

Efecto catalítico del sulfato de zinc y el sulfato férrico en la pirólisis de la lignina

Catalytic effect of zinc sulfate and ferric sulfate on lignin pyrolysis

Alberto Albis Arrieta^{1*}, Ever Ortiz Muñoz², Ismael Piñeres Ariza³, Juan Osorio Cardozo⁴, Jennifer Monsalvo Morales⁵

¹Doctor en Ciencias Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación Bioprocesos. Barranquilla, Colombia

²Doctor en Ciencias Físicas, Facultades de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación Física de Materiales. Barranquilla, Colombia

³Magister en Ciencias Físicas, Facultades de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación Física de Materiales. Barranquilla, Colombia

^{4,5}Ingeniero Químico, Facultad de Ingeniería, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación Bioprocesos. Barranquilla, Colombia

E-mail: albertoalbis@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido: 1/08/17

Aceptado: 6/12/17

Cite this article as: A. Albis, E. Ortiz, I. Piñeres, J. Osorio, J. Monsalvo, "Catalytic effect of zinc sulfate and ferric sulfate on lignin pyrolysis", *Prospectiva*, Vol 16, N° 1, 41-50, 2018.

RESUMEN

Recurriendo al uso de la técnica análisis termogravimétrico, se estudió el efecto del sulfato de zinc y del sulfato férrico en el proceso de pirólisis de la lignina a tres velocidades de calentamiento. Se encontró que la pirólisis de la lignina pura se afecta muy poco con el cambio de las velocidad de calentamiento entre 10 y 100 °C/min, lo cual es inesperado por la naturaleza cinética de la pirólisis. La cinética de pirólisis de este componente de la biomasa fue estudiada teniendo en cuenta tres métodos de ajuste: el método diferencial con modelo de orden de reacción n , el método isoconversional y el modelo de distribución de energías de activación, DAEM. Los mejores ajustes, que permitieron calcular parámetros cinéticos aceptables, fueron obtenidos usando el último método. Los resultados evidencian la influencia de los catalizadores y de la velocidad de calentamiento en los procesos de pirólisis de la lignina en presencia de los sulfatos de estudio, que se confirma con la obtención de diferentes parámetros cinéticos. En términos generales, los sulfatos de zinc y férrico retardan el proceso de pirólisis de la lignina. Los resultados sugieren que los sulfatos de zinc y férrico cambian el mecanismo cinético de la pirólisis de la lignina.

Palabras clave: Catálisis; Lignina; Análisis termogravimétrico; Pirólisis.

ABSTRACT

Using the thermogravimetric analysis technique, the effect of ferric sulfate and zinc sulfate on the pyrolysis process of lignin was studied at three different heating rates. It was found that the pyrolysis of pure lignin is barely affected with the change of heating rates from 10 to 100 °C/min, unexpected due to the kinetic nature of pyrolysis. The pyrolysis kinetics of this major component of biomass was evaluated by using three methods: n reaction order differential method, isoconversional method, and the distributed activation energy model, DAEM. The best fit, which allowed calculating acceptable kinetic parameters, was obtained from the last method. Results show the influence of the catalysts and the heating rate on the lignin pyrolysis processes, which is confirmed by the change in the kinetic parameters. Results suggest that ferric sulfate and zinc sulfate change the kinetic mechanism of lignin pyrolysis.

Key words: Catalysis; Lignin; Thermogravimetric analysis; Pyrolysis.

1. INTRODUCCIÓN

Entre las nuevas alternativas que se han implementado para tratar de disminuir la cantidad de emisiones de CO_2 y NO_x (sustancias producidas durante procesos de combustión interna [1]), la biomasa surge como una fuente renovable de energía que no sólo permite reemplazar parcialmente los combustibles fósiles [2], sino también reducir las concentraciones de éstos gases contaminantes en la atmósfera [3]. La transformación termoquímica de la biomasa usualmente genera combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, los cuales además de reemplazar parcialmente los combustibles fósiles generan calor, electricidad y productos químicos [4]. La pirólisis y la gasificación constituyen los procesos de transformación termoquímica más usados comercialmente [5].

La biomasa de origen lignocelulósico, es el material orgánico más abundante en la tierra; sus fuentes son los bosques, cultivos agrícolas, residuos de cosechas y otros residuos industriales [6]. Ésta se encuentra constituida fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina [6, 7]. Para caracterizar sistemáticamente el comportamiento de la pirólisis de la biomasa, se ha optado por investigar inicialmente la pirólisis de cada uno de estos tres componentes, usando técnicas de caracterización tales como análisis termogravimétrico (TG), análisis simultáneo de termogravimetría y cromatografía de gases (TG-GC) y análisis simultáneo de termogravimetría y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (TG-FTIR) [8, 9]. Usualmente en etapas más adelantadas de las investigaciones (usando estas mismas técnicas) se ha estudiado las interacciones que ocurren entre los indicados componentes, como también las interacciones que tienen lugar entre cada uno de ellos con algunos minerales alcalinos, minerales alcalinotérreos [10] y sales metálicas tales como cloruros de zinc y de níquel [11].

Los metales de transición, Fe y Zn, son elementos que de forma natural se encuentran presente en la biomasa lignocelulósica, no obstante, sus concentraciones presentan variaciones que pueden depender tanto de factores ambientales como de la especie de estudio. Por otra parte, es de esperar que las propiedades electrónicas de estos metales, cumplan un rol fundamental en los procesos de descomposición térmica en cada uno de los componentes de la biomasa. Con el propósito de analizar la influencia de Fe y Zn (componentes minoritarios), que pueden actuar como catalizadores en procesos de conversión térmica, es fundamental estudiar sus efectos sobre la celulosa, hemicelulosa y lignina (componentes mayoritarios). El Fe y Zn agregados en proporciones mayores a las presentes naturalmente, podrían favorecer el proceso de conversión térmica o mejorar la calidad de los productos (combustibles líquidos o gaseosos). Por tanto, este trabajo busca evaluar si

el Fe y Zn presentan efectos catalíticos sobre la pirólisis de la lignina, para lo cual, se investigó la cinética de devolatilización de este componente mayoritario en presencia y ausencia de sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y sulfato de zinc ZnSO_4 , mediante la aplicación del método diferencial de Friedman con un modelo de orden de reacción n , del método de Ozawa, Flynn y Wall (OFW) o isoconversional, y del modelo de distribución de energías de activación, DAEM. En la implementación de este trabajo se usó como método de análisis experimental la técnica TG.

2. METODOLOGÍA

2.1 Modelos cinéticos

2.1.1 Modelo de orden de reacción n

Bajo condiciones isotérmicas, la ecuación de velocidad de descomposición de la biomasa sólida puede expresarse como [12]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

Donde A es el factor pre-exponencial o de frecuencia, E_a la energía de activación, R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, $f(\alpha)$ es la función cinética que representa el modelo cinético y α es la conversión. Introduciendo la velocidad de calentamiento $\beta = \frac{dT}{dt}$ para el caso de los ensayos no isotérmicos, la ecuación (1) se transforma en [13]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2)$$

La ecuación (2) es la expresión fundamental comúnmente usada en los métodos de cálculo de los modelos de ajuste cinético con datos termogravimétricos. Aplicando logaritmo a la expresión anterior, se tiene:

$$\ln \left(\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} \right) = \ln \left(\frac{A}{\beta} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Asumiendo un modelo de reacción $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, típicamente usado en este tipo de análisis [14], se obtiene la modificación de la ecuación (3):

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) - n \ln(1 - \alpha) = \ln \left(\frac{A}{\beta} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

2.1.2 Método isoconversional

El método isoconversional no requiere del conocimiento de mecanismo de reacción para calcular la ener-

gía de activación. Por esta razón, se denomina método libre de modelo [15] y constituye una técnica isoconversional integral, en la cual la energía de activación está relacionada con la velocidad de calentamiento y la temperatura a una conversión constante [15, 16]. La respectiva ecuación es:

$$\ln \beta = C_1 - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

donde C_1 es una constante.

2.1.3 Modelo de distribución de energías de activación, DAEM

El modelo de distribución de energía de activación, DAEM, asume una serie de reacciones paralelas irreversibles de primer orden, caracterizada por una distribución continua de las energías de activación que puede ser representada por la función de distribución $D_j(E)$ [17, 18]. Este modelo describe los procesos de pirólisis, en el cual la fracción del material sin reaccionar $x_j(t)$, en el tiempo t es [19]:

$$x_j(t) = \int_0^\infty D_j(E) X_j(t, E) dE \quad (6)$$

donde $X_j(t, E)$ es la solución de la ecuación cinética de primer orden para una específica energía de activación [15], y se representa por la siguiente ecuación:

$$-\frac{dX_j(t, E)}{dt} = A_j \exp\left(\frac{-E}{RT(t)}\right) x_j(t, E) \quad (7)$$

Para cada pseudocomponente se asume una ecuación cinética como la ecuación (1). La curva de velocidad de pérdida de peso (DTG) es la suma ponderada de las velocidades de reacciones individuales [17], la cual se calcula usando la siguiente ecuación:

$$Y^{calc}(t) = -\sum_{j=1}^M c_j \frac{dx_j}{dt} \quad (8)$$

donde x_j es la fracción sin reaccionar del material representado por la j -ésima ecuación cinética, C_j corresponde a la contribución de la j -ésima reacción parcial de la cantidad medida y M es el número de pseudocomponentes usados para el ajuste [16]. Cada curva $\frac{dx_j}{dt}$ de la ecuación (8), se puede obtener de la ecuación (6) así:

$$\frac{dx_j(t)}{dt} = \int_0^\infty D_j(E) \frac{dX_j}{dt}(t, E) dE \quad (9)$$

Para hacer posible el uso de las técnicas disponibles de integración numéricas, se requiere cambiar el límite de integración inferior del miembro derecho de esta

ecuación $E = 0$ por $E = -\infty$. Asumiendo valores de factores pre-exponenciales usuales, obtener resultados de $E = 0$ ó $E < 0$ correspondería a eventos que tendrían lugar por debajo de la temperatura ambiente. Teniendo en cuenta este análisis, el cambio del dicho límite de integración no revierte cambio significativo alguno en el valor de la integral [20]. Asumiendo una función de distribución Gaussiana $D_j(E)$, normalmente usada para este tipo de procesos [18, 21] con una energía de activación promedio aparente E_0 y una desviación estándar σ se obtiene que:

$$x_j(t) = \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E - E_{0j})^2}{2\sigma^2}\right] X_j(t, E) dE \quad (10)$$

Introduciendo el cambio de variable propuesto por [21], la regla de cuadratura de Gauss-Hermite y el re-escalamiento planteado por [22] (que consiste en un factor entre 0.3 y 0.5) para aumentar la eficiencia de la fórmula se tiene

$$x_j(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N w_i \exp[0.75\mu_j^2] X_j(t, \mu_j) d\mu_j \quad (11)$$

donde w_i representa los valores de ponderación. En este caso se ha escogido el factor de re-escalamiento 0.5, sugerido por [20]. Además, en esta ecuación se ha usado 80 como el número de particiones N de la fórmula de cuadratura de Gauss-Hermite [24].

Para realizar el ajuste de la curva por mínimos cuadrados, se usó un método no lineal del mismo tipo (mínimos cuadrados), en donde para el conjunto de curvas experimentales, Y_k^{obs} y calculadas, Y_k^{calc} , se busca minimizar el valor de la siguiente expresión:

$$S = \sum_{i=1}^{N_k} [Y^{obs}(t_i) - Y^{calc}(t_i)]^2 \quad (12)$$

dónde N_k representa el número de puntos de la i -ésima curva evaluada [23].

2.2 Materiales

La lignina alcalina, con bajo contenido de sulfonatos, (96%) fue adquirida de Sigma-Aldrich y usada sin posterior purificación. Los catalizadores sulfato de zinc (99%) y sulfato férrico (75%) fueron obtenidos de Pan-Reac. Se prepararon por pesada, mezclas de lignina/catalizador al 3% en peso de catalizador, usando masas adecuadas de cada uno de los componentes. Las muestras preparadas que se agitaron hasta lograr uniformidad, fueron secadas isotérmicamente a 105 °C durante 24 horas, para luego ser almacenadas en un desecador.

2.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los componentes puros y las mezclas lignina/catalizador se llevaron a cabo en una balanza termogravimétrica TGA 2950 (TA instruments). Se usaron tres velocidades de calentamiento: 10, 30 y 100 °C/min. Como gas de purga se empleó helio (grado de pureza 5) con un flujo constante de 100 mL/min. Con el objeto de reducir los efectos de transferencia de calor y masa [16], la masa de las muestras cargadas en la termobalanza, se ajustaron al rango 2 - 15 mg. Se estudió el efecto de la velocidad de calentamiento y el tipo de catalizador sobre la temperatura de pico DTG de la pirólisis de la lignina.

2.4 Ajuste a modelos cinéticos

Los resultados experimentales fueron analizados con varios métodos ampliamente reconocidos [14-16]. Específicamente, para determinar los parámetros cinéticos de la descomposición de la lignina y sus mezclas con los catalizadores de estudio, se usó el modelo de orden de reacción n , el método isoconversional y el modelo de distribución de energía de activación, DAEM.

2.4.1 Modelo de orden de reacción n

Para obtener de los parámetros cinéticos, se grafica la parte izquierda de la ecuación (4) en función de $1/T$; lo cual permite obtener la energía de activación (E_a) a partir de la pendiente y el factor pre-exponencial (A) del intercepto con la ordenada. Para encontrar el mejor ajuste, se busca el orden n de la reacción de la ecuación (4) que ofrezca el valor más cercano a la unidad para el coeficiente de determinación R^2 . Para hacer este cálculo se usó la herramienta Buscar Objetivo y las funciones incluidas por defecto en el software MS Excel®.

2.4.2 Método isoconversional

De acuerdo con la ecuación (5), la energía de activación puede calcularse a partir de la pendiente de $\ln\beta$ en función de $1/T$. Las medidas de la temperatura se obtuvieron para conversiones fijas en las distintas velocidades de calentamiento. Entonces, se calculó la energía de activación para el proceso de pirólisis a partir de las pendientes ($-E_a/R$) de las gráficas para distintos valores de conversión.

2.4.3 Modelo de distribución de energías de activación, DAEM

La construcción de los códigos necesarios para la implementación del modelo DAEM, se codificó en el lenguaje de programación Matlab®. En dicho modelo se evalúa la suma de la ecuación (11) teniendo como criterio de aceptación la minimización del valor de la ecuación (12).

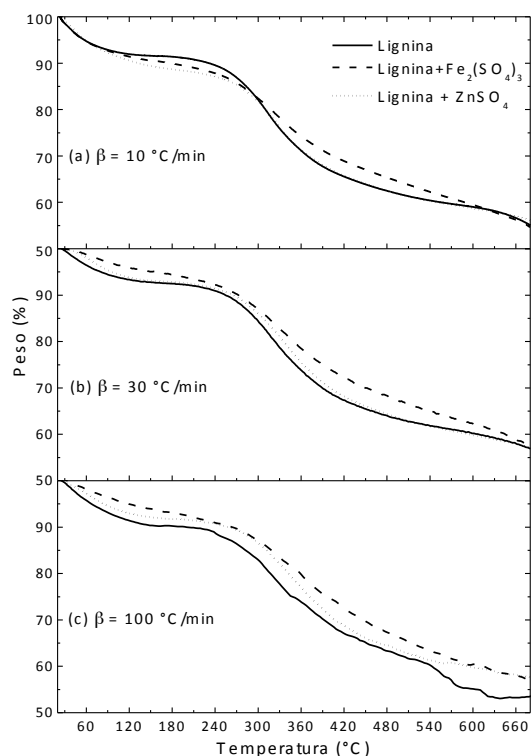
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las subfiguras (a), (b) y (c) de la figura 1 se muestran las curvas TG de la lignina y lignina con cada catalizador (sulfato férrico y sulfato de zinc) a las respectivas velocidades de calentamiento 10, 30 y 100 °C/min. Dichas curvas presentan un comportamiento similar al reportado en estudios previos [24]. Al comparar estos resultados de la lignina, con los reportados en literatura para los otros componentes de la biomasa lignocelulósica [25], la lignina exhibe una lenta velocidad de degradación, incluso hasta temperaturas tan altas como 540 °C. En estos resultados es posible apreciar que la adición de los catalizadores no afecta el porcentaje de carbonizado a las velocidades de calentamiento 10 y 30 °C/min. Sin embargo, cuando las muestras se calientan a 100 °C/min, el porcentaje de carbonizado es mayor con ambos catalizadores si se compara con la pirólisis de la lignina pura.

En las subfiguras (a), (b) y (c) de la figura 2 se presentan los termogramas DTG obtenidos para la lignina con y sin catalizadores a las respectivas velocidades de calentamiento 10, 30 y 100 °C/min. Estos muestran un primer evento correspondiente a la liberación o desprendimiento de agua [26], seguido de un segundo evento que corresponde al primer evento de degradación térmica. Dependiendo de la velocidad de calentamiento y del catalizador usado, dicho evento presenta diferentes efectos retardantes.

Figura 1. Termograma de la pirólisis de la lignina y lignina con los catalizadores de estudio a tres velocidades de calentamiento.

Figure 1. Thermograms of lignin pyrolysis with and without catalysts, at three heating rates.

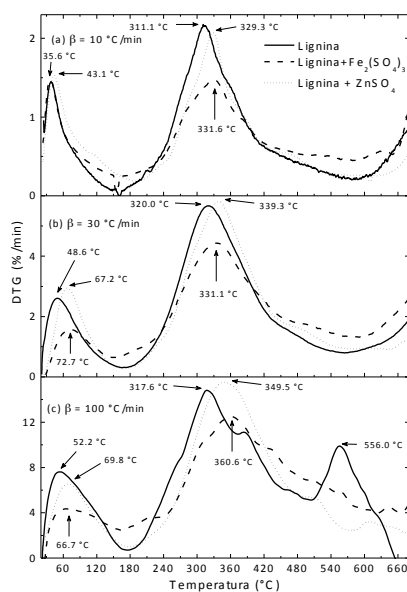


Haciendo un análisis comparativo de las curvas DTG obtenidas a las diferentes velocidades de calentamiento, específicamente para el primer evento de degradación térmica (después de la liberación de agua), se observa que la lignina sin catalizador presenta la temperatura de pico más baja indiferentemente de la velocidad de calentamiento. En el termograma de la muestra de lignina con sulfato de zinc calentada a 100 °C/min, se aprecia en mayor proporción el mencionado efecto retardante, al observar que la temperatura máxima del pico se desplaza 32 °C hacia mayores temperaturas con respecto al pico de la lignina pura. Esto contrasta con el desplazamiento de 18 y 19 °C obtenido a las velocidades de calentamiento más bajas de 10 y 30 °C/min, respectivamente. Al añadir sulfato férrico, se observa que cuando la muestra se calienta a 10 y 30 °C/min, la temperatura del pico permanece prácticamente constante a 331 °C. Sin embargo, al aumentar la velocidad de calentamiento a 100 °C/min, la máxima velocidad de pérdida de peso se presenta a 360 °C.

Esto indica que al calentar rápidamente una muestra de lignina con sulfato férrico se magnifica el efecto retardante del catalizador de hierro.

La adición de sulfato férrico, indiferentemente de la velocidad de calentamiento, produjo una significativa reducción en la velocidad máxima de degradación. Un comportamiento contrario se obtuvo al adicionar sulfato de zinc, ya que este catalizador aumentó ligeramente la velocidad máxima de degradación de la lignina. Por otro lado, según la figura 2, cuando la lignina se calienta a 100 °C/min, a 556 °C se presenta un tercer evento que no se observa en las otras velocidades de calentamiento. Esto sugiere que a esta particular velocidad de calentamiento un cambio de mecanismo en la cinética química tiene lugar. Este evento desaparece bajo la presencia de los dos catalizadores involucrados en la presente investigación, evidenciando que ellos afectan la pirólisis de la lignina.

Figura 2.
Termogramas DTG de la pirólisis de lignina y lignina con cada catalizador a tres velocidades de calentamiento.
Figure 2. DTG thermograms of lignin pyrolysis with and without catalysts, at three heating rates.



3.1 Efecto de la velocidad de calentamiento y los catalizadores estudiados

Mediante la utilización del análisis de varianza, se analizó la influencia de los catalizadores y de las velocidades de calentamiento, en la temperatura de pico DTG del evento más significativo en la pirólisis de la lignina. Esta tarea se ejecutó usando el software estadístico Statgraphics Centurion XVII. Los valores del análisis estadístico para la lignina se presentan en la tabla 1. Los resultados muestran que la presencia de los catalizadores afecta significativamente la temperatura de pico DTG del evento de pirólisis principal, mientras que el efecto de la velocidad de calentamiento estadísticamente no es significativa. Esto resulta sorprendente puesto que es bien conocido que la pirólisis es un fenómeno cinético. Precisamente por esta razón la experiencia se repitió múltiples veces con el propósito de examinar si algún error sistemático pudiese tener lugar, sin embargo, los resultados confirman que esta es la respuesta térmica de las muestras.

Tabla 1. Análisis ANOVA para la lignina.
Table 1. ANOVA for lignin.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Razón - F	Valor - p
Efectos principales					
A: Catalizador	1192.86	2	596.431	9.54	0.0301
B: Velocidad (β) de calentamiento	529.416	2	264.708	4.23	0.1030
Residuales	250.184	4	62.546	-	-
Total (Corregidos)	1972.46	8	-	-	-

3.2 Análisis cinético

3.2.1 Modelo de orden de reacción n

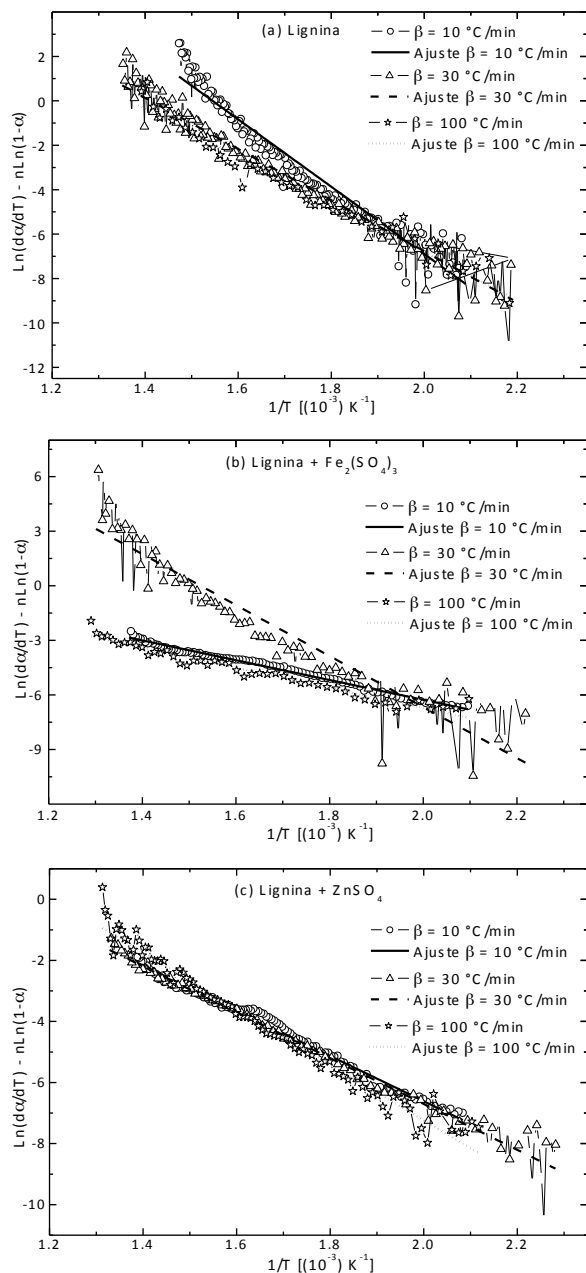
El coeficiente de determinación R^2 que se obtuvo usando el modelo de orden de reacción n para todos los ensayos fue superior a 0.9, indicando un buen ajuste de los datos (ver figura 3). No obstante como se nota en la tabla 2, los órdenes de reacción obtenidos en varios ensayos son muy altos desde un punto de vista cinético.

Esto demuestra poca confiabilidad en las relaciones que establece el modelo, y por tanto, impide obtener sólidas conclusiones. Aunque el modelo ofrezca poca confiabilidad, cabe anotar que se aprecia un cambio en los órdenes de reacción al añadir los catalizadores. Así por ejemplo, para la lignina sin adicionar catalizador alguno, el orden es aproximadamente 3; sin embargo, al adicionar sulfato férrico el orden de la reacción es 5, 1.5 y 1.7 cuando las muestras se calientan a 30, 10 y 100 °C/min, respectivamente. La adición de sulfato de zinc a la lignina resulta en un cambio de orden de reacción de 3 a aproximadamente 2 independientemente de la velocidad de calentamiento, lo cual representa un interesante resultado al aplicar este modelo. Esto sugiere

Tabla 2. Ajustes y datos obtenidos con modelo de orden de reacción n .
Table 2. Fit of experimental data to the n reaction order model

Muestras	β (°C/min)	n	R^2	$f(\alpha)$
Lignina	10	3	0.972	$(1-\alpha)^{3.0}$
	30	3.5	0.959	$(1-\alpha)^{3.5}$
	100	3	0.959	$(1-\alpha)^{3.0}$
Lignina + $Fe_2(SO_4)_3$	10	1.5	0.99	$(1-\alpha)^{1.5}$
	30	5	0.904	$(1-\alpha)^{5.0}$
	100	1.7	0.957	$(1-\alpha)^{1.7}$
Lignina + $ZnSO_4$	10	1.8	0.989	$(1-\alpha)^{1.8}$
	30	2.2	0.986	$(1-\alpha)^{2.2}$
	100	2.3	0.974	$(1-\alpha)^{2.3}$

Figura 3. Ajuste al modelo de orden de reacción n de la lignina y la lignina con catalizadores.
Figure 3. Fit to the n reaction order model for lignin with and without catalysts.

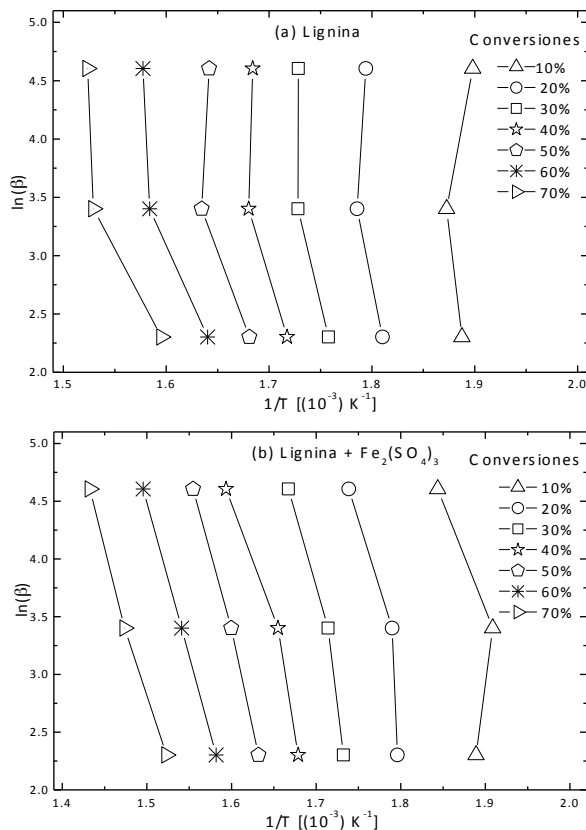


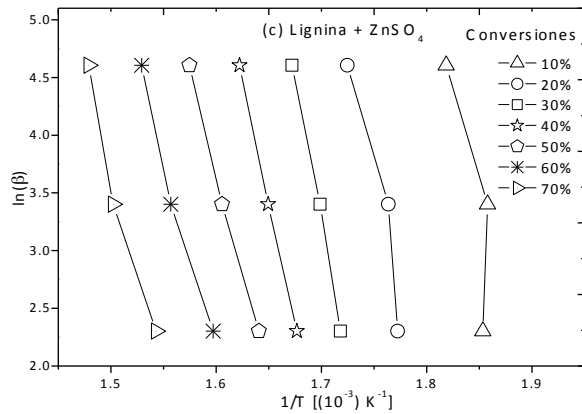
un cambio del mecanismo de la cinética de reacción de la pirólisis de la lignina en presencia de los catalizadores involucrados en este trabajo.

3.2.2 Método isoconversional

La figura 4, que grafica el $\ln\beta$ en función de $1/T$, representa la aplicación de este método a los datos de los termogramas DTG de la lignina con y sin catalizador. Para la muestra de lignina hay un ligero desplazamiento hacia la derecha de los puntos medidos a la velocidad de calentamiento más alta. Dicho desplazamiento es evidente, pues se altera el esperado comportamiento lineal [27]. Ciertamente, los coeficientes de determinación R^2 corresponden incluso a valores tan bajos como 0.8. Esto sugiere que a altas velocidades de calentamiento un cambio de mecanismo cinético tiene lugar. Por otro lado, las muestras con catalizador exhiben un buen ajuste para conversiones superiores al 30%, presentando valores de R^2 muy cercanos a 1; esto sugiere que el mecanismo de reacción en presencia de los catalizadores es independiente de la velocidad de calentamiento dentro del rango estudiado; lo cual contrasta con el caso de la lignina pura. Se obtuvo una energía de activación promedio de 328 kJ/mol para la lignina con sulfato de zinc y de 240 kJ/mol al añadir

Figura 4. Método isoconversional para lignina con y sin catalizadores.
Figure 4. Isoconversional method for lignin with and without catalysts.





sulfato férrico. Dichos valores corresponden al promedio de los resultados que presentan un ajuste con R² de al menos 0.9. Los valores obtenidos son superiores a los reportados por otros autores para el caso de la lignina (207 kJ/mol [28-30]).

3.3 Modelo de distribución de energías de activación, DAEM

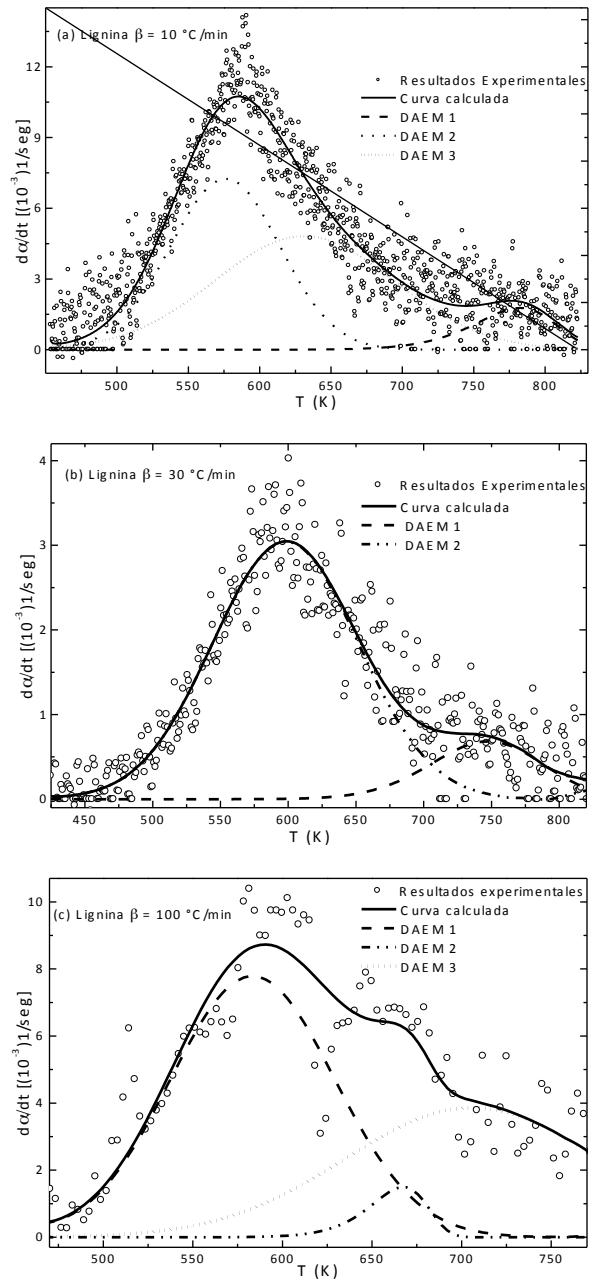
Teniendo en cuenta que durante la pirólisis de los sistemas estudiados se producen numerosas especies (hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos fenólicos y especies orgánicas oxigenadas [31]) se optó por escoger el número de conjuntos de reacciones o pseudocomponentes que ofreció el mejor ajuste. En la mayoría de los casos, esto se logró cuando al seleccionar 3 pseudocomponentes, lo cual resulta atípico por ser la lignina un componente puro. En el caso de las muestras de lignina con y sin catalizador calentadas a 30 °C/min, el mejor ajuste se obtuvo usando 2 pseudocomponentes. Igualmente en este caso fue necesario usar más de un pseudocomponente para describir el proceso de pirólisis de la lignina.

Los ajustes obtenidos se muestran en las subfiguras a, b y c de la figura 5, que corresponde respectivamente a las velocidades de calentamiento 10, 30 y 100 °C/min.

Los resultados de los parámetros cinéticos obtenidos con este modelo para la lignina sin catalizador a las diferentes velocidades de calentamiento (ver tabla 3) muestran energías de activación que se encuentran dentro de los rangos reportados por la literatura (35 - 361 kJ/mol) [32, 33].

Las curvas que se ajustaron para las muestras de lignina con catalizadores, a las diferentes velocidades de calentamiento, se presentan en la figura 6.

Figura 5. Ajuste del modelo DAEM con diferentes números de conjuntos de reacciones para la pirólisis de la lignina. Figure 5. Fit to DAEM using several numbers of reaction sets for lignin pyrolysis.

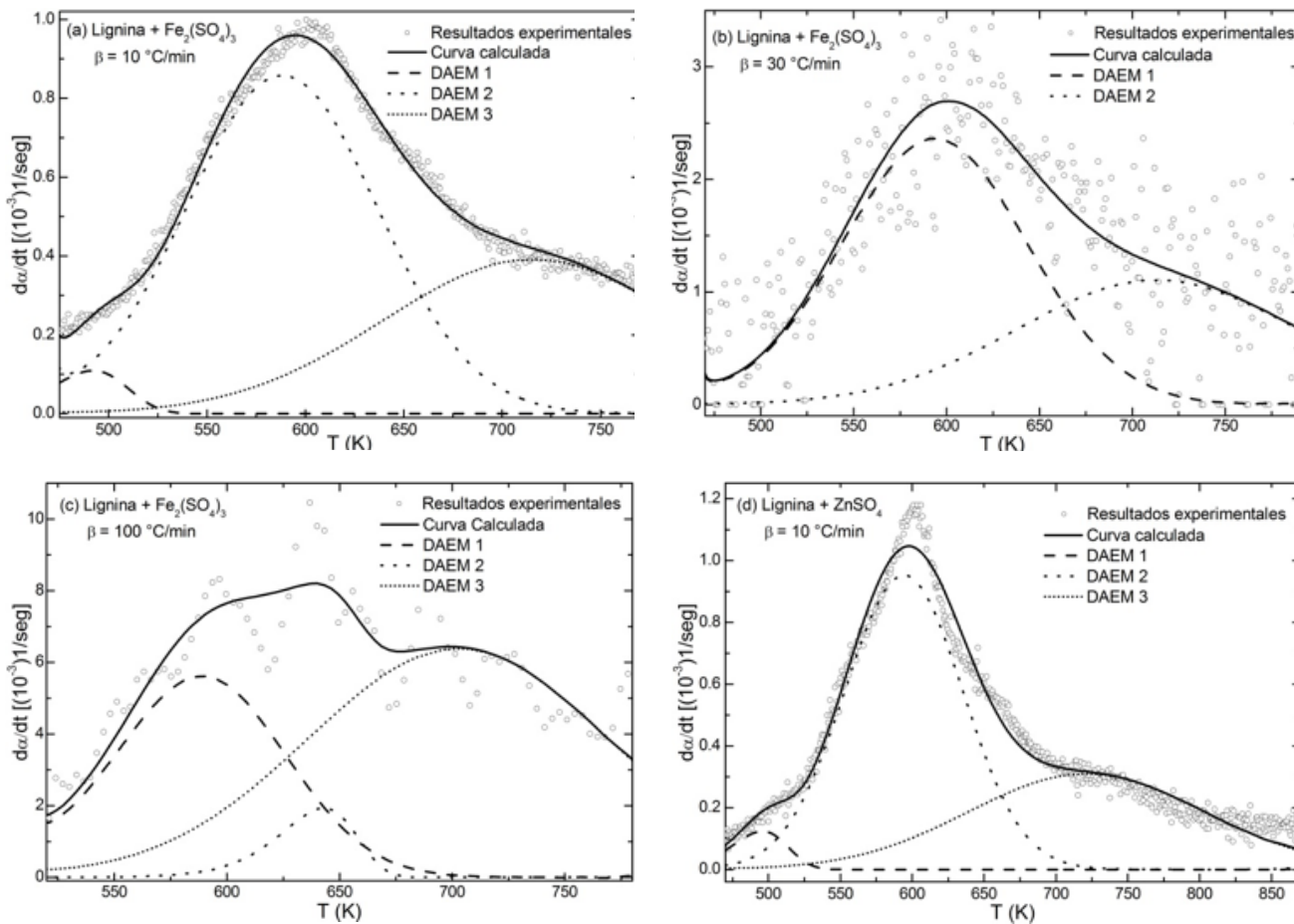


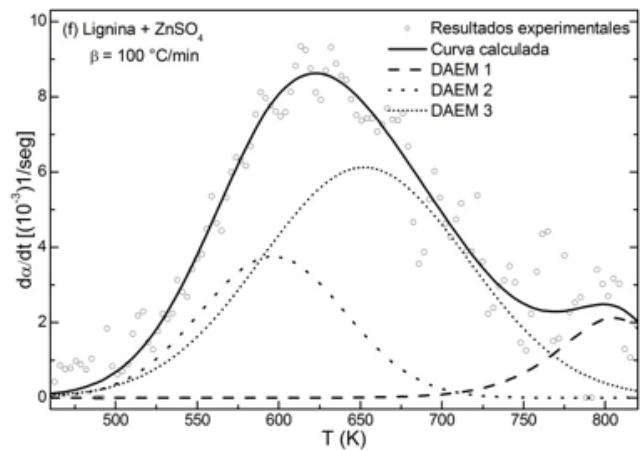
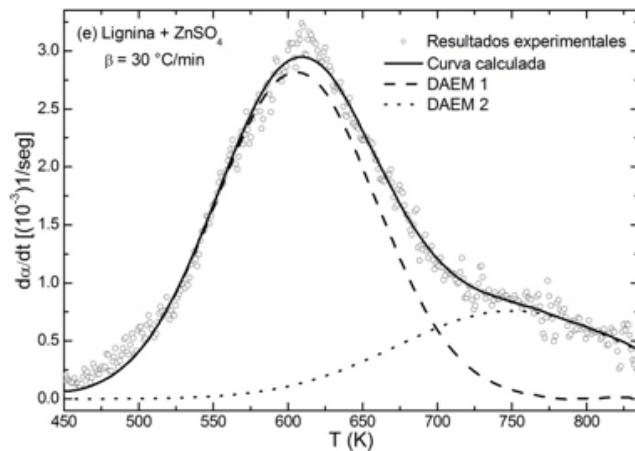
Los datos indicados en la tabla 3, evidencian que la adición de los sulfatos afecta los parámetros cinéticos de uno o varios de los conjuntos de reacciones, principalmente sobre el parámetro pre-exponencial que en la mayoría de los casos disminuye, lo que ocasiona que la curva parcial DAEM se desplace hacia mayores temperaturas. Estos resultados reiteran un cambio en el mecanismo de reacción de la pirólisis de la lignina en la presencia de los catalizadores objeto de estudio de la presente investigación.

Tabla 3. Parámetros del modelo DAEM para la lignina con y sin catalizadores.
 Table 3. Parameters of DAEM for lignin with and without catalysts.

Parámetros	Lignina	Lignina + Fe ₂ (SO ₄) ₃		Lignina	Lignina + Fe ₂ (SO ₄) ₃		Lignina	Lignina + Fe ₂ (SO ₄) ₃	
		β = 10 °C/min			β = 30 °C/min			β = 100 °C/min	
c ₁	0.079	0.0245	0.0328	0.1436	0.5825	0.7463	0.5834	0.3485	0.0979
A ₁ (s ⁻¹)	9.08E09	6.66E09	5.64E09	7.83E10	5.95E15	2.59E15	3.75E16	2.67E16	5.72E10
E ₀₁ (kJ/mol)	182.7	112.2	112.3	182.3	198.3	198.3	198.3	198.4	185.1
σ ₁ (kJ/mol)	1.758	1.758	1.719	7.83	16.09	17.01	14.4	11.3	1.8
c ₂	0.4219	0.6329	0.5936	0.8073	0.4169	0.2931	0.0403	0.0562	0.275
A ₂ (s ⁻¹)	2.64E14	1.10E14	7.70E13	4.36E15	4.60E12	8.09E11	6.97E16	1.65E15	6.37E14
E ₀₂ (kJ/mol)	182.8	182.8	182.8	198.3	198.3	198.3	228.9	200.1	182.8
σ ₂ (kJ/mol)	11.1	14.3	11.6	17.3	20.3	19.5	0.001	0.001	12.4
c ₃	0.4593	0.451	0.3834	-	-	-	0.426	0.6658	0.6178
A ₃ (s ⁻¹)	1.54E14	1.41E12	1.07E12	-	-	-	2.52E13	2.96E13	4.57E14
E ₀₃ (kJ/mol)	198.3	198.3	198.3	-	-	-	198.3	198.3	198.3
σ ₃ (kJ/mol)	19.2	20.4	21.9	-	-	-	19.1	17.9	18.3

Figura 6. Ajustes de las curvas DTG de lignina con Fe₂(SO₄)₃ y lignina con ZnSO₄ a tres velocidades de calentamiento usando DAEM.
 Figure 6. Fit of DAEM to lignin DTG curves with Fe₂(SO₄)₃ and ZnSO₄ at three heating rates.





4. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el proceso de descomposición térmica de uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica, la lignina, en presencia de sulfato férrico y sulfato de zinc. El análisis de varianza mostró un efecto significativo de la presencia de los sulfatos sobre la temperatura de máxima velocidad de descomposición del principal evento de pirólisis. En contraste, se encontró que la pirólisis de la lignina pura se afecta muy poco con el cambio de las velocidades de calentamiento entre 10 y 100 °C/min, lo cual es inesperado por la naturaleza cinética de la pirólisis. En términos generales, los sulfatos de zinc y férrico retardan el proceso de pirólisis de la lignina. Este efecto retardante es más pronunciado en el caso del sulfato férrico y se magnifica a velocidades de calentamiento altas (100 °C/min). Estos sugiere que el efecto de los sulfatos de zinc y férrico es más pronunciado sobre el mecanismo de pirólisis a altas velocidades de calentamiento que sobre el mecanismo dominante a bajas velocidades de calentamiento.

El modelo de orden de reacción n , mostró un buen ajuste a los datos experimentales, pero en algunos casos, valores de orden de reacción muy elevados y por tanto poco realistas. El método isoconvensional no ajustó a los datos de la pirólisis de la lignina sin catalizador, pero sí a los datos de la lignina en presencia de los sulfatos de zinc y férrico, lo cual dificultó la interpretación de los resultados del efecto de los catalizadores sobre la pirólisis de la lignina. Para describir la cinética de pirólisis de la lignina con y sin catalizadores, con el modelo DAEM, fue necesario el uso de tres pseudocomponentes, lo cual muestra que es un proceso complejo y que difícilmente puede modelarse como una sola reacción de descomposición. Esto tiene fuertes implicaciones en los modelos de descomposición de la biomasa lignocelulósica. Los tres modelos cinéticos que se usaron para analizar los datos termogravimétricos mostraron que los parámetros cinéticos de la pirólisis de la lignina pura cambian si esta se mezcla con sulfato de zinc o

sulfato férrico, lo cual a su vez sugiere un cambio de mecanismo de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue cofinanciado por Colciencias, contrato FP44842-281-2015.

REFERENCIAS

- [1] R.P. Rodríguez, R. Sierens, S. Verhelst, N.F. Frontela, "Evaluación del funcionamiento de motores de combustión interna trabajando con biodiesel", *Ingeniería Mecánica*, 3, 33-38, 2008.
- [2] M.B. Perdices, "La Biomasa como Recurso Energético," En: *Cambio Climático, ¿Un desafío a nuestro alcance?*, P. Ramos Castellanos. ed.: Ediciones Universidad de Salamanca. Salamanca pp. 167-180.
- [3] J.L.R. Montiel, "La biomasa cañera como alternativa para el incremento de la eficiencia energética y la reducción de la contaminación ambiental", *Centro Azúcar*, 30 (2), 14-21, 2003.
- [4] M. Camps Michelena, F. Marcos Martín, *Los biocombustibles*. Madrid Ediciones Mundi-Prensa, 2008, pp. 20-40.
- [5] N.A. Soto, W.R. Machado, D.L. López, "Determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis del pino ciprés", *Quim. Nova*, 33 (7), 1500-1505, 2010.
- [6] A. Abril, E.A. Navarro, *Etanol a partir de biomasa lignocelulósica*. Valencia: Aleta Ediciones, 2012, pp.11-41.
- [7] J.A. Caballero, (1995) "Estudio cinético de la pirólisis de lignina: diseño de un reactor para el estudio de las reacciones secundarias". Doctor en Ingeniería Química, Universidad de Alicante.
- [8] A. Gani, I. Naruse, "Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass", *Renewable energy*, 32 (4), 649-661, 2007.
- [9] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*, 86 (12), 1781-1788, 2007.

- [10] D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, H. Yao, "Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification", *Fuel Processing Technology*, 91 (8), 903-909, 2010.
- [11] A. Khelifa, A. Bensakhria, J. Weber, "Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 111-121, 2013.
- [12] M.J. Hurley, D.T. Gottuk, J.R. Hall Jr, K. Harada, E.D. Kuligowski, M. Puchovsky, J.M. Watts Jr, C.J. Wiecek, *SFPE handbook of fire protection engineering*. Springer, 2015.
- [13] Ö. Çepelioğullar, H. Haykırı-Açma, S. Yaman, "Kinetic modelling of RDF pyrolysis: model-fitting and model-free approaches", *Waste Management*, 48, 275-284, 2016.
- [14] M. Martín-Lara, G. Blázquez, M. Zamora, M. Calero, "Kinetic modelling of torrefaction of olive tree pruning", *Applied Thermal Engineering*, 113, 1410-1418, 2017.
- [15] K. Açıklım, "Pyrolytic characteristics and kinetics of pistachio shell by thermogravimetric analysis", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (1), 227-235, 2011.
- [16] A. Albis, E. Ortiz, A. Suárez, I. Piñeres, "TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (*Theobroma grandiflorum*)", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-9, 2013.
- [17] N. Chen, J. Ren, Z. Ye, Q. Xu, J. Liu, S. Sun, "Kinetics of coffee industrial residue pyrolysis using distributed activation energy model and components separation of bio-oil by sequencing temperature-raising pyrolysis", *Bioresource Technology*, 221, 534-540, 2016.
- [18] Z. Cheng, W. Wu, P. Ji, X. Zhou, R. Liu, J. Cai, "Applicability of Fraser-Suzuki function in kinetic analysis of DAEM processes and lignocellulosic biomass pyrolysis processes", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2), 1429-1438, 2015.
- [19] G. Várhegyi, "Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (1), 278-288, 2007.
- [20] G. Várhegyi, P. Szabó, M. J. Antal, "Kinetics of charcoal devolatilization", *Energy & Fuels*, 16 (3), 724-731, 2002.
- [21] B. Janković, "The pyrolysis process of wood biomass samples under isothermal experimental conditions—energy density considerations: application of the distributed apparent activation energy model with a mixture of distribution functions", *Cellulose*, 21 (4), 2285-2314, 2014.
- [22] E. Donskoi, D. McElwain, "Optimization of coal pyrolysis modeling", *Combustion and Flame*, 122 (3), 359-367, 2000.
- [23] L. Abdelouahed, S. Leveneur, L. Vernieres-Hassimi, L. Baland, B. Taouk, "Comparative investigation for the determination of kinetic parameters for biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(2), 1201-1213, 2017.
- [24] J. Yu, N. Paterson, J. Blamey, M. Millan, "Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Fuel*, 191, 140-149, 2017.
- [25] F.-X. Collard, J. Blin, "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608, 2014.
- [26] R. Gottipati, S. Mishra, "A kinetic study on pyrolysis and combustion characteristics of oil cakes: Effect of cellulose and lignin content", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39 (4), 265-270, 2011.
- [27] Z. Ma, Q. Sun, J. Ye, Q. Yao, C. Zhao, "Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA-FIR and Py-GC/MS", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 116-124, 2016.
- [28] B. de Caprariis, M.L. Santarelli, M. Scarsella, C. Herce, N. Verdone, P. De Filippis, "Kinetic analysis of biomass pyrolysis using a double distributed activation energy model", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121 (3), 1403-1410, 2015.
- [29] J. Cai, W. Wu, R. Liu, "An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 236-246, 2014.
- [30] S. Chayaporn, P. Sungasuk, S. Sunphorka, P. Kuchonthara, P. Piumsomboon, B. Chalermisinsuwan, "Evaluation of biomass component effect on kinetic values for biomass pyrolysis using simplex lattice design", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32 (6), 1081-1093, 2015.
- [31] T. Qu, W. Guo, L. Shen, J. Xiao, K. Zhao, "Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (18), 10424-10433, 2011.
- [32] P. Murugan, N. Mahinpey, K.E. Johnson, M. Wilson, "Kinetics of the pyrolysis of lignin using thermogravimetric and differential scanning calorimetry methods", *Energy & Fuels*, 22 (4), 2720-2724, 2008.
- [33] D. Ferdous, A. Dalai, S. Bej, R. Thring, "Pyrolysis of lignins: experimental and kinetics studies", *Energy & Fuels*, 16 (6), 1405-1412, 2002.