



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Cambios estructurales fisicoquímicos de la biomasa durante la pirólisis lenta

Estefanía Orrego Restrepo

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2021

Cambios estructurales fisicoquímicos de la biomasa durante la pirólisis lenta

Estefanía Orrego Restrepo

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:

Ph.D. Farid Chejne Janna

Codirector:

Ph.D. Javier Alonso Ordóñez Loza

Línea de Investigación: *Procesos Termoquímicos*

Grupo de Investigación:

Termodinámica Aplicada Y Energías Alternativas (TAYEA)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2021

A la memoria de Carlos Alberto Rodríguez Ortiz.

*Por muy larga que sea la tormenta, el sol siempre vuelve a
brillar entre las nubes.*

Khalil Gibran

Declaración de obra original

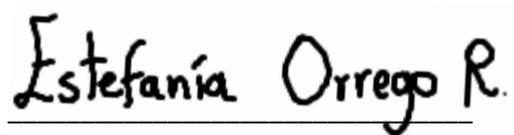
Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

A handwritten signature in black ink that reads "Estefanía Orrego R." The signature is written in a cursive style and is positioned above a horizontal line.

Estefanía Orrego Restrepo

Fecha 14/12/2020

Agradecimientos

Agradezco a Dios por concederme nacer y vivir entre personas maravillosas, de las cuales he aprendido muchísimo.

Agradezco a mi familia y amigos, quienes me han inspirado seguir adelante.

Agradezco al profesor Farid Chejne, por su tutoría, su paciencia y su consejo sabio; por ser quien me animó a ser cada vez mejor durante la elaboración de esta tesis. Agradezco a mi cotutor Javier Ordóñez, por ser un amigo sincero y creer en mí en momentos en que dudaba de todo; agradezco su compromiso, su humildad, su sinceridad y su amor por la investigación.

Agradezco a Fernando Ceballos, Jorge Montoya, Carlos Valdés y a Gloria Marrugo, por mostrarme el gusto por el hacer y la experimentación. Agradezco también a todos mis compañeros del grupo de Investigación TAYEA, por su espíritu colaborativo, comedido, comprometido y responsable con la sociedad.

Agradezco al proyecto *P4. Poligeneración: Biomasa*, enmarcado en el programa Colombia Científica: “Energética 2030: Estrategia de transformación del sector energético colombiano en el horizonte 2030”, código 58667 de Colciencias, por brindar apoyo económico y académico durante la elaboración de esta investigación.

Resumen

Cambios estructurales fisicoquímicos de la biomasa durante la pirólisis lenta

Esta investigación muestra una nueva metodología para evaluar la pirólisis lenta de la biomasa lignocelulósica usando a la celulosa como compuesto modelo. Para esto, se caracterizó la pirólisis de celulosa a través del método de Friedman [1], [2], y los modelos cinéticos de Broido-Shafizadeh [3], Diebold [4] y Ranzi et al. [5].

A partir del modelo de Ranzi et al. [5] se propuso un nuevo modelo cinético para la pirólisis de celulosa considerando los grupos funcionales representativos de los compuestos volátiles producidos durante la reacción. Los valores calculados para la energía de activación por este modelo cinético guardan estrecha relación con los valores calculados por el modelo de Ranzi et al.

Palabras clave: biomasa lignocelulósica, pirólisis lenta, espectroscopía IR, celulosa.

Abstract

Physicochemical structural changes of biomass during slow pyrolysis

This research shows a new methodology to evaluate the slow pyrolysis of lignocellulosic biomass using cellulose as a model compound. For this purpose, cellulose pyrolysis was characterized through the Friedman method [1], [2], and the Broido-Shafizadeh [3], Diebold [4] and Ranzi et al. [5].

Based on the model of Ranzi et al. [5] a new kinetic model for cellulose pyrolysis was proposed considering the representative functional groups of the volatile compounds produced during the reaction. The activation energy values calculated by this kinetic model are closely related to the values calculated by the Ranzi et al. Model.

Keywords: lignocellulosic biomass, slow pyrolysis, IR spectroscopy, cellulose.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas.....	XVI
Introducción	1
1. Marco teórico y estado del arte.....	4
1.1 Estructura de la biomasa lignocelulósica	4
1.1.1 La celulosa	7
1.1.2 La lignina	9
1.1.3 La hemicelulosa.....	11
1.2 Pirólisis lenta de la biomasa lignocelulósica	13
1.2.1 Pirólisis de la biomasa desde sus componentes principales.....	14
1.3 La Espectroscopía Infrarroja.....	15
1.3.1 Aspectos básicos de la Espectroscopía Infrarroja en rango medio.....	16
1.3.2 El espectro de absorción IR y su interpretación en la estructura química	19
1.3.3 FTIR en el estudio de la pirólisis de biomasa	21
1.4 Conclusiones parciales	27
2. Cinética de la pirólisis de celulosa evaluada por Termogravimetría y μ-Cromatografía de gases	29
2.1 Materiales y métodos	29
2.1.1 Análisis termogravimétrico	29
2.1.2 Análisis de los gases de pirólisis por cromatografía.....	30
2.1.3 Análisis cinético.....	30
▪ Modelo libre de Friedman.....	30
▪ Modelo cinético de Broido-Shafizadeh	32
▪ Modelo cinético de Diebold	33
▪ Modelo cinético de Ranzi et al.....	35
2.2 Resultados y discusión	38
2.2.1 Modelo libre de Friedman.....	39

2.2.2	La celulosa activa en la pirólisis de celulosa y el modelo de Broido-Shafizadeh (1979)	43
2.2.3	El modelo de Diebold	46
2.2.4	El modelo de Ranzi et al.	49
2.3	Conclusiones parciales	51
3.	Evaluación de la cinética de la pirólisis usando FTIR in situ	53
3.1	Materiales y métodos	53
3.1.1	Pirólisis de la celulosa y adquisición <i>in situ</i> de espectros IR en vapores y gases	53
3.1.2	Medición del espectro IR en las muestras sólidas	55
3.1.3	Descripción de la metodología para la evaluación de la cinética de reacción con Espectroscopía IR	55
3.2	Resultados y discusión	59
3.2.1	Espectros IR de la celulosa y el char de celulosa	59
3.2.2	Espectros IR de los gases y vapores de la pirólisis de celulosa	62
3.2.3	Evaluación de la cinética de reacción a través de Espectroscopía IR	65
3.3	Conclusiones parciales	67
	Conclusiones y trabajos futuros	69
	Bibliografía	71

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Diagrama esquemático de la estructura de la pared celular vegetal.	5
Figura 2. Diagrama esquemático de los mayores componentes estructurales de la pared celular primaria y su arreglo probable. Las microfibras de celulosa están unidas con la hemicelulosa (tales como xiloglucano), que también puede entrecruzar las microfibrillas entre sí. Las pectinas forman un gel de matriz entrelazada, tal vez interactuando con proteínas estructurales. Tomado y modificado de [26].	5
Figura 3. Diagrama de la estructura de la pared celular secundaria. Tomado y modificado de [27].	7
Figura 4. Modelo esquemático de la microfibra de la celulosa. La microfibra tiene regiones de alta cristalinidad mezclada con glucanos menos organizados. La hemicelulosa y lignina pueden interactuar con las microfibras uniéndose a la superficie. Imagen basada en la figura de [26].	9
Figura 5. Estructuras modelo para la lignina. Los modelos de lignina con 20 monómeros son mostrados para (a) Gimnospermas/madera suave, (b) Angiospermas/madera dura/dicotiledóneas, (c) Monocotiledónes (comelínidas). (Tomado y modificado de [30].).....	11
Figura 6. Representación esquemática de algunos polisacáridos en la hemicelulosa (Tomado y modificado de [31])......	12
Figura 7. Espectro IR de la atmósfera con los picos de absorbancia característicos del vapor de agua y el dióxido de carbono. Tomado y modificado de [39].	18
Figura 8. Modos vibracionales de las moléculas. Las flechas y los signos representan el movimiento	18
Figura 9. Diagrama de conexión para el análisis de los gases producidos durante la pirólisis de celulosa en el cromatógrafo de gases.....	30
Figura 10. Modelo Broido-Shafizadeh para la descomposición de la celulosa	32
Figura 11. Modelo de Diebold [4] para la descomposición de celulosa	34
Figura 12. Modelo de Ranzi et al. [5] para la descomposición de la celulosa.....	36
Figura 13. Curvas obtenidas para la descomposición térmica de celulosa en atmósfera de nitrógeno con flujo 50 ml/min: (a) Fracción de masa en el crisol. (b) Derivada de la fracción de conversión de la reacción	39

Figura 14. Variación de la temperatura máxima de la conversión de la celulosa con la tasa de calentamiento.....	41
Figura 15. Parámetros cinéticos de la descomposición térmica de la celulosa calculados por el método isoconversional. (a) Energía de activación. (b) Factor preexponencial.....	42
Figura 16. Resultados teóricos del Modelo Broido-Shafizadeh para la descomposición de la celulosa considerando parámetros de autores [3]. (a) Comportamiento de todas las especies. (b) Comparación del modelo con los resultados experimentales de la termogravimetría.	44
Figura 17. Comparación del modelo Broido-Shafizadeh con los datos experimentales para la descomposición de la celulosa.....	46
Figura 18. Resultados teóricos del modelo Diebold [4] para la descomposición de celulosa considerando los valores de los parámetros reportados por el autor. (a) Comportamiento de todas las especies. (b) Comparación del modelo con los resultados experimentales de la termogravimetría.....	47
Figura 19. Comparación del modelo Diebold [4] con los datos experimentales para la descomposición de la celulosa. (a) Comportamiento de los sólidos. (b) Comportamiento de los gases.....	48
Figura 20. Resultados teóricos del modelo para la pirólisis de celulosa propuesto por Ranzi et al [5] calculados con parámetros reportados por el autor. (a) Comportamiento de la celulosa, el char y algunos volátiles. (b) Comparación del modelo con los resultados experimentales de la termogravimetría.....	49
Figura 21. Comparación del modelo de Ranzi et al. [5] con los datos experimentales para la descomposición de la celulosa.....	50
Figura 22. Diagrama de la medición de los espectros IR para gases y vapores producidos durante la pirólisis de celulosa (tomado y adaptado de [61]).....	54
Figura 23. Modelos cinéticos para la pirólisis de celulosa. (a) Modelo de Ranzi et al. [5] y (b) Modelo propuesto con base en los grupos funcionales y basado en el modelo cinético de Ranzi et al.	57
Figura 24. Espectro de absorción IR de la celulosa y el char producto de la pirólisis.....	60
Figura 25. Diferentes bandas de absorbancia IR para la celulosa y el char producido por pirólisis. Estas bandas están asociadas a: (a) Estiramiento enlace O-H, y (b) Estiramiento enlace C-H; y (c) Enlaces diversos, entre ellos estiramiento C=O (aproximadamente en 1600 cm^{-1}) y estiramiento C-O (aproximadamente 1040 cm^{-1}).....	61

Figura 26. Espectros IR de los gases y volátiles producto de la descomposición de celulosa. (a) Comportamiento de los espectros IR en el tiempo. (b) Espectro IR cerca a la temperatura donde se da el pico máximo en la absorbancia.....	63
Figura 27. Absorbancia de los números de onda característicos de los gases y volátiles producidos durante la pirólisis de celulosa. (a) Datos crudos. (b) Datos con corrección de línea base.....	64
Figura 28. Comparación entre el modelo cinético y la absorbancia medida para los números de onda representativos de diferentes especies volátiles. (•) Valores experimentales. (-) Valores calculados con el modelo.....	66
Figura 29. Relación experimental entre las absorbancias de los diferentes grupos funcionales con respecto a la absorbancia del O-H. La línea roja representa la temperatura a la cual se tomaron los valores para los coeficiente entre absorbancias.....	67

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1. Componentes estructurales de la pared celular vegetal. Tomado y modificado de [26]. ...	6
Tabla 2. Composición química de la lignina.....	10
Tabla 3. Los grupos funcionales y número de onda de absorción característico en el espectro IR. Tomado de Yang et al. [42].	22
Tabla 4. Intervalos de absorción de los grupos funcionales asociados a los productos volátiles de la pirólisis de los componentes principales de la biomasa presentados por Liu et al. [46].	22
Tabla 5. Intervalos de absorción de los grupos funcionales asociados a la degradación de la biomasa presentados por Shen et al. [47].	23
Tabla 6. Intervalos de números de onda seleccionados para el estudio de la microcinética de la pirólisis de biomasa. Construida a partir de la información de Coates [41].	24
Tabla 7. Constantes cinéticas para la pirólisis de celulosa calculadas por Diebold [4].	34
Tabla 8. Cinética de reacción para la descomposición de la celulosa aplicando el modelo de Ranzi et al. [5]	37
Tabla 9. Temperaturas para puntos característicos de la DTG de la pirólisis lenta de celulosa con diferentes tasas de calentamiento	40
Tabla 10. Comparación de la temperatura máxima de la descomposición de la celulosa	40
Tabla 11. Parámetros modificados del modelo Broido-Shafizadeh [3]	45
Tabla 12. Valores modificados para los parámetros del modelo de Diebold.	48
Tabla 13. Parámetros modificados en el modelo de Ranzi et al. [5]	50
Tabla 14. Estructura de los diferentes compuestos volátiles presentes durante la pirólisis de celulosa	56

Tabla 15. Selección de los grupos funcionales y sus números de onda característicos que representan los diferentes volátiles y gases producto de la pirólisis de celulosa.	56
Tabla 16. Constantes cinéticas para la pirólisis de celulosa determinadas por el ajuste con el comportamiento de la absorción IR.....	65

Introducción

En Colombia hay un fuerte interés por impulsar la biomasa como fuente de energía a modo de estrategia para mitigar el cambio climático y usar residuos eficientemente. Durante el 2016, Colombia generó 65935 GWh de electricidad en su Sistema Interconectado Nacional, incluyendo 597,81 GWh generados a través de la biomasa, los cuales equivalieron a 0,9% del total de la producción, siendo los residuos agroindustriales y el biogás las principales fuentes de materias primas para la generación eléctrica [6]. La producción eficiente de biocombustibles y el desarrollo de productos de valor agregado con origen orgánico están transversalmente conectados en la identificación de los mecanismos de reacción de la biomasa en diversos procesos, entre ellos, los procesos termoquímicos [7], como la torrefacción, la gasificación y la pirólisis.

La pirólisis de biomasa es un proceso complejo que depende, entre otros factores, de la composición lignocelulósica, la velocidad de calentamiento, la atmósfera de reacción y la presión en el reactor. Durante el proceso de pirólisis la biomasa experimenta cambios estructurales, tanto físicos como químicos, que pueden ser identificados por la caracterización de los diferentes productos que se obtienen del proceso, tarea que es difícil de realizar, para la cual no existe una metodología estándar. El desarrollo de métodos para la descripción de rutas, mecanismos y cinéticas de reacción en los procesos de la pirólisis es un reto, debido a la complejidad de las materias primas y la naturaleza multifase del proceso de conversión.

Por tanto, es importante desarrollar descripciones fundamentales para la química de pirólisis en fase condensada para mejorar la flexibilidad en la selección de las materias primas, y así llevar a cabo un proceso moderno de alto rendimiento [8]; v.g., el principal obstáculo que impide la utilización a gran escala de aceites de pirólisis rápida y, por lo tanto, un desarrollo más extenso de

las economías basadas en biomasa, son los problemas asociados al refinamiento de los bioaceites altamente oxigenados. El rendimiento de los bioaceites durante el almacenamiento, manejo y conversión depende no solo del contenido de oxígeno, sino del tipo y reactividad de estos grupos funcionales que llevan oxígeno [9]. En este sentido, se hace necesaria la exploración de técnicas de caracterización rápidas y confiables que permitan dilucidar las rutas que siguen los productos de la pirólisis de biomasa vegetal [8], [10], [11].

Durante los últimos años han existido avances valiosos en esta línea, logrando identificar interacciones importantes entre los diferentes componentes de la biomasa [12]–[15], caracterizar la composición del bioaceite obtenido a partir de la agrupación en familias químicas [16], [17], medir en línea los gases y vapores producto de la pirólisis [18]–[22] y de esta manera establecer rutas químicas, entre otros avances importantes para el estudio de la pirólisis de biomasa, todos ellos basados en diversas técnicas químicas analíticas.

Siguiendo esta línea, el objetivo general de esta tesis es proponer una metodología basada en la combinación de técnicas químicas analíticas como FTIR, TGA, MS-GC que facilite la determinación de las sustancias químicas durante la pirólisis de la biomasa e indague sobre sus cambios estructurales. Para alcanzar esta meta, los objetivos específicos son:

- Establecer protocolos para el estudio de las reacciones de pirólisis de las diferentes mezclas de estándares de biomasa, a través de la identificación de grupos funcionales orgánicos mediante técnicas analíticas.
- Evaluar la composición lignocelulósica de una biomasa mediante la técnica FTIR *in situ* durante el proceso de pirólisis lenta.
- Analizar los efectos de sinergia que puedan darse entre los diferentes componentes de una biomasa sometida a pirólisis.

Para tal fin, en este trabajo se realiza el estudio de la pirólisis de celulosa, un compuesto estándar representativo de la biomasa vegetal, basándose principalmente en el uso de la espectroscopía IR *in situ*, para evaluar las micro cinéticas que ocurren durante la pirólisis. Este trabajo es novedoso en el sentido que se usa un FTIR (Espectrómetro IR con Transformada de Fourier) capaz de visualizar

in situ los gases y vapores producto de la pirólisis, y se apoya en otras técnicas como termogravimetría y cromatografía de gases para confirmar los resultados obtenidos por la metodología planteada. Existen otras técnicas, como TG_FTIR, donde se mide el espectro IR de los gases y vapores conectando la termobalanza y el FTIR mediante una línea caliente. Sin embargo, por esta técnica no se pueden detectar los gases y vapores *in situ*.

1. Marco teórico y estado del arte

Este capítulo se presenta una descripción de la composición y estructura de la biomasa lignocelulósica, se incluye una revisión de la pirólisis de sus compuestos principales, el fundamento físico de la espectroscopía infrarroja y algunos trabajos importantes en el uso de la espectroscopía IR para el estudio de la pirólisis de la biomasa lignocelulósica.

La biomasa lignocelulósica está compuesta mayoritariamente por tres tipos de moléculas: celulosa (38-50%), hemicelulosa (23-32%) y lignina (12-25%) [23]. La estructura, distribución y proporción de estas moléculas dependen del origen de la biomasa lignocelulósica. Diferentes estudios han mostrado que la interacción entre estas moléculas es uno de los factores que determinan las reacciones que se originan durante los procesos termoquímicos [13]–[15], [24], [25]. Sin embargo, se hacen necesarios nuevos experimentos que permitan evaluar los mecanismos fundamentales de las reacciones de pirólisis de biomasa para comprender mejor la microcinética y los diferentes procesos en la reacción [8].

1.1 Estructura de la biomasa lignocelulósica

Todas las células vegetales están rodeadas de una estructura delgada y fuerte, conocida como pared celular. Dicha pared consiste en una mezcla compleja de polisacáridos y otros polímeros que son secretados por la célula y ensamblados en una red organizada por enlaces covalentes y no covalentes, donde también se encuentran proteínas estructurales, enzimas, polímeros fenólicos, y otros materiales que modifican sus características físicas y químicas. La pared celular forma el exoesqueleto de las plantas, limitando el tamaño de las células y determinando su forma y resistencia mecánica y estructural; además, varía en apariencia y composición con el tipo de célula y la especie vegetal [26]. A pesar de esto, la estructura de la pared celular siempre cuenta con sustancias específicas, como: celulosa, hemicelulosa y lignina, además de pectina y minerales como silicio, en menor cantidad.

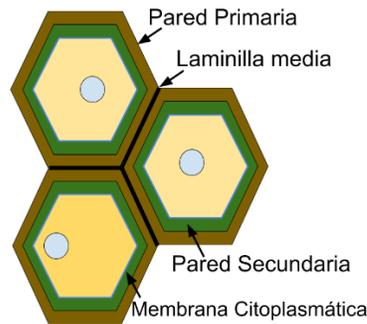


Figura 1. Diagrama esquemático de la estructura de la pared celular vegetal.

Frecuentemente, a la pared celular se le clasifica en *pared primaria*, *pared secundaria* y *laminilla media*, esta última formada por pectinas de calcio y magnesio que cementa conjuntamente las paredes celulares de dos células vegetales adyacentes [26]. De esta manera se configura que la pared secundaria es la más cercana al citoplasma, formada en la fase madura de la célula, cuando el crecimiento se ha detenido; al exterior queda la pared primaria, formada en el estado de crecimiento vegetal, y luego la laminilla media, la cual une la pared celular con las células adyacentes (Figura 1). La composición y estructura de cada una de las secciones que forman la pared celular varían entre ellas y dependen también del tipo de biomasa lignocelulósica.

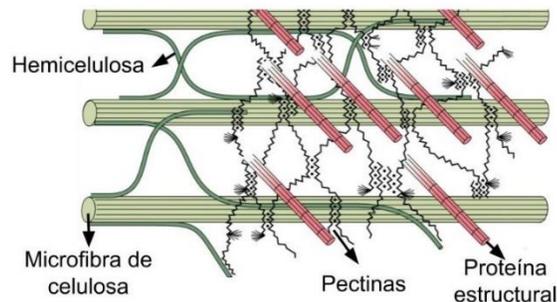


Figura 2. Diagrama esquemático de los mayores componentes estructurales de la pared celular primaria y su arreglo probable. Las microfibras de celulosa están unidas con la hemicelulosa (tales como xilogucano), que también puede entrecruzar las microfibrillas entre sí. Las pectinas forman un gel de matriz entrelazada, tal vez interactuando con proteínas estructurales. Tomado y modificado de [26].

La pared celular primaria se forma durante el crecimiento y usualmente se considera no especializada y similar en arquitectura molecular, con algunas variaciones en el espesor, según el

tipo de célula y la especie vegetal [26]. Se puede indicar que las paredes primarias están formadas por microfibras de celulosa embebidas en una matriz altamente hidratada (Figura 2), esta estructura provee tanto resistencia como flexibilidad. Dicha matriz puede variar de acuerdo con el tipo de célula y la especie de la planta. Sin embargo, siempre se encuentran polisacáridos, hemicelulosas y pectinas, algunas veces lignina y pequeñas cantidades de proteína estructural, como se muestra en la Tabla 1. La celulosa forma el armazón de la pared celular, las hemicelulosas realizan enlaces cruzados (cross-link) con los polímeros celulósicos y no celulósicos, y las pectinas proveen soporte estructural a la pared celular [27].

Tabla 1. Componentes estructurales de la pared celular vegetal. Las diferentes clases de componentes de la pared celular desarrollan diversas interacciones importantes para su proceso fisiológico y que pueden ser determinantes en las reacciones termoquímicas. Tomado y modificado de [26].

Clase	Ejemplos
<i>Celulosa</i>	Microfibras de (1→4) β -D-Glucano
<i>Matriz de Polisacáridos</i>	
	Homogalacturonán
	Ramnogalacturonano
<i>Pectinas</i>	Arabinano
	Galactano
	Xiloglucano
	Xilano
<i>Hemicelulosas</i>	Glucomanano
	Arabinoxilano
	Calosa (1→3) β-D-glucano
	(1→3, 1→4) β-D-glucano (solamente pastos)
<i>Lignina</i>	Ácidos y alcoholes fenilpropílicos
<i>Proteínas estructurales</i>	PRP (proteínas ricas en prolina)

Por otra parte, las paredes secundarias se forman a partir de las paredes primarias, cuando el crecimiento de la célula vegetal ha cesado [27]. Las paredes secundarias pueden ser altamente especializadas en estructura y composición, reflejando el estado diferenciado de la célula vegetal [26]. La transición de la pared celular primaria a la secundaria está marcada por el cese de deposición de pectina y un notado incremento en la síntesis y deposición de celulosa, hemicelulosa y lignina [27].

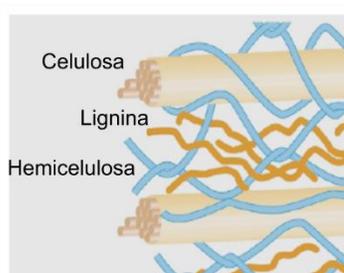


Figura 3. Diagrama de la estructura de la pared celular secundaria. Tomado y modificado de [27].

A diferencia de las paredes primarias, las paredes secundarias suelen tener mayor porcentaje de celulosa y diferentes tipos de hemicelulosa y lignina (Figura 3). Las paredes secundarias pueden también tener mayor espesor y estar esculpidas e incrustadas con proteínas estructurales especializadas [26].

Cabe mencionar que la biomasa que frecuentemente se aplica a la pirólisis proviene de residuos forestales o agrícolas, tales como las podas o la cascarilla del arroz. La biomasa proveniente de la madera puede ser clasificada en dos amplias categorías, maderas blandas y maderas duras. Las maderas blandas se originan de coníferas y árboles gimnospermas, incluyendo los de hojas perennes como abeto, pino, cedro, cicuta y ciprés. La madera blanda crece más rápido y es menos densa que la madera dura, la cual viene de las angiospermas. El sauce, el álamo y el roble son ejemplos de madera dura. La estructura celular de la madera dura es más compleja que la de la madera blanda porque contiene una gran cantidad de poros conductores de agua o vasos que están rodeados de estrechas fibras de celulosa [11].

1.1.1 La celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante en la biomasa lignocelulósica global [27]. La configuración espacial de la celulosa se puede representar como cadenas lineales de enlaces glicosídicos entre residuos de glucosa adyacentes, también llamados enlaces glucosídicos, alternando el átomo de carbono por el cual se unen, formando la unidad de repetición celobiosa, un disacárido unido con enlace (1→4) β-D-glucosa. Por lo tanto, la celulosa es un homopolímero cuya estabilización de las largas cadenas moleculares se origina por las interacciones entre los

grupos -OH de los residuos de glucopiranososa, adyacentes unos con otros. Las interacciones entre grupos -OH forman puentes de hidrógeno, los cuales no son solamente responsables por la estructura supramolecular, sino también por los comportamientos físicos y químicos. Los grupos -OH de las moléculas de celulosa forman dos tipos de puentes de hidrógeno dependiendo del sitio de interacción (Figura 4). Cuando la interacción se produce entre grupos -OH entre unidades de glucosa adyacentes en la misma molécula de celulosa son llamados enlaces intramoleculares (color azul en Figura 4), los cuales dan cierta rigidez a la cadena. Cuando los puentes de hidrógeno se dan entre grupos -OH de cadenas de celulosa adyacentes son llamados enlaces intermoleculares (color rojo en Figura 4), responsables de la formación de las estructuras supramoleculares. La estructura primaria, consistente en cadenas de celulosa interactuando mediante puentes de hidrógeno en una estructura super helicoidal, es llamada microfibrilla de celulosa. Estas microfibrillas forman el interior de la pared celular [27].

La estructura precisa de las microfibrillas de celulosa es indeterminada. Los modelos actuales sugieren que la organización de las microfibrillas se da por subestructuras, que consisten en regiones altamente cristalinas unidas a otras regiones menos organizadas o amorfas (Figura 4). En los dominios cristalinos, los glucanos adyacentes están altamente ordenados y unidos mediante interacciones no covalentes, tales como puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas que excluyen al agua y hacen a estos dominios relativamente inaccesibles al ataque químico [26]. Como resultado, la celulosa es estable químicamente, insoluble en agua, resistente a la degradación enzimática y fuerte, incluso teniendo una resistencia a la tracción comparable a la del acero [26] que contribuye a la resistencia estructural de la pared celular.

Las microfibrillas de celulosa tienen una longitud indeterminada y varían considerablemente en el ancho y grado de ordenamiento, dependiendo de la fuente de la que provienen. La variación en el ancho se da con el número de cadenas paralelas que conforman la sección transversal de una microfibrilla, estimada alrededor de 20 a 40 cadenas individuales para una microfibrilla delgada (5-12 nm).

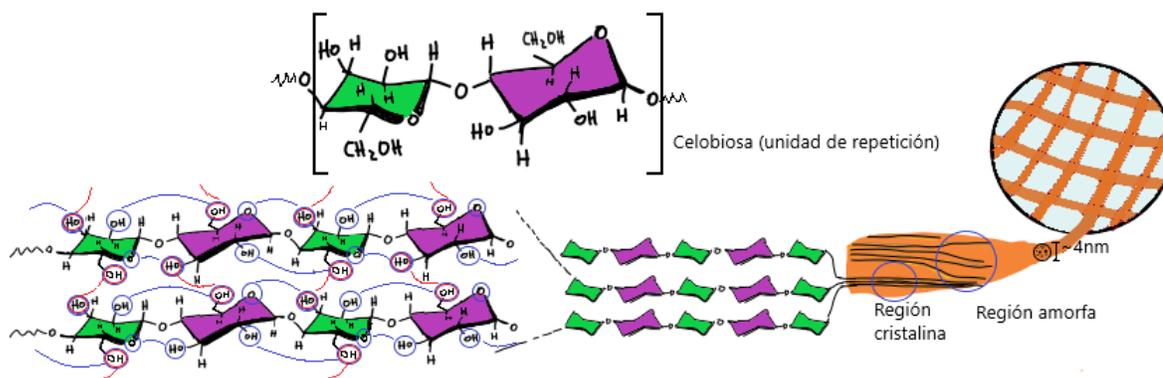


Figura 4. Modelo esquemático de la microfibrilla de la celulosa. La microfibrilla tiene regiones de alta cristalinidad mezclada con glucanos menos organizados. La hemicelulosa y lignina pueden interactuar con las microfibrillas uniéndose a la superficie. Imagen basada en la figura de [26].

Es de aclarar que los dos extremos de una molécula de celulosa son químicamente diferentes. Un extremo tiene una unidad D-glucopiranososa en la cual el átomo de carbono anomérico está involucrado en el enlace glicosídico, mientras el otro extremo tiene una unidad D-glucopiranososa, en la cual el carbono anomérico está libre. Esta función hemiacetal cíclica está en equilibrio por una pequeña porción de aldehído, la cual aumenta las propiedades reductoras del final de la cadena, dándole polaridad química. Por otro lado, los grupos -OH en el carbono C₄ del otro extremo de la cadena de celulosa son hidroxilos alcohólicos y por tanto no reducibles [27].

El peso molecular de la celulosa varía ampliamente con su origen. Sin embargo, su tamaño está usualmente definido por el grado de polimerización (DP, en inglés Degree of Polymerization), que se puede estimar en 15300 por cápsulas a 305 por fibras de rayón [27].

1.1.2 La lignina

La lignina es el segundo polímero natural más abundante en el mundo, después de la celulosa [28]. Su riqueza en carbono, alto contenido en subunidades aromáticas y bajo contenido de oxígeno la hacen particularmente atractiva para la producción de químicos y combustibles. La lignina aporta rigidez mecánica, impermeabilidad y resistencia estructural a la pared celular y está considerada como la fuente mundial predominante de carbono aromático; además, previene contra el ataque microbiano y el estrés oxidativo [23]. Dependiendo de su origen y propiedades, se encuentran los

siguientes tipos de lignina: lignina de madera blanda (softwood lignin), lignina de madera dura (hardwood lignin) y lignina de pastos (grass lignin) [23].

Tabla 2. Composición química de la lignina.

Unidad de monolignol o monómero fenil propanoide primario	Especies	Fuente
Alcohol <i>p</i> -coumarilo (H)	<i>p</i> -hidroxil-fenil-propanol 4-hidroxi-cinamilo	pastos (~5%)
Alcohol coniferilo (G)	propanol guaiacilo 3-metoxi-4-hidroxi-cinamilo	pastos (~75%) maderas blandas (~90-95%) maderas duras (~50%)
Alcohol sinapílico (S)	alcohol siringilo 3,5-dimetoxi-4-hidroxicinamilo	pastos (~25%) maderas blandas (~5-10%) maderas duras (~50%)

La lignina es un largo, complejo e irregular hetero-biopolímero aromático de residuos fenilpropanoides unidos por la conjugación de un vasto número de monómeros aromáticos con diferentes enlaces derivados de tres mono-lignoles principales, los alcoholes *p*-coumarilo (H), coniferilo (G) y sinapilo (S) [29]. Estos lignoles se encuentran presentes en la biomasa dependiendo de su origen. Para la lignina de madera blanda existe mayor contenido de unidades de alcohol guaiacilo o *p*-coniferilo (G), con un muy bajo contenido de alcohol *p*-coumarilo, mientras que para la lignina de madera dura el contenido es una mezcla de unidades de guaiacilo (G) y siringilo (S), y para la lignina de los pastos el contenido es una mezcla de las tres unidades G, H y S (Tabla 2).

En la biomasa, la lignificación se da primeramente por el acoplamiento de un monómero en un extremo (radical) con el crecimiento del polímero (radicalmente). Una vez los radicales son generados, la polimerización es puramente química, no controlada por enzimas o proteínas [30].

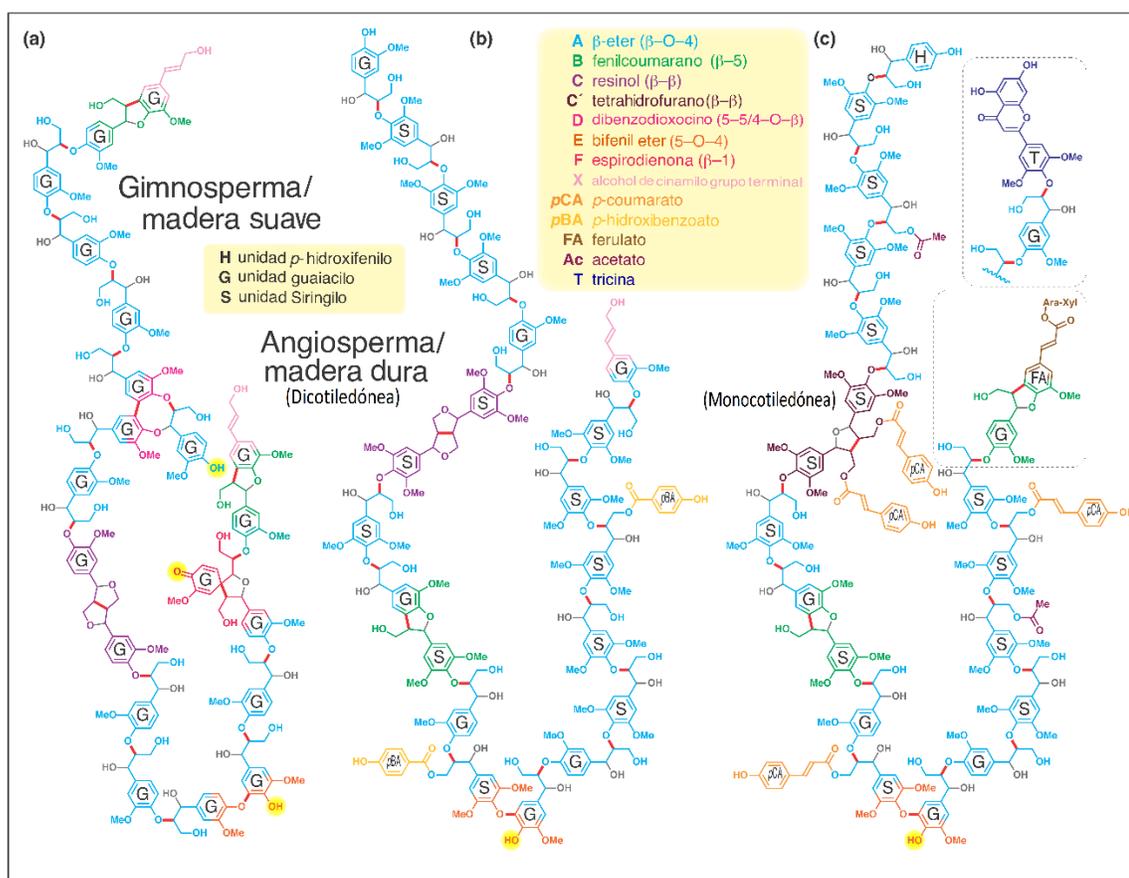


Figura 5. Estructuras modelo para la lignina. Los modelos de lignina con 20 monómeros son mostrados para (a) Gimnospermas/madera suave, (b) Angiospermas/madera dura/dicotiledóneas, (c) Monocotiledónes (comelinidas). (Tomado y modificado de [30].)

La estabilidad química de la lignina se debe tanto a las conexiones que forma con la celulosa y la hemicelulosa mediante enlaces covalentes y puentes de hidrógeno [27], como a la existencia de polímeros fenilpropanoides, formados por enlaces éter β-O-4 y un amplio rango de otros grupos funcionales como metoxilo, hidroxilo aromático y alifático, bencilo alcohol, éter y éter bencilo no cíclico, y carbonilos [23]. Esta estabilidad química hace que la lignina sea el mayor reactivo para el proceso de carbonización y un precursor geoquímico importante para el carbón [28].

1.1.3 La hemicelulosa

La hemicelulosa es un polisacárido flexible que tiene un menor peso molecular que la celulosa y presenta pequeñas ramificaciones laterales que son fácilmente hidrolizadas [31], esto hace que, de

los componentes principales en la biomasa lignocelulósica, la hemicelulosa sea la más sensible termoquímicamente [32]. Sin embargo, estas ramificaciones pueden formar ataduras que se unen a las microfibras de la celulosa, formando una red cohesiva (ver Figura 6), o pueden actuar como un revestimiento resbaladizo para evitar el contacto directo entre las microfibrillas de celulosa [26].

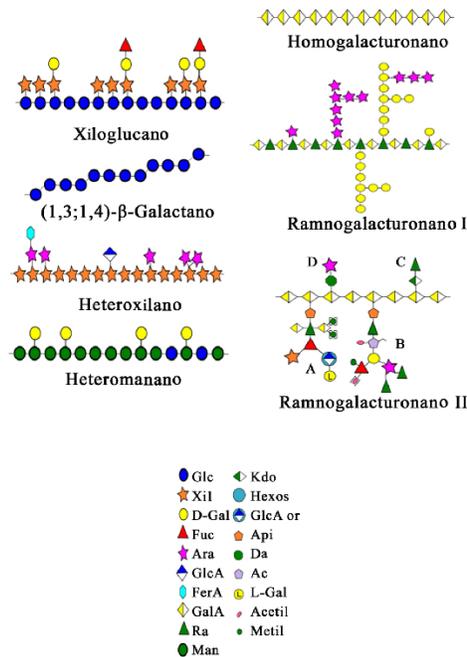


Figura 6. Representación esquemática de algunos polisacáridos en la hemicelulosa (Tomado y modificado de [31]).

La composición de la hemicelulosa varía dependiendo de la fuente de biomasa [32], sin embargo, se puede decir que se compone de ramificaciones de cadenas cortas laterales consistentes en diferentes tipos de monosacáridos, los cuales incluyen las pentosas (xilosa, ramnosa y arabinosa), hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y ácidos urónicos (ácidos 4-O-metilglucorónico, D-glucurónico y D-galacturónico). La columna vertebral de la hemicelulosa está formada por enlaces β -(1-4) entre moléculas de glucosa, manosa, o xilosa, denominadas como xiloglucanos, xilanos, mananos, galactomananos, glucomananos, galatoglucomananos y β -(1-3,1-4)-glucanos (Figura 6). Los xiloglucanos, encontrados en un amplio número de paredes celulares primarias de grandes plantas, pueden considerarse como el principal componente del polímero hemicelulósico [31]. Por

ejemplo, la hemicelulosa de pajas y pastos contiene principalmente xilano, mientras que la hemicelulosa de madera suave contiene principalmente glucomanano [32].

1.2 Pirólisis lenta de la biomasa lignocelulósica

La biomasa puede ser convertida en combustibles o químicos mediante procesos termoquímicos, los cuales emplean altas temperaturas para que la reacción ocurra en unos pocos segundos. Esto le da una ventaja sobre los procesos catalizados por enzimas, que requieren horas o días [8]. Los principales procesos termoquímicos incluyen pirólisis, gasificación, combustión, licuefacción y carbonización hidrotérmica. Entre estas vías termoquímicas, la pirólisis ha sido desarrollada como una prometedora plataforma para producir combustibles y químicos a partir de varios tipos de biomasa [11], [33], [34].

La pirólisis de biomasa es en esencia un proceso termoquímico irreversible a elevadas temperaturas en un ambiente inerte o libre de oxígeno, donde el incremento en la rapidez de la pirólisis se da dependientemente con la temperatura. Durante la pirólisis las moléculas alcanzan altas temperaturas y, por tanto, ocurren vibraciones que hacen que los enlaces se estiren y agiten haciendo que estos se rompan o reorganicen en configuraciones más estables [35].

Las reacciones primarias de descomposición térmica y deshidrogenación son acompañadas generalmente con reacciones de polimerización secundaria e isomerización de los volátiles primarios. Las reacciones secundarias son generalmente favorecidas por el aumento en el tiempo de residencia y las altas temperaturas. De esta manera es prácticamente imposible alcanzar una atmósfera completamente libre de oxígeno, puesto que habrá una pequeña cantidad de reacciones de oxidación [36]. Los rendimientos de los productos de la pirólisis se deben tanto a las reacciones de descomposición primarias del material crudo como a las subsecuentes reacciones secundarias de los volátiles primarios [35].

Es importante indicar que el rendimiento químico de la pirólisis depende del proceso y la selección de variables como temperatura, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento, presión,

tamaño de partícula y tiempo de reacción, además de la fuente de biomasa seleccionada. Los productos finales de la pirólisis incluyen coproductos residuales sólidos (biocarbón, biochar o char) y ceniza, gases no condensables y líquidos condensables conocidos como aceite de pirólisis, aceite pirolítico, bioaceite o tar [35]. Sin embargo, la complejidad multiescalar de la estructura de biomasa y las reacciones involucradas en la pirólisis hacen que elucidar el mecanismo de reacción sea todo un reto [11].

La pirólisis lenta de biomasa, particularmente, la carbonización y destilación de la madera, ha sido usada por los humanos por miles de años. Sin embargo, los estudios pioneros en la pirólisis de biomasa se iniciaron en el siglo XIX. En 1979 Broido-Shafizadeh [3], [37] desarrollaron un modelo donde se analizó la pirólisis de la celulosa a partir de la formación de biochar, volátiles y gases mediante diferentes rutas químicas. Estos hallazgos dieron las primeras luces para adelantar los fundamentos en la pirólisis de la biomasa a partir de sus constituyentes lignocelulósicos principales, puesto que el comportamiento de la pirólisis de la biomasa está estrechamente relacionado con la proporción y la estructura de los tres componentes principales de la lignocelulosa [11].

1.2.1 Pirólisis de la biomasa desde sus componentes principales

En los últimos años se han realizado estudios de la pirólisis de biomasa lignocelulósica considerando la biomasa como la suma de sus tres moléculas más abundantes: celulosa, hemicelulosa y lignina. Para estos experimentos se consideran reactivos que generalmente provienen de fuentes comerciales. La celulosa suele ser estar en microfibras o micro granular, la hemicelulosa suele ser representada por la xilosa, una aldopentosa normalmente abundante dentro de la estructura de la hemicelulosa de la madera; finalmente la lignina suele ser de origen alkali, aislada como un residuo en la separación de la celulosa a partir de la madera. En estos estudios se analiza la pirólisis de los compuestos lignocelulósicos, considerando cada compuesto separadamente y también sus mezclas en diferentes proporciones, por medio de termogravimetría, cromatografía, técnicas ópticas, y otras técnicas analíticas. Esta rama de investigación está actualmente activa y es de gran importancia en el entendimiento de la pirólisis de la biomasa.

De estos estudios se ha encontrado que los polisacáridos, como la celulosa y la hemicelulosa, tienden a formar anhidroazúcares, furanos, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos en sus primeros productos volátiles, mientras que los volátiles de la lignina consisten principalmente en compuestos aromáticos de bajo peso molecular con unidades de guaicil y fenol [38]. Sin embargo, cuando se habla de la pirólisis de la mezcla se ha encontrado que mientras algunos estudios dicen que la interacción entre los componentes puede ser despreciada en la pirólisis, otros estudios indican que estas interacciones conllevan cambios en la aparición y los rendimientos de los productos [27].

Por ejemplo, se ha encontrado que la presencia de lignina suprime considerablemente la tendencia de la polimerización y carbonización térmica de los productos macromoleculares, tales como el levoglucosano, proveniente de la pirólisis de celulosa [39]. También se ha encontrado que durante la pirólisis de mezclas sintéticas existen interacciones de la celulosa con la lignina y el xilano, pero no interacciones importantes entre el xilano y la lignina [15].

A pesar de la diferencia en los rendimientos de los productos de las diferentes mezclas y compuestos puros, se han logrado identificar varios aspectos relevantes en su pirólisis: la composición de la mezcla representativa de una biomasa real, las condiciones experimentales (tipo de reactor, temperatura, tasa de calentamiento, tiempo de residencia, presión, y otras), y la especificidad de los mecanismos químicos de las interacciones entre los componentes en las fases de vapor, sólida y líquida, además de la morfología de las mismas [13], [15], [25], [27], [38], [40].

1.3 La Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja (Espectroscopía IR) es el estudio de la interacción de las ondas electromagnéticas, en el rango infrarrojo, con la materia [41]. La mayoría de las veces la espectroscopía infrarroja se realiza con un espectrómetro capaz de medir el espectro de absorción IR rápidamente y con una buena relación señal/ruido, aplicando la Transformada de Fourier. Dicho dispositivo es llamado FTIR. Esta espectroscopía puede dividirse en tres: la Espectroscopía Infrarroja en el rango Cercano (Espectroscopía NIR), la cual usa números es onda entre 14000 y 4000 cm^{-1} con los que se pueden excitar diferentes 'sobretonos' o modos combinados de

vibraciones moleculares; la Espectroscopía Infrarroja en rango Medio (Espectroscopía MIR), la cual usa números de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} , en los que se pueden estudiar diferentes fenómenos vibracionales y rotacionales de los enlaces (grupos funcionales); y finalmente, la Espectroscopía Infrarroja en rango Lejano (Espectroscopía FIR), la cual usa números de onda entre 400 y 4 cm^{-1} , donde se aprecian fenómenos rotacionales y vibraciones de baja frecuencia, como los que se dan por la temperatura de los cuerpos. Por debajo de los 4 cm^{-1} se encuentran las microondas y las ondas de radio, y por encima de 14000 cm^{-1} se encuentran el espectro visible, UV y rayos X.

1.3.1 Aspectos básicos de la Espectroscopía Infrarroja en rango medio

En la Espectroscopía Infrarroja Mediana (MIR) se estudia la absorción de los fotones emitidos en el infrarrojo medio, es decir, con números de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} y como se indicó anteriormente, esta espectroscopía es sensible a la presencia de los grupos funcionales químicos en una muestra, es decir, a fragmentos estructurales dentro de una molécula. Esta técnica es poderosa porque una vez conocidas las posiciones de los números de onda de las bandas de un grupo funcional, esta información se puede usar para identificar ese grupo funcional en muchas muestras. Además, con esta técnica se puede confirmar la identidad de compuestos mediante la comparación de sus espectros IR. También es posible medir la concentración a partir de la intensidad de un grupo funcional específico, como se establece en la ley de Beer-Lambert, representada en la ecuación (1), donde A es la absorbancia, ϵ es la absorptividad, c es la concentración y l es la longitud del camino, es decir, el espesor del recipiente que contiene la muestra analizada.

$$A = \epsilon lc \quad (1)$$

La absorbancia es medida por la altura del pico, la altura media del pico, el área del pico o el área media del pico en el espectro infrarrojo y está dada en unidades arbitrarias. La longitud de camino es la longitud del espesor de la muestra a través de la cual la radiación infrarroja se transmite medida en centímetros, micrómetros, etc. La concentración puede ser medida en moles/litro, ppm, %, etc., dependiendo del tipo de muestra analizada. La absorptividad es la proporcionalidad entre la concentración y la absorbancia, y está relacionada con el momento dipolar eléctrico del enlace. La

absortividad es una medida absoluta de la intensidad de absorbancia en el infrarrojo para una molécula específica a un determinado número de onda y cambia de molécula a molécula y de número de onda a número de onda para una molécula dada. Por ejemplo, la absortividad de la acetona y el agua son diferentes a los 1700 cm^{-1} , y la absortividad de la acetona a los 1609 cm^{-1} es diferente a los 1700 cm^{-1} . Sin embargo, para una molécula dada y un número de onda dado, la absortividad es una propiedad fundamental física de la molécula, y es invariante como su peso molecular o su punto de fusión. Las unidades de la absortividad están dadas en $[\text{concentración} \times \text{longitud de camino}]^{-1}$.

Es interesante indicar que la absorbancia se calcula a partir de la transmitancia (T) de la muestra, las cuales se relacionan de la siguiente manera:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

Y la transmitancia se puede calcular a partir de la relación entre la intensidad con la muestra (I) y la intensidad detectada sin la muestra (I_0), como se aprecia en la siguiente ecuación:

$$T = I/I_0 \quad (3)$$

A partir de esta información se puede medir y calcular el espectro de absorción IR de una muestra, el cual es rico en información: la posición de los picos, su intensidad, forma y ancho, aportan características valiosas para la identificación de la muestra. Sin embargo, se debe tener especial cuidado cuando se tienen mezclas complejas, dado que el espectro de absorción será también complejo. Asimismo, es recomendable considerar los compuestos invisibles en el espectro IR, como los compuestos homonucleares diatómicos (por ejemplo, gases nobles, N_2 y O_2) o los iones monoatómicos, los cuales no pueden absorber en el espectro IR. Otra consideración importante es tener en cuenta que el CO_2 y el H_2O del ambiente también serán detectados (ver Figura 7), puesto que estas moléculas tienen la capacidad de absorber en el espectro IR. Esto último es causal de que el agua no sea tenida en cuenta como solvente para la muestras analizadas, en cambio se suele usar pastillas de KBr o NaCl, las cuales son bastante higroscópicas.

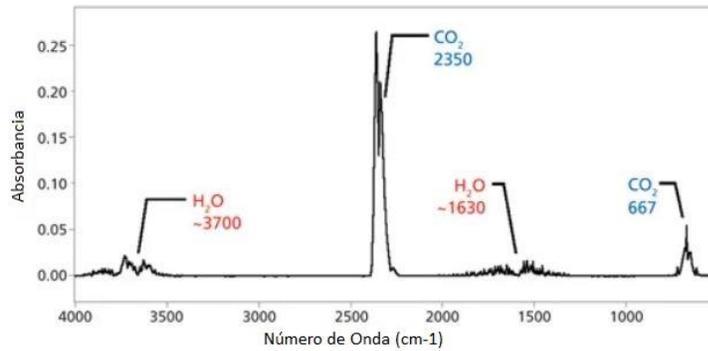


Figura 7. Espectro IR de la atmósfera con los picos de absorción característicos del vapor de agua y el dióxido de carbono. Tomado y modificado de [42].

Es entonces la espectroscopía IR una técnica sensible, dado que cuando las moléculas absorben radiación IR de cierto número de onda, sus enlaces químicos vibran en sus diferentes modos normales, los cuales pueden ser estiramientos simétricos y asimétricos (stretching), flexiones simétricas y asimétricas en el plano (scissoring o tijereteo y rocking o balanceo, respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (wagging o aleteo y twisting o torsión, respectivamente), como se presenta en la Figura 8. Según la naturaleza de la molécula esta tendrá más o menos enlaces capaces de absorber radiación IR a ciertos números de onda para lograr vibrar en sus diferentes modos.

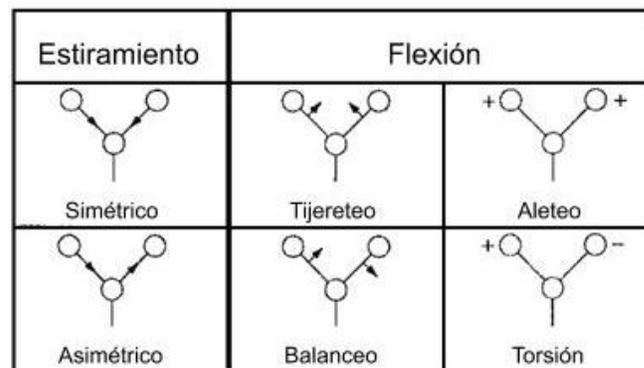


Figura 8. Modos vibracionales de las moléculas. Las flechas y los signos representan el movimiento

Es necesario tener en cuenta que para que una molécula absorba radiación IR deben existir dos condiciones: la molécula debe tener momento dipolar eléctrico y la radiación IR que excita la

muestra debe ser igual a la diferencia del nivel de la energía vibracional en la molécula. La interacción entre la materia y el vector eléctrico de la fuente de radiación IR se establece porque la molécula, al tener un momento dipolar eléctrico debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos que conforman un enlace, interacciona solamente con los fotones que tienen cierta energía para ser absorbidos, haciendo que los enlaces vibren en los modos anteriormente descritos. Este fenómeno se establece desde la naturaleza cuántica de la materia, a partir de la cual la energía absorbida está cuantizada y depende del tipo de enlace en la molécula. El rango del número de onda del fotón capaz de excitar los estados vibracionales se encuentra, para una gran cantidad de moléculas, entre 400 y 4000 cm^{-1} , es decir, en el infrarrojo medio. Además, las moléculas poliatómicas pueden tener muchas bandas infrarrojas activas.

1.3.2 El espectro de absorción IR y su interpretación en la estructura química

En el espectro de absorción IR para un compuesto es de importancia relevante la posición, la intensidad y el ancho de los picos, o bien, la ausencia de estos en ciertos intervalos de número de onda. La posición de un pico de absorción en el espectro está asociada a las masas reducidas y la fuerza de interacción de los átomos que conforman un enlace, por tanto, la posición varía dependiendo de la molécula donde se encuentra el enlace. Sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que muchos enlaces (grupos funcionales) absorben radiación IR en un intervalo de número de onda específico, sin importar la estructura del resto de la molécula. Por ejemplo, en las vibraciones de estiramiento para el C-H, el intervalo de aparición del pico se encuentra entre 3200 y 2800 cm^{-1} , el grupo carbonil (C=O) presenta el pico entre 1800 y 1600 cm^{-1} y los anillos aromáticos presentan un pico por debajo de 1000 cm^{-1} . Estos intervalos de número de onda de grupo son importantes porque permiten identificar la existencia o ausencia de los grupos funcionales en una mezcla o compuesto puro, puesto que siempre habrá correlación entre la posición de los picos de absorción en el espectro IR y la estructura química de la muestra [43]. Se puede afirmar entonces que, si una banda de absorción no es observada, no existirá entonces en la muestra ningún compuesto capaz de absorber radiación IR a esos números de onda.

La intensidad de los picos de absorción está asociada a tres factores: la concentración de la muestra, el grupo funcional que está vibrando y la molécula a la cual pertenece el enlace. El primer factor se puede describir a partir de la ley de Beer-Lambert, como se indicó anteriormente. El segundo factor es importante porque a partir de este podría ser posible identificar el grupo funcional que está vibrando y el modo de su vibración, dado que los compuestos presentan correlación entre las intensidades relativas de los picos. Cuando se tienen compuestos puros la ley de Beer-Lambert se puede aplicar directamente; sin embargo, cuando se tienen mezclas las alturas de los picos pueden tener otras intensidades debido a otras moléculas presentes en diferentes concentraciones. El último factor está asociado a la molécula de la cual hace parte el enlace bajo estudio; por ejemplo, se examinan las intensidades de las bandas para el enlace CH_3 y CH_2 , se observará que las intensidades relativas del CH_3 a CH_2 decrece con el tamaño de la longitud de cadena [44].

El ancho de los picos en el espectro de absorción IR da información de las interacciones intermoleculares entre los compuestos que conforman una mezcla, es decir, si los átomos que intervienen en un enlace tienen además otras interacciones, por ejemplo, puentes de hidrógeno. De esta manera, las bandas infrarrojas amplias son observadas para muestras con abundantes interacciones con el ambiente químico, y las bandas infrarrojas angostas son observadas para muestras con pocas interacciones con el ambiente químico [43]. Así pues, una muestra que tenga moléculas con fuertes interacciones con el ambiente químico podrá llegar a tener un ancho de cientos de cm^{-1} , mientras una muestra que tenga moléculas con pocas interacciones con el ambiente químico podrá llegar a tener un ancho de decenas de cm^{-1} en el espectro de absorción [44]. Por ejemplo, una muestra que tenga grupos hidroxilo, carboxilo, amino, tendrá una banda entre 3500 y 3200 cm^{-1} . La variación del ancho de los picos también se puede dar por el solapamiento de bandas próximas para los diferentes grupos funcionales. Por ejemplo, las vibraciones debido a $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, y el anillo del benceno están entre 1700 y 1600 cm^{-1} . Si una muestra contiene algunos o todos estos grupos funcionales, las bandas en esta región se solaparán, dando origen a una sola banda, pero con el pico máximo desplazado algunos cm^{-1} [41].

La espectroscopía IR es indiscutible cuando se aplica a un compuesto puro, puesto que los espectros de la muestra evaluada siempre coincidirán en la forma y posición de los picos de

absorción. Sin embargo, cuando se aplica a una mezcla de compuestos, como es el caso de las especies que se analizan en esta tesis, es necesario considerar diferentes tratamientos de los espectros IR, con miras a extraer información relevante e inequívoca de la estructura química de las muestras evaluadas. La sustracción espectral, la búsqueda de similitudes de la señal observada con otras señales de las bases de datos, e incluso, la identificación de la existencia o no de bandas determinadas, serán métodos aplicados para el estudio de la pirólisis de la biomasa.

1.3.3 FTIR en el estudio de la pirólisis de biomasa

En la literatura se encuentran numerosos estudios donde se aplica la Espectroscopía Infrarroja en el rango Medio usando un espectrómetro IR con Transformada de Fourier (FTIR) [14], [18]–[21], [45]–[47]. Una técnica bastante usada es el acoplamiento de la balanza termogravimétrica y el FTIR (TG-FTIR), la cual provee únicas características que incluyen el análisis simultáneo y continuo para obtener la pérdida de masa y la evaluación de los grupos funcionales de los volátiles producidos, los cuales no pueden ser obtenidos por TG y FTIR individualmente [22]. Mediante esta técnica se han logrado obtener resultados importantes para el estudio de la pirólisis de biomasa.

Yang et al. [45] analizan los espectros IR de los compuestos que componen la biomasa lignocelulósica y se enfocan en las bandas de los grupos funcionales y los compuestos o familias de compuestos asociadas a estas bandas (CO_2 , CH_4 , CO , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{C}-\text{C}$). Cuando realizan la pirólisis del material lignocelulósico analizan los productos basados en esta técnica. En la Tabla 3 se presentan los números de onda característicos, sus respectivos grupos funcionales o compuestos asociados a estos. El cambio en la altura de un pico de absorción refleja la tendencia de la variación de la concentración de las especies observadas. De esta manera los autores pudieron establecer que, la liberación de CO_2 se podría deber al craqueo y reformación del grupo carbonil ($-\text{C}=\text{O}$) y carboxil ($-\text{COOH}$), que tuvo lugar a diferentes temperaturas para la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Esta metodología fue seguida análogamente con los otros compuestos y grupos funcionales, para establecer posibles rutas para la degradación térmica de la celulosa.

Tabla 3. Los grupos funcionales y número de onda de absorción característico en el espectro IR. Tomado de Yang et al. [45].

Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuestos o Grupo Funcional
2363	CO ₂
2167	CO
3017	CH ₄
1730	C=O
1167	C-O-C/C-C

En otros estudios, como el presentado por Liu et al. [14], se presenta un intervalo de número de onda para compuestos o grupos funcionales relevantes. Estos intervalos son mostrados en la Tabla 4. Como se puede apreciar en esta tabla, este trabajo intenta identificar productos característicos de la pirólisis de biomasa. Además, consideran el solapamiento de las bandas, debido a la mezcla de compuestos, lo cual dificulta la realización de una titulación precisa para la concentración de un producto específico, y por tanto solamente se puede hablar de las bandas asociadas a un grupo funcional, que se puede asociar a un compuesto, pero no del compuesto como tal.

Tabla 4. Intervalos de absorción de los grupos funcionales asociados a los productos volátiles de la pirólisis de los componentes principales de la biomasa presentados por Liu et al. [14].

Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto o grupo funcional
3500-3964 y 1300-1800	Agua
2217-2391 y 586-726	Dióxido de carbono
2112 y 2180	Monóxido de carbono
2700-3200	estiramiento C-H proveniente de la formación de hidrocarburos
2770-2860	estiramiento C-H proveniente de aldehídos
2786-2850 y 965-1435	2-furaldehído (pirólisis de la hemicelulosa)
1600-1800	C=O de ácidos, cetonas y aldehídos (pirólisis de la celulosa y hemicelulosa)
1685-1760	Ácido carboxílico (pirólisis de la celulosa)
1183 (1143-1218)	Levoglucosano (pirólisis de la celulosa)
860 (812-898)	Hidroxiacetaldehído (pirólisis de la celulosa)

Otra manera de evaluar la pirólisis de biomasa mediante FTIR es considerar principalmente los intervalos de absorción de los diferentes tipos de enlaces, sin asociarlo a un único compuesto, evaluando su comportamiento con la temperatura. La Tabla 5 está basada en el trabajo de Shen et

al. [48] y presenta estos intervalos y los grupos funcionales asociados los productos de la pirólisis de hemicelulosa basada en Xilano.

Tabla 5. Intervalos de absorción de los grupos funcionales asociados a la degradación de la biomasa presentados por Shen et al. [48]

Número de Onda (cm^{-1})	Enlace	Vibración	Compuestos
3059–3131	C–H	Estiramiento	Principalmente CH_4
2920–3088	C–H	Estiramiento	
2150–2212	C–O	Estiramiento	CO
2058–2131	C–O	Estiramiento	
2313–2361	C=O	Estiramiento	CO ₂
669	C=O	Huella dactilar o Fingerprint	
1684–1745	C=O	Estiramiento	R–CHO
2822–2915	C–H	Flexión	
1145–1211	C–C	Esqueleto	R–CO–R'
1700–1740	C=O	Estiramiento	
1077–1131	C–O	Estiramiento	R–OH
3585–3650	O–H	Estiramiento	
1210–1260	C–O	Estiramiento	R–COOH
1690–1800	C=O	Estiramiento	
3503–3569	O–H	Estiramiento	

Un análisis más profundo de esta última manera de evaluar los espectros de absorción IR lo realiza Coates [44] estableciendo diferentes intervalos de números de onda asociados a los diferentes tipos de enlaces, considerando además otras bandas que pueden confirmar la existencia de estos grupos funcionales. La Tabla 6 es construida tomando en cuenta esta información. De esta manera, la absorción en diferentes intervalos de número de onda se asociará con determinados grupos funcionales.

Tabla 6. Intervalos de números de onda seleccionados para el estudio de la microcinética de la pirólisis de biomasa. Construida a partir de la información de Coates [44].

Grupo funcional	Identificación de grupo funcional		Confirmación de grupo funcional			
	Intervalo de número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración asociado	Intervalo de número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración asociado	Intervalo de número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración asociado
O-H Grupo hidroxilo, puentes de hidrógeno en estiramiento) (pico amplio)	3400-3200	Estiramiento OH 'polimérico'				
	3550-3450	Estiramiento OH dimérico				
	3570-3540	Estiramiento OH internamente enlazado				
O-H Grupo hidroxilo no enlazado, estiramiento OH (pico estrecho)	3645-3630	Estiramiento OH para alcohol primario	1350-1260	Flexión de OH en el plano	1050	Estiramiento C-O
	3635-3620	Estiramiento OH para alcohol secundario			1100	Estiramiento C-O
	3620-3540	Estiramiento OH para alcohol terciario	1410-1310	Flexión de OH en el plano	1150	Estiramiento C-O
	3640-3530	Estiramiento OH para fenoles			1200	Estiramiento C-O
C-H en alquinos	3320-3310	Estiramiento C-H en alquinos	680-610	Flexión C-H		
C-H en anillo aromático	3130-3070	Estiramiento C-H en anillos aromáticos	1225-950 (Varios picos)	Flexión en el plano del C-H aromático	900-670 (Varios picos)	Flexión fuera del plano del C-H aromático
	2000-1660 (varios picos)	Combinación de bandas aromáticas				
C-H en molécula con enlace C=C	3095-3075/ 3040-3010	Estiramiento del C-H terminal en vinil	1420-1410	Flexión en el plano del C-H terminal en vinil	995-985/ 915-890	Flexión fuera del plano del C-H terminal en vinil
	3095-3075	Estiramiento del C-H en vinilidenos	1310-1290	Flexión en el plano del C-H Vinilideno	895-885	Flexión fuera del plano del C-H Vinilideno
	3040-3010	Estiramiento C-H en cis/trans	970-960	Flexión trans-C-H		

Grupo funcional	Identificación de grupo funcional		Confirmación de grupo funcional			
	Intervalo de número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración asociado	Intervalo de número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración asociado	Intervalo de número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración asociado
				fuera del plano		
C-H proveniente de alifáticos saturados	2970-2950/2880-2860	Estiramiento C-H simétrico / asimétrico de carbono primario	1470-1430/1380-1370	Flexión C-H simétrico / asimétrico de carbono primario	1385-1380/1370-1365	Flexión de dimetil
					1395-1385/1365	Flexión de trimetil
	2935-2915/2865-2845	Estiramiento del C-H simétrico/asimétrico de carbono secundario	1485-1445	Flexión C-H	750-720	Balaceo de (CH ₂) _n , con n>3
					1055-1000/1005-925	Vibraciones en el anillo de ciclohexano
	2900-2880	Estiramiento C-H de carbono terciario	1350-1330	Flexión C-H		
2820-2810	Estiramiento CH de O-CH ₃ o metoxi	1150-1050	Estiramiento de éter sustituido por alquil	1270-1230	Éteres aromáticos, estiramiento aril-O	
C=O del grupo carbonil	1740-1725	Aldehído	2800-2700	Estiramiento del C-H terminal del aldehído		
	1610-1550/1420-1300	Carboxilato (asociado a la sal del ácido carboxílico)				
	1850-1800/1790-1740	Ácido anhídrido de cadena abierta				
Interacciones carbono-carbono	1300-700	Vibraciones del esqueleto C-C para los alcanos				
	1680-1620	Estiramiento C=C	1625	C=C sustituido con aril	1600	C=C conjugado

Grupo funcional	Identificación de grupo funcional		Confirmación de grupo funcional			
	Intervalo de número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración asociado	Intervalo de número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración asociado	Intervalo de número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración asociado
	1615–1580	Estiramiento del anillo aromático				
	1510–1450					
	2140–2100	Alquino terminal, monoinsaturado (C≡C)	2260–2190	Alquino intermedio (di sustituido)		

Generalmente, los números de onda asociados a un grupo funcional suelen presentar un rango estrecho y bien definido en los picos de absorción. Sin embargo, algunas veces ocurre una variación del máximo de absorción IR, lo cual puede deberse a dos razones: el ambiente químico en que está el grupo funcional, o la temperatura a la que se encuentra dicho grupo funcional. Por ejemplo, cuando se aumenta la temperatura, la banda de hidroxilo en los espectros de agua se vuelve más aguda y se desplaza a las longitudes de onda más bajas, es decir, números de onda mayores [49]. Cuando se tiene un grupo funcional bajo estudio, existen varias bandas de absorción que pueden ser evaluadas para confirmar la existencia de dicho grupo, bien sea porque de por sí este enlace tenga varios modos de vibración en la región infrarroja, o por la existencia de otros enlaces alrededor del grupo funcional, como ocurre con el enlace C-H, cuyo máximo de absorción varía según el grupo funcional vecino a este enlace.

Sin importar la manera que se seleccione para estudiar la pirólisis de biomasa, es importante considerar que cuando se analizan los gases y volátiles producidos, se está analizando una mezcla de compuestos; por tanto, el espectro IR no se podrá asociar explícitamente a un compuesto puro, sino a un grupo de compuestos asociados con los grupos funcionales. De ser posible, se deben elegir grupos funcionales cuyas bandas no se solapen con bandas de otros grupos funcionales [41]. Sin embargo, estudios como los de Yang et al. [45], Liu et al. [14] y Shen et al. [48], presentan que efectivamente se puede correlacionar la absorbancia a diferentes números de onda con la concentración de compuestos puros, de manera que el comportamiento de diferentes especies en la pirólisis de celulosa puede ser medido a partir de la espectroscopía IR.

1.4 Conclusiones parciales

La biomasa se puede ver como la mezcla de celulosa, hemicelulosa y lignina, por tanto, sería posible considerar mezclas de estos compuestos para simular diferentes biomásas y su pirólisis. Sin embargo, las interacciones entre estas moléculas juegan un rol importante en el comportamiento de la pirólisis de la biomasa. En este sentido, la espectroscopía IR es una herramienta que puede brindar soluciones para el estudio de la pirólisis de biomasa y cómo es la contribución de la sinergia entre sus componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina), considerando que, al analizar los sólidos, gases y volátiles producto de su descomposición térmica, se debe tener en cuenta que el espectro IR obtenido proviene de una mezcla de compuestos. Además, la espectroscopía IR, capaz de detectar la pérdida de algunos grupos funcionales, puede ayudar a dar información sobre cómo se lleva a cabo la formación de estructuras más estables, poco reactivas y responsables de la producción del char o de la composición aromática o parafínica del bio aceite.

2. Cinética de la pirólisis de celulosa evaluada por Termogravimetría y μ -Cromatografía de gases

En este capítulo se aplicará el método de Friedman et al. [2] y los modelos de Broido-Shafizadeh [3], de Diebold [4] y de Ranzi et al. [5] ajustados a los datos obtenidos para evaluar la cinética de reacción de la pirólisis de la celulosa. Los resultados de este capítulo serán usados para la evaluación de la cinética de la pirólisis de celulosa por medio de la espectroscopía IR.

Para determinar la cinética de reacción de la pirólisis de celulosa y sus productos se implementaron diversas técnicas, entre la cuales están: la termogravimetría de masa, para evaluar la cinética de reacción; y la cromatografía de gases, con miras a evaluar gases permanentes producto de la pirólisis. Todos los modelos cinéticos para la pirólisis de celulosa implementados en esta tesis incluyen un compuesto intermedio denominado “celulosa activa” a partir de la cual se originan la mayoría de los productos.

2.1 Materiales y métodos

El estudio de la descomposición de celulosa (Sigma-Aldrich, C6288) se realizó usando dos técnicas complementarias: el análisis térmico TGA, para determinar la cinética de descomposición y conversión; y el análisis de los vapores liberados, realizado en una celda con control de temperatura y acoplada a un cromatógrafo de gases para obtener la concentración de los gases permanentes provenientes de la reacción. Todos los experimentos se realizaron en atmósfera de nitrógeno (Praxair, Colombia, 99.5-100%) con flujo de 50 ml/min. Antes de cada ensayo se mantuvo un flujo de nitrógeno a 50 ml/min durante 15 minutos para garantizar el desplazamiento de aire remanente en el horno de reacción.

2.1.1 Análisis termogravimétrico

Los experimentos de descomposición térmica de la celulosa se realizaron en la termobalanza Linseis STA PT1600, con termocupla tipo S. en el rango de 25 a 600°C, usando crisoles de alúmina para evitar efectos catalíticos durante la descomposición. Se usaron tres velocidades de

calentamiento: 10, 15 y 20 °C/min. Cada ensayo se realizó por triplicado usando aproximadamente 16 mg de muestra.

2.1.2 Análisis de los gases de pirólisis por cromatografía

Se midió la concentración de dióxido de carbono, hidrógeno y monóxido de carbono, provenientes de la descomposición de la celulosa en la celda Specac-HTHP-cell para alta temperatura utilizando el cromatógrafo de gases MicroGC Agilent Modelo 3000, como se indica en la Figura 9. La descomposición térmica de la celulosa se realizó en el rango de 25-550 °C usando una velocidad de calentamiento aproximada de 10 °C/min. La masa de celulosa dispuesta fue de aproximadamente 18 mg. Este experimento fue realizado por triplicado.

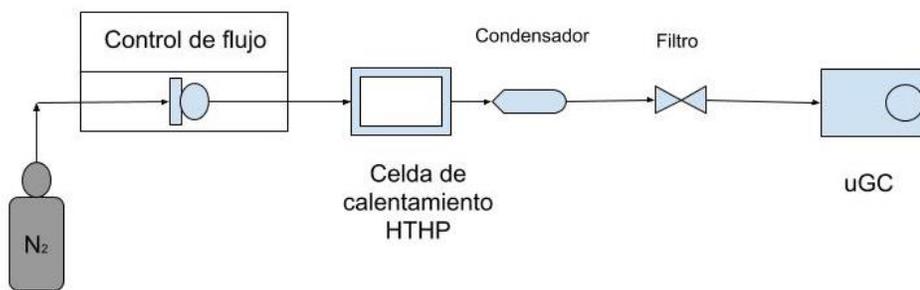


Figura 9. Diagrama de conexión para el análisis de los gases producidos durante la pirólisis de celulosa en el cromatógrafo de gases

2.1.3 Análisis cinético

A continuación, se presentan los fundamentos teóricos para el análisis cinético de la pirólisis de la celulosa. Dicho análisis es realizado computacionalmente mediante algoritmos implementados en Python.

- Modelo libre de Friedman

La determinación de la cinética química se realizó adoptando el método isoconversional o método de Friedman [1]. Con la aplicación de este modelo se puede calcular la dependencia de la energía de activación con el grado de conversión de la muestra, considerando que el grado de conversión

sólo depende de la temperatura y la E_a puede ser calculada *a priori*, eliminando la necesidad de formular la hipótesis inicial de orden y la forma de la velocidad para la ecuación cinética y, por tanto, desconociendo los mecanismos de reacción de la degradación térmica de la celulosa [34].

El fundamento teórico del método isoconversional se basa en la forma diferencial de la ecuación de la velocidad de reacción en estado sólido, $d\alpha/dt$, como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Donde A es el factor preexponencial, R es la constante de los gases, E_a es la energía de activación, T es la temperatura (°K) del proceso y $f(\alpha)$ es función de la fracción de reacción, α , que depende del modelo de reacción.

Si la reacción es estudiada bajo condiciones no isotérmicas a una velocidad lineal de calentamiento $\beta = dT/dt$, la ecuación (4) se hace:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} * \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} * \beta = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Tomando logaritmo natural a la ecuación (5) y reorganizando los términos se tiene:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT} * \beta\right) = \ln[A * f(\alpha)] + \left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Se observa que si se grafica el lado izquierdo de la ecuación (6) contra el inverso del producto RT para cada valor de α , se puede hallar E_a , correspondiente al negativo de la pendiente de la gráfica; además también se puede obtener $A * f(\alpha)$, correspondiente al intercepto con el eje vertical. De esta manera, se habrá calculado el valor de la energía de activación sin considerar un modelo a priori para la forma matemática de la función $f(\alpha)$. Sin embargo, se puede suponer la forma de $f(\alpha)$. Por ejemplo, se puede definir $f(\alpha)$ como un modelo a priori [50], [51]:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

Con $n=1$, donde n es el orden de la reacción. Entonces, es posible calcular el valor de $f(\alpha)$ con cada α y así se puede llegar a calcular el valor de A , el factor preexponencial.

- Modelo cinético de Broido-Shafizadeh

En 1979 este modelo cinético para la pirólisis de la celulosa fue propuesto por Bradbury et al. [3], a partir del trabajo establecido por Broido y Nelson en 1975 [37], denominado “modelo Broido-Shafizadeh”. Brevemente, este modelo considera que la celulosa se transforma en celulosa activa, con una constante de reacción bastante alta, y luego esta celulosa activa se transforma en volátiles, char y gases.

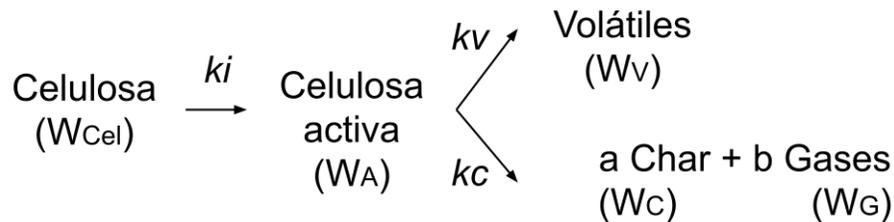


Figura 10. Modelo Broido-Shafizadeh para la descomposición de la celulosa

Según el modelo de Broido-Shafizadeh, $a=0.35$ y $b=0.65$. Además, las ecuaciones que describen la descomposición de la celulosa son las siguientes:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (8)$$

Con $A_i = 1.7 \times 10^{21} \text{ min}^{-1}$ y $E_i = 242672 \text{ J}$

$$k_v = A_v \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right) \quad (9)$$

Con $A_v = 1.9 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ y $E_v = 198016 \text{ J}$

$$k_c = A_c \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (10)$$

Con $A_c = 7.9 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$ y $E_c = 153237 \text{ J}$.

Ahora bien, la rapidez de reacción de las especies puede ser calculada a partir del Modelo Broido-Shafizadeh con las ecuaciones (11)-(15).

$$\frac{dW_{Cel}}{dt} = -k_i * W_{Cel} \quad (11)$$

$$\frac{dW_A}{dt} = k_i * W_{Cel} - (k_V + k_C) * W_A \quad (12)$$

$$\frac{dW_V}{dt} = k_V * W_A \quad (13)$$

$$\frac{dW_C}{dt} = a * k_C * W_A \quad (14)$$

$$\frac{dW_G}{dt} = b * k_C * W_A \quad (15)$$

- Modelo cinético de Diebold

Según el modelo de Diebold descrito en 1994 [4] la descomposición de la celulosa se da mediante reacciones que pueden ser asumidas de primer orden e irreversibles. En este modelo la temperatura se asume uniformemente variable en el tiempo y no se considera la transferencia de calor. Se consideraron como variables independiente la tasa de calentamiento, las temperaturas inicial y final, y la presión, la cual se considera presión atmosférica.

A partir de la celulosa hay dos reacciones competitivas: la primera va a formar la forma de baja polimerización de la celulosa, es decir, celulosa activa; la otra forma la deshidratación de la celulosa, la cual da origen a char y agua. La celulosa activa, a su vez reacciona en tres vías: se craquea para formar directamente gases secundarios, se piroliza y volatiliza hacia gases primarios, o bien, se deshidrata a char y agua, como se muestra en la Figura 11. El término agua incluye una pequeña cantidad de gases originados durante la formación del char.

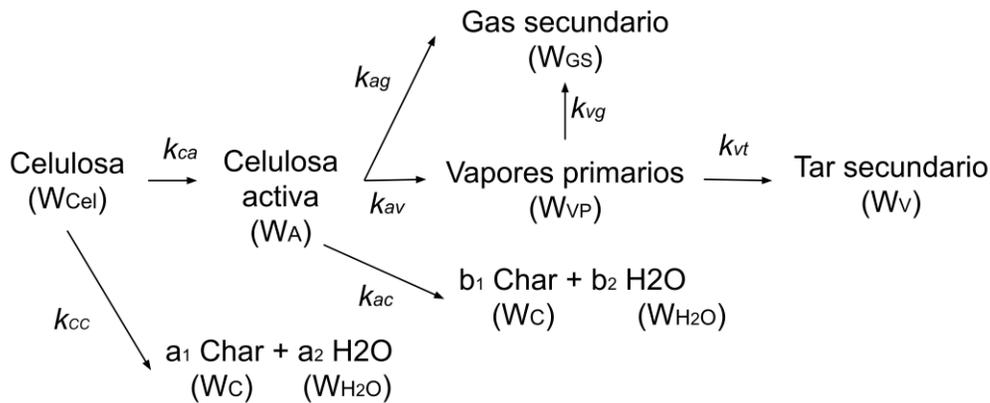


Figura 11. Modelo de Diebold [4] para la descomposición de celulosa

En la cinética de Diebold se asume la expresión de Arrhenius (16) para la velocidad de reacción de la especie i -ésima con los valores de la Tabla 7.

$$k_i = A_i * \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (16)$$

Tabla 7. Constantes cinéticas para la pirólisis de celulosa calculadas por Diebold [4]

k_i	A_i (s^{-1})	E_i (kJ/mol)
k_{cc}	6.7×10^5	110
k_{ca}	2.8×10^{19}	240
k_{av}	6.79×10^9	140
k_{ac}	1.3×10^{10}	150
k_{ag}	3.6×10^{11}	200
k_{vg}	3.6×10^{11}	200
k_{vt}	1.8×10^3	61

Los vapores primarios pueden tener dos vías de reacción: formar gases secundarios o formar alquitranes secundarios (y derivados de gases). En este simple esquema de reacción global, los derivados de gases y agua formados durante la transformación de los vapores primarios a alquitrán secundario fueron incluidos en el término “alquitranes secundarios”. De esta manera, el

rendimiento de los alquitranes secundarios reales serían solamente una fracción del valor de los “alquitranes secundarios”.

La rapidez de reacción de las especies puede ser calculada a partir del modelo Diebold con las ecuaciones (16)-(25).

$$\frac{dW_{cel}}{dt} = -(k_{ca} + k_{cc})W_{cel} \quad (17)$$

$$\frac{dW_C}{dt} = a_1 k_{cc} W_{cel} + b_1 k_{ac} W_A \quad (18)$$

$$\frac{dW_{H_2O}}{dt} = a_2 k_{cc} W_{cel} + b_2 k_{ac} W_A \quad (19)$$

$$\frac{dW_A}{dt} = k_{ca} W_A - (k_{ac} + k_{av} + k_{ag}) W_D \quad (20)$$

$$\frac{dW_{VP}}{dt} = k_{av} W_A - (k_{vt} + k_{vg}) W_{VP} \quad (21)$$

$$\frac{dW_{GS}}{dt} = k_{ag} W_A + k_{vg} W_{VP} \quad (22)$$

$$\frac{dW_V}{dt} = k_{vt} W_{VP} \quad (23)$$

$$a_1 = b_1 = 0.35 \quad (24)$$

$$a_2 = b_2 = 0.65 \quad (25)$$

- Modelo cinético de Ranzi et al.

En el trabajo expuesto en el 2008 por Ranzi et al. [5] se considera la biomasa como la suma de tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina; la cuales se pirolizan por procesos de desvolatilización de múltiples pasos inicialmente y luego se dan reacciones de fase gaseosas sucesivas o secundarias para la liberación de especies volátiles acopladas a un esquema más general para la pirólisis y oxidación de las especies hidrocarbonadas.

Para la pirólisis de la celulosa se proponen dos rutas de degradación: hacia la formación de char y agua y hacia la formación de celulosa activa. A partir de este último compuesto se puede formar Levoglucosano y otras especies volátiles, como se indica en la

Figura 12.

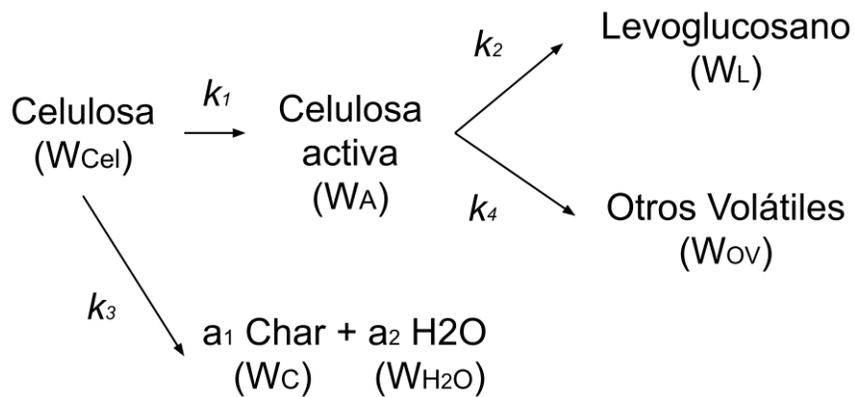


Figura 12. Modelo de Ranzi et al. [5] para la descomposición de la celulosa

Se hace especial énfasis en indicar que el Levoglucosano se forma a partir de la degradación de la celulosa a partir de reacciones de despolimerización de final de cadena. Las reacciones de escisión en la cadena polimérica y las sucesivas reacciones moleculares y de radicales son responsables de la formación de los otros compuestos volátiles, entre ellos: Hidroxi-acetaldehído (HAA: $C_2H_4O_2$), Glioxal ($C_2H_2O_2$), Hidroxi-metil-furfural (HMFU: $C_6H_6O_3$), Acetaldehído (CH_3CHO), acetona (C_3H_6O) y agua, además de gases como CO_2 , CO , CH_4 , descritos en la Tabla 8. La formación de char usualmente se encuentra por debajo del 5% y dependerá de las condiciones de operación y la incertidumbre de los dispositivos de experimentación [5].

Tabla 8. Cinética de reacción para la descomposición de la celulosa aplicando el modelo de Ranzi et al. [5]

Reacción	Velocidad de reacción [s^{-1}]
$Cel \rightarrow Cel A$	$k_1 = 8 * 10^{13} * \exp\left(-\frac{192464}{RT}\right)$
$Cel A \rightarrow LVG$	$k_2 = 4T * \exp\left(-\frac{41840}{RT}\right)$
$Cel \rightarrow 5 H_2O + 6 Char$	$k_3 = 8 * 10^7 * \exp\left(-\frac{133888}{RT}\right)$
$Cel A \rightarrow 0.95 HAA + 0.25 Glioxal + 0.2 CH_3CHO + 0.2 C_3H_6O + 0.25 HMFU + 0.2 CO_2 + 0.15 CO + 0.1 CH_4 + 0.9 H_2O + 0.65 Char$	$k_4 = 1 * 10^9 \exp\left(-\frac{125520}{RT}\right)$

El Levoglucosano es siempre un producto importante y predomina principalmente a bajas temperaturas; su vaporización sucesiva, a unos 260 °C, podría ser un paso limitante de la velocidad [5]. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la importancia y la formación de los productos de degradación restantes. Entre ellos cabe mencionar que el HAA, que se vuelve significativo a temperaturas superiores a 450 – 500 °C. La resistencia del transporte de masa en la matriz sólida y en la fase de fusión de la celulosa también incrementan la importancia relativa de las sucesivas reacciones de descomposición y la formación de char [5].

Las ecuaciones (26)-(38) describen la descomposición de la celulosa a partir del modelo de Ranzi et al. [5]. Las ecuaciones para los compuestos volátiles consideran la corrección por convección, dado que el reactor se encuentra a 1 atm de presión y con flujo de nitrógeno a 50 ml/min. Como el tamaño de la muestra es bastante pequeño, se considera que el flujo antes y después del reactor es el mismo.

$$\frac{dW_{cel}}{dt} = -(k_1 + k_3) * W_{cel} \quad (26)$$

$$\frac{dW_{LVG}}{dt} = k_2 * W_{Cel A} \quad (27)$$

$$\frac{dW_{Char}}{dt} = a_2 * k_3 * W_{cel} + b_2 * k_4 * W_{Cel A} \quad (28)$$

$$\frac{dW_{H_2O}}{dt} = a_1 * k_3 * W_{Cel} + b_1 * k_4 * W_{Cel A} \quad (29)$$

$$\frac{dW_{Cel A}}{dt} = k_1 * W_{Cel} - (k_4 + k_2) * W_{Cel A} \quad (30)$$

$$\frac{dW_{HAA}}{dt} = b_3 * k_4 * W_{Cel A} \quad (31)$$

$$\frac{dW_{Glicoxal}}{dt} = b_4 * k_4 * W_{Cel A} \quad (32)$$

$$\frac{dW_{CH_3CHO}}{dt} = b_5 * k_4 * W_{Cel A} \quad (33)$$

$$\frac{dW_{C_3H_6O}}{dt} = b_6 * k_4 * W_{Cel A} \quad (34)$$

$$\frac{dW_{HMFU}}{dt} = b_7 * k_4 * W_{Cel A} \quad (35)$$

$$\frac{dW_{CO_2}}{dt} = b_8 * k_4 * W_{Cel A} \quad (36)$$

$$\frac{dW_{CO}}{dt} = b_9 * k_4 * W_{Cel A} \quad (37)$$

$$\frac{dW_{CH_4}}{dt} = b_{10} * k_4 * W_{Cel A} \quad (38)$$

Las especies W_i se encuentran descritas en términos de fracción másica. Las velocidades de reacción k_i tienen la forma de Arrhenius, con la característica que para la formación de Levoglucosano el factor preexponencial depende linealmente de la temperatura.

2.2 Resultados y discusión

Todos los resultados obtenidos fueron ajustados con las mediciones de la descomposición de la celulosa en la termobalanza. Las constantes cinéticas para la muestra de celulosa bajo estudio se establecieron aplicando el modelo libre de Friedman. Posteriormente se calcularon los modelos de Broido-Shafizadeh, Diebold y Ranzi, ajustando los modelos a los resultados con el cromatógrafo de gases. Los valores de algunas constantes de reacción fueron modificados para asegurar el ajuste entre los datos arrojados por el modelo y los datos experimentales, como se explica más adelante. Esto tiene sentido ya que la celulosa con que fueron desarrollados estos modelos cinéticos es diferente a la usada en este trabajo.

2.2.1 Modelo libre de Friedman

El modelo libre de Friedman o método de Friedman se aplicó considerando los datos obtenidos de la pirólisis de celulosa en la termobalanza a diferentes tasas de calentamiento. En la Figura 13 se puede observar la pérdida abrupta de masa en un pequeño rango de temperatura, que se desplaza hacia valores mayores con el aumento de la tasa de calentamiento. Esta descomposición tiene tendencia sigmoïdal (Figura 13(a)), por lo que no es posible obtener información sobre el mecanismo de la reacción directamente sobre esta gráfica [24]. Sin embargo, realizando un análisis isoconversional es posible obtener E_a a un determinado α , sin necesidad de conocer las posibles rutas químicas de reacción [52]. La Figura 13b muestra la curva de la DTG de la descomposición de celulosa donde se observa que a mayor tasa de calentamiento mayor será la temperatura a la cual se alcanza la velocidad máxima de conversión, corroborando lo que se había mostrado anteriormente [24], [48], [53].

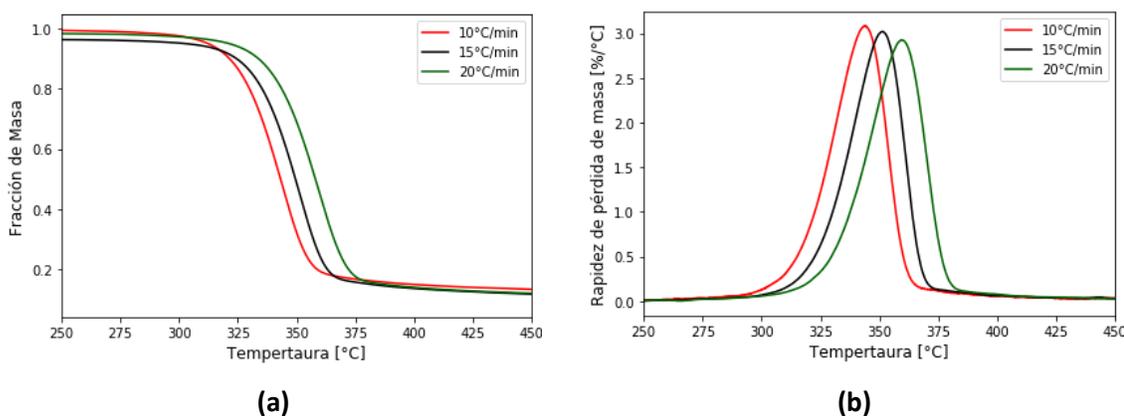


Figura 13. Curvas obtenidas para la descomposición térmica de celulosa en atmósfera de nitrógeno con flujo 50 ml/min: (a) Fracción de masa en el crisol. (b) Derivada de la fracción de conversión de la reacción

La temperatura a la cual se alcanza el máximo es 344, 351 y 358 °C para la tasa de calentamiento de 10, 15 y 20 °C/min respectivamente, como se muestra en la Tabla 9. Además, también se presentan las temperaturas a la cual la rapidez de la pérdida de masa es del 2%/°C para cada velocidad de calentamiento, las cuales presentaron similitud en los rangos de temperatura comparando con los resultados obtenidos en trabajos anteriores [2], [19], [22], [24], [54], [55]. Nótese además la presencia de histéresis térmica, esto es, la disminución de la velocidad de reacción a medida que aumenta la tasa de calentamiento, como lo reportaron Chen et al. [56].

Tabla 9. Temperaturas para puntos característicos de la DTG de la pirólisis lenta de celulosa con diferentes tasas de calentamiento

Tasa de Calentamiento (°C/min)	T ^a (°C)	α ^a (%)	T ^b (°C)	α ^b (%)	T ^c (°C)	α ^c (%)
10	291	1,99	344	57,87	393	94,68
15	301	2,34	351	57,75	396	94,41
20	303	3,23	358	59,84	405	95,21

^a El punto donde la pérdida de masa comienza a ser mayor de 2%/°C

^b El punto donde la curva DTG tiene el valor máximo

^c El punto donde la pérdida de masa comienza a ser menor de 2%/°C

El proceso de pirólisis de la muestra podría dividirse en tres fases. La fase inicial se dio desde temperatura ambiente hasta T^a, donde se produjo una ligera etapa de pérdida de masa y se formó celulosa deshidratada, sin observarse formación de volátiles. La segunda fase se dio desde T^a a T^c donde se presentó la mayor pérdida de masa y generación de volátiles. Cuando la temperatura alcanzó T^b la tasa de pérdida de masa alcanzó el valor máximo. El proceso termogravimétrico estuvo cerca del final en T^c, a partir de la cual se empieza la tercera etapa de estabilización (carbonización), donde las curvas TG y DTG fueron casi planas y el residuo de la segunda etapa fue carbonizado.

Tabla 10. Comparación de la temperatura máxima de la descomposición de la celulosa

Referencia	Tasa de Calentamiento	T ^b (°C)	Referencia	Tasa de Calentamiento	T ^b (°C)
Datos Propios			D. K. Shen & Gu, 2009 [19]		
Sigma-Aldrich, C6288 (fibras)	10	344	Celulosa cristalina con diámetro máx. 200 μm	5	348
50 ml/min	15	351	60 ml/min	20	373
~15mg	20	358	< 5mg	60	392
Xu et al., 2020 (Raw) [22]			Wang et al., 2007 [54]		
Microcristalina (Avicel® PH-101)	10	346	pulverizing pure filter paper (99% cellulose) particles 50–61 μm	20	349
40ml/min	20	363	40 ml/min		
-	40	381	~5mg		
	80	392			
Xu et al., 2020 (Milled) [22]			Antal & Friedman, 1980 [2]		
Microcristalina (Avicel® PH-101) Con pretratamiento de molienda	10	337	Whatman N° 1 F. paper	2,16	352
40ml/min	20	353		5,56	368
-	40	372		10,9	390
	80	393	50ml/min	22,4	402
			2-3mg	55	425
Sánchez-Jiménez et al., 2011 [24]			Aggarwal et al., 1997 [55]		
Aldrich, 435236 (microcristalina)	1	298	95% (α-cellulose) Sigma	10	348
150 ml/min	2	307			
8-10 mg	5	318	10ml/min		
	10	326	5-8 mg		

Con el ánimo de constatar la validez de estos resultados, en la Tabla 10 se compila la información de algunos trabajos anteriores [2], [19], [22], [24], [54], [55]. La similitud entre los resultados obtenidos en este y otros trabajos es evidente, indicando la repetibilidad de los resultados cuando las condiciones experimentales son similares. La Tabla 10 también muestra la variación de la temperatura de conversión máxima (T^b) con la velocidad de calentamiento y la naturaleza de la celulosa usada en los experimentos. Siempre que aumenta la tasa de calentamiento aumenta la temperatura T^b . Una mejor visualización de este comportamiento se puede observar en la Figura 14, donde se muestra que el inverso de T^b tiene una dependencia lineal con el logaritmo natural de la tasa de calentamiento. Este hecho da pie para pensar que la ecuación (6) es un buen modelo para calcular la energía de activación de la reacción de descomposición de celulosa.

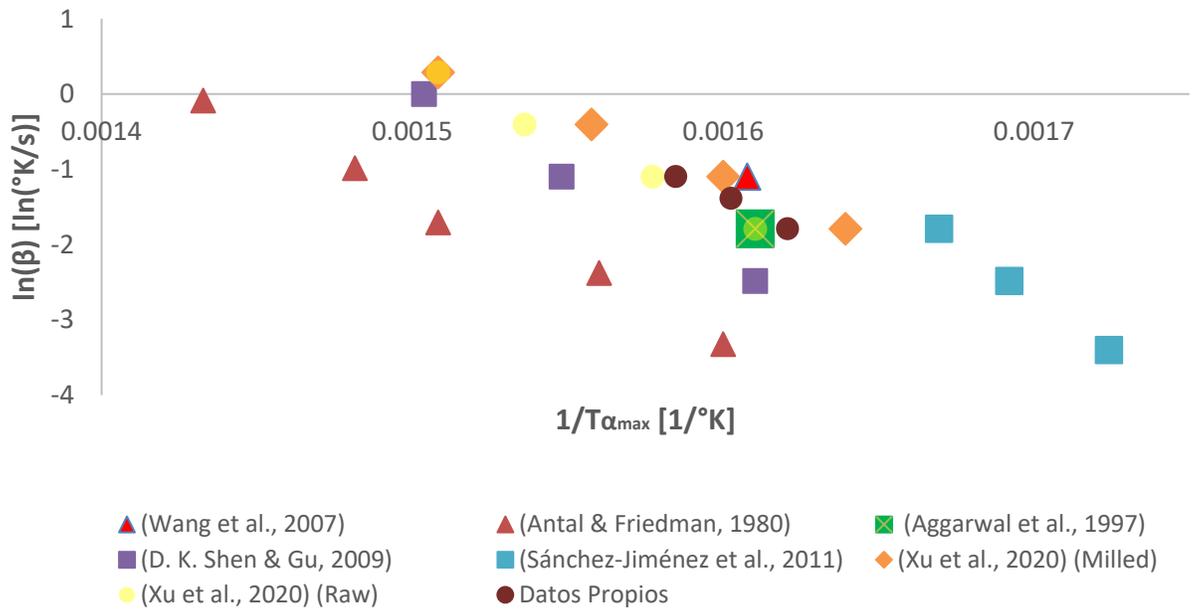


Figura 14. Variación de la temperatura máxima de la conversión de la celulosa con la tasa de calentamiento. Los valores de la Energía de activación de la descomposición térmica de la celulosa, aplicando el método isoconversional con diferentes valores de α son mostrados en la Figura 15a. Estos resultados guardan similitud con los valores reportados por [22]. Además, aplicando las ecuaciones (6) y (7) es posible calcular el factor preexponencial, mostrado en la Figura 15.b. Tanto en los rangos

de la energía de activación, como en los rangos del factor preexponencial existe similitud de los órdenes de magnitud reportados por otros autores [2], [19], [22], [24], [54], [55], [57]–[59].

El R-cuadrado es calculado para cada valor de α con el que se hace la regresión lineal de la ecuación (6), el resultado es mostrado en la parte superior de la Figura 15.b. Los valores calculados están entre 0.991 y 1.000, por tanto, lo que representa un buen ajuste entre los valores calculados en el modelo isoconversional.

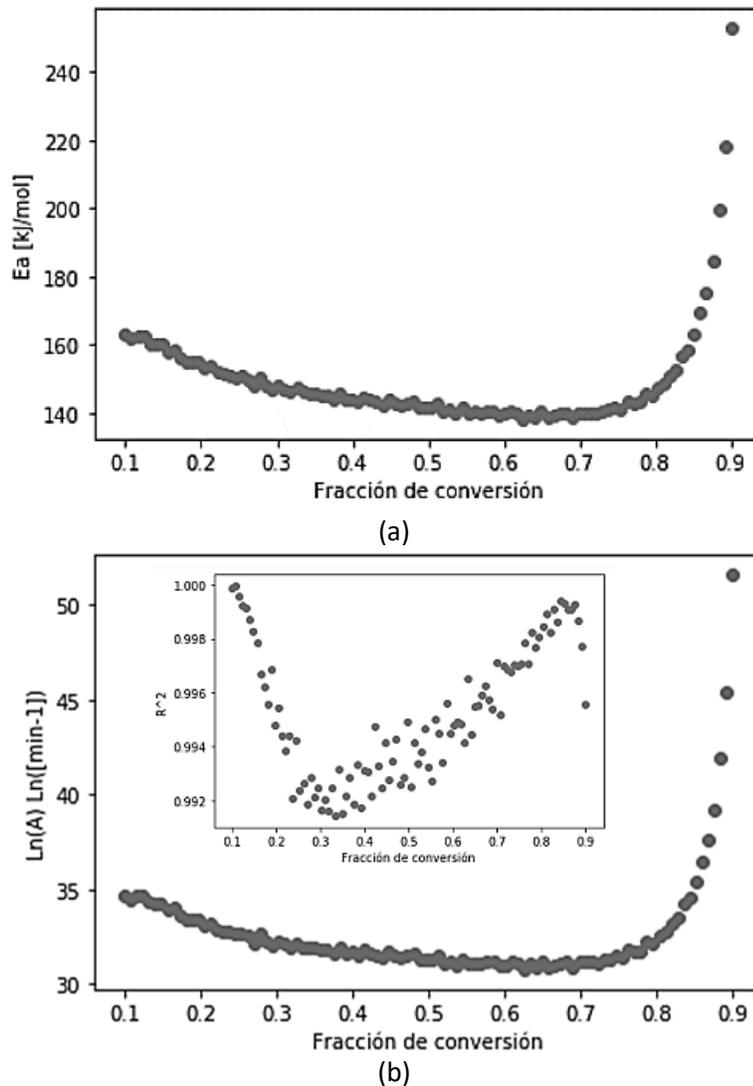


Figura 15. Parámetros cinéticos de la descomposición térmica de la celulosa calculados por el método isoconversional. (a) Energía de activación. (b) Factor preexponencial

Es interesante notar que la energía de activación y el factor preexponencial calculados tienen una tendencia a disminuir hasta que la fracción de conversión llega aproximadamente a 0.8 y que a partir de allí el incremento en ambos valores crece abruptamente. La disminución en los valores de la energía de activación podría significar la aparición de un cambio a fase, la cual se da hasta que la conversión llega a 0.8. El aumento por encima de 0.8 en la conversión, podría significar el punto a partir del cual tiende a generarse el carbonizado.

2.2.2 La celulosa activa en la pirólisis de celulosa y el modelo de Broido-Shafizadeh (1979)

Varios estudios sobre la descomposición de la celulosa se realizaron entre 1950 y 1980 [60], entre los cuales se encuentra el de Chatterjee y Conrad [61] quienes en 1966 mostraron que la descomposición térmica de la celulosa (de algodón) entre 543 y 583°K en atmósfera de helio conllevaba el 40% de descomposición. Esta reacción podía verse como un proceso de dos pasos: escisión del enlace glucosídico y subsecuentemente la formación de levoglucosano. La energía de activación del primer paso fue calculada en 227KJ. Durante la década de los 60's la descomposición de la celulosa se representó por medio de dos reacciones de competencia: el primer paso es estimado importante a bajas temperatura y bajas tasas de calentamiento, dando cuenta de la reacción ligeramente endotérmica para la formación de Anhidro celulosa bajo 280 °C detectada por análisis térmico diferencial (DTA). Cerca de 280°C una competitiva y más endotérmica reacción de despolimerización (unzipping) es iniciada para la celulosa remanente, llevando a la formación del tar, a partir del cual se da el tercer paso, donde se presenta una reacción de descomposición exotérmica de la anhidro celulosa a char y gases [27], [60].

En 1979 el concepto de celulosa activa fue propuesto por Bradbury et al. [3], a partir del trabajo establecido por Broido y Nelson en 1975 [37], creando un modelo conocido como el "modelo Broido-Shafizadeh". Desde aquí ha sido ampliamente discutida y estudiada existencia, composición y propiedades de la celulosa activa, como un compuesto intermedio en la pirólisis de la celulosa. La idea de la celulosa activa está basada en el periodo de iniciación observado durante los análisis termogravimétricos de la celulosa, justo antes de darse la pérdida de masa [3], donde la celulosa se transforma en un compuesto intermedio, el cual está fuertemente influenciado por las sales

inorgánicas. En este compuesto el grado de polimerización de la celulosa se reduce considerablemente (alrededor de 200 [3]), en un reacción mostrada como de orden cero y que ocurre preferencialmente en la frontera entre las zonas cristalinas y amorfas de la celulosa [60], con una energía de activación calculada en 242.8 kJ [27]. Luego, la celulosa activa realiza dos reacciones competitivas para producir char y gases (cuya energía de activación es 153.1 kJ/mol) o volátiles primarios (179.9 kJ/mol), como se presenta en la Figura 10.

Sin embargo, en el estudio de Shafizadeh [3] no se observó el periodo inicial de pérdida de peso acelerada a altas temperaturas (sobre 295 °C). De esta manera la degradación de celulosa fue descrita solamente por dos reacciones competitivas de primer orden, donde la formación de la celulosa activa puede ser eliminada [27]. Este mecanismo fue confirmado por Antal y Varhegy [62] realizando estudios de TGA de la pirólisis de celulosa con tasas de calentamiento de 40°K/min, donde se calcularon las energías de activación de 238kJ/mol para la formación de volátiles y de 148kJ/mol para la formación de char y gases.

La solución del sistema de ecuaciones (8)-(15) es calculada considerando la masa inicial de la celulosa $W_{cel} = 1$ y el rango de temperatura 298-800 K. Esta solución se presenta en la Figura 16, donde se evidencia la aparición y posterior desaparición de la celulosa activa. Nótese que la temperatura de esta reacción está aproximadamente entre 550-650 °K.

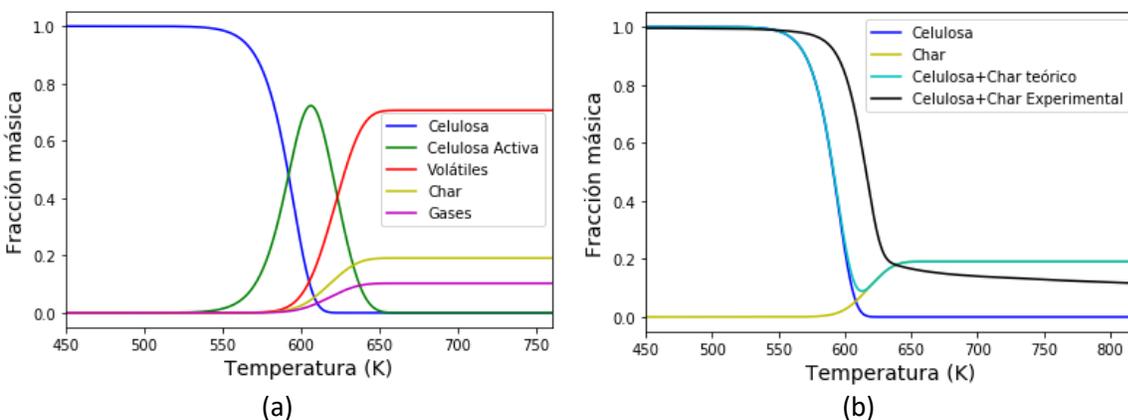


Figura 16. Resultados teóricos del Modelo Broido-Shafizadeh para la descomposición de la celulosa considerando parámetros de autores [3]. (a) Comportamiento de todas las especies. (b) Comparación del modelo con los resultados experimentales de la termogravimetría.

Los datos experimentales de la pérdida de masa y formación de char, obtenidos por termogravimetría, no se ajustaron a los resultados predichos con los parámetros del modelo Broido-Shafizadeh, como se observa en la Figura 16(b). Con miras a mejorar este ajuste se establecieron los parámetros que se presentan en la

Tabla 11. Este ajuste con diferentes parámetros se explica porque en este experimento la muestra de celulosa usada es diferente a la usada en el trabajo de Bradbury et al. [3], donde se establece el modelo Broido-Shafizadeh. También se considera $a = 0.4$ y $b = 0.6$ para el correspondiente ajuste de la curva teórica con los resultados del cromatógrafo de gases y el TGA.

Tabla 11. Parámetros modificados del modelo Broido-Shafizadeh [3]

Velocidad de reacción [min^{-1}]
$k_i = 1.7 \times 10^{21} * \exp\left(-\frac{252672 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
$k_v = 1.9 \times 10^9 * \exp\left(-\frac{118016 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
$k_c = 7.9 \times 10^8 \exp\left(-\frac{117237 \text{ J/mol}}{RT}\right)$

A partir del modelo Broido-Shafizadeh se puede predecir un buen ajuste entre los datos teórico y los experimentales considerando el cambio de algunos parámetros cinéticos, como se presenta en la Figura 17. Este ajuste se dio con parámetros de órdenes de magnitud similares a los reportados por los autores del modelo Broido-Shafizadeh. La fracción másica de gases que sale del reactor es calculada midiendo la masa de CO_2 y CO respecto a la masa inicial de celulosa mediante el μ GC, como se indica en la metodología, y suponiendo que la presión dentro del reactor es 1atm.

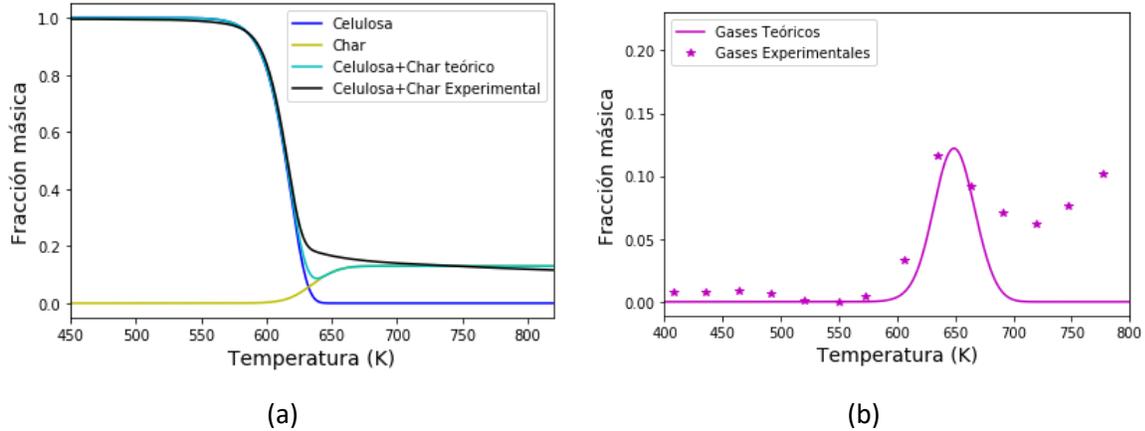


Figura 17. Comparación del modelo Broido-Shafizadeh con los datos experimentales para la descomposición de la celulosa.

Los resultados experimentales de la cromatografía muestran cómo se da una segunda etapa de reacción para la celulosa, la cual se realiza a partir de los 700 K, aproximadamente. Vale la pena resaltar que a esta temperatura ya no se presenta una pérdida abrupta en la masa de la celulosa, por lo tanto, podríamos indicar que en esta segunda fase de descomposición se da la reacción de char hacia los gases, no hacia los volátiles.

2.2.3 El modelo de Diebold

El sistema de ecuaciones (16)-(25) es solucionado considerando una tasa de calentamiento de 10 K/min, teniendo como temperatura inicial 298 K y temperatura final 800 K. Los resultados de aplicar este modelo a la descomposición de la celulosa con los parámetros reportados por Diebold [4] se presentan en la Figura 18.

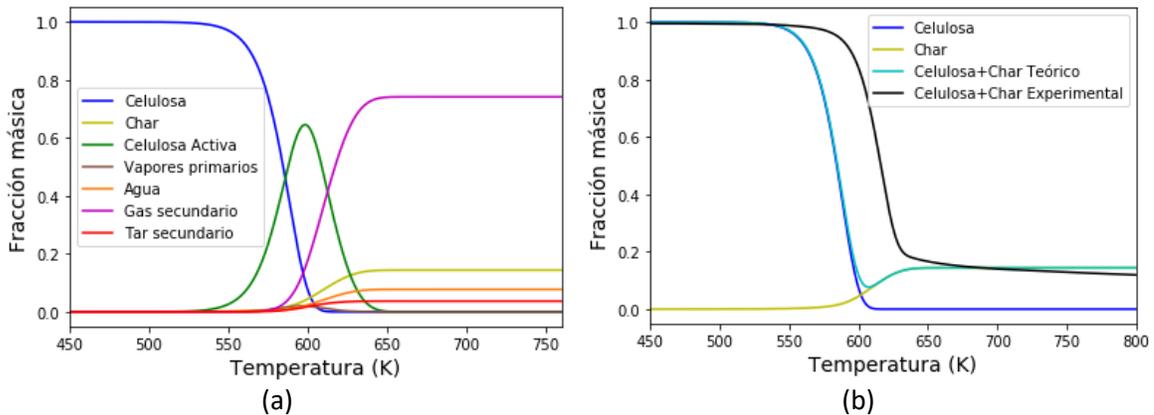


Figura 18. Resultados teóricos del modelo Diebold [4] para la descomposición de celulosa considerando los valores de los parámetros reportados por el autor. (a) Comportamiento de todas las especies. (b) Comparación del modelo con los resultados experimentales de la termogravimetría.

Nótese que en este modelo aparece la celulosa activa a partir de aproximadamente 540 K, temperatura a la cual aún no ha empezado a producirse la pérdida de masa de la celulosa. Como lo indica Diebold [4], al ser la celulosa activa y la celulosa tan parecidas químicamente, se esperaría que haya buena solubilidad entre los dos compuestos, de tal manera que la celulosa activa aparezca aleatoriamente a través del reactivo y por tanto se encuentre celulosa activa dispersa que actúe como un plastificante para ‘ablandar’ la celulosa que todavía no ha reaccionado. De esta manera no es necesario que toda la celulosa reaccione a celulosa activa, puesto que parte de la celulosa puede ser convertida a char y agua por una ruta directa.

Análogamente a lo sucedido con el modelo de Broido-Shafizadeh, no se da un buen ajuste entre los datos calculados con los parámetros reportados por los autores y los resultados experimentales de la termogravimetría (ver Figura 18.(b)). El resultado de hacer el ajuste para los parámetros del modelo teórico de Diebold con los datos experimentales se muestra en la Figura 19. La fracción másica de gases que sale del reactor es calculada midiendo la masa de CO_2 y CO respecto a la masa inicial de celulosa mediante el μ GC, como se indica en la metodología, y suponiendo que la presión dentro del reactor es 1atm.

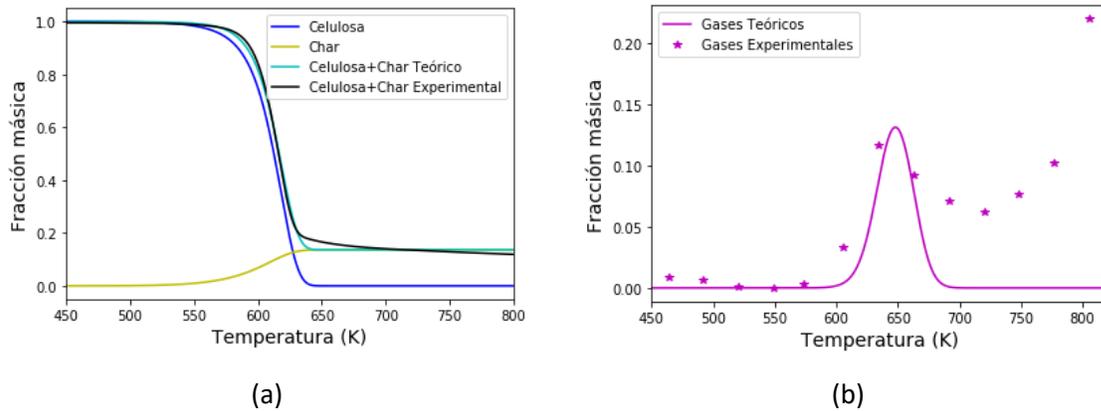


Figura 19. Comparación del modelo Diebold [4] con los datos experimentales para la descomposición de la celulosa. (a) Comportamiento de los sólidos. (b) Comportamiento de los gases.

Este ajuste se ha alcanzado los parámetros que se indican en la Tabla 12. Los valores para las A_i , a excepción de $A_{vg} = 3.6 \times 10^9 s^{-1}$, fueron tomados como los reportados por Diebold [4]. Los valores de E_i se muestran en la Tabla 7.

Tabla 12. Valores modificados para los parámetros del modelo de Diebold.

k_i	E_i (kJ/mol)
k_{cc}	103
k_{ca}	253.2
k_{av}	138
k_{ac}	162
k_{ag}	175
k_{vg}	145
k_{vt}	61

El modelo de Diebold puede reproducir muy bien el comportamiento de la curva medida en la balanza termogravimétrica, además de predecir de manera aceptable los gases producidos durante la reacción. Nótese que en este modelo tampoco es posible predecir la generación de gases, medidos por cromatografía, una vez sobrepasa los 700 K.

2.2.4 El modelo de Ranzi et al.

De los modelos abordados en este trabajo, el modelo de Ranzi et al. podría ser el modelo más completo para el cálculo de los diferentes productos de la pirólisis lenta de celulosa. La solución de las ecuaciones (26)-(38) es mostrada en la Figura 20. Esta solución considera los valores de los parámetros cinéticos brindados por Ranzi et al. [5]. Como se logra evidenciar, este modelo indica la acumulación del char y la formación temporal de diferentes compuestos, los cuales son generados a partir de aproximadamente 600 K.

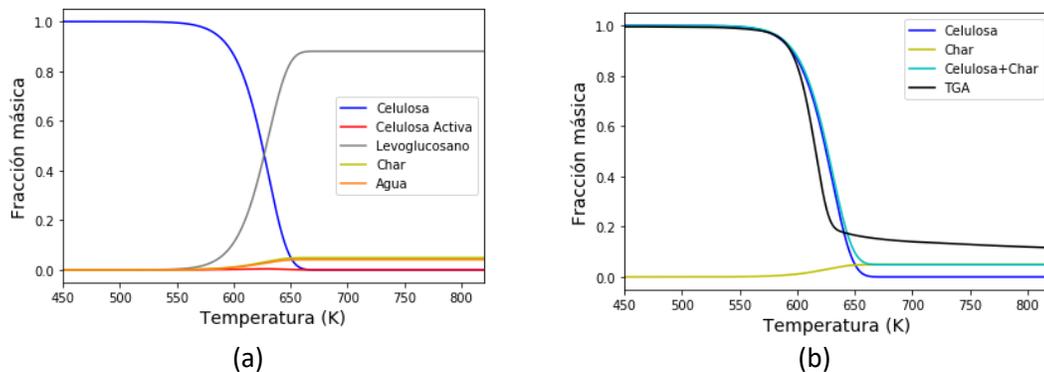


Figura 20. Resultados teóricos del modelo para la pirólisis de celulosa propuesto por Ranzi et al [5] calculados con parámetros reportados por el autor. (a) Comportamiento de la celulosa, el char y algunos volátiles. (b) Comparación del modelo con los resultados experimentales de la termogravimetría.

Es interesante notar que los parámetros reportados por Ranzi fueron los que mostraron un mejor ajuste con los datos experimentales, en comparación con los modelos de Broido-Shafizadeh y Diebold. Sin embargo, este modelo todavía no se corresponde en los rendimientos de char y gases, ni en la forma para la curva termogravimétrica, como se presenta en la Figura 20(b). Debido a esto, el modelo de Ranzi et al. fue ajustado a los datos experimentales modificando los valores de la Tabla 8, como se indica en la

Tabla 13. El resultado de este ajuste y su comparación con los datos experimentales es mostrado en la Figura 21. La fracción másica de gases que sale del reactor es calculada midiendo la masa de CO_2 y CO respecto a la masa inicial de celulosa mediante el μ GC, como se indica en la metodología, y suponiendo que la presión dentro del reactor es 1atm.

Tabla 13. Parámetros modificados en el modelo de Ranzi et al. [5]

Velocidad de reacción [s ⁻¹]
$k_1 = 9 \times 10^{18} * \exp\left(-\frac{247021 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
$k_2 = 4T * \exp\left(-\frac{41840 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
$k_3 = 8 \times 10^7 * \exp\left(-\frac{251208 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
$k_4 = 1 \times 10^9 \exp\left(-\frac{104670 \text{ J/mol}}{RT}\right)$

Comparando los valores para los parámetros ajustados con los datos experimentales y los parámetros reportados por Ranzi, se ha encontrado diferencia significativa en el factor preexponencial para k_i , correspondiente a la reacción de celulosa a celulosa activa. Ranzi reporta un orden de magnitud de 10^{13} mientras que el valor ajustado en este trabajo es 10^{18} . Los demás parámetros preexponenciales permanecen constantes. Por otro lado, aunque los parámetros encontrados en los argumentos de las funciones exponenciales presentan cambios, estos se encuentran dentro de órdenes de magnitud similares siendo la conversión de celulosa a char la ruta química que presentó una mayor alteración.

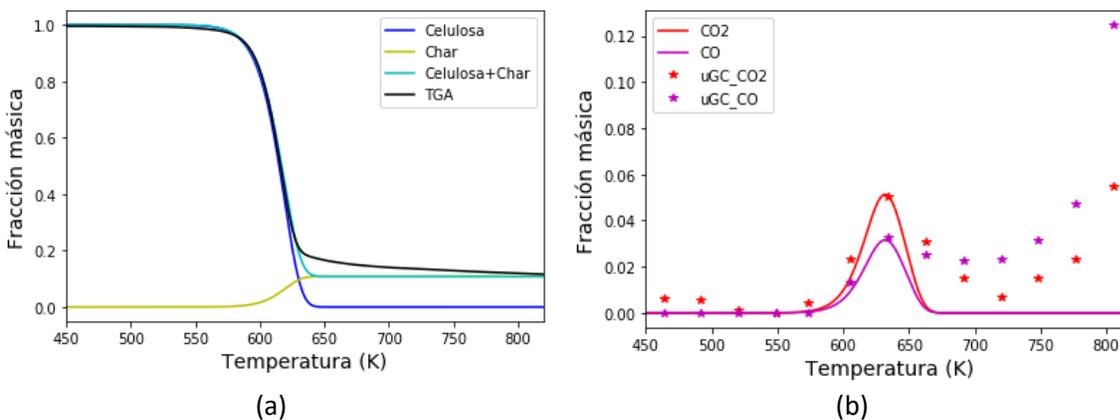


Figura 21. Comparación del modelo de Ranzi et al. [5] con los datos experimentales para la descomposición de la celulosa.

Este modelo, además, puede predecir la formación de compuestos volátiles, como Levoglucosano, Hidroxiacetaldehído (HAA), Hidroximetilfurfural (HMFU), entre otros, a partir de la pirólisis lenta de biomasa. Sin embargo, estos compuestos volátiles son difíciles de medir de manera directa, por lo cual, la implementación de mediciones, realizadas a través de otras técnicas analíticas, resultarían en la validación de este y otros modelos cinéticos para la pirólisis lenta de celulosa.

2.3 Conclusiones parciales

Se ha mostrado la similitud del proceso de la pirólisis de celulosa evaluando la semejanza en el comportamiento de la histéresis térmica cuando se aumentan las tasas de calentamiento y los valores para la energía de activación, obtenidos a partir del método de Friedman. Además, se ha evidenciado la diversidad en las características térmicas de la celulosa, según sea la fuente de donde esta se obtiene, puesto que para los diferentes trabajos evaluados se presentó una pendiente diferente cuando se grafica el logaritmo natural de la tasa de calentamiento con el inverso de la temperatura a la cual se alcanza la máxima descomposición térmica.

Los valores calculados para la energía de activación según el método de Friedman evidencian un cambio de fase en la degradación térmica de la celulosa. Este compuesto metaestable está planteado en los modelos de Broido-Shafizadeh [3], Diebold [4] y Ranzi [5] como celulosa activa, a partir de la cual se empieza la ruta para la formación de gases, volátiles e incluso char. Estos tres modelos fueron ajustados a los datos experimentales obtenidos por termogravimetría y cromatografía de gases. A partir de este ajuste se encontraron valores para los diferentes parámetros de los modelos propuestos, dichos valores siempre tuvieron órdenes de magnitud similares.

De los modelos cinéticos evaluados en este trabajo, el modelo de Ranzi et al. [5] presenta especies volátiles, cuyo comportamiento no puede ser medido directamente por termogravimetría o cromatografía de gases, por lo cual se hace importante el uso y validación de otras técnicas analíticas, con miras a identificar el comportamiento de estas especies volátiles y las características de los sólidos presentes en la reacción.

3. Evaluación de la cinética de la pirólisis usando FTIR *in situ*

En este capítulo se plantea la metodología para el estudio de pirólisis de la biomasa usando la celulosa como compuesto modelo, dado por su alto porcentaje en la composición de la biomasa [60], y considerando los espectros de absorción IR *in situ* tomados de los gases y vapores producidos durante este proceso. Para tal fin, se establecen las condiciones experimentales, el tratamiento matemático de los espectros IR, el significado fisicoquímico de los espectros IR medidos y la asociación de estos con los diferentes compuestos puros. Se propone además la validación de la cinética propuesta por Ranzi et al. [5] a partir del análisis de los espectros IR.

La espectroscopía IR es sensible a los modos vibracionales de una molécula, a partir de los cuales se pueden identificar diferentes tipos de enlaces (grupos funcionales) asociados a diferentes compuestos. Es necesario ser cuidadoso en el uso de la espectroscopía IR cuando se aplica a las mezclas de compuestos, como este caso, puesto que las bandas de absorción pueden deformarse por el ambiente químico del compuesto y por la cercanía entre las bandas de absorción de diferentes tipos de enlaces [41]–[43].

3.1 Materiales y métodos

El análisis de la pirólisis de celulosa (Sigma-Aldrich, C6288) se realizó comparando el espectro IR del char y la celulosa, y proponiendo una metodología basada en la cinética de Ranzi et al. [5] a partir de espectroscopía IR *in situ* de los gases y vapores liberados en una celda con control de temperatura y acoplada al espectrómetro IR.

3.1.1 Pirólisis de la celulosa y adquisición *in situ* de espectros IR en vapores y gases

La descomposición térmica de la celulosa se realizó en la celda Specac-HTHP-cell para alta temperatura y presión [63]. La masa de celulosa dispuesta fue de aproximadamente 20 mg y los ensayos fueron realizados en atmósfera de nitrógeno (Praxair, Colombia, 99.5-100%.) con flujo de 50 ml/min. La temperatura de las paredes de la celda estuvo controlada para que tuviera la misma

velocidad de calentamiento que la muestra, hasta alcanzar un máximo de 240°C. Antes de empezar cada experimento se mantuvo un flujo de nitrógeno a 250 ml/min, durante 10 minutos, y se aseguró que la celda de descomposición se encontrara limpia de compuestos expulsados en ensayos anteriores. El experimento se realizó por triplicado, para asegurar repetibilidad en su comportamiento.

La celda usada para estos experimentos cuenta con dos ventanas de ZnSe paralelas y concéntricas entre ellas, que permiten el paso del haz IR que atraviesa los gases y vapores de descomposición 5 mm por encima de la muestra en descomposición, garantizando una medida confiable de los gases y vapores producidos (ver Figura 22).

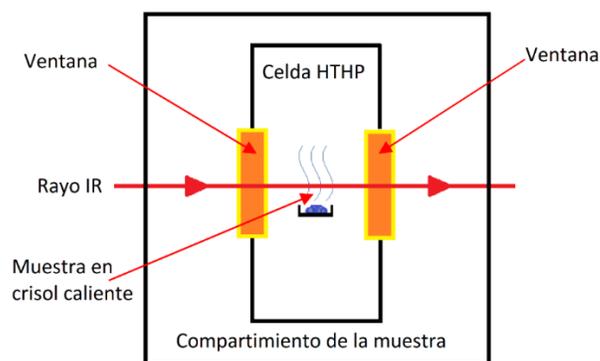


Figura 22. Diagrama de la medición de los espectros IR para gases y vapores producidos durante la pirólisis de celulosa (tomado y adaptado de [63]).

Los espectros de absorción IR por transmisión fueron adquiridos *in situ* midiendo con el espectrómetro *Shimadzu FTIR IRTracer-100*, con detector DLATGS y con fuente IR cerámica en el rango de 700 a 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y con apodización Happ-Genzel. Para la adquisición y visualización y tratamiento de los datos provenientes de los espectros IR se usó el software LabSolutions IR, otorgado Shimadzu Co. Se obtuvo un espectro promedio de 11 espectros a velocidad de calentamiento de 10 °C/min, de tal manera que se consiguió un espectro promedio cada 3°C aproximadamente.

Se realizó la corrección de la línea base para asegurar que el offset de absorbancia del espectro se encuentre lo más próximo del cero, de modo que los picos de absorción siempre aparezcan respecto a una línea recta que pase por cero. La línea base se realiza con el algoritmo planteado

por Eilers, P. H. y Boelens, H. F [64], cuando se trabaja con los gases y vapores producidos durante la pirólisis.

3.1.2 Medición del espectro IR en las muestras sólidas

Los espectros de absorción IR de las muestras sólidas de la celulosa, antes de la pirólisis, y de su residuo sólido, después de la pirólisis, fueron capturados con una resolución de 2cm^{-1} entre 400 y 4000cm^{-1} , promediando 50 espectros. Para la medición de estos espectros se realizaron pastillas de KBr donde la muestra fue diluida. Se consideraron diluciones que permitieron obtener un espectro de absorción con picos entre 0 y 2.5. Para alcanzar estas condiciones, la concentración de la celulosa en KBr fue de 1 en 60, aproximadamente, y la concentración del char en KBr fue cercana a 1 en 130.

Se realizó la corrección por línea base para asegurar que los picos de absorción siempre aparecieran respecto a una línea recta que pasara por cero. Se realizó corrección de los espectros mediante línea base con múltiples puntos [65]. Este tratamiento se realizó con el software LabSolutions IR, otorgado Shimadzu Co.

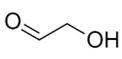
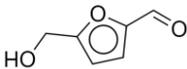
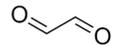
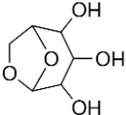
En el análisis de las muestras sólidas se consideraron intervalos de números de onda del espectro IR asociados con diferentes tipos de enlaces, sin asignar compuestos específicos (ver Tabla 6). Además, se realizó la resta entre la pastilla de KBr con muestra y de KBr sola, ambas pastillas con masa aproximada, tomando como fondo o background el ambiente. Esto se hizo porque el KBr es una sal higroscópica, lo que hace que la medición de espectro se altere por el agua que se liga a la sal. De esta manera, al restar los espectros mencionados se obtiene la corrección debido al agua ligada al KBr.

3.1.3 Descripción de la metodología para la evaluación de la cinética de reacción con Espectroscopía IR

A partir del modelo planteado por Ranzi [5] para la descomposición térmica de la celulosa (Figura 12), se propuso un nuevo modelo considerando los principales grupos funcionales presentes en las especies volátiles de esta cinética de reacción. Para dicho fin se realizó la evaluación de la

estructura molecular en cada una de estas especies volátiles y se definieron los tipos de enlaces presentes en ella (ver Tabla 14). A estos grupos funcionales se les asocia un número de onda dentro de un intervalo característico, como se indicó en la Tabla 6.

Tabla 14. Estructura de los diferentes compuestos volátiles presentes durante la pirólisis de celulosa

Especie	Estructura	Enlaces presentes en la estructura	Especie	Estructura	Enlaces presentes en la estructura
Hidroxiacetaldehído (C ₂ H ₄ O ₂)		O-H, C-H (sec), C-H (ter), C-O, C=O	Hidroximetilfurfural (HMFU) (C ₆ H ₆ O ₃)		O-H, C-H (sec), C-H (ter), C-O, C=O
Glioxal (C ₂ H ₂ O ₂)		C-H (ter), C=O	Metano (CH ₄)	CH ₄	C-H (prim)
Acetaldehído (C ₂ H ₄ O)		C-H (prim), C-H (ter), C=O	Agua	H ₂ O	O-H
Acetona (C ₃ H ₆ O)		C-H (prim), C=O	Levoglucosano (C ₆ H ₁₀ O ₅)		O-H, C-H (sec), C-H (ter), C-O

El modo de vibración y número de onda, seleccionados a partir de la información brindada en la Tabla 6, para los grupos funcionales en los compuestos químicos liberados en la pirólisis se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Selección de los grupos funcionales y sus números de onda característicos que representan los diferentes volátiles y gases producto de la pirólisis de celulosa.

Tipo de enlace	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramiento O-H	3434	Estiramiento C-O de CO ₂	2367
Estiramiento C-H de carbono primario	2970	Estiramiento C-H de carbono secundario	2915
Estiramiento de C=O	1650	Estiramiento C-O	1043

Considerando los grupos funcionales presentados en la Tabla 15, y teniendo como base el mecanismo propuesto por Ranzi para la descomposición de celulosa se propuso el mecanismo cinético presentado en la Figura 23. En esta cinética, la aparición de diferentes especies volátiles (hidroxiacetaldehído, glioxal, acetaldehído, acetona, hidroximetifurfural, metano y dióxido de carbono) se estudia a partir de sus grupos funcionales característicos (representados entre corchetes y cuyas unidades quedan descritas en unidades arbitrarias de absorbancia). En este modelo se omite la aparición de enlaces C-H con carbonos terciarios dado que su comportamiento es muy similar al de los carbonos secundarios. Para esta cinética, el Levoglucosano, al no presentar grupos C=O ni C-H de carbono primario, no cuenta con estos grupos funcionales. En los otros volátiles sí están dichos grupos funcionales, además del CO₂. El grupo O-H se encuentra tanto en el agua como en los compuestos volátiles, por esta razón se incluye su producción por tres vías diferentes.

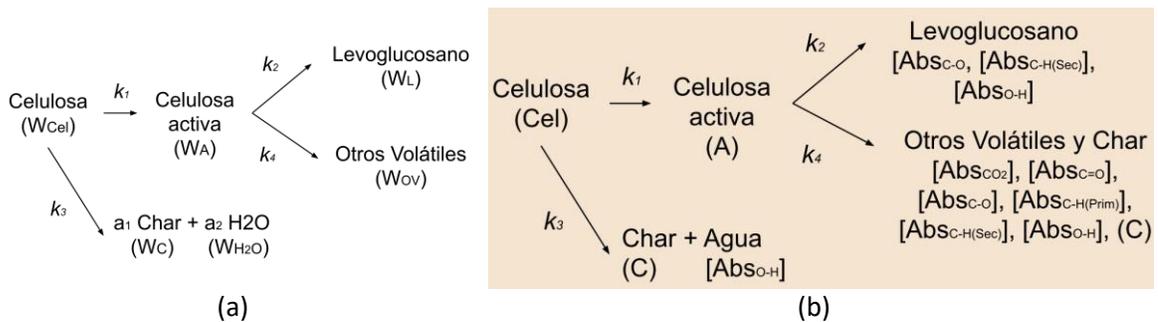


Figura 23. Modelos cinéticos para la pirólisis de celulosa. (a) Modelo de Ranzi et al. [5] y (b) Modelo propuesto con base en los grupos funcionales y basado en el modelo cinético de Ranzi et al.

Suponiendo que las constantes cinéticas de reacción tienen el comportamiento de Arrhenius y considerando las rutas de la pirólisis de celulosa como describen en la Figura 23(b), la cinética de reacción quedará descrita por las ecuaciones (39) - (48).

$$k_i = A_i * \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{RT}\right) \tag{39}$$

Donde A_i representa el factor preexponencial para la ruta i -ésima de reacción y tiene unidades de [absorbancia/ s^{-1}]. La energía de activación para cada reacción i -ésima, denotada por E_i tiene unidades de [kJ/mol].

Usando el modelo de descomposición de la celulosa propuesto, las expresiones para la velocidad de descomposición de la celulosa (Cel) y la aparición de la celulosa activa (A), el char (C), y los grupos funcionales que dan cuenta de los compuestos volátiles, nombrados en la Tabla 15, se enuncian según las ecuaciones (40)-(48).

$$\frac{d(Cel)}{dt} = -(k_1 + k_3) * (Cel) \quad (40)$$

$$\frac{d(A)}{dt} = (k_1) * (Cel) - (k_2 + k_4) * (A) \quad (41)$$

$$\frac{d(C)}{dt} = (k_3) * (Cel) + (k_4) * (A) \quad (42)$$

$$\frac{d[Abs_{O-H}]}{dt} = (k_3) * Cel + (b_1 * k_4 + c_1 * k_2) * A \quad (43)$$

$$\frac{d[Abs_{C-O}]}{dt} = (b_2 * k_4 + c_2 * k_2) * A \quad (44)$$

$$\frac{d[Abs_{CO_2}]}{dt} = (k_4) * A \quad (45)$$

$$\frac{d[Abs_{C-H(SEC)}]}{dt} = (b_3 * k_4 + c_3 * k_2) * A \quad (46)$$

$$\frac{d[Abs_{C-H(Prim)}]}{dt} = (b_5 * k_4) * A \quad (47)$$

$$\frac{d[Abs_{C=O}]}{dt} = (k_4 * b_6) * A \quad (48)$$

Los términos (Cel), (A) y (C) tienen unidades de absorbancia. También los términos ($[Abs_i]$), que dan cuenta de la aparición de los grupos funcionales de los diferentes compuestos volátiles de la reacción, son medidos en absorbancia. La mayoría de estos compuestos son producidos a partir de la celulosa activa.

Los productos volátiles no se acumularon dentro del reactor y por esto fue necesario considerar su salida del sistema. La absorbancia de los diferentes grupos funcionales evaluados es proporcional

a la cantidad de dichos grupos funcionales, por tanto si se conoce el cambio en la absorbancia de los diferentes grupos funcionales con la temperatura puede correlacionarse directamente con la cantidad de grupos funcionales.

Los coeficiente b_i y c_i son los coeficientes que representan la ponderación para la absorbancia de los diferentes grupos funcionales en una ruta de reacción. En este sentido, es posible normalizar el valor de estos coeficientes considerando la razón de la absorbancia para un número de onda dado con la absorbancia a un número de onda determinado. En este trabajo esta normalización fue realizada considerando la absorbancia a 3434 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace O-H.

3.2 Resultados y discusión

La pirólisis de la celulosa fue realizada como se indicó en la metodología. Se analizaron los sólidos antes y después de la reacción y se aplicó el modelo propuesto en la sección 3.1.3 para obtener los parámetros cinéticos de reacción a partir de los espectros IR de gases y vapores medidos *in situ*.

3.2.1 Espectros IR de la celulosa y el char de celulosa

Los espectros IR de la celulosa y el char obtenido de la pirólisis de celulosa fueron corregidos como se indicó en la sesión 3.1.2. El espectro de la celulosa fue multiplicado por 0.3 para que la señal fuera comparable con la del espectro del char (ver Figura 24). Se pueden identificar tres regiones importantes: $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, a la cual se le asocian enlaces O-H; $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, a la cual se le asocian enlaces C-H, y la región $1750\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, en la cual tienen cabida diversos enlaces y modos de vibración (ver Figura 25).

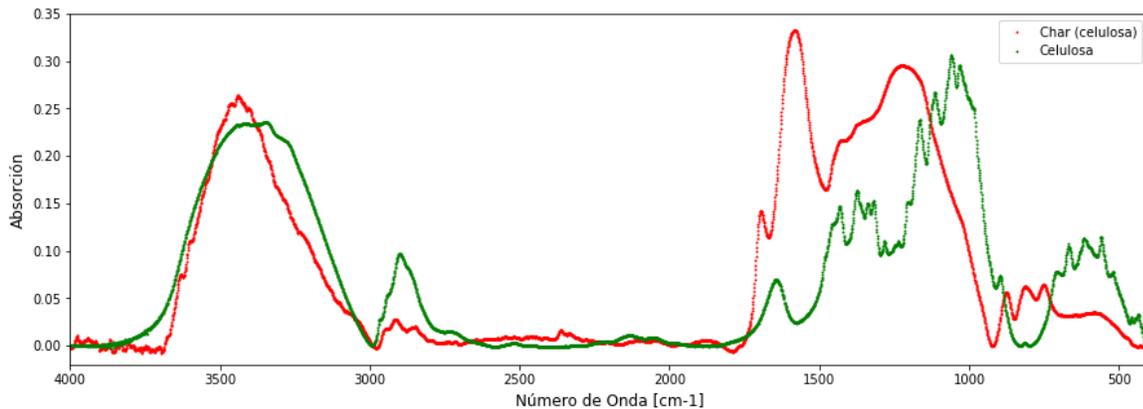


Figura 24. Espectro de absorción IR de la celulosa y el char producto de la pirólisis.

La región entre $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ se puede indicar que tanto el ambiente químico de la celulosa y el char tienen grupos O-H con interacciones de puentes de hidrógeno, dado que ambos picos de absorción presentan ensanchamiento; sin embargo, estas interacciones son mucho mayores en la celulosa que en el char, al presentar mayor amplitud de su pico de absorción. Se puede afirmar entonces que el char perdió enlaces y puentes O-H, haciendo un ambiente químico menos sensible para los grupos O-H. También se puede observar que el máximo de absorción en esta región se encuentra a mayor número de onda para el char que para la celulosa, lo que indica que los enlaces O-H del char tienden a formar puentes de hidrógeno. Estas afirmaciones pueden ser confirmadas en la región aproximada entre $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, donde se presenta el solapamiento de varias bandas de absorción para el char, debido a flexiones en el plano de los grupos O-H y estiramientos de los enlaces C-O encontrados en los alcoholes. Por otro lado, la celulosa no presenta las bandas de absorción, debido a las flexiones en el plano, tan intensas, pero sí las bandas debido a estiramientos en los enlaces C-O, encontradas entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Además, se presenta el aumento de la absorción en el char en la banda cercana a los 1650 cm^{-1} , característica de enlaces C=O. Estos hechos reflejan la pérdida de compuestos oxigenados en el char, por lo cual la estructura queda con menos puentes de hidrógeno y dobles enlaces C=O.

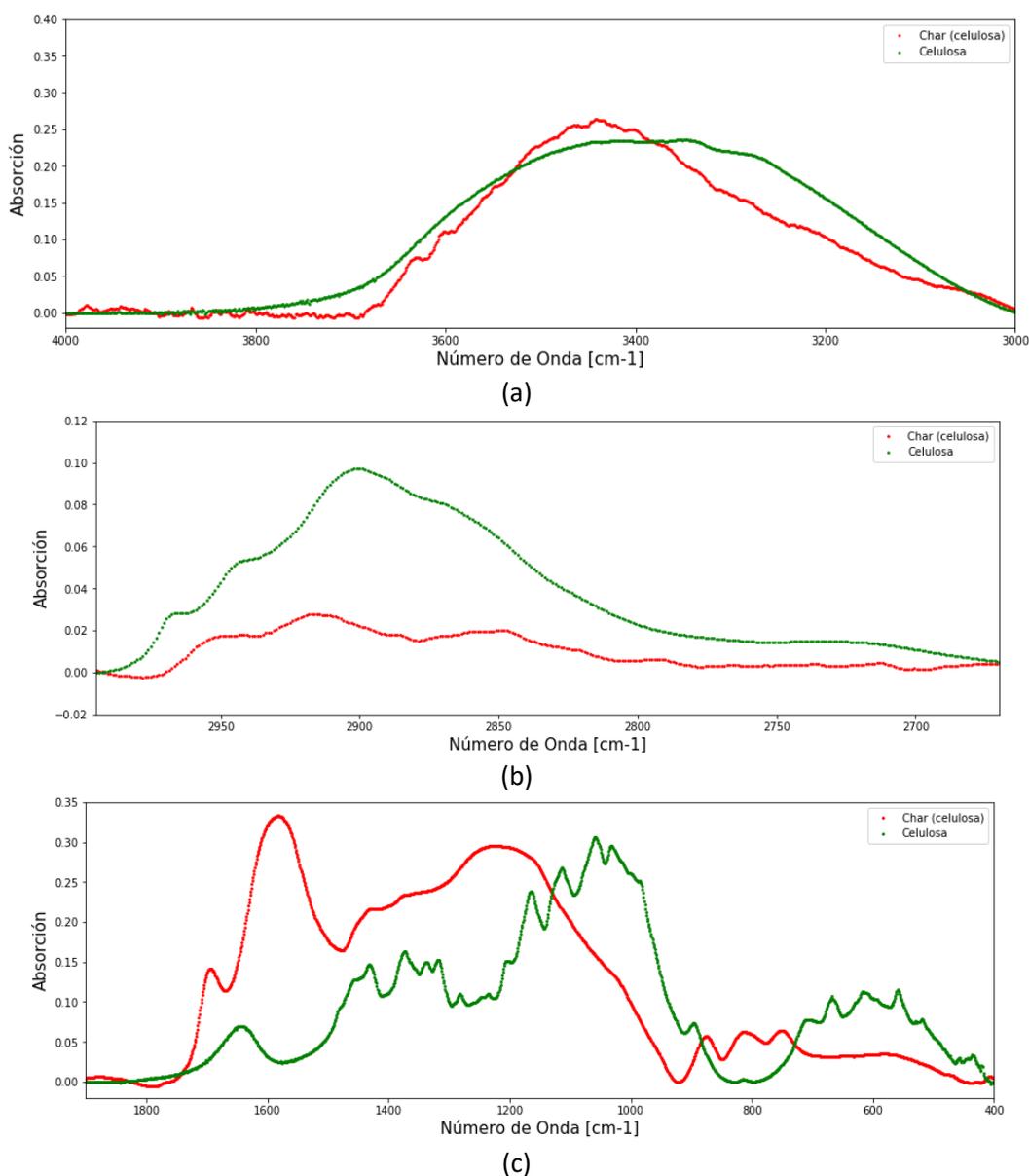


Figura 25. Diferentes bandas de absorbancia IR para la celulosa y el char producido por pirólisis. Estas bandas están asociadas a: (a) Estiramiento enlace O-H, y (b) Estiramiento enlace C-H; y (c) Enlaces diversos, entre ellos estiramiento C=O (aproximadamente en 1600 cm^{-1}) y estiramiento C-O (aproximadamente 1040 cm^{-1}).

De la región entre $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ se puede afirmar que los enlaces C-H de la celulosa también tienen un ambiente químico con mayores interacciones que el del char. La banda de absorción en esta región se corresponde con enlaces C-H provenientes de alifáticos saturados. Para la celulosa se pueden identificar picos en la banda $2970\text{--}2950/2880\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a estiramientos simétricos/asimétricos del C-H para carbonos primarios. Estas interacciones son confirmadas en las bandas $1470\text{--}1430/1380\text{--}1370$, $1385\text{--}1380/1370\text{--}1365$ y $1395\text{--}1385/1365$

cm^{-1} , donde la celulosa presenta picos en su espectro de absorción. Por otro lado, el char presenta picos entre 2935-2915/2865-2845 cm^{-1} , correspondientes a estiramientos simétricos/asimétricos del C-H para carbonos secundarios. Esto también puede ser confirmado por la existencia de picos de absorción en las regiones 1485–1445 y 750–720 cm^{-1} , donde se dan las flexiones y balanceos del enlace C-H. De lo anterior, se puede afirmar que la estructura de la celulosa tiende a ser más ramificada, mientras que la estructura del char tiende a ser más compacta.

3.2.2 Espectros IR de los gases y vapores de la pirólisis de celulosa

En los espectros de absorción IR para los gases y volátiles producto de la pirólisis de celulosa se logra identificar que, para los intervalos de números de onda asociados con los grupos funcionales seleccionados en la Tabla 15, se da el aumento en la absorbancia representado por el cambio de color desde el azul hasta el rojo (Figura 26), evidenciando que la descomposición se inicia a temperaturas sobre los 570 K. El valor máximo para la absorbancia de los números de onda evaluados es alcanzando a 616 K, cercano 617 K, donde se alcanza la máxima pérdida de masa reportada en la Tabla 9.

Realizando un análisis de los números de onda donde se encuentran los mayores aumentos en la absorbancia, se encontró que la banda 3621-3023 cm^{-1} , que representa el estiramiento de los enlaces O-H, es bastante amplia, lo cual significa abundantes puentes de hidrógeno. La banda de confirmación entre 1200-800 aporta más información para estos compuestos oxigenados. En esta banda se pueden establecer tendencias del enlace C-O al estiramiento. También se puede establecer la poca posibilidad de flexión fuera del plano para el oxígeno de los enlaces O-H, lo cual confirmaría la existencia de puentes de hidrógeno en los productos volátiles.

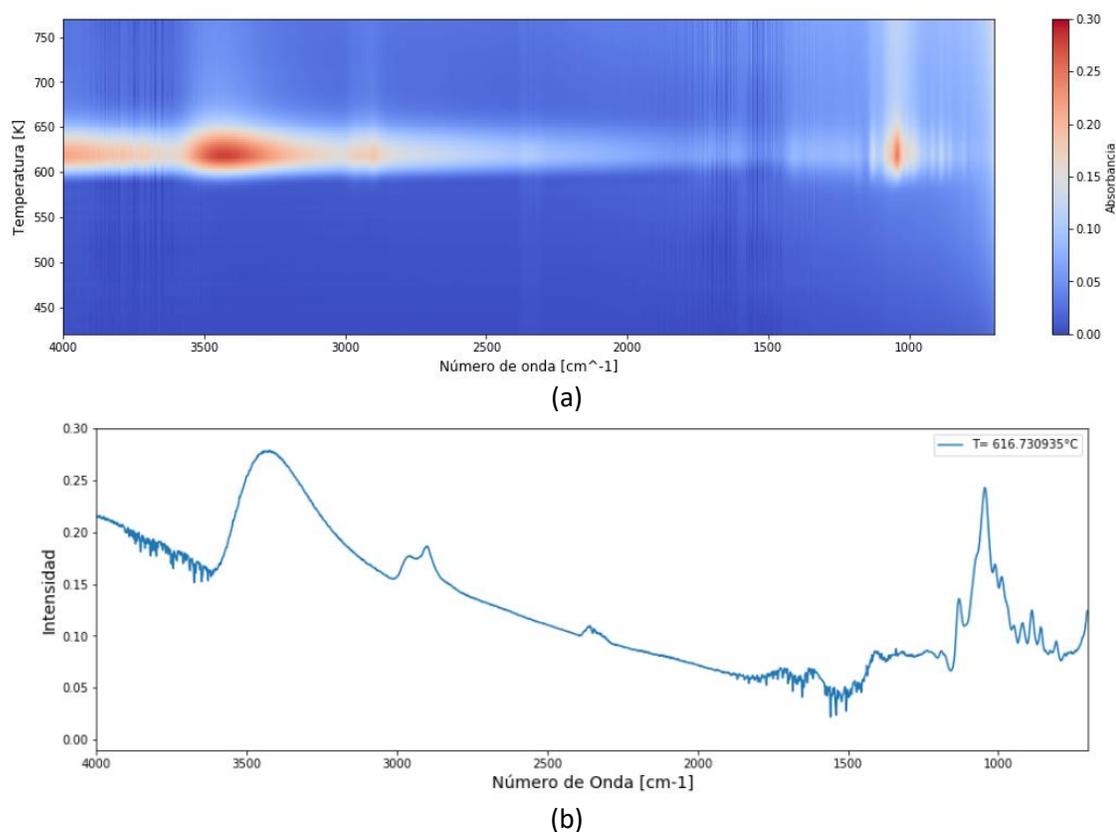


Figura 26. Espectros IR de los gases y volátiles producto de la descomposición de celulosa. (a) Comportamiento de los espectros IR en el tiempo. (b) Espectro IR cerca a la temperatura donde se da el pico máximo en la absorbancia.

Entretanto, la banda entre $3010\text{-}2820\text{ cm}^{-1}$ proviene mayoritariamente del estiramiento del enlace C-H alifático saturado, con algunas influencias del estiramiento C-H de los carbonos con enlaces C=C. Uno de los picos máximos (2961 cm^{-1}) se encuentra en el intervalo para el estiramiento simétrico C-H del carbono primario. Sin embargo, el pico de absorción a 2901 cm^{-1} no se corresponde enteramente con el estiramiento asimétrico para el C-H del carbono primario, el cual se debería encontrar entre $2880\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$; en cambio, este pico de absorción coincide mejor con el estiramiento C-H terciario. La banda de confirmación sugiere la existencia de enlaces C=C, en la banda de $895\text{-}885\text{ cm}^{-1}$, grupos éter sustituido por alquilo en la banda $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, y también se sugieren vibraciones del C-H de anillos $1055\text{-}1000/1005\text{-}925\text{ cm}^{-1}$. De esta información se establece que posiblemente el solapamiento de las bandas de los enlaces C-H para diferentes tipos de carbonos da origen a otra banda en el rango del carbono alifático saturado y, por ello, el pico máximo se desplaza algunos cm^{-1} .

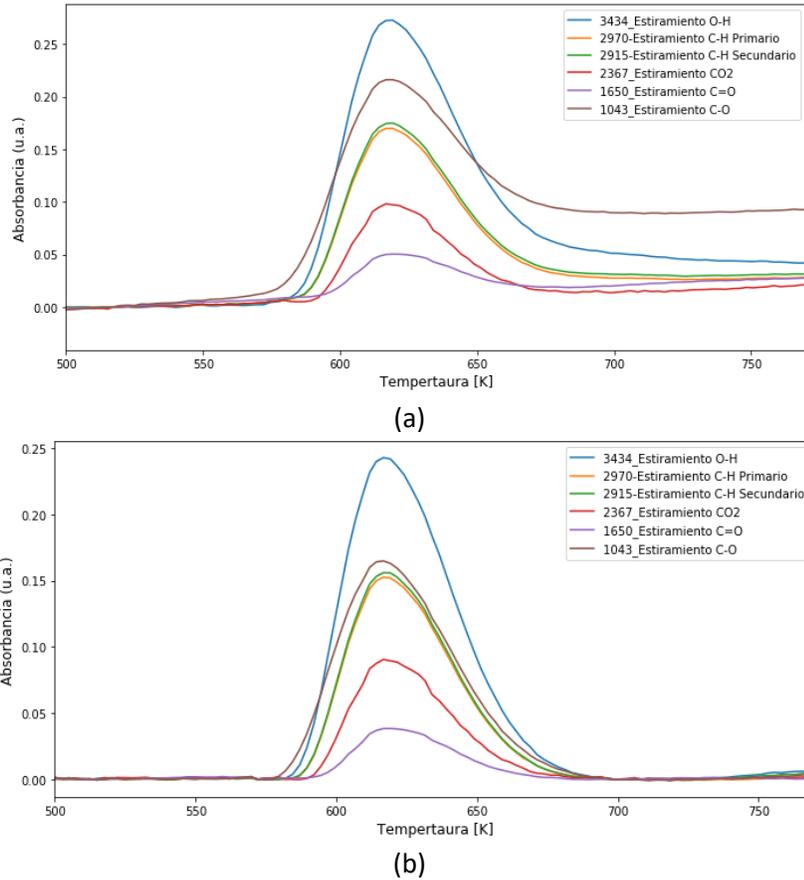


Figura 27. Absorbancia de los números de onda característicos de los gases y volátiles producidos durante la pirólisis de celulosa. (a) Datos crudos. (b) Datos con corrección de línea base.

Ahora bien, el comportamiento de la absorbancia con la temperatura para los números de onda seleccionados en la Tabla 15 mostró que, para la mayoría de los números de onda, no hay retorno al cero después de alcanzar el valor máximo en la absorbancia (Figura 27(a)). Esto se debe a que en las ventanas de ZnSe de la celda HPHT se condensan muchos de los productos volátiles, a pesar de que las paredes de la celda suben hasta 240 °C. Esta explicación es validada por el hecho de que la absorbancia a 2367 cm^{-1} , correspondiente al CO_2 , regresa al cero después de haber superado el máximo en su valor. Debido a esto, estos resultados se corrigieron aplicando una línea base, de tal modo que todas las señales regresaran al valor que tenían antes de que empezaran a producirse los volátiles, como se muestra en la Figura 27(b).

3.2.3 Evaluación de la cinética de reacción a través de Espectroscopía IR

Según el modelo descrito por las ecuaciones (39)-(48), el comportamiento en la absorción para los grupos funcionales enunciados en la Tabla 15 describe la cinética de la pirólisis de la celulosa. Para la solución de este modelo se consideró que en la celulosa la absorción IR equivalía a 1. A partir de allí la celulosa perdería y generaría diferentes grupos funcionales. En la Tabla 16 se resumen los valores paramétricos con que el sistema de ecuaciones mencionado fue ajustado a los datos experimentales de la absorbancia. El ajuste entre los diferentes valores se muestra en la Figura 28.

Tabla 16. Constantes cinéticas para la pirólisis de celulosa determinadas por el ajuste con el comportamiento de la absorción IR.

k_i	$A \left(\frac{abs}{s^{-1}}\right)$	E_a (J/mol)	Coefficiente de relación entre grupos funcionales
k_1	9.0×10^{18}	233253	-
k_2	3.0×10^3	83736	$c_1 = 1, c_2 = 1, c_3 = 1$
k_3	8.0×10^7	251208	-
k_4	1.0×10^9	104670	$b_1 = 1, b_2 = 0.7, b_3 = 0.68,$ $b_4 = 0.37, b_5 = 0.65, b_6 = 0.15$

Para obtener los valores de los coeficientes b_i se ha realizado la división entre la absorbancia para cada grupo funcional y la absorbancia para el enlace O-H, es decir a 3434 cm^{-1} (Figura 29). Estos valores fueron medidos experimentalmente en el punto donde se alcanzó la máxima producción volátiles, a 616 K. Con dichos valores fue posible asegurar el ajuste entre el modelo cinético y los resultados experimentales. Los coeficientes c_i se igualan a 1 porque no aportan mayor peso en el comportamiento del modelo cinético. Visto desde la perspectiva de la Ley de Beer-Lambert (1), la relación ente las absorbancias de dos grupos funcionales correspondería a la razón entre el producto de la absortividad y la concentración para cada grupo funcional, dado que la longitud de camino óptico sería la misma para ambos.

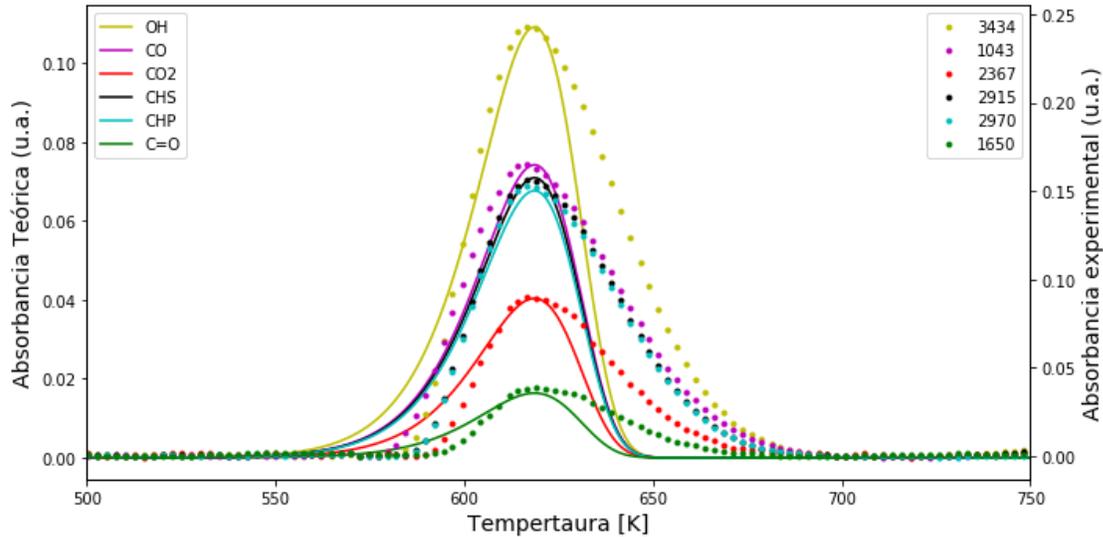


Figura 28. Comparación entre el modelo cinético y la absorción medida para los números de onda representativos de diferentes especies volátiles. (•) Valores experimentales. (-) Valores calculados con el modelo.

Los valores para las energías de activación obtenidos de la cinética de reacción planteada a partir de la absorción para diferentes grupos funcionales, se encuentran bastante cercanos a los resultados obtenidos a partir del modelo de Ranzi et al. [5], descrito en la sección 2.2.4. El resultado obtenido aplicando el modelo de Ranzi et al. para la energía de activación de la conversión de celulosa hacia celulosa activa fue de 247021 J/mol, este valor está muy cerca de 243253 J/mol, obtenido por la metodología con FTIR; además, los valores preexponenciales en esta etapa coincidieron en el orden de magnitud, 10^{18} . Para la conversión de celulosa a char el comportamiento es similar, puesto que el orden de magnitud del factor preexponencial (10^7) coincide en las dos cinéticas de reacción y el valor de la energía de activación también coinciden a 251208 J/mol.

Por otro lado, la energía de activación de celulosa activa a volátiles y de celulosa activa a levoglucosano presenta valores muy diferentes. Para la conversión de la celulosa activa a levoglucosano en el ajuste por el modelo de Ranzi et al., el valor de la energía de activación es 41840 J/mol, mucho menor a la energía de activación para los volátiles, que es de 104670 J/mol. En cambio, en el modelo planteado aquí, la energía de activación de la celulosa activa a levoglucosano sería de 83736 J/mol, no tan alejada a la energía de activación para los volátiles, la

valor que coincide en ambos modelos. El factor preexponencial en esta ruta de reacción también tiene diferencias importantes, para la conversión a levoglucosano tiene un orden de 10^3 , mientras que para la conversión a volátiles tiene un orden de magnitud de 10^9 , este último valor igual al resultado obtenido con el modelo de Ranzi et al.; pero en esta última cinética, el factor preexponencial para la conversión del levoglucosano era función lineal de la temperatura de reacción.

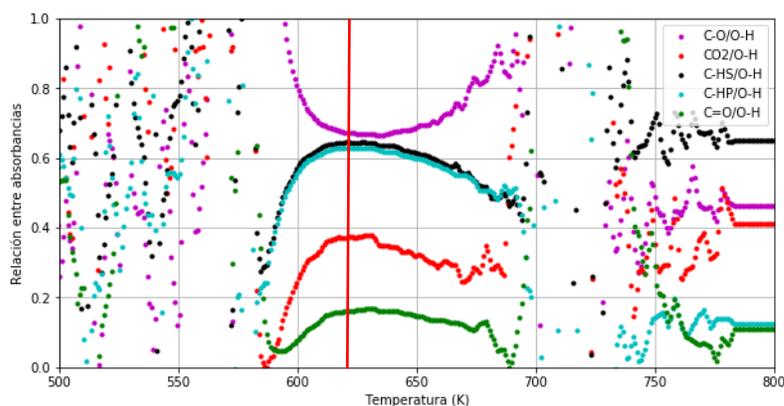


Figura 29. Relación experimental entre las absorbancias de los diferentes grupos funcionales con respecto a la absorbancia del O-H. La línea roja representa la temperatura a la cual se tomaron los valores para los coeficiente entre absorbancias.

Cabe aclarar que todos los valores preexponenciales, obtenidos por la cinética descrita en esta tesis, tienen unidades de $[\text{absorbancia}/\text{s}^{-1}]$, por lo que sus valores no pueden ser comparados explícitamente con los valores preexponenciales obtenidos por el modelo de Ranzi et al.

3.3 Conclusiones parciales

Los resultados obtenidos permiten afirmar que es posible medir diferentes características de la pirólisis de celulosa a partir de los espectros de absorción IR. Se logró medir el intervalo de temperatura de reacción para la pirólisis de celulosa (570-670 K) y la temperatura a la cual se alcanzó la máxima producción de volátiles (616 K), valores muy cercanos a los reportados con termogravimetría (Tabla 9).

La espectroscopía IR también permitió obtener información sobre la estructura química de los sólidos, antes y después de la pirólisis, y de los gases y volátiles, producidos durante esta. Se encontró que en la pirólisis de celulosa se formaron volátiles con alto contenido de compuestos oxigenados, y por tal motivo, el ambiente químico de los enlaces O-H en el char tenía menos interacciones que en la celulosa. Además, la estructura de la celulosa tiende a ser más ramificada, mientras que la estructura del char tiende a ser más compacta.

Se propuso una nueva cinética de reacción para la pirólisis de celulosa basada en los grupos funcionales representativos de los volátiles determinados en el mecanismo de reacción de Ranzi et al. [5]. A partir de la cinética propuesta se logró calcular la energía de activación de las reacciones propuestas, similares a las calculadas con el modelo de Ranzi et al.

Conclusiones y trabajos futuros

A partir de los resultados obtenidos se ha evaluado el uso de la espectroscopía IR para estudiar la pirólisis lenta de biomasa. Con esta técnica se obtuvo información importante de los sólidos, los gases y los vapores producto de la reacción.

Con los espectros IR *in situ* de gases y volátiles fue posible conocer el intervalo para la temperatura de reacción para la celulosa (570-670 K), la temperatura a la cual ocurrió la máxima emisión de volátiles (616 K), y la evolución en la absorbancia de diferentes números de onda asociados a grupos funcionales característicos producidos durante la pirólisis de celulosa. Los valores de las temperaturas características para la pirólisis de celulosa fueron confirmados por termogravimetría.

La absorbancia para la celulosa y el char, y el comportamiento de la absorbancia con la temperatura para diferentes números de onda, permiten establecer la pérdida de compuestos oxigenados y la compactación de la estructura química del char en la cual se tienen menos puentes de hidrógeno y una estructura menos ramificada.

Se ha propuesto una nueva cinética de reacción para la pirólisis de celulosa basada en los grupos funcionales, tomando en consideración el modelo descrito por Ranzi et al. [5]. A partir de este modelo se calculó las energías de activación en las diferentes reacciones, las cuales fueron similares a las calculadas con el modelo de Ranzi et al. para la celulosa bajo estudio.

Se recomiendan, como trabajos futuros, proponer una metodología para la evaluación de grupos funcionales en los sólidos, determinar la concentración de los diferentes grupos funcionales para conocer explícitamente las constantes estequiométricas y validar el uso de la técnica para estudiar la cinética de la pirólisis de biomasa con FTIR usando otras biomásas y compuestos representativos de la biomasa lignocelulósica. Se recomienda también buscar la relación de los parámetros preexponenciales y constantes de ponderación con la concentración de cada uno de los grupos funcionales en la cinética propuesta mediante FTIR *in situ*.

Bibliografía

- [1] H. L. Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 6, no. 1, pp. 183–195, 1964, doi: 10.1002/polc.5070060121.
- [2] M. J. Antal and H. L. Friedman, "Kinetics of Cellulose Pyrolysis in Nitrogen and Steam," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 21, pp. 141–152, 1980.
- [3] A. G. W. Bradbury, Y. Sakai, and F. Shafizadeh, "A kinetic model for pyrolysis of cellulose," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 23, pp. 3271–3280, 1979, doi: 10.1002/app.1979.070231112.
- [4] J. P. Diebold, "A unified, global model for the pyrolysis of cellulose," *Biomass and Bioenergy*, vol. 7, no. 1–6, pp. 75–85, 1994, doi: 10.1016/0961-9534(94)00039-V.
- [5] E. Ranzi *et al.*, "Chemical kinetics of biomass pyrolysis," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 4292–4300, 2008, doi: 10.1021/ef800551t.
- [6] Ministerio de Minas y Energía de Colombia, "Colombia has great potential for producing biomass energy: Minister of Mines and Energy," 2017. [Online]. Available: <https://www.minminas.gov.co/web/ingles/noticias?idNoticia=23882538>. [Accessed: 05-Mar-2019].
- [7] N. Altawell, *The Selection Process of Biomass Materials for the Production of Bio-fuels and Co-firing*. New York, United States of America: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2014.
- [8] M. S. Mettler, D. G. Vlachos, and P. J. Dauenhauer, "Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 7797–7809, 2012, doi: 10.1039/c2ee21679e.
- [9] F. Stankovikj, A. G. McDonald, G. L. Helms, and M. Garcia-Perez, "Quantification of Bio-Oil Functional Groups and Evidences of the Presence of Pyrolytic Humins," *Energy and Fuels*, vol. 30, pp. 6505–6524, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01242.

-
- [10] S. Hameed, A. Sharma, V. Pareek, H. Wu, and Y. Yu, "A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models," *Biomass and Bioenergy*, vol. 123, pp. 104–122, 2019, doi: 10.1016/j.biombioe.2019.02.008.
- [11] S. Wang, G. Dai, H. Yang, and Z. Luo, "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, pp. 33–86, 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.05.004.
- [12] R. Parthasarathi, G. Bellesia, S. P. S. Chundawat, B. E. Dale, P. Langan, and S. Gnanakaran, "Insights into hydrogen bonding and stacking interactions in cellulose," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, pp. 14191–14202, 2011, doi: 10.1021/jp203620x.
- [13] J. Zhang, Y. S. Choi, C. G. Yoo, T. H. Kim, R. C. Brown, and B. H. Shanks, "Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 293–301, 2015, doi: 10.1021/sc500664h.
- [14] Q. Liu, Z. Zhong, S. Wang, and Z. Luo, "Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 90, no. 2, pp. 213–218, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2010.12.009.
- [15] J. Yu, N. Paterson, J. Blamey, and M. Millan, "Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Fuel*, vol. 191, pp. 140–149, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.11.057.
- [16] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, and C. Roy, "Characterization of bio-oils in chemical families," *Biomass and Bioenergy*, vol. 31, pp. 222–242, 2007, doi: 10.1016/j.biombioe.2006.02.006.
- [17] F. Stankovikj and M. Garcia-perez, "TG-FTIR method for the characterization of bio-oils in chemical families," *Energy and Fuels*, vol. 31, p. 1689–1701, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b03132.
- [18] S. Wang, R. U. Bin, L. I. N. Haizhou, S. U. N. Wuxing, Y. U. Chunjiang, and L. U. O. Zhongyang, "Pyrolysis mechanism of hemicellulose monosaccharides in different catalytic processes," *Chem. Res. Chin. Univ.*, vol. 30, no. 5, pp. 848–854, 2014, doi: 10.1007/s40242-014-4019-9.
- [19] D. K. Shen and S. Gu, "The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 24, pp. 6496–6504, 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.06.095.
- [20] X. Gu, X. Ma, L. Li, C. Liu, K. Cheng, and Z. Li, "Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 102, pp. 16–23, 2013, doi:

- 10.1016/j.jaap.2013.04.009.
- [21] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, and K. Cen, "Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 82, pp. 170–177, 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.03.007.
- [22] F. xiang Xu, X. Zhang, F. Zhang, L. qun Jiang, Z. li Zhao, and H. bin Li, "TG-FTIR for kinetic evaluation and evolved gas analysis of cellulose with different structures," *Fuel*, vol. 268, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117365.
- [23] V. K. Ponnusamy *et al.*, "A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential," *Bioresour. Technol.*, vol. 271, pp. 462–472, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.070.
- [24] P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J. Pascual-Cosp, M. Benítez-Guerrero, and J. M. Criado, "An improved model for the kinetic description of the thermal degradation of cellulose," *Cellulose*, vol. 18, pp. 1487–1498, 2011, doi: 10.1007/s10570-011-9602-3.
- [25] S. Wu, D. Shen, J. Hu, H. Zhang, and R. Xiao, "Cellulose-hemicellulose interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods," *Biomass and Bioenergy*, vol. 95, pp. 55–63, 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.09.015.
- [26] L. Taiz and E. Zeiger, *Plant Physiology*, 3rd ed. Sunderland, England: Sinauer, 2002.
- [27] D. Shen, R. Xiao, S. Gu, and H. Zhang, "The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass," in *Cellulose - Biomass Conversion*, Intech, 2013, pp. 193–226.
- [28] E. Terrell, L. D. Dellon, A. Dufour, E. Bartolomei, L. J. Broadbelt, and M. Garcia-Perez, "A Review on Lignin Liquefaction: Advanced Characterization of Structure and Microkinetic Modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 2, pp. 526–555, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05744.
- [29] S. H. Ghaffar and M. Fan, "Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw," *Biomass and Bioenergy*, vol. 57, pp. 264–279, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.07.015.
- [30] J. Ralph, C. Lapierre, and W. Boerjan, "Lignin structure and its engineering," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 56, pp. 240–249, 2019, doi: 10.1016/j.copbio.2019.02.019.
- [31] G. Costa and I. Plazanet, "Plant Cell Wall, a Challenge for Its Characterisation," *Adv.*

- Biol. Chem.*, vol. 06, pp. 70–105, 2016, doi: 10.4236/abc.2016.63008.
- [32] P. Bajpai, “Structure of Lignocellulosic Biomass,” in *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Feedstocks for Biofuel Production, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*, 2016, p. 5.
- [33] J. Montoya, “Kinetic Study and Phenomenological Modeling of a Biomass Particle During Fast Pyrolysis Process,” 2016.
- [34] G. P. Marrugo Escobar, “Efecto de los cambios estructurales de diferentes biomásas pirolizadas sobre las características del gas de síntesis, obtenido a partir de la gasificación de biochar,” Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- [35] H. A. Ibrahim, “Introductory Chapter : Pyrolysis,” in *Recent Advances in Pyrolysis*, Hamah, Syria, 2020, pp. 1–12.
- [36] L. Loweska, P. Miskowicz, T. Lojewski, and L. M. Proniewicz, “Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, pp. 512–520, 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.012.
- [37] A. Broido and M. A. Nelson, “Char yield on pyrolysis of cellulose,” *Combust. Flame*, vol. 24, no. C, pp. 263–268, 1975, doi: 10.1016/0010-2180(75)90156-X.
- [38] C. Zhao, E. Jiang, and A. Chen, “Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin,” *J. Energy Inst.*, vol. 90, pp. 902–913, 2017, doi: 10.1016/j.joei.2016.08.004.
- [39] T. Hosoya, H. Kawamoto, and S. Saka, “Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, pp. 328–336, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.08.008.
- [40] M. Benítez-Guerrero, J. López-Beceiro, P. E. Sánchez-Jiménez, and J. Pascual-Cosp, “Comparison of thermal behavior of natural and hot-washed sisal fibers based on their main components: Cellulose, xylan and lignin. TG-FTIR analysis of volatile products,” *Thermochim. Acta*, vol. 581, pp. 70–86, 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.02.013.
- [41] B. C. Smith, *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*, vol. 1. Boca Raton, Florida.: CRC Press LLC, 1999.
- [42] B. C. Smith, “A Process for Successful Infrared Spectral Interpretation,” *Spectroscopy*, vol. 31, no. 1, pp. 14–21, 2016.
- [43] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed. Boca Raton, Florida.: CRC Press LLC, 2011.

- [44] J. Coates, "Interpretation of infrared Spectra, A Practical Approach," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers, Ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000, pp. 10815–10837.
- [45] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, pp. 1781–1788, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [46] S. J. Parikh, B. J. Lafferty, and D. L. Sparks, "An ATR-FTIR spectroscopic approach for measuring rapid kinetics at the mineral/water interface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 320, pp. 177–185, 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2007.12.017.
- [47] T. Siengchum, M. Isenberg, and S. S. C. Chuang, "Fast pyrolysis of coconut biomass - An FTIR study," *Fuel*, vol. 105, pp. 559–565, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.039.
- [48] D. K. Shen, S. Gu, and A. V. Bridgwater, "Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 87, no. 2, pp. 199–206, 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2009.12.001.
- [49] F. Wülfert, W. T. Kok, and A. K. Smilde, "Influence of temperature on vibrational spectra and consequences for the predictive ability of multivariate models," *Anal. Chem.*, vol. 70, pp. 1761–1767, 1998, doi: 10.1021/ac9709920.
- [50] S. Vyazovkin and C. A. Wight, "Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data," *Thermochim. Acta*, vol. 340–341, pp. 53–68, 1999, doi: 10.1016/S0040-6031(99)00253-1.
- [51] A. K. Galwey, "Solid state reaction kinetics, mechanisms and catalysis: a retrospective rational review," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 114, no. 1, pp. 1–29, 2014, doi: 10.1007/s11144-014-0770-7.
- [52] J. M. Criado, P. E. Sánchez-Jiménez, and L. A. Pérez-Maqueda, "Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 92, no. 1, pp. 199–203, 2008, doi: 10.1007/s10973-007-8763-7.
- [53] Y. C. Lin, J. Cho, G. A. Tompsett, P. R. Westmoreland, and G. W. Huber, "Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 20097–20107, 2009, doi: 10.1021/jp906702p.
- [54] S. Wang, Q. Liu, Z. Luo, L. Wen, and K. Cen, "Mechanism study on cellulose pyrolysis using thermogravimetric analysis coupled with infrared spectroscopy,"

- Front. Energy Power Eng. China*, vol. 1, no. 4, pp. 413–419, 2007, doi: 10.1007/s11708-007-0060-8.
- [55] P. Aggarwal, D. Dollimore, and K. Heon, “Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose,” *J. Therm. Anal.*, vol. 50, pp. 7–17, 1997, doi: 10.1007/bf01979545.
- [56] D. Chen, J. Zhou, and Q. Zhang, “Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo,” *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 313–319, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.07.009.
- [57] C. Şerbănescu, “Kinetic analysis of cellulose pyrolysis: A short review,” *Chem. Pap.*, vol. 68, no. 7, pp. 847–860, 2014, doi: 10.2478/s11696-013-0529-z.
- [58] G. Zhu, X. Zhu, Z. Xiao, and F. Yi, “Study of cellulose pyrolysis using an in situ visualization technique and thermogravimetric analyzer,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 126–130, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.016.
- [59] R. Capart, L. Khezami, and A. K. Burnham, “Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose,” *Thermochim. Acta*, vol. 417, pp. 79–89, 2004, doi: 10.1016/j.tca.2004.01.029.
- [60] J. Lédé, “Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 17–32, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.019.
- [61] P. K. Chatterjee and C. M. Conrad, “Kinetics of the Pyrolysis of Cotton Cellulose,” *Text. Res. J.*, vol. 36, no. 6, pp. 487–494, 1966, doi: 10.1177/004051756603600601.
- [62] S. Matsuoka, H. Kawamoto, and S. Saka, “What is active cellulose in pyrolysis? An approach based on reactivity of cellulose reducing end,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 106, pp. 138–146, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.01.011.
- [63] Specac, “High Temperature High Pressure Cell - User Manual,” 2016.
- [64] P. H. Eilers and H. F. Boelens, “Asymmetric Least Squares Smoothing,” *Leiden Univ. Med. Cent. Rep.*, vol. 1, p. 5, 2005.
- [65] A. Kuzmiakova, A. M. Dillner, and S. Takahama, “An automated baseline correction protocol for infrared spectra of atmospheric aerosols collected on polytetrafluoroethylene (Teflon) filters,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 9, pp. 2615–2631, 2016, doi: 10.5194/amt-9-2615-2016.