Valorización energética de biomasa residual de yuca para precursores de alto valor energético: caso pirólisis

Energy valorization of cassava residual biomass for high-energy value precursors: pyrolysis case

Loraine I. Dávila-Caro¹, Katherine Pugliese-Barbosa², York Castillo-Santiago³, Alberto R. Albis-Arrieta⁴, Diego M. Yepes-Maya⁵, Eric A. Ocampo-Batlle⁶, María L. Grillo-Renó⁷, Angie L. Espinosa-Sarmiento⁸, Juan B. Restrepo-Betancourt⁹

Dávila-Caro, L.I; Pugliese-Barbosa, K; Castillo-Santiago, Y; Albis-Arrieta, A.R; Yepes-Maya, D.M; Ocampo-Batlle, E.A; Grillo-Renó, M.L; Espinosa-Sarmiento, A.L; Restrepo-Betancourt, J.B.. Valorización energética de biomasa residual de yuca para precursores de alto valor energético: caso pirólisis. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 16-26.

bttps://doi.org/10.18845/tm.v36i10.

- 1 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil. Correo electrónico: Lorainedavilac@gmail.com https://orcid.org/0000-0003-3543-9163
- 2 Universidad de Estado de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. Correo electrónico: <u>kt.pugliese@gmail.com</u> <u>https://orcid.org/0000-0002-5060-5097</u>
- 3 Universidad Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. Correo electrónico: <u>yorkcastillo@id.uff.br</u> <u>https://orcid.org/0000-0001-7286-6688</u>
- 4 Universidad del Atlántico, Puerto Colombia, Atlántico, Colombia. Correo electrónico: <u>albertoalbis@mail.uniatlantico.edu.co</u> <u>https://orcid.org/0000-0003-1758-1385</u>
- 5 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil. Correo electrónico: <u>diegoyepes@unifei.edu.br</u> <u>https://orcid.org/0000-0003-1282-9935</u>
- 6 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil. Correo electrónico: ericocampo1989@gmail.com https://orcid.org/0000-0001-9590-3111
- 7 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil. Correo electrónico: <u>malureno@unifei.edu.br</u> <u>https://orcid.org/0000-0002-3903-2777</u>
- 8 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil. Correo electrónico: <u>angieespinosa@unifei.edu.br</u> <u>https://orcid.org/0000-0001-7208-0140</u>
- 9 Universidad del Atlántico, Puerto Colombia, Atlántico, Colombia. Correo electrónico: juanrestrepo@mail.uniatlantico.edu.co https://orcid.org/0000-0003-3106-5045

Palabras clave

Residuos de biomasa; mandioca; TG-DTG; pirólisis; energía de activación.

Resumen

En el presente trabajo se estudió la pirólisis de residuos de yuca a través de un análisis termogravimétrico (TGA). Para este propósito, la biomasa seleccionada (yuca) fue caracterizada a partir de su poder calorífico, análisis inmediato y elemental. Para los experimentos fueron usadas tres velocidades de calentamiento (50, 75 y 100 K/min) en una atmósfera inerte con una rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente (~25 °C) hasta 900 °C. Los resultados de la caracterización inicial mostraron un contenido de cenizas del 1,8%, y poder calorífico del 15,2 MJ/kg, convirtiendo este residuo en un candidato potencial para su uso energético a través de procesos de conversión termoquímica. Por otro lado, durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte, el residuo de yuca experimentó un evento de pérdida de masa principal a 339,57 °C para 50 y 75 K/min (la mayor pérdida de masa fue a 50 K/min, resultando en un 12,15% del carbón) y se desplazó 34 °C cuando se trató la muestra a 100 K/min. Del análisis cinético se observó que la energía de activación aumenta conforme aumenta la conversión, donde el método Friedman que presenta altas energías de activación de 93,98, 190,98 y 182,1 kJ/mol en 0,15, 0,85 y 0,95 respectivamente. Los métodos Ozawa-Flynn-Wall (OFW) y Kissinger-Akahira-Sunose presentan un comportamiento similar para la dependencia de la energía de activación frente a la conversión y la variación es pequeña entre los resultados obtenidos con cada uno de ellos.

Keywords

Biomass wastes; cassava; TG-DTG; pyrolysis; activation energy.

Abstract

The present work studied the pyrolysis of cassava residues through a thermogravimetric analysis (TGA). For this purpose, the selected biomass (cassava) was characterized by its calorific value, immediate analysis, and elemental analysis. For the experiments, three heating rates (50, 75, and 100 K/min) were used under in an inert atmosphere with a heating ramp from room temperature (~25 °C) to 900 °C. The initial characterization results showed an ash content of 1.8% by mass and a calorific value of 15.2 MJ/kg, making this residue a promising candidate for energy use through thermochemical conversion processes. On the other hand, during heat treatment under an inert atmosphere, the cassava residue experienced a major mass loss event at 339.57 °C for 50 and 75 K/min (the greatest mass loss was at 50 K/min, resulting in 12.15% of the char) and displaced 34 °C when the sample was treated at 100 K/min. From the kinetic analysis, it was observed that the activation energy increases as the conversion increases, whereas the Friedman method which presents high activation energies of 93.98, 190.98 and 182.1 kJ/mol at 0.15, 0.85 and 0.95 respectively. OFW and KAS methods present a similar behavior for the activation energy dependence on conversion, and the variation is minor between the results obtained with each of them.

Introducción

En los últimos años se ha evidenciado un aumento de la demanda de energía como resultado del crecimiento de la población mundial y de la industrialización. Esto ha generado la necesidad de buscar alternativas energéticas sostenibles que generen menos emisiones de gases de efecto invernadero con el objetivo mitigar el impacto ambiental y alcanzar la meta de descarbonización planteada para el año 2 050^[1,2].

Entre estas alternativas, se puede destacar el uso de la biomasa lignocelulósica para la producción de bioenergía, el cuál ha mostrado importantes ventajas porque ofrece facilidades para su almacenamiento y se pueden aprovechar los residuos agrícolas^[3,4]. Adicionalmente, la variedad de productos químicos y biocombustibles producidos a partir del aprovechamiento de la biomasa, conduce a una diversidad de productos energéticos con diferentes moléculas químicas y poder calorífico, pudiendo convertir procesos convencionales en más eficientes^[5].

Por su parte, la biomasa está compuesta por tres grandes biopolímeros naturales: celulosa, hemicelulosa y lignina ^[6]. El uso de la biomasa como materia prima para la producción de biocombustibles, aunque es prometedor, requiere de una reducción de la complejidad de los biopolímeros que la componen, por lo que se han desarrollado diversas aplicaciones para su aprovechamiento mediante tratamientos termoquímicos como la pirólisis, que en términos económicos, transforma la biomasa en bioaceite, biocarbón y gases no condensables ^[7,8].

Sabiendo que las características de los bioproductos generados por pirólisis rápida dependen de las condiciones de operación y de la materia prima, este estudio pretende examinar las propiedades térmicas del residuo lignocelulósico de la industria del almidón de yuca, principalmente la cáscara de yuca, a partir de las aportaciones de los perfiles térmicos de la biomasa mediante un TGA. También se tiene como objetivo, realizar un análisis cinético para comprender los mecanismos de reacción que intervienen durante el proceso de conversión termoquímica de la cáscara de yuca.

Metodología

Materiales

La biomasa seleccionada es procedente de los residuos obtenidos de la industria de producción de almidón en el departamento de Sucre, Colombia. Para el análisis realizado en este trabajo se utilizó específicamente la cáscara de la yuca (*Manihot esculenta*). La biomasa se homogeneizó hasta obtener un tamaño de partícula <150 µm. La caracterización de la muestra se realizó según las normas internacionales de análisis inmediato y elemental reportadas en la literatura. En el análisis inmediato, se determinó el contenido de humedad total, las cenizas, la materia volátil y el carbono fijo mediante la norma ASTM D5142-90. En el análisis elemental se cuantificaron los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno (ASTM E777-17a, ASTM E778-15 y oxígeno por diferencia) y azufre total (ASTM E775). El valor calorífico se determinó siguiendo la norma ASTM D5114.

Tratamiento térmico

La biomasa se degradó térmicamente en una atmósfera inerte utilizando un analizador térmico SETSYS EVOLUTION TGA-DTA/DSC en modo TG. Se adicionaron 10-20 mg de muestra en un soporte de muestra de alúmina. Se utilizó helio como gas portador a un flujo de 30 ml/min y se evaluaron tres velocidades de calentamiento (50, 75 y 100 K/min) en un rango de temperatura entre la temperatura ambiente (~25 °C) y 900 °C.

Análisis cinético

Método de Kissinger

Es un método usado con frecuencia debido a que es sencillo y fiable para determinar parámetros cinéticos de reacciones de primer orden ^[9]. La energía de activación aparente se determina por la pendiente de la línea y el método supone que el término $f'(\alpha_m)$ es constante. Inicialmente, el método se deriva para la reacción de primer orden $f(\alpha) = 1 - \alpha$ ^[10]. Este método proporciona un único valor de la energía de activación para cualquier proceso. Como la cinética de múltiples pasos requiere más que un único valor para la energía de activación, es necesario un método isoconversional para apoyar los resultados obtenidos ^[11]. Este método se deriva diferencial θ , como se describe en:

$$\frac{d\theta}{dt} = f' \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \frac{d^2\alpha}{dt^2} \tag{1}$$

Cuando θ es máximo, $d\theta/dt$ es cero; la ecuación de la tasa puede expresarse de la siguiente forma:

$$\frac{d^{2}\alpha}{dt^{2}} = \left[\frac{E\beta_{m}}{RT^{2}} + Af'(\alpha_{m})e^{-E/RT}\right] \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{m} = 0$$
⁽²⁾

Mientras que β_m es dT/dt en el punto de máxima velocidad de reacción. Entonces, a partir de la ecuación 2 se obtiene:

$$\frac{E\beta_m}{RT^2} = -Af'(\alpha_m)e^{-E/RT}$$
(3)

Organizando la expresión después de aplicar logaritmo, se tiene que:

$$ln\left(\frac{\beta_m}{T_m^2}\right) = ln\left(\frac{-AR}{E}f'(\alpha_m)\right) - \frac{E}{RT_m}$$
(4)

En el caso de una reacción de primer orden, $f(\alpha) = 1 - \alpha$, resulta en:

$$ln\left(\frac{\beta_m}{T_m^2}\right) = ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m}$$
(5)

A partir de la pendiente de esta curva, se calcula la energía de activación y el valor de la fracción de conversión (a_m) en este punto *m*.

Método Friedman

Los principios isoconversionales son la base de muchos métodos cinéticos que suelen dividirse en diferenciales e integrales ^[12]. El método de Friedman es probablemente el más general y ampliamente conocido de todos los métodos isoconversionales diferenciales y se describe mediante la ecuación 6, la cual al reorganizarla se obtiene la ecuación 7.

$$\frac{dln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}}{dT^{-1}} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \tag{6}$$

$$ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha} = \ln\left(f(\alpha)A_{\alpha}\right) - \frac{E_{\alpha}}{RT}$$
(7)

Se puede calcular la energía de activación efectiva a partir de la pendiente de la gráfica $ln(da/dt)_{\alpha}$ vs 1/T para cada valor de conversión, a, donde la pendiente es -*Ea/R*.

Método Ozawa-Flynn-Wall

Es un método cinético no isotérmico para determinar la energía de activación del material y el factor pre exponencial ^[13,14]. La velocidad de reacción primaria en partículas sólidas puede describirse como un coeficiente (*k*) multiplicado por una función de la concentración del reactivo:

$$rate = k \cdot f(reactivos_{concentración}) \tag{8}$$

Donde *K* es representado por la expresión:

$$k = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \tag{9}$$

La ecuación 9 puede reescribirse como una ecuación de Arrhenius para obtener la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)}f(\alpha)$$
(10)

Donde el grado de conversión (*a*) corresponde a valores entre 0 y 1 y se puede determinar experimentalmente en función del cambio global de una propiedad física que acompaña a un proceso (peso, conversión, entre otros)^[15]. Por lo tanto, α se define como la pérdida de material dividida por la pérdida total de peso a medida que T o *t* tiende a infinito:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{m_0 - m_\infty} \tag{11}$$

 m_0 es el peso inicial de la muestra, *m* es el peso del material en el momento *t*, y m_{∞} es el peso final. Para condiciones no isotérmicas, la dependencia temporal explícita de la ecuación de la tasa cinética puede abordarse utilizando β .

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \tag{12}$$

Combinando ecuación 10 y 12 obtenemos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)} f(\alpha) \tag{13}$$

La ecuación 13 puede integrarse desde T_0 hasta T, y como T_0 es despreciable, la forma logarítmica final de la expresión viene dada por la ecuación 14, la cual, basada en la aproximación de Doyle, la cual puede reescribirse en la forma de la ecuación 15.

$$lnF(\alpha) = ln(AE/R) - ln\beta + ln(Ea/RT)$$
(14)

$$\ln \beta = c - \left(p(E/RT) \cdot \frac{Ea}{R} \cdot (1/T) \right)$$
(15)

Donde $-\frac{p\left(\frac{E}{RT}\right)E_{\alpha}}{R} = \Delta log\beta/\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ es igual a la pendiente de la curva que correlaciona el logaritmo de la tasa de calentamiento y el recíproco de la temperatura absoluta. La energía de activación puede entonces calcularse basándose en la ecuación 16, con la pendiente de la curva, y los valores de p (E/RT), determinados por Flynn y Wall^[15].

$$Ea = -R \cdot \left(\Delta \log \beta / \Delta (1/T) \right) / p(E/RT)$$
(16)

Después de determinar la energía de activación, es posible obtener el factor pre-exponencial usando la siguiente expresión:

$$A = -(\beta/Ea)R \cdot ln(f(\alpha)) \cdot 10^{\alpha}$$
⁽¹⁷⁾

Donde $f(\alpha)$ es una función de conversión. El principal modelo empleado para la conversión termoquímica es una función dependiente del orden de reacción, descrita por $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, donde *n* representa el orden de reacción. Para simplificar, el modelo se considera una reacción de primer orden.

Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

El proceso cinético que considera las reacciones químicas en fase sólida, puede describirse mediante la degradación del material, que se determina comúnmente como una derivación de la ley de acción de masas propuesta por Guldberg y Waage ^[16].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{18}$$

Donde *a* es la conversión, *t* el tiempo y da/dt es la velocidad de reacción, *k*(T) es el coeficiente de velocidad a la temperatura T, y *f*(*a*) es una función de conversión y puede calcularse a partir de la masa de la masa durante la reacción química:

$$\alpha = 1 = \frac{(m - m_f)}{m_0 - m_f} \frac{(m_0 - m)}{m_0 - m_f}$$
(19)

Donde *m* es la masa de la muestra que queda en el momento *t*, m_f es la masa final de la muestra cuando se completa la reacción, y m_0 es la masa inicial de la muestra. El coeficiente de velocidad de reacción *k*(T) se determina principalmente por la ecuación de Arrhenius ^[16]:

$$k(T) = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \tag{20}$$

Expresando la ecuación de forma diferencial y teniendo en cuenta que el sistema opera bajo condiciones no isotérmicas, donde la temperatura se eleva con el tiempo de manera constante, la expresión puede reflejarse como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)} f(\alpha)$$
(21)

El método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) corrige algunos de los métodos más sencillos como el de Ozawa-Flynn-Wall, empleando la aproximación de Coats-Redfern ^[16]. La ecuación de Arrhenius para KAS resulta en:

$$ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_ag(\alpha)} - \frac{E_\alpha}{RT}$$
(22)

Representando de forma grafica a $\frac{p}{T^2}$ frente a 1/T para una conversión constante. Se obtiene E_{α} de la pendiente del grafico multiplicado por la constante universal de los gases ideales.

Resultados

El cuadro 1 muestra los resultados obtenidos del análisis inmediato, elemental y de poder calorífico de la biomasa residual.

| Análisis inmediato (% masa) | | | Análisis elementar (% masa) | |
|-----------------------------------|----------------|-----------|-----------------------------|-----------|
| | Base Húmeda | Base seca | | Base seca |
| Humedad | 10,93 | | Carbono | 44,91 |
| Ceniza | 1,66 | 1,86 | Hidrógeno | 7,15 |
| Materia volátil | 71,49 | 80,26 | Nitrógeno | 1,23 |
| Carbono fijo | 15,92 | 17,88 | Azufre | 3,30 |
| Poder calorífico superior (MJ/kg) | | 15,2 | Oxígeno | 41,55 |

Cuadro 1. Caracterización inicial de los residuos de yuca.

Los resultados muestran que el material analizado posee potencial para ser usado en procesos termoquímicos de conversión energética, como la pirólisis, la combustión o la gasificación, debido a su alto contenido en volátiles, su bajo contenido en cenizas y sus propiedades energéticas similares a las de la biomasa lignocelulósicas más usadas, como el bagazo de caña de azúcar, residuos de mazorca y de coco, que puede contener porcentaje de materia volátil entre 80-82% de material volátil y bajo contenido de cenizas del 0,9% ^[17], 1,2-2,8% ^[18] y 2,78% ^[19], respectivamente. Adicionalmente, la biomasa residual de yuca presentaró un poder calorífico superior de 15,2 MJ/kg, siendo un valor muy próximo a otros residuos de biomasas utilizadas en procesos termoquímicos para la generación de energía, como bagazo de caña 16,1 MJ/kg ^[17], cascara de arroz 14,4 MJ/kg ^[20], tallo de maíz 15,7 MJ/kg ^[21], hojas de tabaco 15,0 MJ/kg ^[22].

Con relación al tratamiento térmico, la Figura 1 muestra el perfil termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTG) de la muestra de biomasa tratada a diferentes velocidades de calentamiento. La Figura 1 (a) las curvas TG de la muestra tratada a 50 y 75 K/min tienen un comportamiento similar. Sin embargo, las pérdidas de masa son mayores cuando la muestra es tratada a 50 K/min, con una cantidad de material carbonizado que alcanza el 12,5%; para las velocidades de 75 y 100 K/min el material carbonizado corresponde al 14,16% y 17,44%, respectivamente. También se puede observar en las curvas TG que el evento de pérdida de masa de la muestra tratada a 100 K/min se desplaza hacia temperaturas más altas en comparación con las velocidades de calentamiento más bajas. Esto es más evidente en las curvas DTG de la Figura 1(b). Los perfiles DTG mostraron un único evento de pérdida de masa para las diferentes velocidades de calentamiento, donde la devolatilización de la biomasa es el resultado de la descomposición de sus tres componentes principales, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina

^[23]. En general, los tres componentes simultáneos no están claramente definidos como eventos independientes, sino que aparecen en las curvas DTG como un único evento para los residuos de yuca.



Figura 1. TG (a) y DTG (b) de los residuos de yuca durante la pirólisis a diferentes velocidades de calentamiento.

En este sentido, a 100 K/min la temperatura pico del evento atribuido a la composición de la lignocelulosa se desplaza 34 °C a temperaturas más altas durante la pirólisis en comparación con la temperatura pico de las tasas de calentamiento más bajas. El Cuadro 2 muestra información más detallada sobre las temperaturas, como la temperatura de inicio y final (Ti y Tf, respectivamente), la temperatura de pico (Tp) y la tasa de descomposición (DTG) de la biomasa tratada a diferentes velocidades de calentamiento.

| | Ti (°C) | Tf (°C) | Tp (°C) | DTG (%/s) |
|-----------|---------|---------|---------|-----------|
| 50 K/min | 281,32 | 347,77 | 339,57 | 1,36 |
| 75 K/min | 280,56 | 347,67 | 339,57 | 1,50 |
| 100 K/min | 315,52 | 389,41 | 373,57 | 1,83 |

Cuadro 2. Parámetros deducidos de las curvas TG y DTG de la pirólisis de residuos de yuca.

El DTG reportado en el cuadro 2 evidencia que con el aumento de la tasa de calentamiento hubo un aumento de la tasa de descomposición en el evento principal de pérdida de masa. Este comportamiento se observó en la Figura 1 (b), donde la pirólisis con una tasa de calentamiento más alta proporcionaba una tasa de descomposición más alta y rangos de temperatura de descomposición más altos. El aumento de la velocidad de calentamiento podría causar un mayor gradiente de temperatura entre la superficie y el interior de las partículas, lo que llevaría a una menor temperatura media en el interior de la partícula para la misma temperatura de pirólisis y, por lo tanto, el desplazamiento de la temperatura de descomposición más alta [^{24,25}].

La energía de activación obtenida a través de los cuatro métodos considerados se puede observar en la Figura 2. Al inicio del proceso, la energía de activación es menor, correspondiendo a 20,61, 30,32 y 22,67 kJ/mol para los métodos Friedman, FWO y KAS, respectivamente. Posteriormente, la energía de activación aumenta conforme aumenta la conversión, a excepción del método Friedman que presenta altas energías de activación de 93,98, 190,98 y 182,1 kJ/mol en 0,15, 0,85 y 0,95 respectivamente. FWO y KAS presentan un comportamiento similar para la dependencia de la energía de activación frente a la conversión y la variación es pequeña entre estos dos métodos con una diferencia de 8 kJ/mol en promedio a la largo de la conversión.



Figura 2. Dependencia de la energía de activación con en el nivel de conversión.

A partir de la figura 2, se pueden ver de forma clara 3 etapas en desarrollo con respecto a la conversión. La primera etapa que inicia desde 0,15 y va hasta 0,35 muestra que la energía de activación tiende a incrementar después de la deshidratación de la muestra. Teniendo en cuenta la literatura, la mayor parte de la hemicelulosa se degrada en esta primera etapa ^[26]. Para la etapa 2, que va desde 0,35 a 0,65, se observa que la energía de activación se estabiliza, siendo esta la principal etapa de descomposición de la muestra, asociada teóricamente a la celulosa. Para la etapa final, de 0,65 a 0,9, hay un notorio aumento de la energía de activación y corresponde principalmente a la pirolisis de la lignina. Adicionalmente, algunos compuestos, como minerales o sustancias ajenas a la biomasa, los cuáles pueden permanecer en esta última etapa actuando como barrera en la difusión del calor y retardando la liberación de componentes volátiles, resultando en esa elevación marcada de la energía de activación.

El método de Kissinger da como resultado una única energía de activación ya que el método es independiente de la conversión para una reacción de primer grado, siendo este valor de energía de activación muy cercano a los resultados del método de Friedman y OFW en el rango de 0,15 hasta 0,65 grados de conversión. Considerando todo el proceso, la energía de activación máxima calculada formada por el pico de mayor tasa de conversión se muestra en el Cuadro 3 para los cuatro métodos usados.

| | α | E (kJ/mol) |
|-----------|-----------------|------------|
| Friedman | 0,85 | 190,9809 |
| FWO | 0,95 | 124,5122 |
| KAS | 0,95 | 118,1212 |
| Kissinger | Todo el proceso | 38,51906 |

Cuadro 3. Energía de activación para cada método.

Se toman los datos de energías de activación mayores, debido a la misma complejidad que tiene el proceso. Es decir, la energía de activación obtenida en cada una de las zonas debe considerarse como aparente porque el proceso no se da de forma independiente, sino que va ocurriendo de manera simultánea a pesar de ser divididos en 3 etapas para un mejor análisis.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que las curvas TG-DTG de la pirólisis de residuos de yuca sufrieron un único evento de pérdida de masa asociado a la descomposición de la hemicelulosa, la celulosa y la lignina. También se encontró que, las temperaturas iniciales, las temperaturas finales y las temperaturas máximas de reacción alcanzaron a temperaturas más altas a medida que aumentaba la velocidad de calentamiento.

Los valores finales de carbonización fueron mayores para la tasa de 100 K/min, seguida de 75 K/min y a 50 K/min, donde ésta última registró una mayor pérdida de masa.

Del análisis cinético se obtuvo que la energía de activación es menor al inicio del proceso y posteriormente aumenta a medida que aumenta la conversión para los modelos FWO y KAS. Con Friedman se observan altas energías de activación para las tasas de conversión de 0,15, 0,85 y 0,95. OFW y KAS presentan un comportamiento similar para la dependencia de la energía de activación frente a la conversión y la variación entre ambos métodos es pequeña.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico -CNPq., Brasil por el apoyo financiero del proyecto no. 403582/2021-0; Convocatoria CNPq/MCTI/ FNDCT Nº 18/2021 - Banda A - Grupos emergentes.

L. Dávila Caro, también agradece a la Fundación de Apoyo a la Investigación del Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, por el apoyo financiero en forma de beca de maestría; mientras que York Castillo agradece al programa de recursos humanos (PRH) de la ANP (PRH-ANP 51.1) por el financiamiento de su doctorado.

Y a la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

Referencias

- [1] Ayodele, T. R., Ogunjuyigbe, A. S. O., & Alao, M. A. (2017). Life cycle assessment of waste-to-energy (WtE) technologies for electricity generation using municipal solid waste in Nigeria. *Applied Energy*, 201, 200–218. doi:10.1016/j.apenergy.2017.05.097
- [2] AIE (2021), World Energy Outlook 2021, AIE, París https://www.iea.org/reports/world
- [3] Pali R a, Sandeep K Hussameldin I, Sensitivity analysis of biomass pyrolysis for renewable fuel production using Aspen Plus, 2022. 0360-5442/Crown Copyright © 2022 Published by Elsevier Ltd. All rights reserved. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123545
- [4] Okolie, J. A., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2021). Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. Waste and Biomass Valorization, 12(5), 2145–2169. <u>https://doi.org/10.1007/ s12649-020-01123-0</u>
- [5] Tursi, A. (2019). A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, *6*(2), 962–979. <u>https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3</u>
- [6] Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Jeevanantham, S., Karishma, S., & Vo, D. V. N. (2022). Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 344(PB), 126203. <u>https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126203</u>
- [7] Poveda-Giraldo, J. A., Solarte-Toro, J. C., & Cardona Alzate, C. A. (2021). The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *138*(January), 110688.
- [8] Alhazmi, H., & Loy, A. C. M. (2021). A review on environmental assessment of conversion of agriculture waste to bio-energy via different thermochemical routes: Current and future trends. *Bioresource Technology Reports*, *14*(March), 100682. <u>https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100682</u>

- [9] Ding, Y., Zhang, Y., Zhang, J., Zhou, R., Ren, Z., & Guo, H. (2019). Kinetic parameters estimation of pinus sylvestris pyrolysis by Kissinger-Kai method coupled with Particle Swarm Optimization and global sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, 293, 122079. doi:10.1016/j.biortech.2019.122079
- [10] Andreas Drexler, Liese Vandewalle, Tom Depover, Kim Verbeken, Josef Domitner, Critical verification of the Kissinger theory to evaluate thermal desorption spectra, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 46, Issue 79, 2021, Pages 39590-39606, ISSN 0360-3199,<u>https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.171.</u>
- [11] A. Standard, "E1641-07, standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry," *ASTM Int. West Conshohocken, PA*, vol. i, pp. 1–6, 2007, doi: 10.1520/E1641-07.2.
- [12] Font, R., & Garrido, M. A. (2018). Friedman and n-reaction order methods applied to pine needles and polyurethane thermal decompositions. *Thermochimica Acta*, 660, 124–133. doi:10.1016/j.tca.2018.01.002
- [13] Phuakpunk, K., Chalermsinsuwan, B., & Assabumrungrat, S. (2020). Comparison of chemical reaction kinetic models for corn cob pyrolysis. *Energy Reports*, 6, 168–178. doi:10.1016/j.egyr.2020.08.041
- [14] Edreis, E. M. A., & Yao, H. (2016). Kinetic thermal behaviour and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification. *Journal of Materials Research and Technology*, 5(4), 317–326. doi:10.1016/j.jmrt.2016.03.006
- [15] S. Vyazovkin *et al.*, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations," *Thermochim. Acta*, vol. 590, pp. 1–23, 2014, <u>doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036</u>.
- [16] S. Clemente-Castro, A. Palma, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez, M.J. Díaz, Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomasses by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 162, 2022, 105457, ISSN 0165-2370, https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105457.
- [17] Zanatta, E. R., Reinehr, T. O., Awadallak, J. A., Kleinübing, S. J., dos Santos, J. B. O., Bariccatti, R. A., Arroyo, P. A., & da Silva, E. A. (2016). Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 125(1), 437–445. <u>https://doi.org/10.1007/s10973-016-5378-x</u>
- [18] Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Renewable Energy, 129, 695–716. <u>https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035</u>
- [19] Borel, L. D. M. S., de Lira, T. S., Ataíde, C. H., & de Souza Barrozo, M. A. (2021). Thermochemical conversion of coconut waste: material characterization and identification of pyrolysis products. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 143(1), 637–646. <u>https://doi.org/10.1007/s10973-020-09281-y</u>
- [20] Sohni, S., Norulaini, N. A. N., Hashim, R., Khan, S. B., Fadhullah, W., & 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. <u>https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.031</u>
- [21] Wang, Z., Burra, K. G., Lei, T., & Gupta, A. K. (2021). Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review. Progress in Energy and Combustion Science, 84, 100899. <u>https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100899</u>
- [22] Ozturk, M., Saba, N., Altay, V., Iqbal, R., Hakeem, K. R., Jawaid, M., & Ibrahim, F. H. (2017). Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79(April 2016), 1285–1302. <u>https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.111</u>
- [23] Nanduri, A., Kulkarni, S. S., & Mills, P. L. (2021). Experimental techniques to gain mechanistic insight into fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148(July 2020), 111262.
- [24] Weerachanchai, P., Tangsathitkulchai, C., & Tansathitkulchai, M. (2010). Comparison of pyrolysis kinetic models for thermogravimetric analysis of biomass. *Suranaree Journal of Science Technologies*, 17(4), 387– 400. <u>http://ird.sut.ac.th/e-journal/document/contents/Journal17(4)/Vol.17 No.4 PART 7.pdf</u>
- [25] Müsellim, E., Tahir, M. H., Ahmad, M. S., & Ceylan, S. (2018). Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. *Applied Thermal Engineering*, 137(March), 54–61. <u>https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.050</u>
- [26] Alvarado Flores, J. J., & Rutiaga Quiñones, J. G. (2018). Estudio de cinética en procesos termogravimétricos de materiales lignocelulósicos. Maderas. Ciencia y Tecnología, (ahead), 0–0. doi:10.4067/s0718-221x2018005002601