



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA DE LA MADERA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA

EVALUACIÓN DE LA PIRÓLISIS DE LA MADERA DE *Pinus
leiophylla* Y *Pinus pseudostrobus*

TESIS

presenta:

OSWALDO MORENO ANGUIANO

Director:

DR. JOSÉ GUADALUPE RUTIAGA QUIÑONES

Co-Director

DR. JOSÉ LUIS RICO CERDA

Morelia, Michoacán Febrero 2015

ÍNDICE

	Página
I. ABSTRACT.....	1
II. RESUMEN.....	2
III. INTRODUCCIÓN.....	3
IV. OBJETIVO GENERAL.....	6
V. HIPÓTESIS.....	6
CAPÍTULO I	
CARBÓN ACTIVADO	
1. MARCO TEÓRICO.....	7
1.1. PROCESOS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA A ENERGÍA.....	7
1.2. PROCESOS TERMOQUÍMICOS.....	7
1.2.1. Combustión.....	8
1.2.2. Gasificación.....	9
1.2.3. Pirólisis.....	10
1.3. CARBÓN ACTIVADO.....	15
1.3.1. Precursores de carbón activado.....	15
1.3.2. Métodos de obtención de carbón activado.....	17
1.3.3. Activación química con H ₃ PO ₄	18
1.3.4. Propiedades adsortivas de los carbones activados.....	19
2. ANTECEDENTES.....	23
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
4. METODOLOGÍA.....	26
4.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	24
4.2. ANÁLISIS QUÍMICO INMEDIATO DE LA MADERA.....	24
4.3. OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO.....	28

4.3.1. Obtención de carbón activado en atmósfera con presencia de aire.....	28
4.3.2. Obtención de carbón activado en atmósfera con presencia de nitrógeno.....	29
4.4. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS.....	30
4.4.1. Adsorción de vapores de gasolina y NH ₃	30
4.4.2. Termogravimetría de carbones activados.....	30
4.4.3. Microscopía de carbones activados.....	30
4.4.4. Área superficial y volumen de poros.....	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
5.1. ANÁLISIS QUÍMICO INMEDIATO DE LA MADERA.....	32
5.2. RENDIMIENTO DE CARBÓN ACTIVADO.....	32
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS.....	37
5.3.1. Adsorción de vapores de gasolina y amoníaco.....	37
5.3.2. Termogravimetría de carbones.....	40
5.3.3. Microscopía de carbones.....	42
5.3.4. Área superficial y volumen de poros.....	44
6. CONCLUSIONES.....	45
7. BIBLIOGRAFÍA.....	46

CAPITULO II

ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS

1. MARCO TEÓRICO.....	54
1.1. ANÁLISIS TÉRMICO.....	54
1.2. CINÉTICA QUÍMICA DE BIOMASA.....	54
2. ANTECEDENTES.....	60
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	62
4. METODOLOGÍA.....	63

4.1. ANÁLISIS TÉRMICO DE CELULOSA, LIGNINA Y MADERA.....	63
4.2. PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA PIRÓLISIS DE CELULOSA, LIGNINA Y MADERA.....	64
4.2.1. Análisis termogravimétrico.....	64
4.2.2. Determinación de los parámetros cinéticos.....	65
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	66
5.1. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA CELULOSA, LIGNINA Y MADERA.....	66
5.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA PIRÓLISIS DE LA CELULOSA, LIGNINA Y MADERA.....	69
6. CONCLUSIONES.....	74
7. BIBLIOGRAFÍA.....	75

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Tipos de pirólisis.....	11
Tabla 2. Tipos de poros y su diámetro.....	15
Tabla 3. Análisis químico inmediato y del cálculo teórico del poder calorífico para el aserrín.....	32
Tabla 4. Rendimientos de CA en atmósfera con presencia de aire.....	33
Tabla 5. Rendimientos de CA en atmósfera con presencia de nitrógeno...	34
Tabla 6. Adsorción de vapores de gasolina en carbones activados.....	37
Tabla 7. Adsorción de vapores de gasolina en carbones activados.....	38
Tabla 8. Área BET y volumen de poro de carbones activados con R-2 y de carbones sin activar obtenidos a 500 °C.....	44
Tabla 9. <i>Ea</i> de la pirólisis de celulosa, lignina y madera de <i>P. leiophylla</i> y <i>P. pseudostrobus</i>	73
Tabla 10. Factor pre-exponencial (<i>A</i>) de la pirólisis de celulosa, lignina y madera de <i>P. leiophylla</i> y <i>P. pseudostrobus</i>	73

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Fuentes de biomasa.....	4
Figura 2. Procesos de conversión de biomasa.....	7
Figura 3. Mecanismo Waterloo de la descomposición térmica de la celulosa.....	12
Figura 4. Influencia R en los rendimientos de CA en atmósfera con presencia de aire.....	33
Figura 5. Rendimientos de CA en atmósfera con presencia de Nitrógeno.....	35
Figura 6. Comparación entre los rendimientos de CA en atmósfera con presencia de nitrógeno y en presencia de aire.....	36
Figura 7. Influencia de R en la adsorción de NH ₃	38
Figura 8. Influencia de R en la adsorción de vapores de gasolina.....	39
Figura 9. Pérdida de masa de los carbones activados de <i>P. leiophylla</i>	40
Figura 10. Pérdida de masa de los carbones activados de <i>P. pseudostrobus</i>	41
Figura 11. Micrografías de CAPI-I-500-0, CAPI-I-500-1 CAPI-I-500-2.....	42
Figura 12. Micrografías de CAPp-I-500-0, CAPp-I-500-1 CAPp-I-500-2.....	43
Figura 13. Volumen de poros de carbones activados.....	44
Figura 14. Programa de calentamiento para evaluar el comportamiento térmico de celulosa, lignina y madera de <i>P. leiophylla</i> y <i>P. pseudostrobus</i>	63
Figura 15. Programa de calentamiento para la obtención de datos para la cinética de la pirólisis de celulosa, lignina y madera de <i>P. leiophylla</i> y <i>P. pseudostrobus</i>	64

Figura 16. Termograma de la descomposición térmica de la celulosa a los 700 °C.....	66
Figura 17. Termograma de la descomposición térmica de la lignina a los 700 °C.....	67
Figura 18. Termograma de la descomposición térmica de la madera a los 700 °C.....	68
Figura 19. Gráfica FWO de celulosa de <i>P. leiophylla</i> para diferentes valores de conversión.....	69
Figura 20. Gráfica FWO de celulosa de <i>P. pseudostrobus</i> para diferentes valores de conversión.....	70
Figura 21. Gráfica FWO de lignina de <i>P. leiophylla</i> para diferentes valores de conversión.....	70
Figura 22. Gráfica FWO de lignina de <i>P. pseudostrobus</i> para diferentes valores de conversión.....	71
Figura 23. Gráfica FWO de madera de <i>P. leiophylla</i> para diferentes valores de conversión.....	71
Figura 24. Gráfica FWO de madera de <i>P. pseudostrobus</i> para diferentes valores de conversión.....	72

I. ABSTRACT

The waste generated in the sawmilling process are too many and the habitual use are given is burning or sell it as raw material for another type of timber. An alternative use of these residues is its thermochemical conversion to activated carbons or fuels that could replace fossil fuels. This paper is divided into two chapters, the first raises obtaining chemically activated carbon using pyrolysis, for which the wood was used in the form of flour two pine species: *Pinus pseudostrobus* and *Pinus leiophylla*. Moisture content, the percentage of volatile matter, ash content and the percentage of fixed carbón was determined. Activated carbons were prepared using as precursors the wood in question, activation is performed under the presence of air (oxidative pyrolysis) and under nitrogen atmosphere (pyrolysis), such as activating agent was used to phosphoric acid (H_3PO_4) to 30% and the activation time was 2 hours, with the variables in the process the impregnation ratios and the activation temperature. Impregnation ratios used were $R = 0, 1, 2$ and 3 ($R = \text{mass solution} / \text{wood mass}$), this under nitrogen atmosphere , and $R = 1, 2$ and 3 under the presence of air, while activation temperatures were 400 and 500 °C in both. Activated carbon yields obtaining better yields *P. pseudostrobus* wood with impregnation ratio $R = 2$ and an activation temperature of 400 ° C under the presence of air, and the same species and temperature but with $R = 1$ under nitrogen atmosphere. NH_3 and gasoline vapors adsorption was performed in order to see its ability to be used as an adsorbent material for these compounds. The influence of impregnation ratio in surface development of activated carbons was shoed by N_2 adsorption.

In the second part of this study the thermal behavior of cellulose, lignin and wood of both species was studied, besides the kinetic parameters of the pyrolysis of these three materials were determined.

II. RESUMEN

Los residuos generados en el proceso de aserrío son demasiados y el uso habitual que se les da es quemarlo o venderlo como materia prima para otro tipo de industria maderera. Una alternativa de aprovechamiento de estos residuos es su conversión termoquímica a carbón activado o bien a combustibles que podrían sustituir a los combustibles fósiles.

El presente trabajo se divide en dos capítulos, el primero plantea la obtención de carbón activado por vía química usando la pirólisis, para lo cual se empleó la madera en forma de harina de dos especies de pino: *Pinus pseudostrobus* y *Pinus leiophylla*. Se realizó un análisis químico inmediato de la madera en el que se determinó el contenido de humedad, el porcentaje de materia volátil, el porcentaje de cenizas y el porcentaje de carbón fijo. Carbones activados fueron preparados utilizando como precursores dichas maderas, la activación se realizó en presencia de aire (pirólisis oxidativa) y en presencia de nitrógeno (pirólisis), como agente activante se empleó al ácido fosfórico (H_3PO_4) al 30% y el tiempo de activación fue de 2 horas, teniendo como variables en el proceso la relación de impregnación y la temperatura de activación. Las relaciones de impregnación utilizadas fueron $R = 0, 1, 2$ y 3 ($R = \text{masa disolución/masa madera}$), esto en presencia de nitrógeno, y $R = 1, 2$ y 3 en presencia de aire, mientras que las temperaturas de activación fueron 400 y $500^\circ C$ en ambas. Se determinaron los rendimientos de carbón activado obteniendo mejores rendimientos la madera de *P. pseudostrobus* con una relación de impregnación de $R = 2$ y una temperatura de activación de $400^\circ C$ en el caso de atmósfera con presencia de aire, y la misma especie y temperatura pero con $R = 1$ en presencia de nitrógeno. Se realizó adsorción de NH_3 y vapores de gasolina con el fin de ver su posibilidad de utilizarse como materia adsorbente de estos compuestos. Se observó la influencia de la relación de impregnación en el desarrollo superficial de los carbones por medio de adsorción de N_2 .

En el segundo capítulo de este trabajo se estudió el comportamiento térmico de la celulosa, lignina y madera de ambas especies, además se determinaron los parámetros cinéticos de la pirólisis de estos tres materiales.

III. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años el medio ambiente se ha visto afectado por la acción del hombre siendo la Revolución Industrial el detonante para que este deterioro aumentara de forma exponencial. El incremento de la población mundial ha sido probablemente el factor más influyente para que esto suceda, ya que al incrementar la población también lo hacen las necesidades de esta, entre las que encontramos espacio, alimentación, hogar, salud, transporte y energía, teniendo esta última un rol sustancial para la consecución de las demás. La premura por solventar las necesidades del hombre lo han llevado al uso indiscriminado de recursos energéticos fósiles, de productos químicos en la industria y de la explotación descontrolada de los recursos naturales, lo que conlleva al exhaustivo daño que está recibiendo el medio ambiente.

Hoy día existe una creciente búsqueda por encontrar y perfeccionar procesos que sean más amigables con el medio ambiente y que satisfagan las necesidades del hombre, entre ellos están los métodos para obtener energía y hacer de la industria una actividad más limpia. Es importante tener nuevas disyuntivas con respecto a la obtención de energía a partir de recursos fósiles así como materiales que hagan a la industria menos contaminante, estas nuevas alternativas deben provenir de recursos renovables que tengan un aprovechamiento integral.

Una opción que cumple con lo expuesto anteriormente es la biomasa, la cual se puede definir como la materia de origen vegetal o animal o resultado de la transformación natural o artificial de la misma que es susceptible de aprovechamiento energético. La biomasa es reconocida como la tercera fuente de energías en el mundo y es el único recurso orgánico renovable y uno de los más abundantes y puede usarse como una fuente directa de energía en manera de calor y electricidad o como una fuente secundaria en condición de varios tipos de combustibles además es considerada como una fuente renovable que ayudaría a reducir la emisión de gases de efecto invernadero. La naturaleza de la biomasa es muy variada, ya que depende de la propia fuente, pudiendo ser animal o vegetal, pero generalmente se puede decir que se compone de hidratos de carbono, lípidos y proteínas, siendo la biomasa vegetal la que se compone

mayoritariamente de hidratos de carbono y la animal de lípidos y prótidos, de forma general se podría clasificar en cinco grandes grupos (Figura 1).

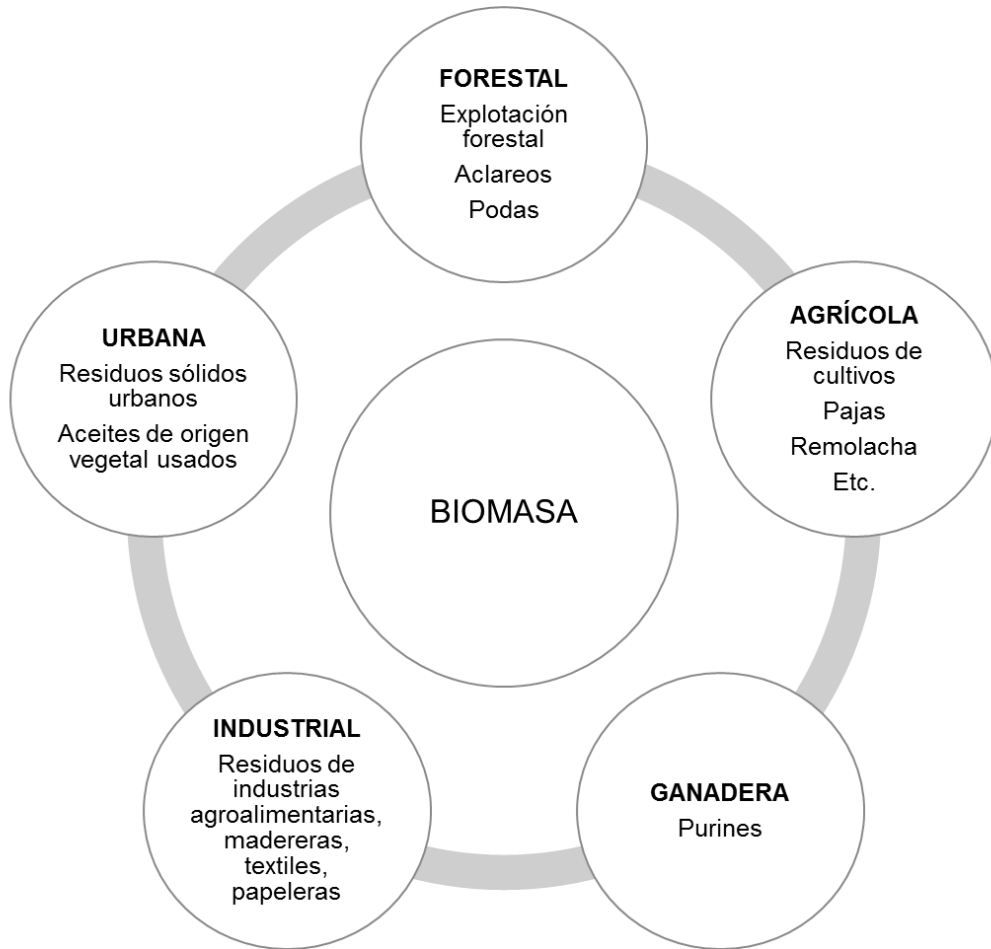


Figura 1. Fuentes de biomasa.

Uno de los principales exponentes de la biomasa es la madera, ya sea como material primario o como residuo de la transformación de esta. La madera es un material natural formado por cadenas de celulosa, hemicelulosa y lignina.

Si bien para la obtención de energía y de materiales que ayuden a mitigar la contaminación se tiene una fuente renovable y que podría considerarse inagotable sí se realiza un aprovechamiento controlado, también es indispensable contar con tecnologías y procedimientos para lograrlo, teniendo a los procesos termoquímicos como una posibilidad para ello.

Los procesos termoquímicos son considerados como métodos idóneos para la conversión de la biomasa, en ellos se encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles a elevadas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Entre los procesos termoquímicos más importantes encontramos los siguientes:

- ❖ *Pirólisis*: es la descomposición físico-química de un material bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante.
- ❖ *Gasificación*: se realiza en condiciones de presión y temperatura más severas que las de la pirólisis y lleva implícita una combustión parcial por defecto de aire.
- ❖ *Combustión*: se lleva a cabo con un exceso de aire obteniendo generalmente como producto final $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Calor}$

En el presente trabajo se busca darle un valor agregado a los residuos generados del aprovechamiento forestal y de la industria maderera, específicamente a dos de las especies que más se aprovechan en la Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro, Michoacán: el *Pinus leiophylla* y el *Pinus pseudostrobus*.

IV. OBJETIVO GENERAL

Presentar mediante el estudio de la pirólisis, usos alternativos a los residuos maderables de la madera de *Pinus leiophylla* y *Pinus pseudostrobus* generados durante su aprovechamiento forestal en el monte y la industria.

V. HIPÓTESIS

Los residuos maderables de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus* formados en el monte y la industria presentan características adecuadas para su uso como precursor de carbón activado o como material para uso energético.

CAPÍTULO I

CARBÓN ACTIVADO

1. MARCO TEÓRICO

1.1. PROCESOS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA A ENERGÍA

La conversión de biomasa a calor, combustibles y electricidad involucra diversos procesos o tecnologías que se podrían clasificar en dos grandes grupos, los procesos bioquímicos y los termoquímicos (Figura 2).

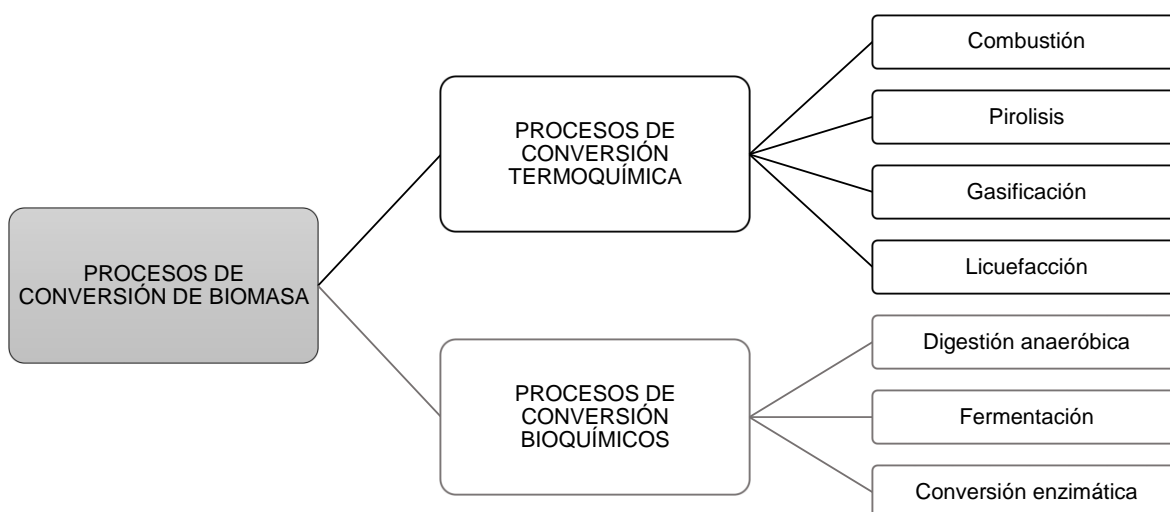


Figura 2. Procesos de conversión de biomasa (Pande y Bhaskarwar, 2012).

1.2. PROCESOS TERMOQUÍMICOS

La conversión termoquímica es considerada como un método conveniente para utilizar la biomasa como una fuente de energía limpia y una materia prima de químicos (Dobele y col., 2001). Como ya se mencionó anteriormente, los procesos termoquímicos son aquellos en los que se llevan a cabo reacciones químicas irreversibles a elevadas temperaturas y en condiciones variables de oxidación con el fin de obtener productos bioenergéticos. La combustión, gasificación y pirólisis se consideran los principales procesos de conversión termoquímica produciendo productos gaseosos, líquidos y sólidos ya sea para producir calor, electricidad y/o productos químicos (Bridgwater, 2003; Prins, 2005; Ferdinand y col., 2009). Entre

los gases producidos están el monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrógeno, en los líquidos encontramos una mezcla compleja de compuestos orgánicos que consisten de componentes volátiles y alquitranes no volátiles, y por último el producto sólido contiene carbón y ceniza (Pande y Bhaskarwar, 2012). La naturaleza de los productos obtenidos en los procesos de termoconversión de biomasa va a depender en gran medida de las propiedades y composición de la biomasa y del tipo de proceso elegido.

1.2.1. Combustión

La combustión es la forma más antigua de usar la biomasa como fuente de energía. Los procesos de combustión de biomasa pueden ser considerados como una interacción entre el combustible, energía y ambiente, en otras palabras, la combustión combina tres elementos: una materia prima como combustible, aire como oxidante del combustible y la aplicación de una temperatura específica como fuente de calor (Seifer, 2014). El exceso de aire sirve como una fuente de oxígeno la cual inicia una reacción química entre el combustible teniendo como resultado una liberación de energía, bajo la influencia del calor los enlaces químicos del combustible se rompen. En la combustión de biomasa se obtienen tres fracciones: la fracción gaseosa contiene CO, CO₂, algunos hidrocarburos y H₂; una fracción condensable que consiste de agua y compuestos de bajo peso molecular como aldehídos, cetonas y alcoholes; y una fracción de alquitrán que comprende residuos de azúcares de alto peso molecular, derivados de furanos y compuestos fenólicos (Pande y Bhaskarwar, 2012). Cuando se quema madera están presentes cuatro etapas: la temperatura del material inicial incrementa por la aplicación del calor, que conduce a la evaporación de volátiles y la formación de carbón, seguido por la combustión de los volátiles y finalmente la combustión del carbón (González y col., 2005).

Sí se realiza una combustión completa en combustibles fósiles o minerales, los elementos combustibles (C, H y S) reaccionan con el oxígeno presente en el aire para formar CO₂, H₂O y SO₂, estando este último ausente en la combustión de biomasa. Sí el oxígeno no es el necesario o la mezcla del combustible y aire es

insuficiente, entonces los gases de combustión son parcialmente enfriados por debajo de la temperatura de ignición y el proceso es incompleto, entonces el flujo de gases sigue conteniendo compuestos comburentes, principalmente monóxido de carbono (CO), carbón sin quemar (C) y algunos hidrocarburos (C_xH_y) (Demirbas, 2009)

1.2.2. Gasificación

La gasificación de biomasa es la transformación termoquímica de esta a elevadas temperaturas (800-1,300 °C) en la presencia de oxígeno, CO_2 , vapor de agua, o una mezcla de estas (Pande y Bhaskarwar, 2012; Márquez-Montesino y col., 2004). Los productos de la gasificación de materiales lignocelulósicos pueden aplicarse a varios canales de producción de bioenergía, tal como la generación de calor (vapor, agua caliente), la producción de energía eléctrica por medio de turbinas/motores de vapor o gas, o también se puede obtener gas de síntesis (syngas, por sus siglas en inglés), el cual puede ser usado para la producción de combustibles líquidos (biodiesel), hidrógeno, metano, mezcla de alcoholes y otros compuestos químicos (Seifer, 2014; Senneca, 2007). La conversión de biomasa a syngas vía gasificación es una opción favorable ya que el syngas puede ser almacenado y fácilmente transportado. La gasificación se puede considerar como una extensión de la pirólisis, y ha sido optimizada para el mayor rendimiento de gas haciendo a un lado la obtención del carbón y el producto líquido. La gasificación consiste de cuatro etapas: precalentamiento y secado, pirólisis, gasificación del carbón, y combustión (Pande y Bhaskarwar, 2012).

Actualmente los gases resultados de la gasificación y la pirólisis de biomasa pueden ser usadas como combustibles, desafortunadamente estos gases contienen una cantidad considerable de alquitranes que reducen su potencial uso (Ferdinand y col., 2009). La gasificación convencional de biomasa requiere temperaturas por encima de los 900 °C para reducir el contenido de alquitranes del syngas (Efika y col., 2012), sin embargo las altas temperaturas reducen la eficiencia energética del proceso (Devi y col., 2003), es por ello que se han

utilizado de forma efectiva catalizadores especialmente a base de níquel para reducir el contenido de alquitranes en el syngas (Buffoni y col., 2009).

Un caso particular del proceso de gasificación es en el que la conversión del carbón no es total y resulta un sólido poroso (carbón activado) como consecuencia de una gasificación controlada, a esto es lo que se conoce como activación física del carbón (Márquez-Montesino y col., 2004).

1.2.3. Pirólisis

La pirólisis es la descomposición termoquímica de material orgánico a altas temperatura y en ausencia de oxígeno, produciendo productos gaseosos, líquidos y sólidos (Zabaniotou y col. 2000; Bulushev y Ross, 2010), o también se puede realizar con un suministro limitado de aire piról que no permita que se lleve a cabo la combustión o gasificación en forma considerable (Baeyens y col., 2010), a este tipo de pirólisis se le conoce como pirólisis oxidativa. La pirólisis se ha utilizado durante siglos en la producción de carbón, siendo la pirólisis de madera el principal método para obtener carbón, ácido acético, metanol y acetona (Moltó, 2007). Es una opción en las tecnologías de termoconversión que convierte a la biomasa en productos de alto valor (Griessacher y col., 2012). El proceso de pirólisis consiste de una serie de reacciones endotérmicas que necesitan el suministro continuo de energía externa (Su y col., 2012). La pirólisis está involucrada en cualquier tratamiento térmico de la biomasa, ya sea considerándola como la etapa central del proceso o sólo como una etapa sucesiva (Blondeau y Jeanmart, 2012), se le considera como la etapa inicial de la combustión y gasificación (Müller-Hagedorn y col., 2003).

Existen diferentes métodos de pirólisis, los cuales pueden ser aplicados de acuerdo si el objetivo es obtener productos sólidos, líquidos o gaseosos (tabla 1):

Tabla 1. Tipos de pirólisis (Pande y Bhaskarwar, 2012).

Tipo de pirólisis	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Producto
<i>Pirólisis lenta</i>	~ 30 min	Baja	~ 290	Carbón, gas (80, 20%)
Carbonización	Días	Baja	~ 400	Carbón, líquido y gas (35, 30, 35%)
<i>Pirólisis rápida</i>	< 2 s	Muy alta	~ 500	Carbón, líquido y gas (12, 75, 13%)
Flash pirólisis	< 1 s	Alta	< 650	Bio-combustibles, químicos, gases
Pirólisis ultra-rápida	< 0,5 s	Muy alta	~ 1000	Químicos, gases
<i>Pirólisis intermedia</i>	~ 10-30 s	media	~ 500	Carbón, líquido, gases (25, 50, 25%)
<i>Pirólisis al vacío</i>	~ 2-30 s	Media	~ 400	Bio-combustible
<i>Hidropirólisis</i>	< 10 s	Alta	< 500	Carbón, líquido, gases (12, 78, 10%)
<i>Metanopirólisis</i>	< 10 s	Alta	> 700	Químicos

La pirólisis de biomasa es un proceso muy complejo que está sujeto a la influencia de varios factores, tales como la materia prima, la temperatura de la pirólisis,

tiempo de residencia y la velocidad de calentamiento (Kim y col. 2011; Baeyens y col., 2010), pero principalmente su complicidad radica en la diversidad de comportamiento ante la degradación térmica de sus tres principales componentes: celulosa, hemicelulosa y lignina, por lo que es muy difícil con un sólo mecanismo explicar el comportamiento de todos los tipos de biomasa, sin embargo, a nivel cualitativo se ha logrado predecir que la hemicelulosa es el componente más inestable térmicamente, por lo que reaccionará en primer lugar seguido por la celulosa y por último la lignina que es más resistente a altas temperaturas (Acelas y col., 2010).

La celulosa $(C_6H_{12}O_5)_n$, es el principal componente de la pared celular de las plantas y consiste de unidades de D-glucosa unidas por enlaces glucosídicos y con grado de polimerización de 5,000 hasta 15,000. El mecanismo de Waterloo (figura 3) es ampliamente aceptado para representar la ruta de reacción de la celulosa, los rendimientos de los productos esperados y definiendo el efecto de la temperatura y la velocidad de calentamiento (Boukis, 1997).

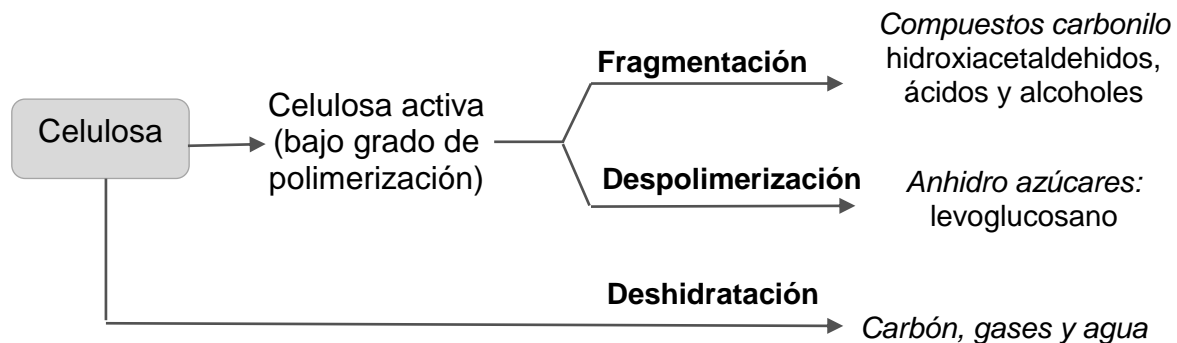


Figura 3. Mecanismo Waterloo de la descomposición térmica de la celulosa.

La deshidratación domina a temperaturas bajas, menores a 350 °C y lentas velocidades de calentamiento. A elevadas temperaturas, la despolimerización y fragmentación son dominantes. La despolimerización domina a temperaturas entre 300 y 450, mientras que la fragmentación tiene su óptimo alrededor de los 600 °C (Baeyens, 2010).

Las hemicelulosas son polímeros con estructura similar a la celulosa y al igual que esta, se encuentra en la pared celular. A diferencia de la celulosa, las hemicelulosas están compuestas por la D-xilosa, D-glucosa, D-galactosa, D-arabinosa y D-manosa, además de restos de ácido urónico, además presentan un grado de polimerización más bajo que la celulosa, entre 50 y 300. La hemicelulosa tiene una baja estabilidad térmica (Demirbas, 2000; Demirbas, 2004), se descompone de forma similar a la celulosa: por deshidratación a bajas temperaturas menores a 280 °C y por despolimerización a altas temperaturas (Shafizadeh, 1982). La deshidratación produce fragmento anhídridos, ácidos solubles en agua, carbón, gases y agua, mientras que la despolimerización origina volátiles orgánicos, levoglucosano y otras anhidrohexosas (Alén y col., 1996).

La lignina es el componente más resistente de la pared celular (Raveendran y col., 1996), es un polímero altamente complejo compuesto principalmente de unidades de fenilpropano. La estructura compleja de la lignina depende de la especie y debido a su diversidad estructural, la pirolisis genera varios productos tales como catecoles, vanillina, carbohidratos aromáticos). En la degradación térmica de la lignina a temperaturas bajas menores a 500 °C domina la deshidratación, mientras que a elevadas temperaturas diversidad de monómeros se forman. Por encima de los 700 °C los monómeros se descomponen y entran en fase vapor. La lignina es más estable térmicamente que la celulosa y la hemicelulosa y produce más carbón y una elevada fracción de compuestos aromáticos (Shafizadeh, 1982).

Resumiendo lo anterior tenemos que la degradación de la hemicelulosa inicia alrededor de los 180°C y finaliza próximo a los 350°C. La celulosa es más estable que la hemicelulosa, y su degradación inicia en un rango de temperatura de 200°C a 375°C, mientras que la lignina se comporta diferente, iniciando su descomposición igual que la hemicelulosa pero tardando más en terminarla (Su y col., 2012).

Como mencionamos anteriormente las condiciones de operación de la pirólisis influyen directamente en los productos obtenidos, así tenemos que altas temperaturas y tiempos largos de residencia promueven la formación de gas, mientras que bajas temperaturas y largos tiempos de residencia impulsan la formación de carbón, y la formación de líquidos se ve favorecida con temperaturas medias, tiempos de residencia cortos y altas velocidades de calentamiento (Smolders y col., 2006)

Debido a que los procesos de pirolisis de biomasa producen principalmente gases y sólidos, es esencial separar el carbón de los gases lo más pronto posible para prevenir reacciones secundarias ya que el carbón actúa como catalizador de craqueo. Después del enfriamiento y condensación de la mezcla de gases producidos, es obtenido un líquido café y viscoso (Baeyens y col., 2010). Los principales componentes del líquido resultado de la pirólisis de biomasa son ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, fenoles, anhidro azúcares como el levoglucosano, y una gran cantidad de agua (Oasmaa y col., 2003). Usualmente sólo unas pequeñas cantidades de hidrocarburos están presentes, la gran mayoría de los componentes son oxigenados (Hallet y Clark, 2006; Sensöz, 2003)). Este líquido tiene entre el 40 y 50% de los valores de calor de los combustibles convencionales (hidrocarburos), sin embargo existen problemas en los sistemas de combustión cuando estos líquidos son quemados, debido a que contiene una gran cantidad de agua que repercute en la ignición, presenta ácidos orgánicos que son altamente corrosivos y componentes que hacen a la combustión más lenta (Oasmaa y Czernik, 1999).

La composición de los gases producidos durante la pirolisis es principalmente de CO, H₂, CH₄, CO₂ y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros como acetileno, etano, etileno, etc. (Ponomarev y col., 2012). El producto sólido de la pirolisis es un residuo carbonoso llamado semicoque (carbón), las condiciones de la pirólisis y del material determinan la composición de los productos sólidos obtenidos, pudiéndose utilizar el residuo carbonoso como combustible o en la preparación de

carbón activado (Yaman, 2004). Nuevas tecnologías en el proceso de pirólisis se han desarrollado con el fin de obtener productos pirolíticos con componentes o estructuras deseadas. Entre estas tecnologías se encuentra la pirólisis catalítica, en la cual catalizadores son agregados (Chen y col., 2008; Jun y col., 2006), como es el caso del ácido fosfórico para la obtención de carbón activado.

1.3. CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado (CA) es un material poroso muy versátil usado en muchas aplicaciones, es un excelente adsorbente ampliamente utilizado para remover contaminantes orgánicos del agua y para purificar gases, esto debido a su gran área superficial y porosidad, es preparado por la carbonización y activación de materiales orgánicos (Soo-Jin y Ki-Dong, 1999; Cukierman y col., 2000; García y col., 2003).

Las características adsorptivas de los carbones activados dependen de una serie de factores: materia prima, temperatura de activación, agente activante, tiempo de activación (Tancredi y col., 1996). Los poros de materiales porosos se clasifican acorde a la IUPAC (Rouquerol y col., 1994) en tres grupos según su diámetro (tabla 2).

Tabla 2. Tipos de poros y su diámetro.

Tipo de poros	Diámetro (nanómetros)
Microporos	< 2
Mesoporos	> 2 y < 50
Macroporos	> 50

1.3.1. Precursores de carbón activado

❖ **Antracita.** Las antracitas datan de los periodos Carbonífero y Pérmico de la era primaria, hace unos 250 millones de años. Es el carbón mineral de más alto rango y el que presenta mayor contenido en carbono. Sin embargo, su poder calorífico es, en general, inferior al de los carbones bituminosos debido a su

bajo contenido en materia volátil. La antracita presenta una ignición dificultosa pero arde dando una llama azul corta y sin apenas humos. La antracita presenta una mayor dureza, densidad y brillo que el carbón bituminoso.

- **Carbón Bituminoso.** Existen carbones bituminosos que datan de los periodos Jurásico, Triásico, Pérmico y Carbonífero. Es un carbón mineral denso de color negro o marrón oscuro, se utiliza para su combustión en centrales térmicas y para la producción de coque metalúrgico.

- **La hulla** pertenece al tipo de carbón bituminoso con contenidos alto y medio en volátiles.

- **Carbón Sub-Bituminoso.** Estos carbones presentan propiedades intermedias entre las del lignito y los carbones bituminosos. Normalmente se utilizan en centrales térmicas para la producción de energía.

- **Lignito.** Es de rango inferior al de los carbones sub-bituminosos y por lo general presenta un color marrón oscuro por lo que se les denomina a veces lignitos pardos. Se usan principalmente en la producción de energía en centrales térmicas. Una variedad de Lignito muy particular es el azabache que es muy apreciado en joyería y considerado como una piedra semipreciosa.

- **Turba.** La turba es un material orgánico compacto, de color pardo oscuro y rico en carbono. La formación de turba constituye la primera etapa del proceso por el que la vegetación se transforma en carbón mineral. Se forma como resultado de la putrefacción y carbonización parciales de la vegetación en el agua ácida de las turberas. La formación de una turbera es relativamente lenta como consecuencia de una escasa actividad microbiana, debida a la acidez del agua o la baja concentración de oxígeno. El paso de los años va produciendo una acumulación de turba que puede alcanzar varios metros de espesor, a un ritmo de crecimiento que se calcula de entre medio y diez centímetros cada cien

años. En estado fresco alcanza hasta un 98% de humedad, pero una vez desecada puede usarse como combustible. La turba también se usa en jardinería para mejorar suelos por su capacidad de retención de agua (Márquez, 2009).

- **Precusores de origen vegetal y forestal.** Entre estos precursores podemos encontrar el bagazo de la caña de azúcar, el cascarón de coco, semillas de frutas, vegetales y plantas, los restos de podas y aclareos forestales, así como los residuos de la industria maderera, etc. La principal característica de estos materiales es que su composición química elemental es muy similar, formada principalmente por C: 49-50%, H: 6%, O: 44-45%, N: 0.1-1%, y cantidades pequeñas Ca, K y Mg.

1.3.2. Métodos de obtención de carbón activado

Existen dos métodos de obtener carbón activado: activación química y activación física. La activación física es aquella en la que el material precursor es carbonizado y se activa con gases como O₂, CO₂ o vapor de agua (Rodríguez-Reinoso, 1986; Márquez-Monesino y col., 2002). La activación química consiste en poner en contacto el material precursor con el agente activante antes de la carbonización (Molina-Sabio y col., 1995; Toles y col., 1996; Márquez-Montesino y col., 2013), así tenemos que la activación física se realiza por medio de gasificación mientras que la activación química se hace por pirolisis. En la activación química, los agentes activantes provocan una carbonización del precursor por deshidratación, despolimerización, redistribución de biopolímeros y el cruzamiento de materiales lignocelulósicos (Jagtoyen y Derbyshire, 1998).

Para la activación química hay distintos agentes activantes entre los que están H₃PO₄, ZnCl₂, H₂SO₄, KOH, NaOH, H₃BO₃ (Márquez-Montesino y col., 2013; Villaplana-Ortego y col., 2009), siendo el H₃PO₄ el más utilizado debido a su facilidad para ser removido lavándose con agua caliente (John Kennedy y col.,

2004). En la activación química, los agentes activantes provocan una carbonización del precursor por deshidratación, despolimerización, redistribución de biopolímeros y el cruzamiento de materiales lignocelulósicos (Jagtøyen y Derbyshire, 1998).

Algunas ventajas de la activación química son: el uso de bajas temperaturas de activación (400-500°C) comparadas con la activación física (800-900°C), la activación eficiente de partículas finas de madera, y los altos rendimientos de carbón activado (García y col., 2003). Las propiedades del carbón activado preparado por vía química están condicionadas a distintos aspectos como la naturaleza del precursor el agente activante y otras variables como la relación de impregnación, el tiempo de residencia, la temperatura de activación y las rampas de calentamiento (Laine y col., 1989; Caturla y col., 1991; Ioannidou y Zabaniotou, 2007).

La relación de impregnación R (relación de pesos entre el agente activante y el precursor) es una variable que afecta considerablemente el tamaño del poro así como el área superficial. Existe una tendencia general de que el incremento de la relación de impregnación permite un aumento en el área superficial del carbón activado; sin embargo se ha observado que elevadas relaciones de impregnación provocan una reducción del volumen del poro y del poro superficial, lo cual indica un colapso de microporos debido al debilitamiento de las paredes de los poros después de la deshidratación intensiva (Izquierdo y col., 2011; Fierro y col., 2007).

1.3.3. Activación química con H₃PO₄

La activación química con ácido fosfórico es un método bien establecido para la preparación de carbones activados (Puziy y col., 2005). Con la adición de ácido fosfórico se disminuye la producción de gases, aunque hay una reducción significativa en la temperatura necesaria de la pirolisis para producir CO, CO₂ y H₂, además existe un apreciable decremento en la producción de CO, CO₂ y CH₄ y

aumenta el H₂, especialmente cuando se emplean velocidades de calentamiento elevadas (Zuo y col., 2012).

El ácido fosfórico se incorpora en el interior de la pared celular para formar un compuesto de ácido fosfórico y biopolímeros que pueden ser convertidos eventualmente a través de la carbonización en un producto sólido con un alto desarrollo en su estructura porosa (Solum y col., 1995; Zuo y col., 2012). Con la utilización de ácido fosfórico como catalizador en la pirolisis de biomasa se puede obtener un alto contenido de levoglucosano, además en la pirólisis a bajas temperaturas el ácido fosfórico actúa como un catalizador que promueve la rotura de enlaces, hidrólisis y deshidratación de la hemicelulosa, celulosa y lignina. (Dobele y col., 1999). Por encima de los 300°C la adición de ácido fosfórico permite la reacción de enlace que toma lugar entre el ácido y los biopolímeros para conectar la fracción hidrolizada de los biopolímeros y el ácido fosfórico, permitiendo a más átomos de carbono ser retenidos en el residuo sólido (Jagtoyen y col., 1993).

En los procesos de pirolisis de biomasa el fomento de la hidrólisis y deshidratación por parte del ácido fosfórico y su estimulación de reacciones de reticulación incrementa el rendimiento en los productos sólidos y reduce la producción de alquitranes (Zuo y col., 2012).

1.3.4. Propiedades adsorptivas de los carbones activados

Las características adsorptivas de un carbón activado dependen en gran medida de una serie de factores como: materia prima y carbonizado obtenido de la misma, temperatura de activación, agente activante, tiempo de activación (Fernández y col., 2007).

La adsorción de gases en carbones activados depende principalmente de las fuerzas de dispersión dado que la mayor parte de la superficie del carbón activado es no polar. La adsorción de gases polares en el carbón activado es más compleja

que la adsorción de los gases no polares, además de las interacciones debidas a las fuerzas de dispersión, hay interacciones polares entre moléculas adsorptivas en la fase gas y también entre moléculas adsorptivas y la superficie del carbón (Rodríguez-Reinoso y col., 1995).

La adsorción de gases polares como el SO_2 en el carbón activado está influenciada por la presencia en la superficie de grupos polares que contiene oxígeno así como por la estructura del poro (Rodríguez-Reinoso y col., 1992). La adsorción de N_2 está influenciada por la estructura porosa, mientras que la adsorción de moléculas polares está determinada por la naturaleza y alcance de los grupos polares en la superficie del carbón (Rodríguez-Reinoso y col., 1995).

El carbón activado es un material adecuado para capturar CO_2 debido a su elevada estructura porosa (Chaffe y col., 2007), dicha estructura les proporciona una alta área superficial y un enorme volumen del poro si se compara con otros materiales porosos (Vargas y col., 2013).

En algunos procesos la superficie química del carbón activado no es suficientemente activa para permitir el establecimiento de interacciones específicas entre adsorbato-adsorbente. En estos casos la modificación apropiada de la superficie química de los materiales de carbono mediante la incorporación de grupos superficiales (heteroátomos), pueden contribuir a mejorar los procesos de adsorción (Figueredo y col., 1999).

Los isotermas de adsorción son utilizados para obtener información sobre el desarrollo de la superficie porosa y del volumen de poros, para lo cual se emplea N_2 y CO_2 a temperatura de 77 y 273 K, y presión relativa de 0.42 y 0.03 respectivamente. El N_2 nos proporciona información sobre de los microporos anchos y de los mesoporos estrechos (Sing y col., 1985), mientras que con el CO_2 se obtiene información de los microporos estrechos (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

Para la determinación del área de superficie es usual tomar como valores de área molecular 0.162 nm² para el N₂ a 77 K y 0.195 nm² para la molécula de CO₂ a 273 K (Gregg and Sing, 1982; Dubinin, 1983).

Brunauers, Emmet y Teller desarrollaron las ideas de Langmuir para establecer la teoría BET en la cual describen la adsorción multimolecular o en multicapas. Esta teoría es ampliamente utilizada para calcular el área superficial (Saha y Deng, 2010; Nunell y col., 2012; Song y col., 2013). La expresión 1 muestra la ecuación BET, la cual se fundamenta en la formación de infinitas capas moleculares:

$$\frac{p}{n^a(p_o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C - 1}{n_m^a C \left(\frac{p}{p_o} \right)} \quad (1)$$

donde:

n_a y n_m^a : la cantidad de N₂ adsorbido a la presión relativa p/p_o y la cantidad adsorbida en la monocapa respectivamente.

p/p_o : presión relativa

C: constante que está relacionada proporcionalmente con la fortaleza de la interacción adsorbente-adsorbato y puede usarse para caracterizar la forma de la isoterma BET, (Sing, K.S.W. et al. 1985, Linares-Solano A. 1986).

El área de superficie aparente BET (A_{BET}), se calcula a través de la expresión 2, derivada de la 1:

$$A_{BET} = \frac{CSA(6.023 * 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 * 10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2})} * (S + Y) \quad (2)$$

donde:

$6.023 \cdot 10^{23}$: Número de Avogadro

22414: Volumen de un gas a temperatura y presión normal

CSA: área trasversal de la molécula (N_2)

S: Pendiente de la ecuación 1

Y: intercepto de la ecuación 1

2. ANTECEDENTES

En los años recientes se han realizado un elevado número de investigaciones relacionadas con la conversión termoquímica de la biomasa. Se han estudiado los procesos termoquímicos aplicados a diferentes tipos de biomasa para su aprovechamiento energético, entre los que encontramos estudios sobre la combustión, gasificación y en gran medida de pirólisis. El carbón obtenido a partir de biomasa por medio de procesos termoquímicos es de gran interés por lo que múltiples trabajos han sido enfocados a este tema, especialmente a la optimización de los procesos de obtención logrando mayores rendimientos y mejores propiedades adsorptivas.

Izquierdo y col. en 2011 obtuvieron carbón activado por vía química utilizando como precursor cáscara de almendra y como agente activante ácido fosfórico, teniendo como variables en el proceso la temperatura de activación desde 400 hasta 800 °C, la relación de impregnación de 0.5 a 1.5 y el tiempo de activación de 30 a 120 minutos, llegando a la conclusión que para este precursor (cáscara de almendra) una $R = 1.10$, un tiempo de activación de 112 minutos y una temperatura de activación de 550 °C, son los parámetros adecuados para preparar un carbón activado con una elevada superficie con un buen desarrollo de porosidad y una alta cantidad de grupos superficiales oxigenados.

Por su parte García y col. en 2003 usaron soluciones de ácido fosfórico y de ácido bórico para la obtención de carbón activado utilizando como precursor aserrín de pino, la temperatura empleada fue de 600 °C para ácido bórico y 450 °C para ácido fosfórico resultando el carbón impregnado con ácido fosfórico y bórico con un área superficial de 1600 m²/g y 600 m²/g respectivamente.

García–Lovera y col. en 2008 elaboraron carbones activados a partir de aserrín de pino y de huesos de durazno por medio de activación química con ácido fosfórico, utilizando 450 y 500 °C como temperaturas de activación bajo flujo de nitrógeno, y

R de 0, 2, 4, 6 y 8, concluyendo que el desarrollo de la porosidad del carbón depende del contenido de ácido fosfórico por gramo de precursor, el mejor desarrollo microporoso se obtuvo a una temperatura de 450 °C, tanto los carbones de aserrín de pino como de huesos de durazno presentaron los mismos tipos de grupos funcionales en la superficie; observaron que para un buen desempeño del carbón para aplicaciones de clarificación y decoloración el desarrollo de mesoporosidad es crucial y por último mencionan que cuando los carbones activados presentan mesoporosidades similares, la presencia de grupos funcionales en la superficie contribuye a mejorar el desempeño en los procesos de clarificación y descoloración.

Zuo y col. en 2012 estudiaron la evolución de los productos gaseosos de la pirolisis de biomasa en este caso de un abeto de China (*Cunninghamia lanceolata*) en presencia de ácido fosfórico, encontrando que la adición de ácido fosfórico disminuye la producción de gases y reduce la temperatura de la pirolisis requerida para iniciar a liberar CO, CO₂ y H₂, además observaron que la liberación de CO y CO₂ a bajas temperaturas se llevó a cabo casi simultáneamente esto indistintamente a la adición del ácido fosfórico, así mismo observaron que la adición de ácido fosfórico hace que la liberación de metano inicie a una mayor temperatura y que la producción del mismo sea menor, también la pequeña cantidad de etileno que se produce en la pirolisis de biomasa se redujo un poco con la adición del ácido fosfórico.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar el análisis químico inmediato de la madera de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*
- Determinar el rendimiento de carbón activado en atmósfera con presencia de aire
- Obtener el rendimiento de carbón activado en atmósfera con presencia de nitrógeno
- Caracterizar los carbones activados

4. METODOLOGÍA

4.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La materia prima de estudio fue madera de *Pinus pseudostrobus* y madera de *Pinus leiophylla*, la cual se obtuvo de las ramas de árboles de estas especies los cuales se seleccionaron aleatoriamente, dicha colecta se llevó a cabo en un bosque de la Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro, Michoacán. Una vez colectadas las ramas se cortaron en rodajas de 5 cm de espesor y se dejaron secar al aire libre para posteriormente descortezarlas. Una vez descortezadas se astillaron las rodajas en pequeñas astillas para después molerlas utilizando una malla 40 en el molino, después se tamizó empleando mallas 20, 40 y 60 y por último se secó la harina de madera al aire libre.

4.2. ANÁLISIS QUÍMICO INMEDIATO DE LA MADERA

Se realizó un análisis químico inmediato de la madera para cada una de las dos especies determinándose:

- ❖ Contenido de humedad de acuerdo a la norma ASTM D4933-99.

La determinación el contenido de humedad de la madera se realizó usando 50 g de harina de madera y que se colocaron en una cápsula de porcelana pesada previamente, para después ponerlas en un horno a una temperatura de 103 °C y se pesó cada dos horas hasta obtener un peso constante. Para calcular el contenido de humedad se aplicó la siguiente fórmula:

$$CH = \frac{Masa_{Húmeda} - Masa_{seca}}{Masa_{Húmeda}} (100)\% \quad (1)$$

Donde:

CH _{Húmeda} = Contenido de humedad base húmeda

Masa _{Húmeda} = Masa inicial de la madera

Masa _{Seca} = Masa final de la madera

- ❖ Porcentaje de cenizas según la norma ASTM D1102-84.

Para establecer el porcentaje de cenizas se emplearon 2 g de harina de madera seca que se colocaron en un crisol de porcelana ya pesado, y se llevaron a una mufla y se calentó la mufla lentamente hasta una temperatura de 600 °C. Una vez quemado todo el carbón, la muestra se enfrió y se pesó para determinar el porcentaje de cenizas por diferencia de pesos.

❖ **Porcentaje de volátiles acorde a Prabir Basu**

Se colocó 1 g de harina de madera seca en un crisol (anteriormente pesado) y se cubrió con su tapa, la muestra se situó en una mufla a 950 °C y se calentó por 7 minutos, se dejó enfriar y se pesó. Por diferencias de peso se obtuvo el porcentaje de volátiles.

❖ **Porcentaje de carbón fijo**

El porcentaje de carbón se determinó utilizando la siguiente ecuación:

$$(\%V + \%Cf + \%Ceniza = 100) \quad (2) \quad (\text{Cordero y col., 2001})$$

Donde:

%V = porcentaje de volátiles

%Cf = porcentaje de carbón fijo

❖ **Cálculo teórico del valor de poder calorífico según la ecuación.**

$$PC = 354.3 (\%Cf) + 170.8 (\%V) \quad (3) \quad (\text{Cordero y col., 2001})$$

Donde:

PC = poder calorífico

%Cf = porcentaje de carbón fijo

%V = Porcentaje de volátiles

4.3. OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

4.3.1. Obtención de carbón activado en atmósfera con presencia de aire

La obtención del carbón activado se realizó por vía química (pirólisis) de la siguiente forma

❖ Preparación de la disolución

Se preparó una disolución de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 30%, para lo que se utilizó H_3PO_4 con concentración y densidad original de 85% y 1.6 g/cm^3 respectivamente.

❖ Preparación del carbón activado (CA)

Las relaciones de impregnación ($R = \text{masa disolución/masa madera}$) utilizadas fueron $R = 1, 2$ y 3 , es decir, $R = 1$, es 1 gramo de la disolución por cada gramo de madera, $R = 2$, son 2 gramos de disolución por cada gramo de madera, y $R = 3$, son 3 gramos de disolución por cada gramo de madera. Se prepararon 6 muestras de 12 g de cada especie, usándose 9.5 ml de la disolución, 19 ml y 28.5 ml para $R = 1, 2$ y 3 respectivamente, esto tomando en cuenta que la densidad de la disolución fue de 1.26 g/cm^3 . Las muestras se colocaron en cápsulas de porcelana y fueron impregnadas dos muestras por especie con cada relación de impregnación. Las muestras se dejaron en una desecadora de cristal durante 24 horas. Al mencionar especie nos referimos al precursor y viceversa.

❖ Carbonización de las muestras

Se establecieron dos temperaturas de activación $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y 500°C , una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de residencia de 2 horas. De este modo se lograron seis combinaciones por cada precursor, tres con $R = 1, 2$ y 3 para $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y de igual forma para $500 \text{ }^\circ\text{C}$, dando un total de 12 muestras.

❖ Lavado de los carbones activados

Los carbones se lavaron con agua destilada caliente hasta obtener un pH de 6. Para el lavado se utilizó un agitador eléctrico con calentador, un vaso de precipitados 500 ml, agua caliente a 60 °C, un agitador magnético, una bomba de vacío, un matraz, un filtro de porcelana y papel filtro (el cual se pesó seco). La duración de los lavados fue de 30 minutos y de acuerdo a la relación de impregnación del carbón fue el número de lavados hasta lograr el pH deseado. Obtenido el pH esperado se recogió el carbón y el papel filtro con carbón depositado con ayuda de agua destilada en una caja petri de cristal y después se llevó al horno para secarlo a 100 °C por 24 horas.

❖ Determinación de rendimientos

El rendimiento de carbón activado se determinó en porcentaje mediante la relación entre la masa de carbón activado y la masa inicial de la madera.

$$\% \text{ Rendimiento CA} = (\text{masa de CA} / \text{masa inicial de la madera}) * 100\% \quad (4)$$

4.3.2. Obtención de carbón activado en atmósfera con presencia de nitrógeno

El procedimiento para la obtención de carbón activado en atmósfera con presencia de nitrógeno fue el mismo que para atmósfera en presencia de aire, utilizando las mismas temperaturas de activación a 400 y 500°C, las relaciones de impregnación fueron las mismas R= 1, 2 y 3, pero se agregó una R = 0 (madera sin impregnación de H₃PO₄). Se utilizaron 2 g de madera como masa inicial del precursor, esto debido a que la carbonización se realizó en un reactor tubular horizontal con tubo de cuarzo cuya capacidad de portamuestra es pequeña. Se utilizó una atmósfera inerte de nitrógeno, siendo la condición atmosférica el factor a comparar entre las formas de obtención de carbón activado. Las demás condiciones como tiempo de activación (2 horas), velocidad de calentamiento (10°C/min), concentración del agente activante (30% de H₃PO₄) y tiempo de impregnación (24 horas) fueron las mismas en los dos casos. La determinación del

rendimiento se realizó igualmente en porcentaje por la relación entre la masa de carbón activado y la masa inicial de la madera.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

4.4.1. Adsorción de vapores de gasolina y NH₃

Para esta medición se colocó en una desecadora de cristal por 24 horas 0.1 g de cada carbón activado en vidrios de reloj, en un vaso de precipitados se colocó 10 ml de hidróxido de amonio, después de las 24 horas se pesaron las muestras y se determinó lo adsorbido por diferencia. Se realizó el mismo procedimiento pero esta vez utilizando gasolina Premium de 92 octanos en lugar del NH₃.

4.4.2. Termogravimetría de carbones activados

A cuatro carbones activados se les realizó termogravimetría en una termobalanza NETZSCH STA 449F3. Para el análisis se utilizaron 11 mg de carbón activado, una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, se calentó la muestra hasta 900 °C con un flujo de nitrógeno de 100 ml/min, y después se calentó de 900 a 1000 °C con flujo de aire de 100 ml/min.

4.4.3. Microscopía de carbones activados

Se realizaron microscopias en microscopio electrónico de barrido de algunos carbones activados.

4.4.4. Área superficial y volumen de poros

Se determinó el área superficial de carbones activados con R-2 y de carbones sin activar obtenidos a 500 °C de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*, para lo cual se utilizó el método BET. Para esto se usó un analizador de adsorción volumétrica Micromeritics ASAP 2020 usando adsorción de nitrógeno. Las muestras se desgasificaron por 24 horas a 150 °C y la adsorción de nitrógeno se realizó a temperatura de 77 K.

El volumen total de poros (V_T) fue estimado de la cantidad de N_2 adsorbido a la mayor presión relativa. El volumen de los microporos (V_{micro}) se calculó de los isothermas de adsorción de N_2 usando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Gregg y Sing, 1985). La cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas cerca de la unidad corresponde a la cantidad total adsorbida por microporos y mesoporos. Por lo tanto al restar el volumen de microporos (V_{micro}) (obtenido de D-R) de la cantidad total adsorbida (V_T) nos da el volumen de mesoporos (V_{meso}) (Molina y col., 1995).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. ANÁLISIS QUÍMICO INMEDIATO DE LA MADERA

En la tabla 3 se observan los valores del análisis químico inmediato de las dos especies, y el poder calorífico teórico calculado.

Tabla 3. Análisis químico inmediato y del cálculo teórico del poder calorífico para el aserrín.

Especie	% Volátiles	% Cenizas	% Humedad	% Carbón fijo	Poder calorífico (kJ/g)
<i>Pinus pseudostrobus</i>	91.37	0.15	7.6	8.48	18.61
<i>Pinus leiophylla</i>	91.60	0.16	7.7	8.24	18.64

Los valores obtenidos para poder calorífico están acorde con los reportados en la literatura (Kieseler y col., 2013). Los valores de % de humedad están en lo recomendado por la literatura para la elaboración de carbón activado (García-Lovera y col., 2008; Villaplana-Ortego y col., 2009), ya que un exceso de humedad ocuparía energía del proceso para el secado de las muestras.

5.2. RENDIMIENTO DE CARBÓN ACTIVADO

Los rendimientos se determinaron para los carbones activados en atmósfera con presencia de aire y en atmósfera con presencia de nitrógeno. La tabla 4 presenta los rendimientos de CA obtenidos en atmósfera con presencia de aire tanto de *P. leiophylla* como de *P. pseudostrobus*, con sus dos temperaturas de activación y tres relaciones de impregnación.

Tabla 4. Rendimientos de CA en atmósfera con presencia de aire.

Especie	Temperatura de activación	Relación de impregnación		
		1	2	3
<i>P. leiophylla</i>	400	17.00	25.98	25.09
	500	3.40	8.83	8.82
<i>P. pseudostrobus</i>	400	16.94	26.86	26.8
	500	3.40	10.62	10.57

Los mayores rendimientos obtenidos de CA en atmósfera con presencia de aire se presentaron con R= 2 a 400°C de temperatura de activación para ambas especies. Lo anterior se representa en la figura 4, donde se puede observar la influencia de la relación de impregnación así como de la temperatura de activación en el rendimiento.

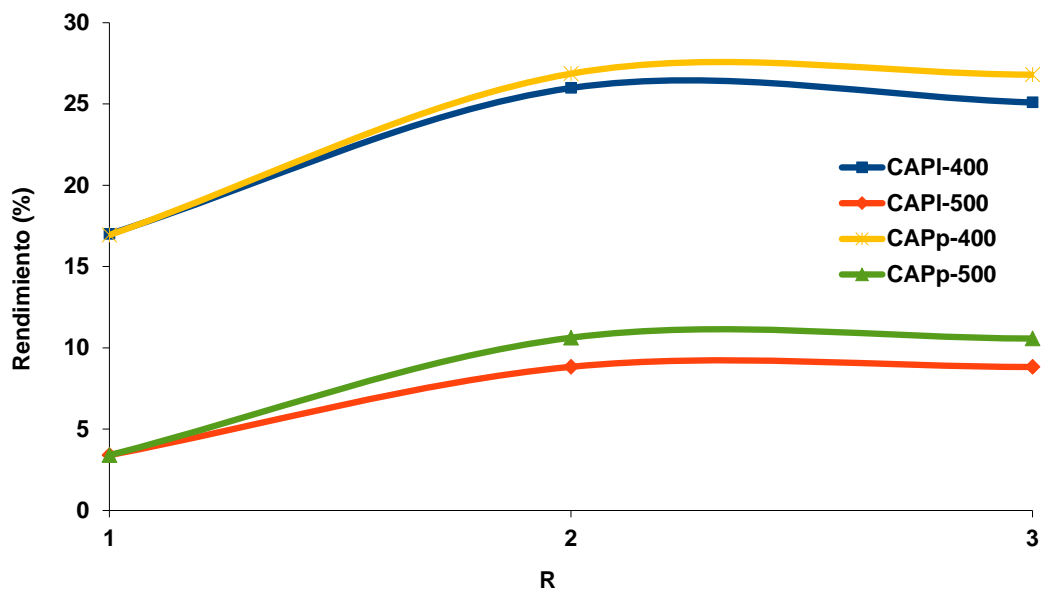


Figura 4. Influencia R en los rendimientos de CA en atmósfera con presencia de aire. CAPI = Carbón activado de *P. leiophylla*, CAPp = Carbón activado de *P. pseudostrobus*, 400 y 500 = temperatura de activación.

Los resultados logrados fueron inferiores a reportados en la literatura con temperatura de activación, concentración del ácido y relación de impregnación similares (Diao y col., 2002; Rosas y col., 2009; Liu y col., 2013), esto debido a presencia de aire durante la pirólisis, lo que provocó que pasará de un proceso de pirólisis a uno de combustión. Se esperaba de acuerdo a la literatura que a menor relación de impregnación el rendimiento fuera mayor, sin embargo no sucedió así con la debido a que no hubo una impregnación total del aserrín con la R = 1, no obstante la R = 2 si tuvo mayores rendimientos que la R = 3.

La tabla 5 muestra los rendimientos obtenidos de CA en atmósfera con presencia de nitrógeno, para las cuatro relaciones de impregnación y dos temperaturas de activación empleadas para cada especie.

Tabla 5. Rendimientos de CA en atmósfera con presencia de nitrógeno.

Especie	Temperatura de activación	Relación de impregnación			
		0	1	2	3
<i>P. leiophylla</i>	400	25.02	43.28	41.39	41.74
	500	22.90	42.57	36.11	40.90
<i>P. pseudostrobus</i>	400	26.75	45.35	44.96	42.89
	500	24.32	44.98	44.37	42.13

Los rendimientos obtenidos de CA en atmósfera con presencia de nitrógeno son parecidos a los logrados en otros trabajos en condiciones similares (Diao y col., 2002; Rosas y col., 2009; Liu y col., 2013).

La influencia de R en los rendimientos de los carbones obtenidos en atmósfera con presencia de nitrógeno se observa en la figura 5. Se ve una clara diferencia entre los rendimientos de CA con madera impregnada y la no impregnada siendo casi el doble. Lo anterior se debe a que el ácido fosfórico limita la formación de alquitranes durante el proceso de activación elevándose los rendimientos a carbón. Las fibras de madera impregnada con ácido fosfórico liberan los alquitranes durante la etapa de impregnación a baja temperatura. Estos alquitranes actúan como aglutinante llenando los espacios entre las fibras, los que son carbonizados durante el proceso de activación, produciendo carbón activado con rigidez mecánica (Jagtoyen y Derbyshire, 1998).

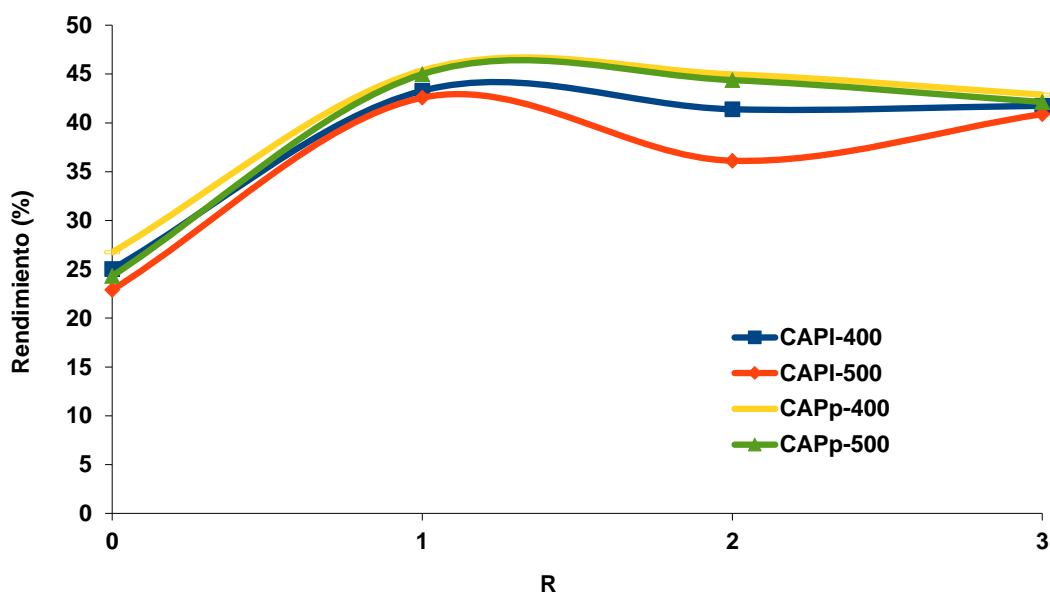
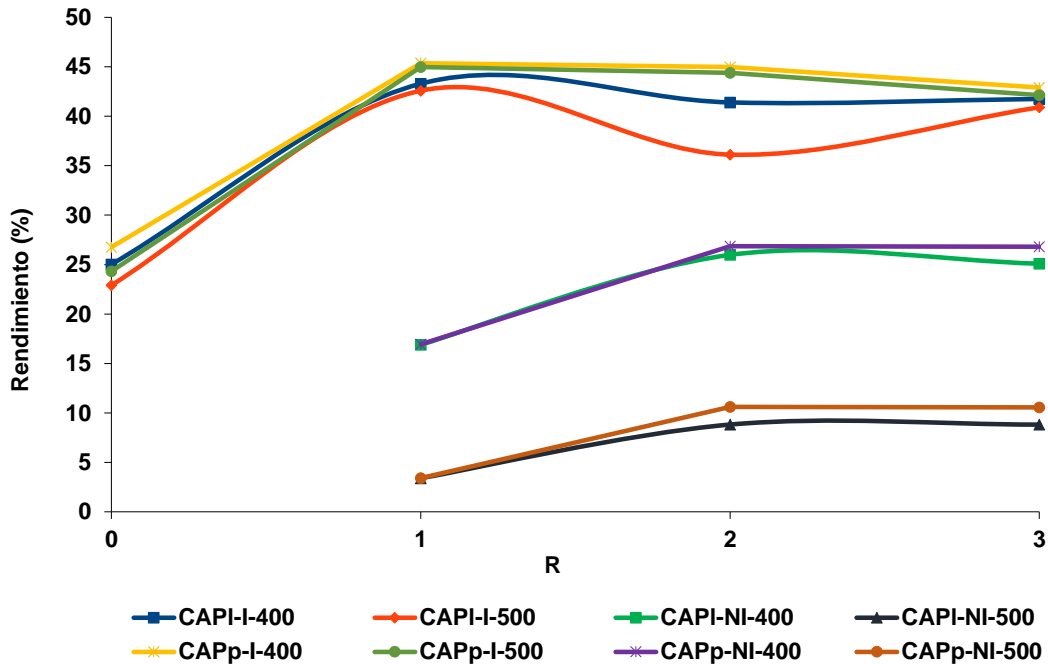


Figura 5. Rendimientos de CA en atmósfera con presencia de nitrógeno. CAPI = Carbón activado de *P. leiophylla*, CAPp = Carbón activado de *P. pseudostrobus*, 400 y 500 = temperatura de activación.

En la figura 6 se hace una comparación entre los rendimientos obtenidos en ambas atmósferas, habiendo una marcada diferencia a favor de la atmósfera con presencia de nitrógeno debido a la presencia de aire en la otra atmósfera. Se



observa que el rendimiento de CA en atmósfera con presencia de nitrógeno de madera sin impregnar es muy similar al mejor rendimiento obtenido en atmósfera con presencia de aire. También es importante destacar que en ambas atmósferas se consiguieron mejores rendimientos a 400 °C. Y en cuanto a la especie la madera de *P. pseudostrabus* presentó mejores resultados en ambas.

Figura 6. Comparación entre los rendimientos de CA en atmósfera con presencia de nitrógeno y en presencia de aire. CAPI = Carbón activado de *P. leiophylla*, CAPp = Carbón activado de *P. pseudostrabus*, I = atmósfera con presencia de nitrógeno, NI = Atmósfera con presencia de aire, 400 y 500 = temperatura de activación.

5.3. Caracterización de los carbones activados

5.3.1. Adsorción de vapores de gasolina y amoníaco

La tabla 6 y figura 7 muestran la masa de NH₃ adsorbida por gramo de CA. Con el aumento de R se observa la tendencia a aumentar la capacidad de adsorción de amoníaco de los carbones obtenidos debido a que con el incremento del ácido fosfórico se hace más eficiente la deshidratación y fosforización de la celulosa incrementándose las reacciones con el ácido, aumentando el área de superficie porosa y la capacidad de adsorción (Diao y col., 2002; Romero-Anaya y col., 2011).

Tabla 6. Adsorción de vapores de gasolina en carbones activados

Carbón	NH₃ (mg/g)	Carbón	NH₃ (mg/g)
CAPi-I-400-1	231.35	CAPp-I-400-1	224.06
CAPi-I-400-2	425.90	CAPp-I-400-2	423.84
CAPi-I-400-3	613.18	CAPp-I-400-3	590.83
CAPi-I-500-1	240.11	CAPp-I-500-1	253.12
CAPi-I-500-2	479.34	CAPp-I-500-2	483.35
CAPi-I-500-3	652.21	CAPp-I-500-3	687.67

La temperatura de activación influye en la capacidad de adsorción del CA, los carbones obtenidos a 500 °C presentaron mayor adsorción (figura 7).

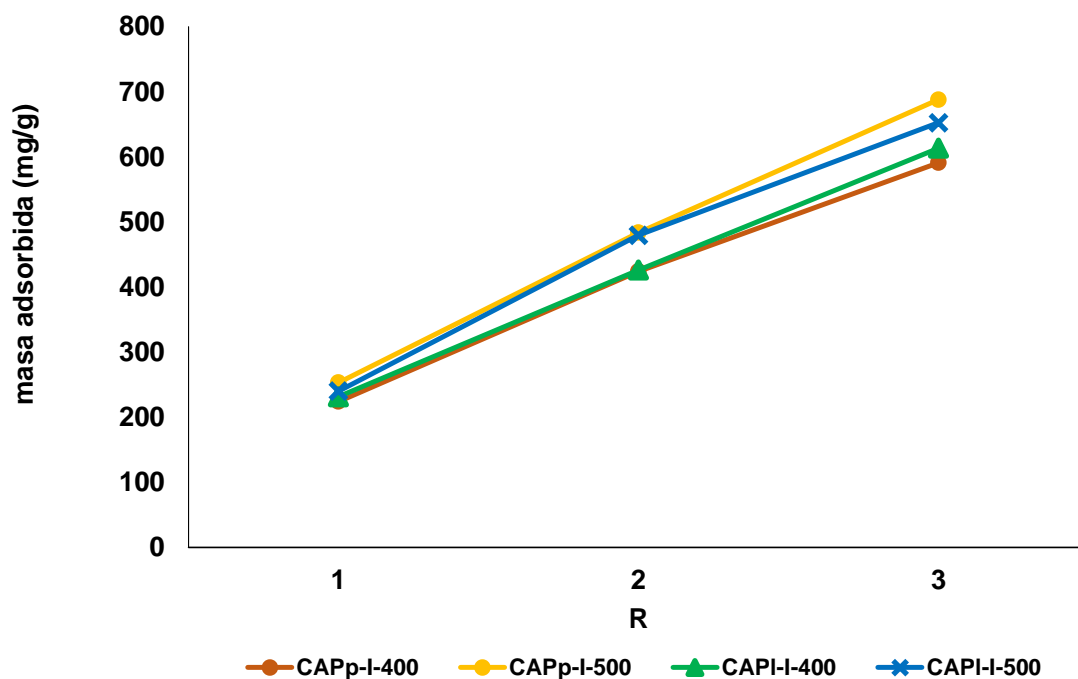


Figura 7. Influencia de R en la adsorción de NH₃. CAPI = Carbón activado de *P. leiophylla*, CAPp = Carbón activado de *P. pseudostrobus*, I = atmósfera en presencia de nitrógeno, NI = Atmósfera en presencia de aire, 400 y 500 = temperatura de activación.

La adsorción de mg de vapores de gasolina por un gramo de CA son presentados en la tabla 7.

Tabla 7. Adsorción de vapores de gasolina en carbones activados

Carbón	Gasolina (mg/g)	Carbón	Gasolina (mg/g)
CAPI-I-400-1	176.45	CAPp-I-400-1	133.25
CAPI-I-400-2	234.65	CAPp-I-400-2	211.75
CAPI-I-400-3	473.48	CAPp-I-400-3	482.34
CAPI-I-500-1	301.72	CAPp-I-500-1	228.34
CAPI-I-500-2	302.31	CAPp-I-500-2	252.86
CAPI-I-500-3	338.23	CAPp-I-500-3	370.13

Los resultados de adsorción de gasolina en función de R representados en la figura 8 muestran cómo con el aumento de R aumenta la capacidad de adsorción de esta mezcla de sustancias lo cual se corresponde con el aumento de la superficie meso y macroporosa de los carbones que facilita la entrada de moléculas grandes como son los hidrocarburos alifáticos y aromáticos que constituyen la gasolina, conduciéndolas hasta los microporos.

La adsorción de vapores de gasolina fue mayor en los CA con temperatura de activación de 500 °C en R = 1 y 2, sin embargo en R = 3 los CA con temperatura de activación de 400 °C tuvieron mayor adsorción. De igual manera entre la especies, el *P. leiophylla* presentó más adsorción que el *P. pseudostrobus* en R = 1 y 2, mientras que en R = 3 fue al contrario.

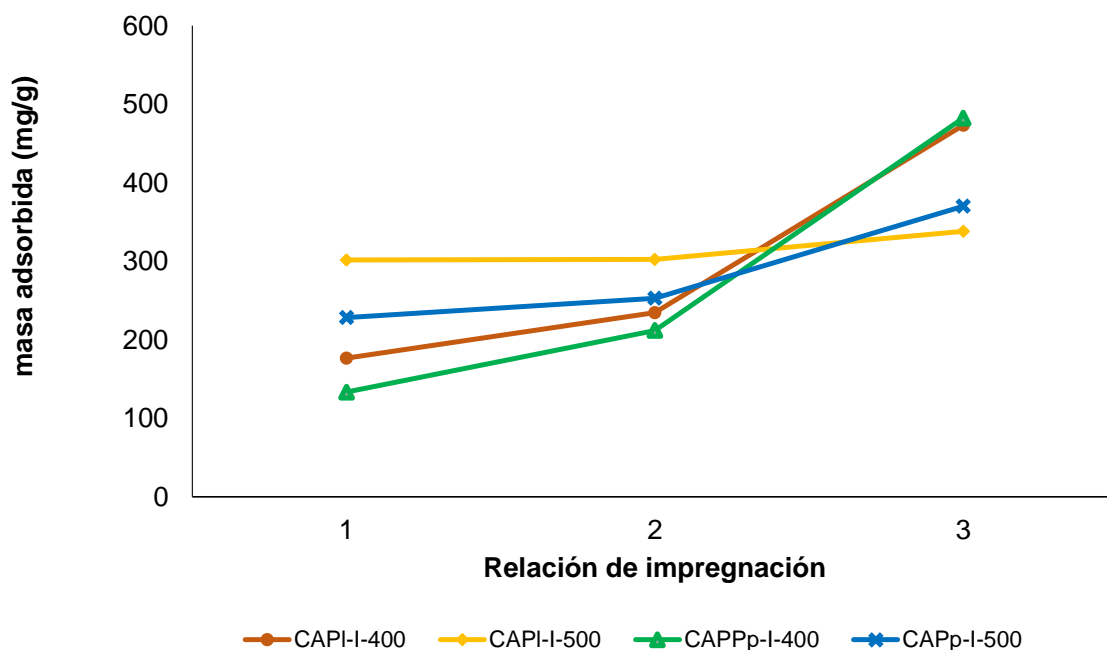


Figura 8. Influencia de R en la adsorción de vapores de gasolina. CAPI = Carbón activado de *P. leiophylla*, CAPP = Carbón activado de *P. pseudostrobus*, I = atmósfera en presencia de nitrógeno, NI = Atmósfera en presencia de aire, 400 y 500 = temperatura de activación.

5.3.2. Termogravimetría de carbones

La figura 9 y 10 muestran el comportamiento de los carbones activados de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus* respectivamente, sintetizados a 400 °C en atmósfera con presencia de nitrógeno y con R = 0 y 1.

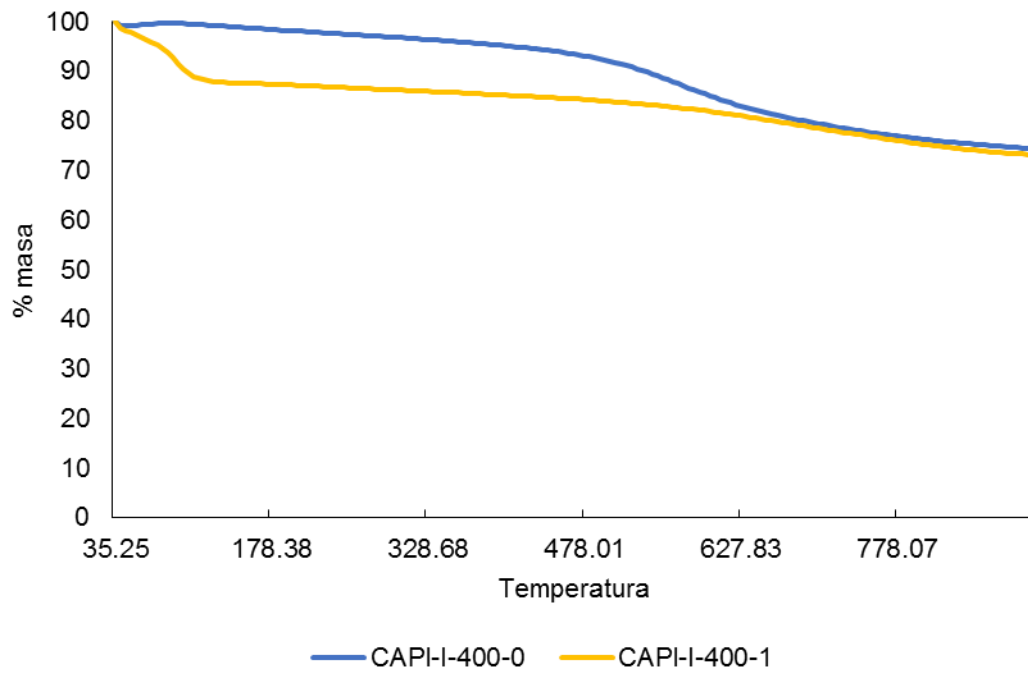


Figura 9. Pérdida de masa de los carbones activados. CAPI = carbón activado de *P. leiophylla*, I = realizado en atmósfera con presencia de nitrógeno, 400 = temperatura de activación, 0, 1= relación de impregnación

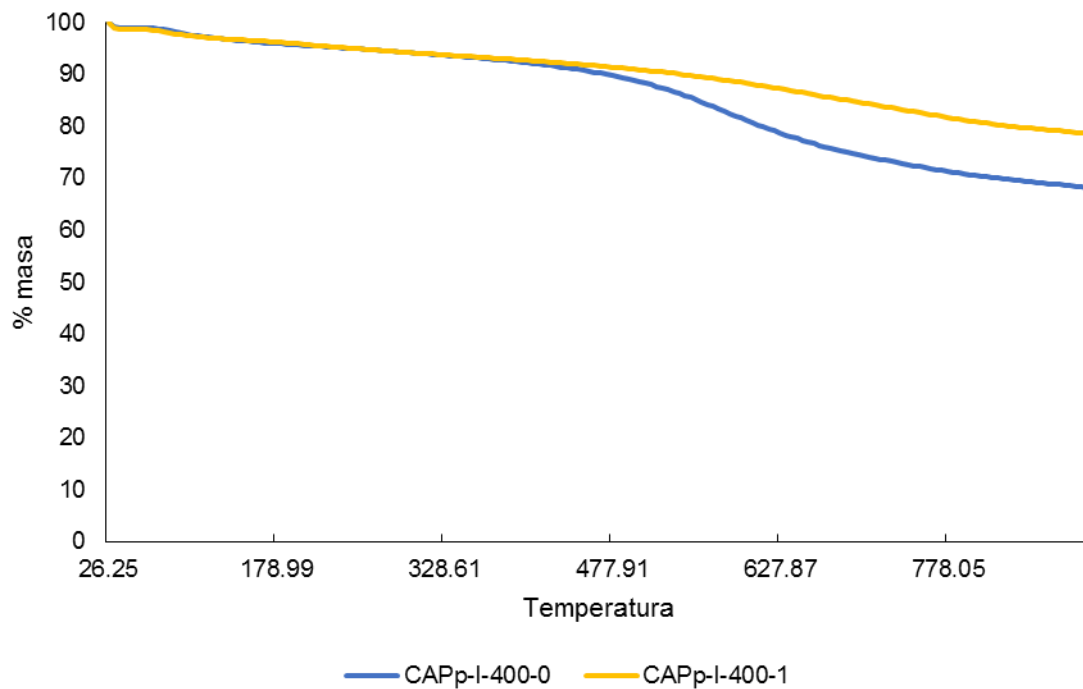


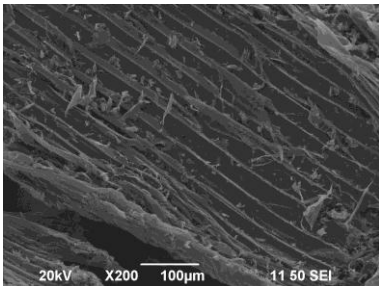
Figura 10. Pérdida de masa de los carbones activados de *P. pseudostrobis*. CAPp = carbón activado de *P. pseudostrobis*, I = realizado en atmósfera con presencia de nitrógeno, 400 = temperatura de activación, 0, 1= relación de impregnación

5.3.3. Microscopía de carbones

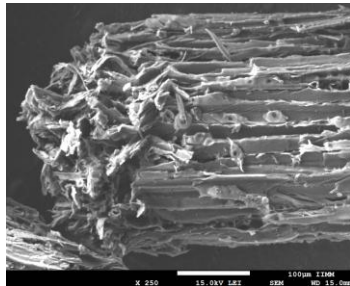
Pinus leiophylla

La figura 11 muestra el cambio de estructura superficial de un carbón sin activar y otro activado, mostrándose las grietas de contracción después de la activación (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

CAPI-I-500-0



CAPI-I-500-1



CAPI-I-500-2

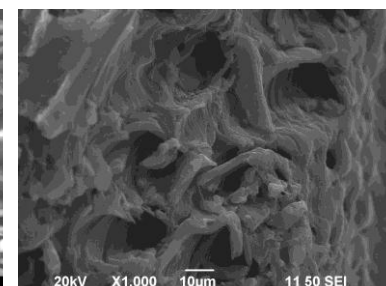
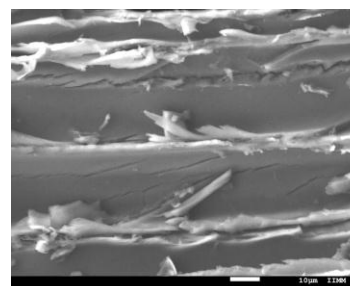
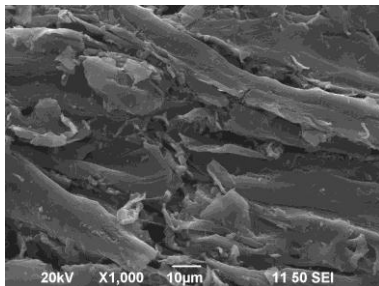
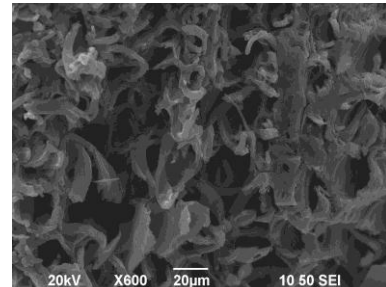
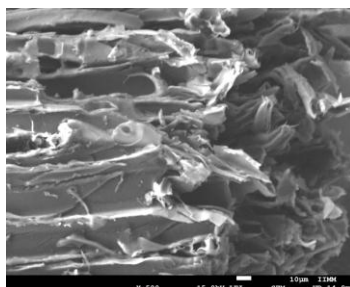
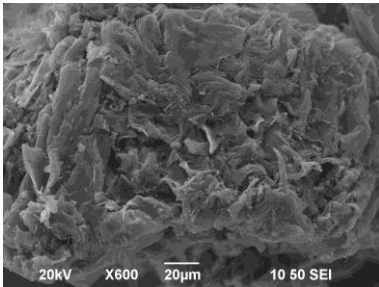
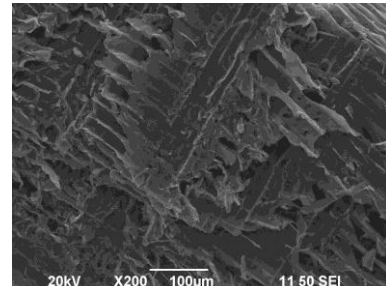


Figura 11. Micrografías de CAPI-I-500-0, CAPI-I-500-1 CAPI-I-500-2. CAPI = carbón activado de *P. leiophylla*, I = realizado en atmósfera con presencia de nitrógeno, 500 = temperatura de activación, 0, 1, 2= relación de impregnación

Pinus pseudostrabus

En la figura 11 se observa el cambio estructural de la superficie de los carbones activados con y sin impregnación.

CAPp-I-500-0

CAPp-I-500-1

CAPp-I-500-2

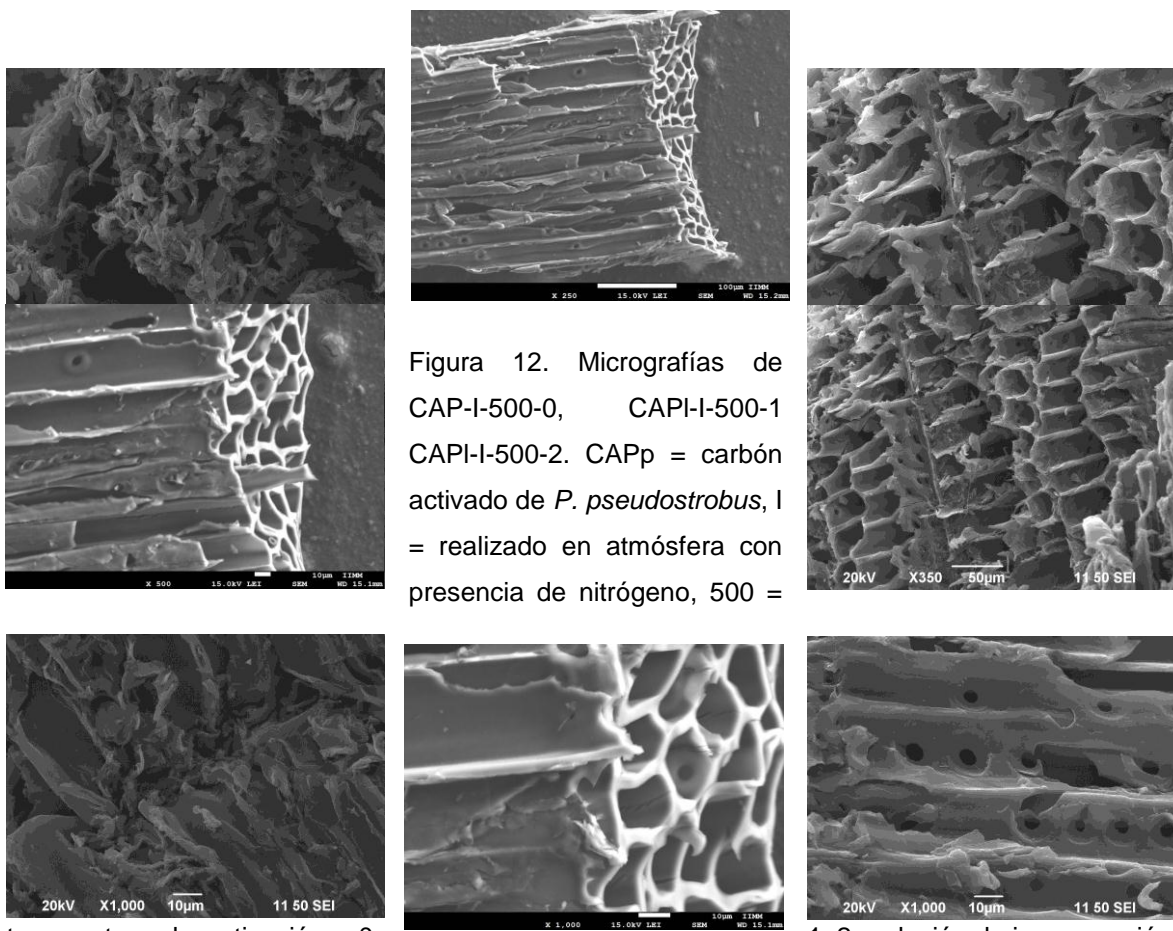


Figura 12. Micrografías de CAP-I-500-0, CAPI-I-500-1 CAPI-I-500-2. CAPp = carbón activado de *P. pseudostrobis*, I = realizado en atmósfera con presencia de nitrógeno, 500 =

temperatura de activación, 0,

1, 2= relación de impregnación

5.3.4. Área superficial y volumen de poros

Tabla 8. Área BET y volumen de poro de carbones activados con R-2 y de carbones sin activar obtenidos a 500 °C

Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)			
		Micro	Meso	Macro	Total
Pp 500-2	790.275	0.300	0.011	0.0007	0.3117
Pp 500-0	1.5014	-----	-----	-----	-----
Pl 500-0	1.4442	-----	-----	-----	-----
Pl 500-2	801.549	0.300	0.0159	0.0001	0.3159

Pp 500-2 = Carbón de *Pinus pseudostrobus* activado a 500 con R-2

Pp 500-0 = Carbón de *Pinus pseudostrobus* a 500 sin impregnar

Pl 500-2 = Carbón de *Pinus leiophylla* activado a 500 con R-2

Pl 500-0 = Carbón de *Pinus pseudostrobus* a 500 sin impregnar

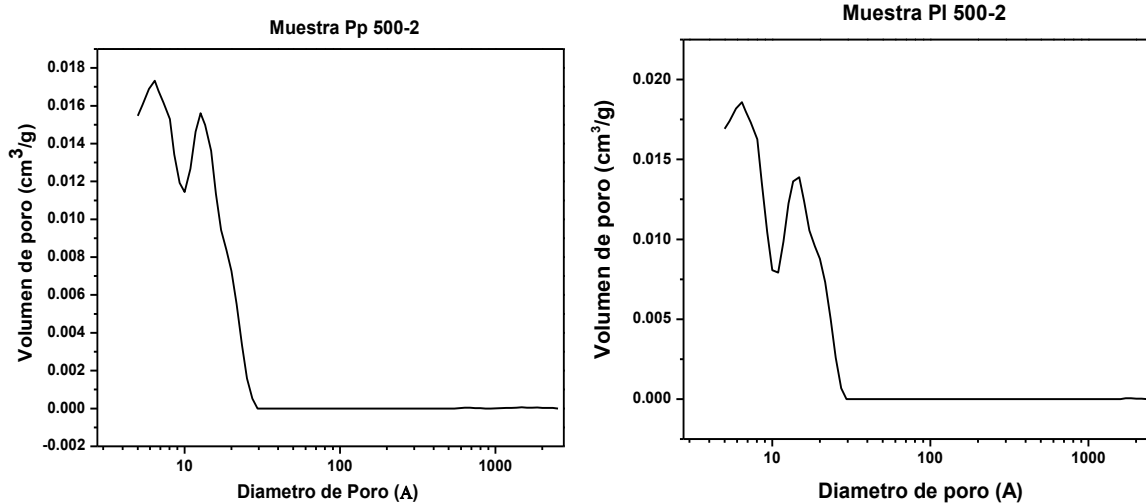


Figura 13. Volumen de poros de carbones activados.

6. CONCLUSIONES

- Haciendo una comparación de las condiciones para la obtención de carbones activados (CA) encontramos que los CA obtenidos en atmósfera con presencia de nitrógeno presentaron mayor rendimiento que en la atmósfera con presencia de aire, esto debido fundamentalmente a la presencia de este. Dentro de la atmósfera con presencia de aire la R=2 presentó mejor rendimiento que las R = 1 y 3, mientras que la temperatura de activación a 400 °C resultó ser mejor que 500 °C. En atmósfera con presencia de nitrógeno la R = 1 y la temperatura de activación de 400 °C tuvieron los mejores rendimientos. En lo que respecta a las especies, tanto en atmósfera presencia de aire como en presencia de nitrógeno el *P. pseudostrobus* presentó mayores rendimientos que el *P. leiophylla*.
- Si bien en atmósfera con presencia de nitrógeno a 400 °C y con R=1 se consiguieron los mayores rendimientos, es importante señalar que bajo estas condiciones de preparación del CA no se garantiza un desarrollo de la superficie porosa, sí se quiere tener un mayor desarrollo superficial es conveniente la utilización de una temperatura y R mayor. Lo anterior queda comprobado con el estudio de adsorción de NH₃ y de vapores de gasolina, donde se observa que conforme aumenta a mayor R la adsorción de estos incrementa, en ese mismo sentido los CA elaborados a 500 °C presentaron mayor adsorción tanto de NH₃ como de vapores de gasolina que los sintetizados a 400 °C.
- La influencia de la impregnación de ácido fosfórico queda demostrada con las micrografías, donde se aprecia cómo cambia la estructura del CA sin impregnar (R = 0) en relación con R = 1 y sobre con R =3 en la cual se observa el desarrollo de poros.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Acelas SN, López LD. Determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis del pino ciprés. *Química Nova* 2010; 33 (7): 1500-1505.
2. Alén R, Kuoppala E, Oesch P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1996; 36:137-148.
3. ASTM (American Society for the Testing and Material), "Test Method for Ash in Wood". International ASTM D1102-84. Segunda edición, Pensilvania, USA: Editorial: © ASTM International.
4. ASTM (American Society for the Testing and Materials), "Standard Guide for moisture Conditioning of Wood-Based Material", International ASTM D4933-99. Segunda edición, Pensilvania, USA: Editorial © ASTM International. 2004.
5. Baeyens J, Van de Velden M, Brems A, Janssens B, Dewil R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy* 2010; 35: 232-242.
6. Baskar C y col. (eds.), *Biomass Conversion*, DOI: 10.1007/978-3-642-28418-2_2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012. p. 95-101.
7. Blanco CJ, Bonelli PR, Cerella EG, Cukierman AL. Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2000; 39:4166-4172.
8. Blondeau J, Jeanmart H. Biomass pyrolysis at high temperatures: Prediction of gaseous species yields from an anisotropic particle. *Biomass and Bioenergy* 2012; 41:107-121.
9. Boukis I. Fast pyrolysis of biomass in a circulating fluidized bed reactor. PhDthesis. Birmingham: University of Aston; 1997.
10. Bridgwater AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 2003. 91:87–102.

11. Buffoni IN, Pompeo F, Santori G, Nichio NN. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production, *Catalysis Communications* 2009; 10(13):1656-1660.
12. Bulushev DA, Ross JRH Ross. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catalysis Today* 2010; 171:1-13.
13. Caturla F, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F. Preparation of activated carbón by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon* 1991; 29: 999-1007.
14. Chaffe AL, Knowles GP, Liang Z, Zhang J, Xiao P, Webley PA. CO₂ capture by adsorption: materials and process development. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1, p.11-18, 2007.
15. Chen M, Wang J, Zhang M, Chen M, Zhu X, Min F, Tan Z. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2008; 82:145-150.
16. Cordero T, Márquez F, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez JJ. Predicting heating values of lignocellulosic and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel* 2001; 80(1):1567-1571.
17. Demirbas A. *Biofuels. Securing the Planet's Future Energy Needs*. Springer. London. 2009. p. 71-72.
18. Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004; 72:243-8.
19. Demirbas A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management* 2000; 41:633-646.
20. Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy* 2003; 24 (2): 125–140.
21. Diao Y, Walawender WP, Fan LT. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresource Technology* 2002; 81:45-52.
22. Dobele G, Meier D, Faix O, Radtke S, Rossinskaja G, Telysheva G. Volatile products of catalytic flash pyrolysis of celluloses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2001; 58-59: 453-463.

23. Dobele G, Rossinakaja G, Telysheva G, Merier D, Faix O. Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999; 49:307–317.
24. Dubinin MM. Microporous structures and adsorption properties of carbonaceous adsorbents. *Carbon* 1983; 21(4):259-366.
25. Efika CE, Wu C, Williams PT. Syngas production from pyrolysis–catalytic steam reforming of waste biomass in a continuous screw kiln reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012; 95:87-94.
26. Ferdinand FW, Van de Steene L, Toure S, Volle G, Girard P. Pyrolysis of *Pinus pinaster* in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar. *Fuel Processing Technology* 2009; 90:75-90.
27. Fernández M, Autie M, Carrera M. Adsorción de dióxido de carbono y amoníaco en un carbonizado de cascara de coco. *Revista CENIC Ciencias Químicas* 2003; 34 (2):97-99.
28. Fierro V, Torne-Fernández V, Celzard A. Methodical study of the chemical activation of kraft lignin with KOH and NaOH. *Microporous Mesoporous Mater* 2006; 101:419-431.
29. Figueredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfao JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999; 37(9):1379-1389.
30. García R, Muñoz Y, Arriagada R, Soto-Garrido G. Phosphoric and boric acid activation of pine sawdust. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2003; 78: 1252-1258.
31. García-Lovera R, Muñoz-González Y, Arriagada-Acuña R, Soto-Garrido G. Activated carbons from peach stones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2008; 84:39-47.
32. González JF, González-García CM, Ramiro A, Ganan J, González J, Sabio E, Roman S, Turegano J. Use of almond residues for domestic heating. Study of the combustion parameters in a mural boiler. *Fuel Process Technology* 2005; 86:1351-1368.

33. Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed.; Academic Press Inc. (London) Ltd: London, UK 1982.
34. Griessacher T, Antrekowitsch J, Steinlechner S. Charcoal from agricultural residues as alternative reducing agent in metal recycling. *Biomass and Bioenergy* 2012; 39:139-146.
35. Hallet WLH, Clark NA. A model for the evaporation of biomass pyrolysis oil droplets. *Fuel* 2006; 85: 532-544.
36. Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2007; 11:1966-2005.
37. Izquierdo MT, Martínez de Yuso A, Rubio B, Pina MR. Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35:1235-1244.
38. Jagtoyen M, Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and White oak by H₃PO₄ activation. *Carbon* 1998; 36:1085-1097.
39. Jagtoyen M, Derbyshire F. Some consideration of the origins of porosity in carbons from chemically activated Wood. *Carbon* 1993; 31:1185-1192.
40. Jun W, Zhang M, Chen M, Min F, Zhang S, Ren Z. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermochimica Acta* 2006; 444: 110–114.
41. Kennedy JL, Vijaya JJ, Sekaran G. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2004; 43:1832-1838.
42. Kieseler S, Neubauer Y, Zoberl N. Ultimate and proximate correlations for estimating the higher heating value of hydrothermal solids. *Energy and Fuels*, American Chemical Society 2013; 27:898-918.
43. Kim KH, Eom IY, Lee SM, Choi D, Yeo H, Choi IG, Choi JW. Investigation of physicochemical properties of bio-oils produced from yellow poplar Wood

- (*Liriodendron tulipifera*) at various temperatures and residence times. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2011; 92: 2-9.
44. Laine J, Calafat A, Labady M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. Carbon 1989; 27:191-195.
 45. Liu H, Zhang J, Zhang C, Bao N, Cheng C. Activated carbons with well-developed microporosity and high surface acidity prepared from lotus stalks by organophosphorus compounds activations. Carbon 2013; 60: 289–291.
 46. Márquez-Montesino F. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES. Una profundización en el aprovechamiento de la biomasa forestal. Universidad de Pinar del Río. 2009. p. 5-6. ISBN: 978-959-16-1130-7.
 47. Márquez-Montesino F, Cordero T, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez-Jiménez JJ. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. Fuel 2002; 81:423-429.
 48. Márquez-Montesino F, Cordero-Alcántara T, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez-Jiménez JJ. Gasificación con CO₂ de carbonizados de aserrín de *Pinus caribea* Morelet var. Cariba. Revista Chapingo. Serie ciencias forestales y del ambiente 2004; 10(2):119-124.
 49. Márquez-Montesino F, Zanzi-Vigouroux R, Birbas D, Aguilar-Trujillo L, Ramos-Robaina BA. Carbón activado de semillas de tomate para adsorción de vapores de amoníaco, benceno y gasolina. Ingeniería Mecánica 2013; 16 (2):83-90.
 50. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon, 1ra Edición, Elsevier Ltd (Ed.) 2006.
 51. Molina-Sabio M, Muñecas MA, Rodríguez-Reinoso F, McEnaney B. Adsorption of CO₂ and SO₂ on activated carbons with a wide range of micropore size distribution. Carbon 1995; 33 (12):1777-1780.
 52. Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F, Caturla F, Sellés. Porosity in Granular Carbons Activated with Phosphoric Acid. Carbon 1995; 33: 1105.
 53. Moltó Berenguer J. Descomposición térmica de residuos textiles: estudio cinético y formación de contaminantes. TESIS DOTORAL. Universidad de Alicante. Alicante, España. 2007.

54. Müller-Hagedorn M, Bockhorn H, Krebs L, Müller U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different Wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2003; 68-69: 231–249.
55. Nunell GV, Fernández ME, Bonelli PR, Cukierman AL. Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater. *Biomass and Bioenergy* 2012; 44:87-95.
56. Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end user. *Energy and Fuels*; 13:914-921.
57. Oasmaa A, Kuoppala E, Solantausta Y. Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid. *Energy and Fuels* 2003; 17:433-443.
58. Pande M y Bhaskarwar AN, *Biomass Conversion. The Interface of Biotecnology, Chemistry and Materials Science. Chapter 1 Biomass conversión to Energy.* Springer. New York. 2012. p. 7-27.
59. Ponomarev DA, Spitsyn AA, Piyalkin VN. Thermal methods to obtain liquid fuels and other products from wood. *Russian Journal of General Chemistry* 2012; 82(5): 1006–1012.
60. Prins WW. Technical and non-technical barriers for implementation of fast pyrolysis technologies. In: Bridgwater AV, editor. *Fast pyrolysis of biomass: a handbook*, vol. 3. Newbury: CPL Press; 2005. p. 207–16.
61. Puziy AM, Poddubnaya OI, Martínez- Alonso A, Suárez-García F, Tascón JMD. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon* 2005; 43:2857-2868.
62. Raveendran K, Ganesh A, Khilar KC. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel* 1996; 75:987–98.
63. Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M, Muñecas MA, McEnaney B. Adsorption of CO₂ and SO₂ on activated carbons a wide range of micropore size distribution. *Carbon* 1995; 33 (12):1777-1782.
64. Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio, Muñecas MA. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *Journal of Physical Chemistry* 1992; 96(6):2707-2713.

65. Rodríguez-Reinoso F. Preparation and characterization of activated carbons. Carbon and Coal Gasification, Science and Technology, Serie E: Applied Sciences, 1st ed, UK, 1986; p. 601-609, 1986.
66. Romero-Anaya AJ, Molina A, Garcia P, Ruiz-Colorado AA, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants. Biomass and Bioenergy 2011; 35:1196-1204.
67. Rosas JM, Bedia J, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. Fuel 2009; 88:19-26.
68. Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes J H, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW, Unger KK. Recommendations for the characterization of porous solids, IUPAC. Pure and appl. chem. 1994; 66 (8):1742-1756.
69. Saha D y Deng S. Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂, CH₄, N₂O, and NH₃ on ordered mesoporous carbon. Journal of Colloid and Interface Science 2010; 345:402–409.
70. Seifert T (ed.), Bioenergy from Wood: Sustainable Production in the Tropics, Managing Forest Ecosystems 26, DOI 10.1007/978-94-007-7448-3_7, © Springer Science+Business Media Dordrecht 2014. p. 139-142.
71. Senneca O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. Fuel Processing Technology 2007; 88:87-97.
72. Sensöz S. Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions. Bioresource Technology 2003; 89: 307-311.
73. Shafizadeh F. Introduction to pyrolysis of biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1982; 3:283–305.
74. Sing KSW. The use of physisorption for the characterization of microporous carbons. Carbon 1989; 27 (1):5-11.
75. Smolders K, Van de Velden M, Baeyens J. Operating parameters for the bubbling fluidized (BFB) and circulating fluidized bed (CFB) processing of biomass, In: Proceedings of “use of renewables”, Achema: Frankfurt; 2006. Paper 1030.

76. Solum MS, Pugmire RJ, Jagtoyen M, Derbyshire F. Evolution of carbon structure in chemically activated carbon. *Carbon* 1995; 33:1247–1254.
77. Soo-Jin P y Ki-Dong K. Adsorption behaviors of CO₂ and NH₃ on chemically surface-treated activated carbons. *Journal of colloid and interface Science*, p. 186-189, 1999.
78. Song M, Jin B, Xiao R, Yang L, Wu Y, Zhong Z, Huang Y. The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. *Biomass and Bioenergy* 2013; 48:250-256.
79. Su Y, Luo Y, Wenguang W, Zhang Y, Zhao S. Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012.
80. Tancredi N, Cordero T, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez JJ. Activated carbons from Uruguayan eucaliptus Wood. *Fuel* 1996; 75:1701-1706.
81. Toles C, Rimmer S, Hower JC. Production of activated carbons from a Washington lignite using phosphoric acid activation. *Carbon* 1996; 34:1419-1426.
82. Vargas DP, Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Study of CO₂ adsorption in functionalized carbón. *Adsorption* 2013; 19:323-329.
83. Villaplana-Ortego E, Lillo-Ródenas MA, Alcañiz-Monge J, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Isotropic petroleum pitch as a carbón precursor for the preparation of activated carbons by KOH activation. *Carbon* 2009; 47: 2112-2143.
84. Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management* 2004; 45: 651-671.
85. Zabaniotou AA, Kalogiannis G, Kappas E, Karabelas AJ. Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics. *Biomass and Bioenergy* 2000; 18:411–420.
86. Zuo S, Xiao Z, Yang J. Evolution of gaseous products from biomass pyrolysis in the presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012; 95:236-240.

CAPITULO II

ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS

1. MARCO TEÓRICO

1.1. ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico es la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperaturas controlado. Cuando lo que se mide es la masa o el cambio de masa que experimenta la sustancia, se está llevando a cabo un estudio termogravimétrico (Moltó, 2007). Las técnicas tradicionales de análisis térmico proporcionan información de las propiedades termo-físicas del material.

1.2. CINÉTICA QUÍMICA DE BIOMASA

Los datos cinéticos de la pirólisis de materiales lignocelulósicos son útiles cuando se trata con la producción de gases combustibles (Soltes, 1983; Bridgwater, 1995), química y energía, carbón vegetal y carbón activado (Reinoso, 1986). Los parámetros cinéticos presentes en la literatura están usualmente basados en modelos, los cuales dependen de las variables experimentales tales como la velocidad de calentamiento (cuando se basan en un análisis térmico dinámico), la cantidad inicial y tamaño de partícula del material. La pirólisis es un tema complejo, si bien usualmente se considera que sus componentes reaccionan de forma independiente, y por tanto su comportamiento global es la suma del comportamiento individual de sus componentes (Ward y Braslaw, 1985; Bilbao y col., 1989).

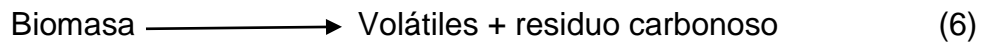
El conocimiento de la composición química, el comportamiento térmico y la reactividad de la biomasa es muy importante para el diseño y operación efectiva de las unidades de conversión termoquímica. Las técnicas termoanalíticas particularmente la termogravimetría (TG) y la termogravimetría derivativa (DTG), proveen esta información de manera sencilla (Yoon y col., 2012; Aboulkas y col., 2008). En los análisis TG-DTG, dos o tres picos usualmente aparecen los cuales pueden ser asignados a la hemicelulosa, celulosa y lignina, indicando que aunque

hay interacciones entre las fracciones, su identidad se mantiene (Granada y col., 2012).

Los datos experimentales son obtenidos generalmente por termogravimetría, midiendo la masa de las muestras y su relación con la pérdida de masa de la misma. Cuando el objetivo está enfocado en el proceso global de la descomposición térmica o cuando el producto sólido es el principal interés, esta opción para obtener datos es práctica y muy usada. En cuanto al método experimental, hay dos alternativas: la termogravimetría dinámica, donde las muestras son sometidas a un incremento de temperaturas (normalmente a velocidad de calentamiento constante), y la otra alternativa es la termogravimetría isotérmica. En la práctica calentar la muestra a la temperatura de reacción requiere de un cierto tiempo, y por lo tanto condiciones no isotérmicas pueden estar envueltas en los instantes iniciales. Esto es importante en el caso de los materiales lignocelulósicos, los cuales son altamente reactivos a moderadas temperaturas. Es por esta razón que la termogravimetría dinámica es más usada en los estudios de degradación térmica de biomasa (Órfão y Figueredo, 2001).

Hay métodos cuantitativos que pueden ser aplicados en las curvas de TGA para obtener los parámetros cinéticos. Los parámetros cinéticos usualmente incluyen la energía de activación, el factor pre-exponencial y el orden de reacción. Los resultados del análisis térmico muestran que la energía de activación es el factor dominante en la ecuación de reactividad. La energía de activación afecta la sensibilidad de la temperatura en la velocidad de reacción, aunque el factor pre-exponencial está relacionado más con la estructura del material. Por lo tanto la reactividad de la biomasa está caracterizada por su energía de activación (Ella y col., 2005). Sin embargo, estos parámetros cinéticos son altamente dependientes de las condiciones experimentales tales como la velocidad de calentamiento, el tamaño de la muestra, la humedad de la muestra y el medio de calentamiento (Yurdakul y Atimtay, 2009). Un buen conocimiento de la cinética del proceso es fundamental para el diseño de las plantas de tratamiento térmico.

El estudio cinético de la descomposición térmica de un material se lleva a cabo proponiendo un modelo cinético, en el que se plantea si la descomposición se produce en uno o varios procesos. El modelo cinética global asume que el fenómeno de desvolatilización procede en una única reacción, donde los volátiles son la suma de los gases y alquitranes:



La ley cinética de descomposición del sólido se expresa del modo siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (7)$$

donde: α es la conversión a tiempo t , k es la constante cinética y $f(\alpha)$ es la función de conversión . La constante cinética k se expresa mediante la ley de Arrhenius:

$$k = A e^{(-Ea/RT)} \quad (8)$$

donde Ea es la energía de activación (kJ mol^{-1}), T es la temperatura absoluta (K), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia.

La conversión α se define como:

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (9)$$

donde m_i es la masa inicial de la muestra, m_a es la masa actual y m_f es la masa final del residuo.

La combinación de las ecuaciones (7) y (8) da una expresión fundamental (10) de métodos analíticos para calcular los parámetros cinéticos basándose en resultados obtenidos con TGA.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{(-Ea/RT)} \quad (10)$$

La función de conversión $f(\alpha)$ y su derivada $f(\alpha)/dt$ son usadas para describir una orden de reacción uno en estado sólido, es por ello que muchos autores establecen la función matemática $f(\alpha)$ a la siguiente expresión:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (11)$$

donde n es la orden de reacción. Substituyendo la ecuación (11) en la ecuación (10) tenemos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{(-Ea/RT)} \quad (12)$$

Para experimentos de TGA no-isotérmicos a una velocidad de calentamiento lineal $\beta = dT/dt$, la ecuación (12) se puede escribir como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{(-Ea/RT)} \quad (13)$$

Esta ecuación expresa la fracción consumida del material en el tiempo (Slopiecka y col., 2012).

Existen métodos que permiten obtener los parámetros cinéticos de una reacción en estado sólido sin conocer el mecanismo de reacción. El método de Kissinger (Kissinger, 1956) se aplica en modelos libres no-isotérmicos, donde para evaluar los parámetros cinéticos no es necesario calcular la E_a para cada valor de conversión. Este método permite obtener el valor de la energía de activación al graficar $\ln(\beta/T_m^2)$ contra $1000/T_m$ para una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento (β), donde T_m es el pico de la temperatura de la curva del DTG. La energía de activación se calcula de la pendiente de la gráfica, la cual es igual a $-E_a/R$.

El método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Flynn y Wall, 1966; Ozawa, 1965) permite obtener la energía de activación aparente al graficar el logaritmo natural de las velocidades de calentamiento ($\ln\beta$) contra $1/T_\alpha$, la cual representa la relación lineal de un valor dado de conversión a diferentes velocidades de calentamiento. Para poder determinar los parámetros cinéticos por este método es necesario hacer por lo menos tres corridas con diferentes velocidades de calentamiento. De igual manera que el método de Kissinger la energía de activación se calcula de la pendiente de la gráfica ($-E_a/R$).

Con el método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Kissinger, 1956; Akahira y Sunose, 1971) la energía de activación aparente se puede determinar al graficar $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ contra $1000/T_\alpha$ para un valor dado de conversión, donde la energía de activación es $-E_a/R$.

Dado que la inmensa mayoría de los análisis térmicos se llevan a cabo a una velocidad de calentamiento constante, Lyon (Lyon, 1997; Hu y col., 2007; Sánchez y col., 2009; Jiang y col., 2014) buscó desarrollar una aproximación más útil para la integral de Arrhenius bajo condiciones experimentales de un programa de temperatura lineal y ampliar estos resultados de la determinación inequívoca de los parámetros cinéticos de Arrhenius estableciendo el método de la isoconversión cuya expresión final es:

$$A = \frac{\beta * (E + 2 * R * T_{\alpha}) * e^{E_{a}/RT_{\alpha}}}{R * T_{\alpha}^2} \quad (14)$$

donde β es la tasa de calentamiento en K s^{-1} , T_{α} es la temperatura final en K, E_a es la energía de activación promedio, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

2. ANTECEDENTES

El análisis termogravimétrico ha sido ampliamente usado para estudiar la cinética y los rendimientos de los productos de la pirólisis, y numerosos ejemplos están disponibles en la literatura.

Slopiecka y col. (2012) realizaron un estudio cinético del proceso de pirólisis lenta de madera de poplar (*Populus L.*) en un analizador termogravimétrico. Midieron la pérdida de pesos por TGA en atmósfera de nitrógeno, las muestras fueron calentadas de 298 a 973 K (25-700 °C) con cuatro velocidades de calentamiento distintas 2, 5, 10 y 15 K min⁻¹. Para determinar la energía de activación y el factor pre-exponencial compararon los métodos de Kissinger, FWO y KAs, resultando energías de activación de 153.92 kJ mol⁻¹, 158.58 kJ mol⁻¹ 157.27 kJ mol⁻¹ respectivamente, de igual manera el factor pre-exponencial fue 2.14 x 10¹² min⁻¹, 7.93 x 10¹³ min⁻¹ y 1.69 x 10¹³ min⁻¹ para cada método.

Acelas y col. (2010) estudiaron la pirólisis de madera de pino ciprés en un analizador termogravimétrico a seis diferentes velocidades de calentamiento desde 5 hasta 40 °C min⁻¹, determinando los parámetros cinéticos por el método diferencial y el de velocidad máxima, encontrando valores para la energía de activación de 113.57 y 157.32 kJ mol⁻¹.

Reina y col. (1998) determinaron los parámetros cinéticos de tres diferentes residuos de madera (muebles viejos, madera del bosque, pellets usados) mediante termogravimetría usando técnica dinámica e isotérmica. Las energías de activación fueron 129.36, 136.18 y 127.61 kJ/mol, mientras que los factores pre-exponenciales fueron 1.91 x 10⁷, 3.38 x 10⁷ y 1.23 x 10⁷ s⁻¹ para la madera de muebles viejos, madera del bosque y pellets usados respectivamente

Diversos estudios además de los ya mencionados están presentes en la literatura, entre los que se encuentran el llevado a cabo por Granada y col. (2012) quienes probaron ocho muestras de biomasa en un analizador termogravimétrico bajo

condiciones dinámicas, empleando como velocidades de calentamiento 5, 20 y 50 °C min⁻¹ y calentando la muestra hasta 1000 °C; por su parte Várhegyi y col. (1997) utilizaron el método de cuadrados mínimos para evaluar las curvas termogravimétricas a diferentes programas de calentamiento; así mismo Lapuerta y col. (2004) analizaron muestras de pino marítimo (*Pinus pinaster*) por termogravimetría bajo atmósferas inerte y oxidante, calentando las muestras hasta 1100 K con velocidades de calentamiento de 10, 30, 40, 50 y 60 K min⁻¹. Senneca (2007) efectuó experimentos termogravimétricos no isotérmicos de tres tipos de biomasa en condiciones inertes y oxidación moderada obteniendo los parámetros cinéticos por análisis de regresión lineal de las curvas DTG de acuerdo a los métodos de Friedman (1963) y Kissinger (1956); por otro lado Fisher y col. (2002) calcularon los parámetros cinéticos para observar el comportamiento termolítico de pequeñas muestras de materiales celulósicos.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el comportamiento térmico de la celulosa, lignina y madera de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*
- Determinar los parámetros cinéticos de la pirólisis de la celulosa, lignina y madera de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*

4. METODOLOGÍA

4.1. ANÁLISIS TÉRMICO DE CELULOSA, LIGNINA Y MADERA

Se llevó a cabo el análisis térmico dinámico (no-isotérmico) de celulosa, lignina y madera del *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*, para lo cual se utilizaron alrededor de 11 mg de cada muestra que se pesaron en una balanza analítica marca OHAUS con precisión de 0.001g. Como porta muestra se utilizaron crisoles de alúmina (Al_2O_3). La muestra de madera se usó en forma de aserrín con tamaño de partícula de 1-2 mm. Las pruebas se llevaron a cabo en una termobalanza marca NETZSCH STA 449F3 con un programa de calentamiento (figura 14) que inició a los 35 °C, se calentó la muestra hasta los 700 °C con un flujo de nitrógeno de 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 K min⁻¹. Este programa de calentamiento se empleó para celulosa, lignina y madera de las dos especies.

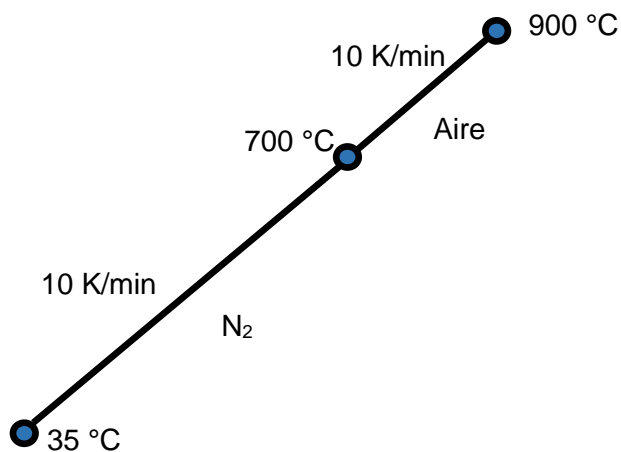


Figura 14. Programa de calentamiento para evaluar el comportamiento térmico de celulosa, lignina y madera de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*.

Los datos arrojados en el análisis se procesaron en el software NETZSCH Proteus Thermal Analysis, en donde se determinó el comportamiento térmico de cada muestra.

4.2. PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA PIRÓLISIS DE CELULOSA, LIGNINA Y MADERA

4.2.1. Análisis termogravimétrico

Los datos para la determinación de los parámetros cinéticos se obtuvieron mediante termogravimetría en una termobalanza NETZSCH STA 449F3. Se utilizó una balanza analítica marca OHAUS con precisión de 0.001g para pesar las muestras, las cuales se colocaron en crisoles de Al_2O_3 para su análisis. El programa de calentamiento (figura 15) del análisis de las muestras de celulosa, lignina y madera de ambas especies inició a los 35 °C y terminó a los 700 °C, con un flujo de nitrógeno de 100 ml min^{-1} para mantener atmósfera inerte, se emplearon tres velocidades de calentamiento 10, 20 y 30 K min^{-1} .

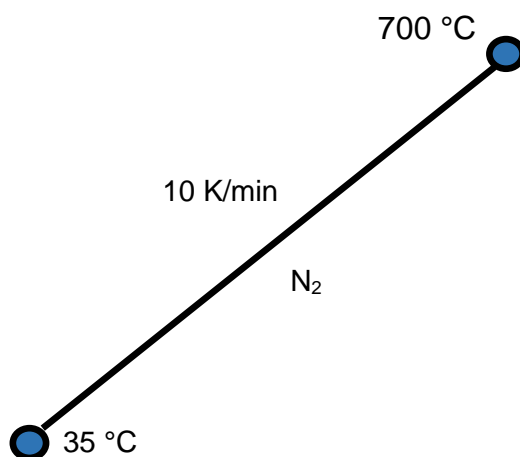


Figura 15. Programa de calentamiento para la obtención de datos para la cinética de la pirólisis de celulosa, lignina y madera de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*.

Con ayuda del software NETZSCH Proteus Thermal Analysis se analizaron los datos obtenidos de las pruebas.

4.2.2. Determinación de los parámetros cinéticos

Para la determinación de energía de activación (E_a) y factor pre-exponencial (A) se utilizó el método FWO, suponiendo que el orden de reacción (n) es igual a 1. El análisis termogravimétrico se realizó a tres velocidades de calentamiento (β), 10, 20 y 30 K min⁻¹ para cada muestra, por lo tanto se llevaron a cabo 18 pruebas. La E_a para las seis muestra (celulosa, lignina y madera de las dos especies) se determinó de la siguiente manera:

- Se calculó la conversión (α) para cada β mediante la ecuación (9)
- Se designaron cinco α iguales para cada muestra y se tomó la temperatura (T) en K correspondiente a dicha α
- Para cada α se calculó el $\ln\beta$ y se hizo la relación $1/T$, donde T representa la temperatura correspondiente a cada α y β
- Se graficó $\ln\beta$ contra $1/T$ de cada α , y se añadió la línea recta de tendencia, por lo tanto se tuvieron así cinco rectas por muestra
- La E_a se calculó para las α asignadas a las muestras, por medio de la pendiente de las rectas siendo $m = -E_a/R$
- Se promedió la E_a para obtener la energía de activación aparente
- Se calculó el factor pre-exponencial (A) con la ecuación (14) para las tres β de cada muestra y se promedió el A de estas tres β

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA CELULOSA, LIGNINA Y MADERA

La figura 16 muestra la descomposición térmica de la celulosa de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus* hasta los 700 °C, donde se puede ver que la mayor parte de la descomposición térmica de la celulosa ocurre dentro de una región, entre 300 y 370 °C donde se pierde cerca del 80% de la masa, resultados similares a los obtenidos por Cordero (1990) y Baeyens (2010). El residuo sólido (carbón) a la temperatura final fue de 8 y 14 % de la masa inicial para de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus* respectivamente.

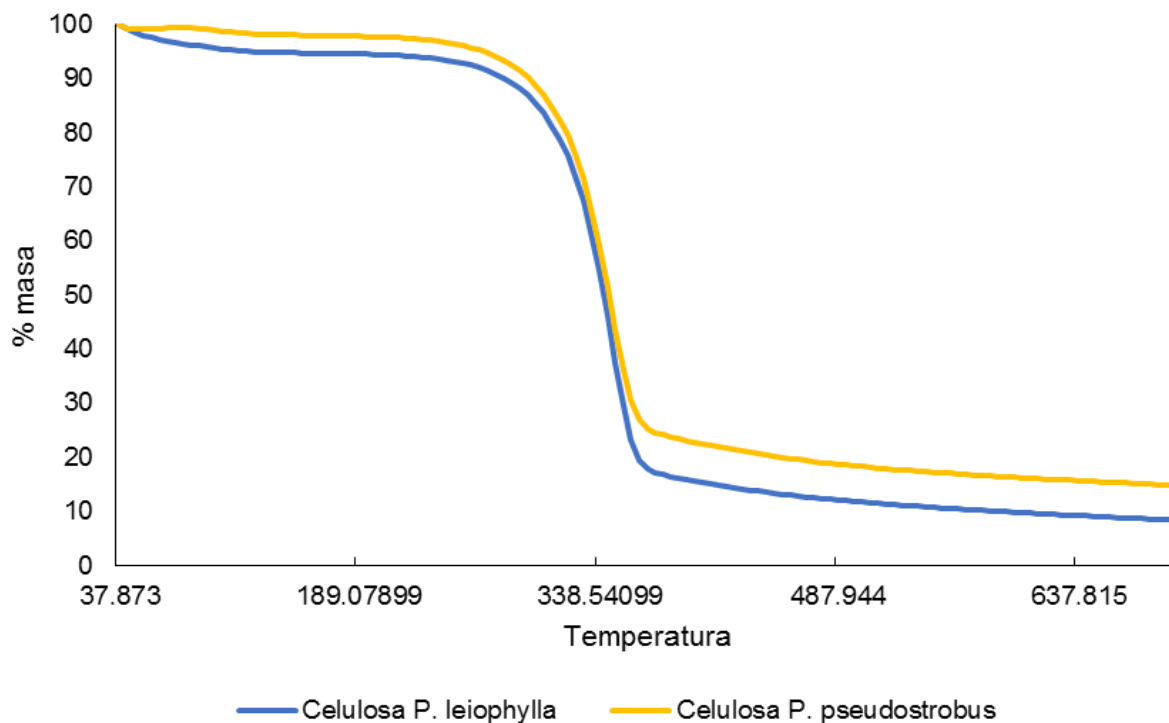


Figura 16. Termograma de la descomposición térmica de la celulosa a los 700 °C.

La lignina inicia su degradación a baja temperaturas y termina alrededor de los 900 (Izquierdo y col., 2011), su rango de temperatura para degradación es más amplio que el de la celulosa. En la lignina hay dos etapas características, una entre los 200 y 550 °C donde la pérdida de masa es significativa y se lleva la mayor parte de esta, mientras que por encima de los 600 °C la pérdida de masa empieza a ser poco significativa (Cordero y col., 1990). Como vemos en la figura 17 la lignina presenta un comportamiento térmico estable, a los 700 °C sólo ha perdido el 58 y 48% de su masa inicial la lignina de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus* respectivamente, es decir que su residuo sólido final es de alrededor del 42 y 52% de su masa original, lo cual está de acuerdo a lo reportado por otros autores (Tang, 1967; Otani y col., 1984; Shafizadeh, 1982). La masa final sólida de lignina es notablemente mayor al de la celulosa en ambas especies.

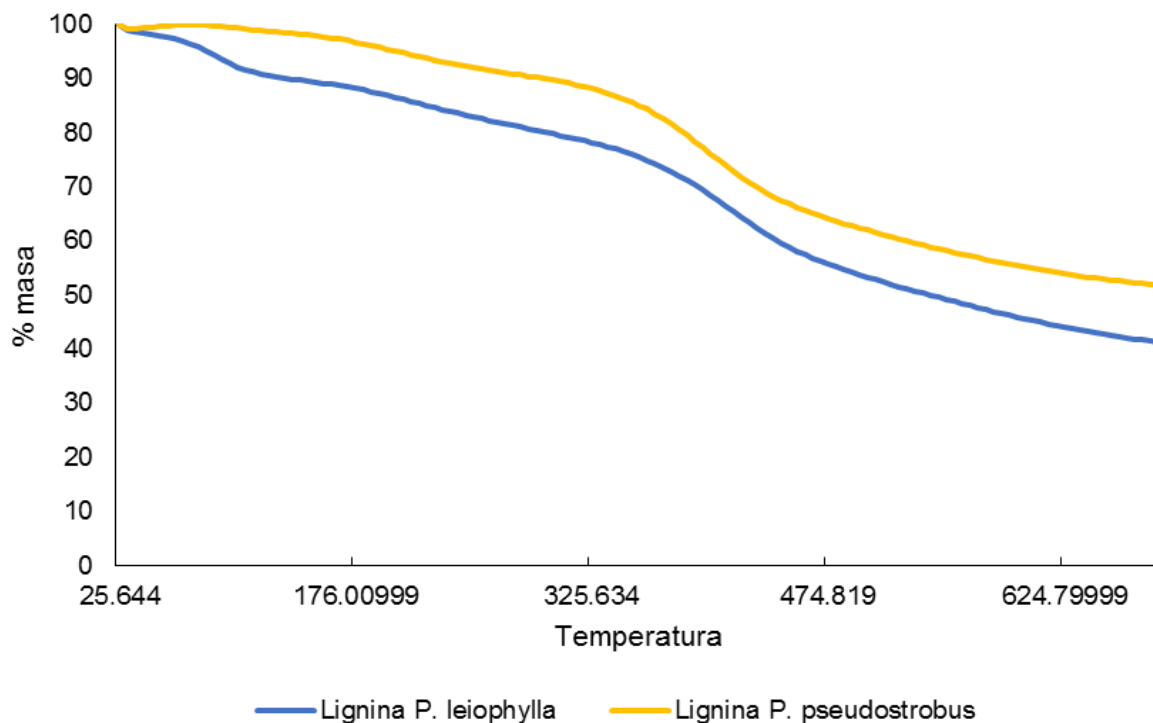


Figura 17. Termograma de la descomposición térmica de la lignina a los 700 °C.

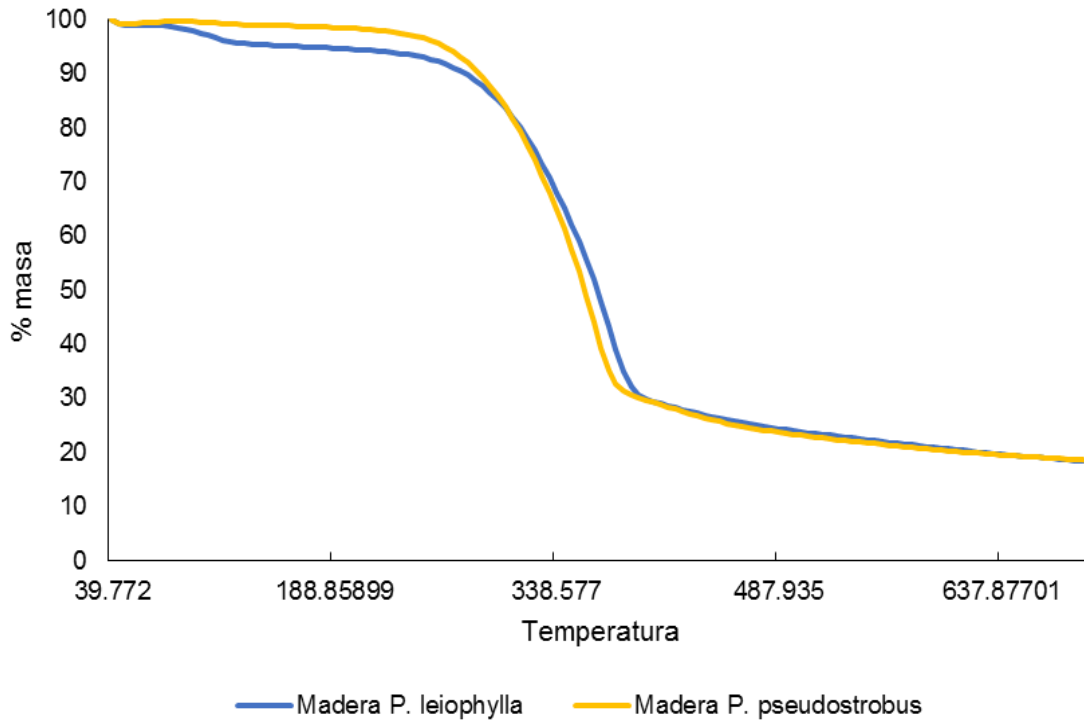


Figura 18. Termograma de la descomposición térmica de la madera a los 700 °C.

El comportamiento térmico de la madera está directamente relacionado con el de la celulosa, por lo que este va ser muy semejante al de la celulosa, lo cual se puede ver en la figura 18, donde hay una deshidratación entre los 100 y 200 °C, y después una despolimerización entre los 300 y 400 °C, etapa en la cual se lleva a cabo la pérdida más importante de masa entre el 50 y 60% de la inicial, resultados semejantes a los publicados por otros autores (Cordero y col., 1990; Baeyens, 2010). El residuo sólido final de la pirólisis fue prácticamente el mismo para ambas especies entre el 17 y 20% de la masa de partida.

5.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA PIRÓLISIS DE LA CELULOSA, LIGNINA Y MADERA

Las figuras 19, 20, 21, 22, 23 y 24 muestran la gráficas FWO de celulosa, de lignina y de madera de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus* respectivamente, para diferentes valores de conversión (0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7). De estas graficas se calculó con la pendiente de cada recta (correspondiente a una conversión) la E_a para cada conversión utilizando la siguiente expresión:

$$E_a = -mR$$

donde m es la pendiente de la recta y R es la constante de los gases,

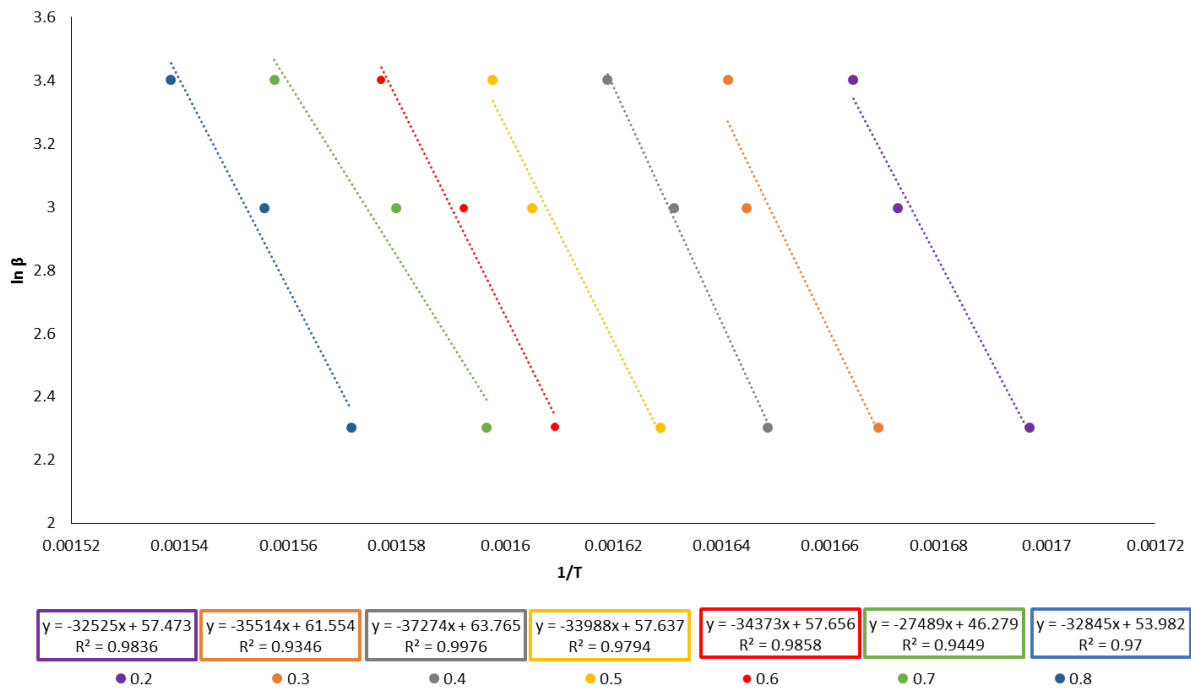


Figura 19. Gráfica FWO de celulosa de *P. leiophylla* para diferentes valores de conversión

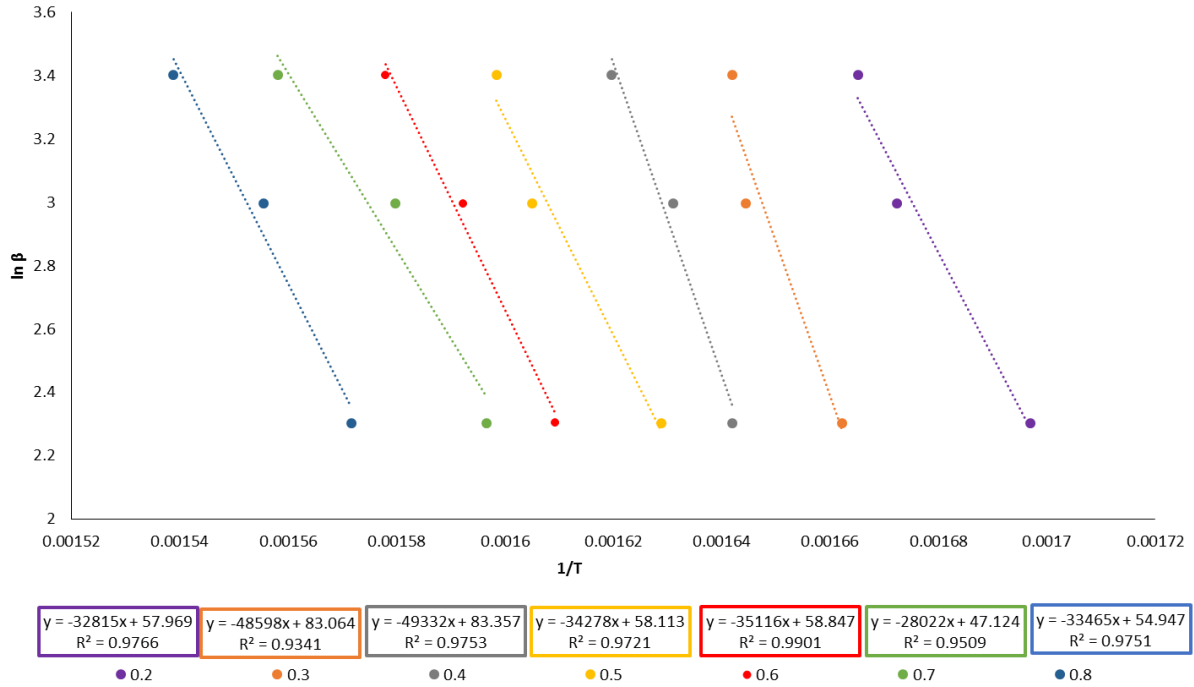


Figura 20. Gráfica FWO de celulosa de *P. pseudostrobis* para diferentes valores de conversión

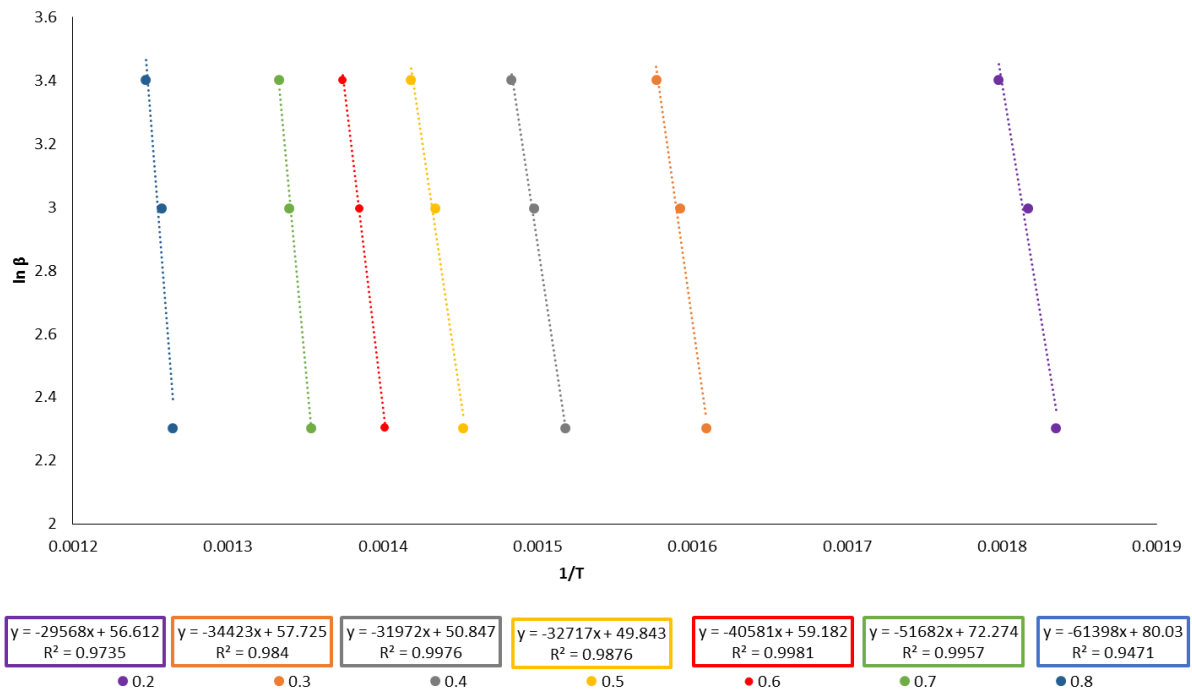


Figura 21. Gráfica FWO de lignina de *P. leiophylla* para diferentes valores de conversión

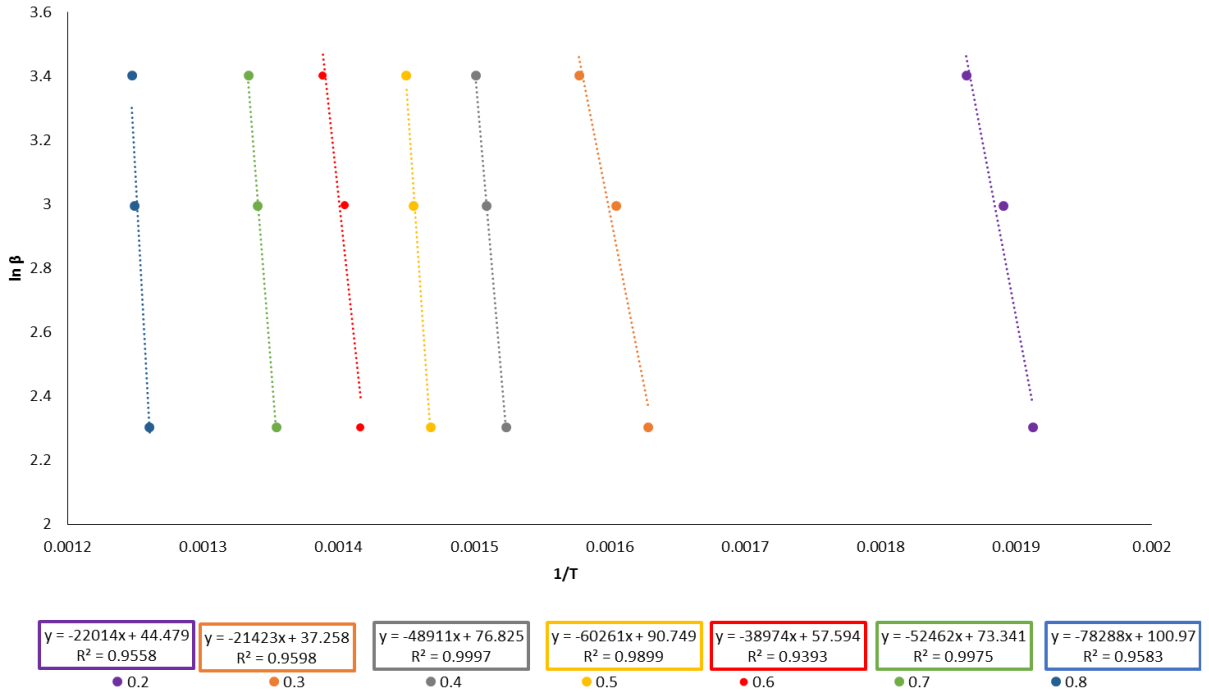


Figura 22. Gráfica FWO de lignina de *P. pseudostrabus* para diferentes valores de conversión

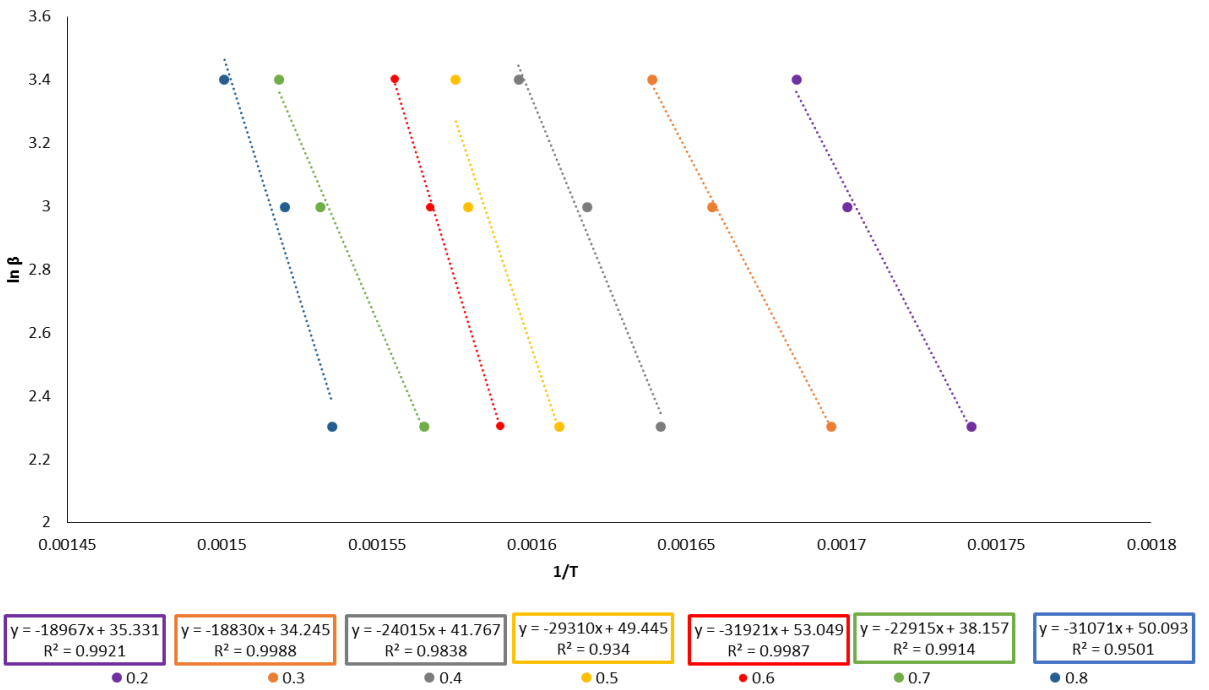


Figura 23. Gráfica FWO de madera de *P. leiophylla* para diferentes valores de conversión

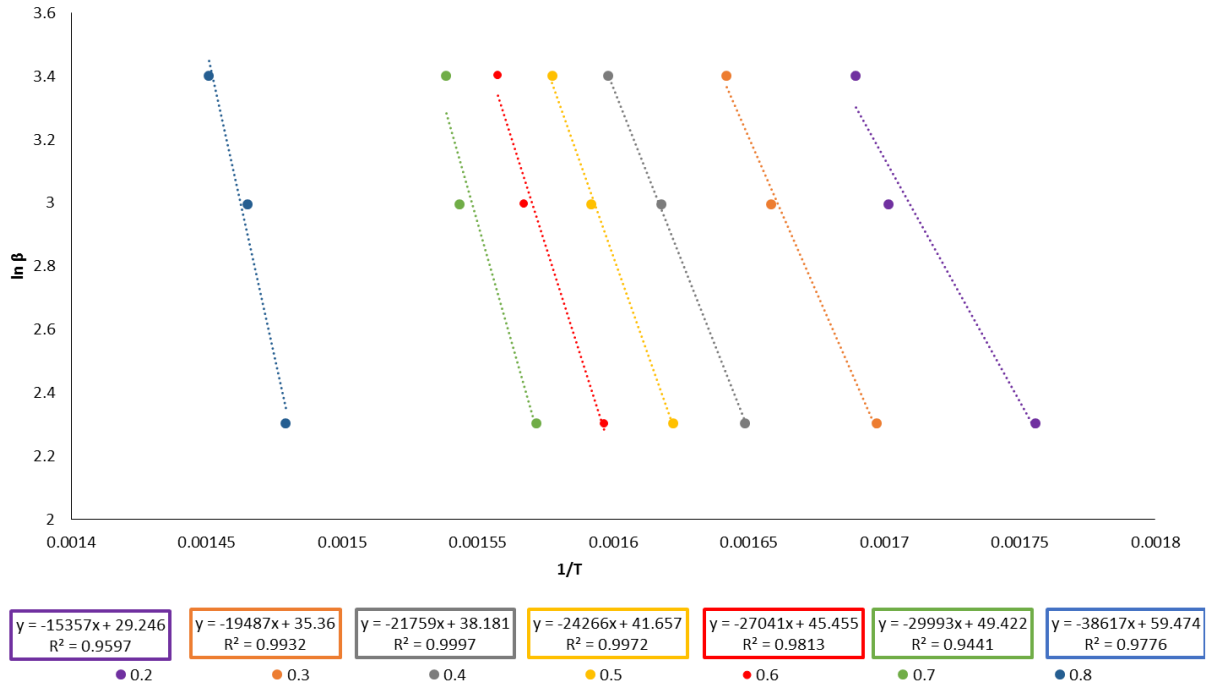


Figura 24. Gráfica FWO de madera de *P. pseudostrobus* para diferentes valores de conversión

La tabla 8 indica la *Ea* para las diferentes conversiones y el promedio de estas, para las muestras de celulosa, de lignina y de madera de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*.

El factor pre-exponencial (*A*) para las tres velocidades de calentamiento empleadas (10, 20 y 30 K min⁻¹) de cada muestra se observan en la tabla 9.

La *Ea* de la celulosa *P. pseudostrobus* es mayor que la *P. leiophylla*, caso contrario de la lignina y la madera. Todos los valores están en el rango de energía activación reportados en la literatura, de igual manera los factores pre-exponenciales se encuentran entre los reportados por la literatura (Cordero y col., 1990; Granada y col., 1012; Reina y col., 1998; Baeyens y col., 2010).

Tabla 9. E_a de la pirólisis de celulosa, lignina y madera de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*
P. leio = *P. leiophylla*; *P. pseu* = *P. pseudostrobus*

Material	Especie	Conversión					Promedio
		0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	
		E_a (kJ mol ⁻¹)					
Celulosa	<i>P. leio</i>	94.32	175.06	135.76	103.43	87.35	119.19
	<i>P. pseu</i>	115.35	175.56	178.21	126.86	101.23	139.44
Lignina	<i>P. leio</i>	41.90	92.45	173.54	160.28	166.90	125.01
	<i>P. pseu</i>	43.62	67.45	94.51	140.78	189.51	107.17
Madera	<i>P. leio</i>	82.57	103.99	105.40	93.45	82.78	93.64
	<i>P. pseu</i>	49.23	61.51	68.73	97.68	108.35	77.10

Tabla 10. Factor pre-exponencial (A) de la pirólisis de celulosa, lignina y madera de *P. leiophylla* y *P. pseudostrobus*

Material	Especie	Velocidad de calentamiento (K min ⁻¹)		
		10	20	30
		A (s ⁻¹)		
Celulosa	<i>P. leiophylla</i>	8.7065x10 ¹⁰	1.7413x10 ⁹	2.612x10 ⁹
	<i>P. pseudostribus</i>	8.51691x10 ¹¹	1.70338x10 ¹⁰	2.55507x10 ¹⁰
Lignina	<i>P. leiophylla</i>	4.475x10 ¹⁰	8.95x10 ¹⁰	1.3425x10 ⁹
	<i>P. pseudostrobus</i>	3.39469x10 ⁹	6.78937x10 ⁹	1.01841x10 ⁸
Madera	<i>P. leiophylla</i>	1.5402x10 ⁸	3.0804x10 ⁸	4.6206x10 ⁸
	<i>P. pseudostrobus</i>	9.35559x10 ⁸	1.87112x10 ⁷	2.80668x10 ⁷

6. CONCLUSIONES

- Los termogramas de la degradación térmica de la madera dejan claro los rangos de temperatura a los que se descomponen estos materiales, por un lado la lignina la cual presentó un amplio rango de 200 a 550 °C en el que sufre la mayor pérdida de masa que tiene durante el proceso de pirólisis, ya después de los 600°C su cambio de masa fue insignificante.
- A diferencia de la lignina, la celulosa inició su degradación a mayor temperatura sin embargo la culminó a los 500 °C.
- El comportamiento térmico de la madera es muy similar al de la celulosa con etapas bien marcadas como la de deshidratación y despolimerización en el mismo rango.
- La energía de activación y factor pre-exponencial calculados estuvieron un poco por encima de los reportados. Sería necesario utilizar velocidades de calentamiento más bajas que las utilizados para así tener mayor certeza en los datos obtenidos.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Aboulkas A, El Harfi K, El Bouadili A. Non-isothermal kinetic studies on co-processing of olive residue and polypropylene. *Energy Conversion and Management* 2008; 49(12):3666–71.
2. Acelas SN, Ruíz MW, López LD. Determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis de pino ciprés. *Química Nova* 2010; 33(7):1500-1505.
3. Akahira T, Sunose T. Joint convention of four electrical institutes. *Science Technology* 1971; 16:22–31.
4. Bilbao R, Millera A, Arauzo J. *Thermochimica Acta* 1989; 143:149.
5. Bridgwater AV, *Fuel* 1995; 74: 631.
6. Ella ES, Yuan G, Mays T. A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars. *Fuel* 2005; 84:1920-1925.
7. Flynn J, Wall L. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science*, 1966; 4:323–328.
8. Granada E, Eguía P, Comesaña JA, Patiño D, Porteiro J, Miguez JL. Devolatilization behaviour and pyrolysis kinetic modelling of Spanish biomass fuels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2013; 113(2):569-578.
9. Kissinger H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 1956; 57(4):217–221.
10. Moltó Berenguer J. Descomposición térmica de residuos textiles: estudio cinético y formación de contaminantes. TESIS DOTORAL. Universidad de Alicante. Alicante, España. 2007.
11. Órfão JJM, Figueiredo JL. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. *Thermochimica Acta* 2001; 380:67-78.
12. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1965; 38:1881–1886.
13. Reina J, Velo E, Puigjaner L. Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste Wood. *Thermochimica Acta* 1998; 320:161-167.

14. Reinoso FR, in: Figueredo JA, Moulijin (eds.), Carbon and Coal Gasification, NATO ASI Series E105, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986, p. 601.
15. Slopiecka K, Bartocci P, Fantozzi F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy* 2012; 97:491-497.
16. Soltés EJ, in: Cotê (Ed.), Biomass Utilization, NATO ASI Series A67, Plenum Press, New York, 1983, p. 573.
17. Ward SM, Braslaw. Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum. *Combustion and Flame* 1985; 61:261-269.
18. Yoon HC, Pozivil P, Steinfeld A. Thermogravimetric pyrolysis and gasification of lignocellulosic biomass and kinetic summative law for parallel reactions with cellulose, xylan, and lignin. *Energy Fuels* 2012; 26(1):357–64.
19. Yurkadul YS, Atimtay AT. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology* 2009; 90:939-946.
20. Várhegyi G, Antal MJ, Jakab E, Szabó P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997; 42:73-87.
21. Lapuerta M, Hernández JJ, Rodríguez J. Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy* 2004; 27:385-391.
22. Senneca O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology* 2007; 88:87-97.
23. Fisher T, Hajaligol M, Waymack B, Kellog D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2002; 62:331-349.
24. Urban DL, Antal MJ. Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA. *Fuel* 1982; 61:799-806.
25. Lyon Richard E. An integral method of nonisothermal kinetic analysis. *Thermochimica Acta* 1997; 297:117-124.
26. Jiang H, Cheng Z, Zhao T, Liu M, Zhang M, Li J, Hu M, Zhang L, Li J. Pyrolysis kinetics of spent lark mushroom substrate and characterization of bio-oil

obtained from the substrate. *Energy Conversion and Management* 2014; 88:259–266.

27. Hu S, Jess A, Xu M. Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. *Fuel* 2007; 86: 2778-2788.
28. Sánchez ME, Otero M, Gómez X, Morán A. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. *Renewable Energy* 2009; 34: 1622–1627.