., Christakopoulos, P., y Matsakas, L. (2024). Innovative biorefinery approaches for upcycling of post-consumer food waste in a circular bioeconomy context. *Chemical Engineering Journal*, 494(June):152990.

- Peng, Y., Tang, X., Xuan, R., Wang, L., Dai, L., Zhang, L., Liao, F., Li, H., Li, X., Shen, Y., Su, Y., y Wang, H. (2021). Analysis of pyrolysis behaviors of biomass extractives via non-linear stepwise heating program based on Gaussian multi-peak fitting of differential thermogravimetric curve. *Thermochimica Acta*, 702:178976.
- Pérez, N. P., Pedroso, D. T., Machin, E. B., Antunes, J. S., Verdú Ramos, R. A., y Silveira, J. L. (2018). Prediction of the minimum fluidization velocity of particles of sugarcane bagasse. *Biomass and Bioenergy*, 109(March 2017):249–256.
- Pielsticker, S., Gövert, B., Kreitzberg, T., Habermehl, M., Hatzfeld, O., y Kneer, R. (2017). Simultaneous investigation into the yields of 22 pyrolysis gases from coal and biomass in a small-scale fluidized bed reactor. *Fuel*, 190:420–434.
- Pinzi, S., Buratti, C., Bartocci, P., Marseglia, G., Fantozzi, F., y Barbanera, M. (2020). A simplified method for kinetic modeling of coffee silver skin pyrolysis by coupling pseudo-components peaks deconvolution analysis and model free-isoconversional methods. *Fuel*, 278(April):118260.
- Portugau, P., Torres, M., Yermán, L., Cuña, A., y Castiglioni, J. (2021). Co-combustion kinetics of Uruguayan oil shales with *Eucalyptus grandis* wastes obtained by a deconvolution method. *Thermochimica Acta*, 703(May).
- Protásio, T. d. P., Bufalino, L., Tonoli, G. H. D., Guimarães Junior, M. G., Trugilho, P. F., y Mendes, L. M. (2013). Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: Characterization and comparison with fossil fuels. *BioResources*, 8(1):1166–1185.
- Rajesh Banu, J., Preethi, Kavitha, S., Tyagi, V. K., Gunasekaran, M., Karthikeyan, O. P., y Kumar, G. (2021). Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy. *Fuel*, 302(May):121086.
- Ray, S., Bhattacharya, T. K., Singh, V. K., Deb, D., Ghosh, S., y Das, S. (2021). Non-isothermal decomposition kinetics of nano-scale CaCO₃ as a function of particle size variation. *Ceramics International*, 47(1):858–864.

- Raza, M. y Abu-Jdayil, B. (2023). Synergic interactions, kinetic and thermodynamic analyses of date palm seeds and cashew shell waste co-pyrolysis using Coats–Redfern method. *Case Studies in Thermal Engineering*, 47(December 2022):103118.
- Rego, F., Soares Dias, A. P., Casquilho, M., Rosa, F. C., y Rodrigues, A. (2019). Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry. *Biomass and Bioenergy*, 122(March 2018):375–380.
- Rhodes, M. (2008). *Introduction to Particle Technology*. John Wiley and Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Terminus Rd, Chichester PO19 8SQ, England, second edition.
- Rony, A. H., Kong, L., Lu, W., Dejam, M., Adidharma, H., Gasem, K. A., Zheng, Y., Norton, U., y Fan, M. (2019). Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis. *Bioresource Technology*, 284(March):466–473.
- Saffe, A., Fernandez, A., Mazza, G., y Rodriguez, R. (2019). Prediction of regional agro-industrial wastes characteristics by thermogravimetric analysis to obtain bioenergy using thermal process. *Energy Exploration and Exploitation*, 37(1):544–557.
- Saldarriaga, J. F., Aguado, R., Pablos, A., Amutio, M., Olazar, M., y Bilbao, J. (2015). Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel*, 140:744–751.
- Salema, A. A., Ting, R. M. W., y Shang, Y. K. (2019). Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. *Bioresource Technology*, 274(October 2018):439–446.
- Sanchez-Silva, L., Villaseñor, J., Sánchez, P., y Valverde, J. L. (2012). Thermogravimetric – mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, 109:163–172.

- Santamaria, L., Beirow, M., Mangold, F., Lopez, G., Olazar, M., Schmid, M., Li, Z., y Scheffknecht, G. (2021). Influence of temperature on products from fluidized bed pyrolysis of wood and solid recovered fuel. *Fuel*, 283(August 2020).
- Santos, C. M., de Oliveira, L. S., Alves Rocha, E. P., y Franca, A. S. (2020). Thermal conversion of defective coffee beans for energy purposes: Characterization and kinetic modeling. *Renewable Energy*, 147:1275–1291.
- Sharma, A., Aravind Kumar, A., Mohanty, B., y Sawarkar, A. N. (2023). Critical insights into pyrolysis and co-pyrolysis of poplar and eucalyptus wood sawdust: Physico-chemical characterization, kinetic triplets, reaction mechanism, and thermodynamic analysis. *Renewable Energy*, 210(April):321–334.
- Sharma, P., Pandey, O. P., y Diwan, P. K. (2019). Non-isothermal kinetics of pseudo-components of waste biomass. *Fuel*, 253(February):1149–1161.
- Shi, L., Zhai, C., y Gong, J. (2023). A method for addressing compensation effect in determining kinetics of biomass pyrolysis. *Fuel*, 335(December 2022):127123.
- Singh, R. K., Pandey, D., Patil, T., y Sawarkar, A. N. (2020). Pyrolysis of banana leaves biomass: Physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses. *Bioresource Technology*, 310(March):123464.
- Singh, Y. D., Mahanta, P., y Bora, U. (2017). Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. *Renewable Energy*, 103:490–500.
- Smith, J. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill.
- Soanuch, C., Korkerd, K., Piumsomboon, P., y Chalermssinsuwan, B. (2020). Minimum fluidization velocities of binary and ternary biomass mixtures with silica sand. *Energy Reports*, 6(June):67–72.

- Sohni, S., Norulaini, N. A., Hashim, R., Khan, S. B., Fadhullah, W., y Mohd Omar, A. K. (2018). Physicochemical characterization of Malaysian crop and agro-industrial biomass residues as renewable energy resources. *Industrial Crops and Products*, 111(June 2017):642–650.
- Soria, J. M., Zambon, M. T., y Mazza, G. D. (2012). Computational fluid dynamics simulations of heat transfer between the dense-phase of a high-temperature fluidized bed and an immersed surface. *AIChE Journal*, 58(2):412–426.
- Starikov, E. B. (2013). Valid entropy-enthalpy compensation: Fine mechanisms at microscopic level. *Chemical Physics Letters*, 564:88–92.
- Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Michailof, C. M., Pilavachi, P. A., y Lappas, A. A. (2014). A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105:143–150.
- Tang, Q., Chen, Y., Yang, H., Liu, M., Xiao, H., Wang, S., Chen, H., y Raza Naqvi, S. (2021). Machine learning prediction of pyrolytic gas yield and compositions with feature reduction methods: Effects of pyrolysis conditions and biomass characteristics. *Bioresource Technology*, 339(July):125581.
- Thotla, S., Agarwal, V., y Mahajani, S. M. (2007). Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20):5567–5574.
- Thyrel, M., Backman, R., Boström, D., Skyllberg, U., y Lestander, T. A. (2021). Phase transitions involving Ca – The most abundant ash forming element – In thermal treatment of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 285(June 2020):119054.
- Tian, H., Wei, Y., Cheng, S., Huang, Z., Qing, M., Chen, Y., Yang, H., y Yang, Y. (2022). Optimizing the gasification reactivity of biochar: The composition, structure and kinetics of biochar derived from biomass lignocellulosic components and their interactions during gasification process. *Fuel*, 324(PC):124709.

- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., y Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 19(1):191–215.
- Torres, E., Rodriguez-Ortiz, L. A., Zalazar, D., Echegaray, M., Rodriguez, R., Zhang, H., y Mazza, G. (2020). 4-E (environmental, economic, energetic and exergetic) analysis of slow pyrolysis of lignocellulosic waste. *Renewable Energy*, 162:296–307.
- Torres-García, E., Ramírez-Verduzco, L. F., y Aburto, J. (2020). Pyrolytic degradation of peanut shell: Activation energy dependence on the conversion. *Waste Management*, 106:203–212.
- Torres-Sciancalepore, R., Riveros-Gomez, M., Zalazar-García, D., Asensio, D., Paula, M. P., Rodriguez, R., Fouga, G., y Mazza, G. (2023). Two-step valorization of invasive species *Rosa rubiginosa* L . husk waste through eco-friendly optimized pectin extraction and subsequent pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(August).
- Toschi, F., Zambon, M. T., Sandoval, J., Reyes-Urrutia, A., y Mazza, G. D. (2021). Fluidization of forest biomass-sand mixtures: experimental evaluation of minimum fluidization velocity and CFD modeling. *Particulate Science and Technology*, 39(5):549–561.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., y Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5):913–933.
- Vuppaladadiyam, A. K., Liu, H., Zhao, M., Soomro, A. F., Memon, M. Z., y Dupont, V. (2019). Thermogravimetric and kinetic analysis to discern synergy during the co-pyrolysis of microalgae and swine manure digestate. *Biotechnology for Biofuels*, 12(1):1–18.
- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., y Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations

- for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1-2):1–19.
- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Favergeon, L., Koga, N., Moukhina, E., Pérez-Maqueda, L. A., y Sbirrazzuoli, N. (2020). ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. *Thermochimica Acta*, 689(May):178597.
- Wang, F., Wang, P., Raheem, A., Ji, G., Memon, M. Z., Song, Y., y Zhao, M. (2019). Enhancing hydrogen production from biomass pyrolysis by dental-wastes-derived sodium zirconate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(43):23846–23855.
- Wang, G., Zhang, J., Hou, X., Shao, J., y Geng, W. (2015). Study on CO₂ gasification properties and kinetics of biomass chars and anthracite char. *Bioresource Technology*, 177:66–73.
- Wang, Q., Wang, E., Li, K., Husnain, N., y Li, D. (2020). Synergistic effects and kinetics analysis of biochar with semi-coke during CO₂ co-gasification. *Energy*, 191:116528.
- Wang, S., Cao, B., Feng, Y., Sun, C., Wang, Q., Abomohra, A. E. F., Afonaa-Mensah, S., He, Z., Zhang, B., Qian, L., y Xu, L. (2019). Co-pyrolysis and catalytic co-pyrolysis of *Enteromorpha clathrata* and rice husk: Toward high-quality products. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135(4):2613–2623.
- Wang, Z., Wang, F., Cao, J., y Wang, J. (2010). Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Processing Technology*, 91(8):942–950.
- White, J. E., Catallo, W. J., y Legendre, B. L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1):1–33.

- Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., y Chen, Y. (2012). Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*, 47:268–276.
- Wu, Y., Gui, Q., Zhang, H., Li, H., Li, B., Liu, M., Chen, Y., Zhang, S., Yang, H., y Chen, H. (2023). Effect of biomass components' interaction on the pyrolysis reaction kinetics and small-molecule product release characteristics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 173(April):106039.
- Xiao, R., Yang, W., Cong, X., Dong, K., Xu, J., Wang, D., y Yang, X. (2020). Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Energy*, 201:117537.
- Yadav, A., Sharma, V., Tsai, M. L., Chen, C. W., Sun, P. P., Nargotra, P., Wang, J. X., y Dong, C. D. (2023). Development of lignocellulosic biorefineries for the sustainable production of biofuels: Towards circular bioeconomy. *Bioresource Technology*, 381(March):129145.
- Yan, Y., Li, N., Pan, Y., Shi, L., Xie, G., Liu, Z., y Liu, Q. (2024). Hydrogen-rich syngas production from tobacco stem pyrolysis in an electromagnetic induction heating fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 68(May):1271–1280.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., y Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13):1781–1788.
- Yang, J., Wang, H., Huang, W., Peng, X., Yuan, B., y Hu, Y. (2023). TG-FTIR-MS and Py-GC/MS study on the pyrolysis characteristics and gas evolution behavior of forest duff. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 176(August):106233.
- Yang, Z., Fang, Z., Zheng, L., Cheng, W., Tsang, P. E., Fang, J., y Zhao, D. (2016). Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 132:224–230.

- Yates, J. (1996). Effects of temperature and pressure on gas-solid fluidization. *Chemical Engineering Science*, 51(2):167–205.
- Yrjälä, K., Ramakrishnan, M., y Salo, E. (2022). Agricultural waste streams as resource in circular economy for biochar production towards carbon neutrality. *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 26:100339.
- Yu, M., Zhang, C., Li, X., Liu, Y., Li, X., Qu, J., Dai, J., Zhou, C., Yuan, Y., Jin, Y., Zhang, Y., Fu, J., Yu, H., Wang, L., Liu, C., y Li, Y. (2022). Pyrolysis of vegetable oil soapstock in fluidized bed: Characteristics of thermal decomposition and analysis of pyrolysis products. *Science of the Total Environment*, 838(November 2021):155412.
- Yu, X., Yu, D., Yu, C., Cai, M., Han, J., Liu, Y., Liu, F., y Xu, M. (2024). Mineral evolution and catalytic mechanism in catalytic gasification of petroleum coke with coal/biomass ash. *Fuel*, 360(PC):130582.
- Yuan, R., Yu, S., y Shen, Y. (2019). Pyrolysis and combustion kinetics of lignocellulosic biomass pellets with calcium-rich wastes from agro-forestry residues. *Waste Management*, 87:86–96.
- Yuan, X., He, T., Cao, H., y Yuan, Q. (2017). Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods. *Renewable Energy*, 107:489–496.
- Zalazar-Garcia, D., Fernandez, A., Rodriguez-Ortiz, L., Rodriguez, R., y Mazza, G. (2022). Sustainable Slow-Pyrolysis Simulation of 12 Lignocellulosic Bio-wastes: CO₂Emission, Energy, and Water Consumption. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 952(1).
- Zhang, G., Li, J., Zhang, M., Sun, S., y Luo, Y. (2018). Multistep pyrolysis behavior of core-shell type hyperbranched azide copolymer: Kinetics and reaction mechanism via experiment and simulation. *Fuel*, 224(February):311–322.
- Zhang, J., Chen, T., Wu, J., y Wu, J. (2014). A novel Gaussian-DAEM-reaction

model for the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *RSC Advances*, 4(34):17513–17520.

Zhang, Y., Wang, J., y Feng, Y. (2021). The effects of biochar addition on soil physicochemical properties: A review. *Catena*, 202(February):105284.

Zhang, Z., Li, Y., Luo, L., Yellezuome, D., Rahman, M. M., Zou, J., Hu, H., y Cai, J. (2023). Insight into kinetic and Thermodynamic Analysis methods for lignocellulosic biomass pyrolysis. *Renewable Energy*, 202(October 2022):154–171.

Zhao, Z., Wang, B., Theng, B. K., Lee, X., Zhang, X., Chen, M., y Xu, P. (2022). Removal performance, mechanisms, and influencing factors of biochar for air pollutants: a critical review. *Biochar*, 4(1):1–24.

Zheng, N. Y., Lee, M., Lin, Y. L., y Samannan, B. (2020). Microwave-assisted wet co-torrefaction of food sludge and lignocellulose biowaste for biochar production and nutrient recovery. *Process Safety and Environmental Protection*, 144:273–283.

Zhou, L., Zhang, G., Schurz, M., Steffen, K., y Meyer, B. (2016). Kinetic study on CO₂ gasification of brown coal and biomass chars: Reaction order. *Fuel*, 173:311–319.

Zhou, N., Wang, Y., Yao, D., Li, S., Tang, J., Shen, D., Zhu, X., Huang, L., Zhong, M. e., y Zhou, Z. (2019). Novel wet pyrolysis providing simultaneous conversion and activation to produce surface-functionalized biochars for cadmium remediation. *Journal of Cleaner Production*, 221:63–72.