

Caracterización química y energética del marabú cubano

Omaida Quesada-González¹, Rafael Rodríguez-Macfarlane^{2*}, Darnel de la Cruz-Guillén-Pérez² y Rosalía Esquivel-Figueroa³

1. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba.

2. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, Sede de Holguín, Carretera Central y Circunvalación, km 769, Vía Habana, Holguín, Cuba.

*rafael.rodriguez@icidcahl.azcuba.cu

3. Universidad de Holguín, Avenida Libertadores No. 287 Holguín, Cuba.

RESUMEN

La utilización de residuos forestales o de arbustos considerados plagas, ejemplo, el marabú, como recurso renovable de energía, cobra importancia económica y medioambiental. Este trabajo tiene como objetivo caracterizar, química y energéticamente, la madera del marabú (cubana) y estudiar su cinética de desvolatilización pirolítica. Se realiza análisis elemental, inmediato y se emplean técnicas térmicas como ATG, TGD y CDB. Este estudio demostró que las características químicas de la biomasa investigada, explican el alto valor de poder calórico superior determinado y justifica su aprovechamiento termoenergético. El análisis de la descomposición pirolítica de esta biomasa precisó los modelos cinéticos y las energías de activación para cada etapa y: además, que la combinación de las ecuaciones de Coats (Integral) y Achar (Diferencial) contribuyen a contrarrestar las limitaciones del método de ajuste de las funciones, en lo que respecta al modelo cinético y al cálculo de la energía de activación.

Palabras clave: residuos madereros, pirólisis, cinética, marabú.

ABSTRACT

The use of forest residues or shrubs considered as pests such as marabou as a renewable energy resource, is of economic and environmental importance. This work aims to chemically and energetically characterize marabou (Cuban) wood and study its pyrolytic devolatilization kinetics. Elementary, immediate analysis is performed and thermal techniques such as ATG, TGD and CBD are used. This study allowed to demonstrate that the chemical characteristics of the biomass investigated, explain the high value of determined higher caloric power and justify its thermoenergetic use. The analysis of the pyrolytic decomposition of this biomass required the kinetic models and the activation energies for each stage and that the combination of the Coats (Integral) and Achar (Differential) equations contributes to counteracting the limitations of the function adjustment method, as regards the kinetic model and the calculation of the activation energy.

Key words: wood residues, pyrolysis, kinetic, Marabou.

INTRODUCCIÓN

Las reservas de combustibles fósiles son finitas y su utilización para la generación de energía ha contribuido al aumento de emisiones gaseosas que contaminan el medio ambiente y han contribuido al calentamiento de la atmósfera terrestre; su regeneración es mucho más lenta que la velocidad con que se consumen y todo ello ha afectado el ciclo del carbono (1). Factores de tipo económico, de disposición de los residuos generados y de seguridad en el funcionamiento de los reactores, en algunos países, han impedido el crecimiento de la energía atómica. De ahí la motivación por la in-

vestigación y el desarrollo de procesos de producción y transformación de nuevas fuentes energéticas, que permitan suplir la creciente y elevada demanda de energía en el mundo. La utilización de tecnologías de energías renovables como la eólica, la geotérmica, la hidráulica, la solar y la obtenida a partir de la biomasa, se presentan como alternativas a mediano y largo plazos, para el remplazo de los combustibles fósiles (2).

La biomasa es toda la materia que se puede derivar, directa o indirectamente, de la fotosíntesis de las plantas, se encuentra en forma vegetal o animal; es decir, la biomasa es energía solar transformada. Desde el punto de vista químico, la biomasa es compleja y está constituida por tres componentes principales, celulosa, hemicelulosa y lignina. La descomposición térmica rompe los enlaces de estas moléculas, libera su energía y se obtienen productos finales de mayor valor añadido, que pueden ser utilizados con fines energéticos. No obstante, el empleo de la biomasa como materia prima para la producción de biocombustibles, exige reducir la complejidad de los biopolímeros que la componen y transformarlos en moléculas más simples (3). La biomasa, para fines energéticos, puede provenir de fuentes como las cosechas de plantaciones perennes, las herbáceas de cosecha anual, las gramíneas y las oleaginosas, entre otras. También se obtiene de los residuos de la agricultura, de la industria procesadora de alimentos, de la industria manufacturera de productos de madera y de los residuos sólidos de origen industrial y urbano. Actualmente se estima que, cerca del 10 % de los combustibles, a partir de la biomasa, contribuyen al suministro primario de energía en el mundo: el 5 %, en los países industrializados y cerca del 30 % en los países en vías de desarrollo (4) y, a escala mundial, gran parte de la energía procedente de la biomasa que se produce es a partir de maderas y sus residuos, seguido por los residuos sólidos urbanos, los agrícolas y los gases de vertedero (5).

Durante el proceso de aprovechamiento de las maderas para la actividad humana, se generan grandes cantidades de residuales, en el orden de las cincuenta toneladas. En Cuba, el marabú (*Dichrostachys cinérea*) constituye una especie indeseable, considerada una plaga, que afecta algunas producciones económicas de la agricultura (6,7). La biomasa es una gran oportunidad para la humanidad, si está bien gestionada, por lo que debe ser utilizada de la manera más racional y sostenible posible, existen varios tipos de biomasa, algunos alimentos son un ejemplo de ello (cada día hay que alimentar a unos diez mil millones de personas); sería imposible la vida en el planeta si toda la biomasa la convirtiéramos en energía, entonces ¿qué comeríamos? Frente al uso de granos como el maíz, la cebada y el trigo, que tienen tanta importancia en la nutrición diaria del ser humano y de los animales, para la producción de biocombustibles, existen alternativas; es necesario avanzar en el uso de tecnologías que utilicen otras partes de la planta, tan aprovechables o, en ocasiones, con mayor poder energético que los frutos utilizados en la alimentación (1).

Para la conversión de la biomasa en energía pueden utilizarse los procesos termoquímicos, los cuales generan combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, en dependencia de las condiciones experimentales (8). Entre ellos se encuentran la combustión, gasificación, licuefacción y la pirolisis, la cual constituye objeto de estudio en este trabajo y se define como un proceso de transformación de la biomasa, mediante la aplicación de energía y en ausencia de oxígeno (9).

El conocimiento de los parámetros cinéticos que determinan los procesos de termodescomposición y, particularmente los pirolíticos, aportan criterios que favorecen la viabilidad tecno-económica de estos y permiten una óptima recuperación energética (10). Este trabajo propone caracterizar química y energéticamente la madera marabú (cubana) y estudiar su cinética de devolatización pirolítica, con la finalidad de valorar su empleo como fuente de energía.

Fundamentación teórica

Para estudiar la velocidad de una reacción heterogénea, cuando se emplean métodos no isotérmicos, la expresión básica que define este parámetro es la ecuación 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Z}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

T es la temperatura absoluta.

Z el factor preexponencial.

E la energía de activación aparente (J/mol).

R la constante molar de los gases.

β es la velocidad de calentamiento.

$f(\alpha)$ es el modelo cinético de reacción.

Este modelo describe la dependencia de la velocidad de reacción con el grado de avance (α) de la reacción (tabla 1) (11). El grado de avance de la reacción es calculado a partir de la expresión matemática (2).

$$\alpha = \frac{m_i - mt}{m_i - m_f} \quad \text{Ec. 2}$$

Tabla 1. Funciones diferenciales $f(\alpha)$ e integrales $g(\alpha)$ más comunes utilizadas en el método de ajuste de modelo

Modelo	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Difusión unidimensional	D1	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
Difusión bidimensional	D2	$\frac{-1}{\ln(1-\alpha)}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Difusión tridimensional (Jander)	D3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Difusión tridimensional (Ginstring-Brounshtein)	D4	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{1/3}-1]}$	$(1-2\frac{\alpha}{3})-(1-\alpha)^{2/3}$
Crecimiento unimolecular	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Fase de frontera controlada	$Rn(1 \leq n \leq 3)$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$	$\alpha; n = 1;$ $[1-(1-\alpha)^{1/2}]; n = 2;$ $[1-(1-\alpha)^{1/3}]; n = 3$
Nucleación y crecimiento	$Am(0.5 \leq m \leq 4)$	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$

Donde:

m_i y m_f son las masas inicial y final.

m_t es la masa en el instante t .

En cinética de sistemas heterogéneos, la validez de la ecuación de Arrhenius está asociada a la interpretación física que se les atribuya a los valores experimentales de la energía de activación y el factor preexponencial. La primera, está directamente relacionada con la entalpía de activación y, el segundo, con la frecuencia de vibración de los átomos en la red cristalina (12). Para el estudio de la cinética de éstas reacciones, a partir de técnicas de análisis térmico, pueden utilizarse el método de ajuste de las funciones con sus diversas expresiones diferenciales o integrales, los métodos de isoconversión o de cinética libre.

Método de ajuste de las funciones

De forma general, el método se basa en el ajuste por correlación estadística de una serie de modelos matemáticos (diferenciales o integrales), que describen la cinética de una reacción heterogénea (11). Para el estudio cinético se tomaron las ecuaciones de Coats-Redfern (método integral) y Achar (método diferencial), las que se explican a continuación.

Método de Coats-Redfern

Integrando la ecuación (1) y, aproximando la integral de temperatura (la cual no tiene solución exacta), mediante la serie asintótica y se toma hasta el primer término de la serie, al aplicar logaritmos y reordenar, para un programa de calentamiento no isotérmico se tiene la ecuación (3):

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{ZR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad \text{Ec. 3}$$

Graficando el miembro izquierdo para cada función $g(\alpha)$ con respecto a $1000/T$ se obtiene E y Z de la pendiente y el intercepto, respectivamente. El modelo se obtiene por el mejor ajuste lineal, a través del coeficiente de correlación.

Desde el punto de vista matemático, que un modelo cinético muestre un $r \approx 1$, significa que los datos experimentales se ajustan mejor a la expresión matemática que representa dicho modelo en particular. Desde el punto de vista físico, significa que la velocidad de esa reacción en particular, está determinada por ese modelo, porque es la etapa más lenta de la misma (11).

Ecuaciones diferenciales

Estas son más empleadas cuando se puede medir directamente la velocidad del cambio de la propiedad física $d\alpha/dt$, que al tener solución exacta, brinda más confiabilidad en los resultados (10).

Método de Achar o Método diferencial directo

A partir de reordenar y aplicar logaritmo natural a la expresión (1) se obtiene la (4):

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) - \ln(f(\alpha)) = \ln \left(\frac{Z}{\beta} \right) - \frac{E}{RT} \quad \text{Ec.4}$$

Al graficar el miembro izquierdo vs. $1000/T$ para cada función $f(\alpha)$, el modelo cinético que mejor describe la reacción es seleccionado a partir de los valores del coeficiente de correlación (r); la E_a (kJ/mol) y el factor preexponencial (Z) se calculan de la pendiente y del intercepto respectivamente. Entonces, el valor de la pendiente estará relacionado con el término E/R y el intercepto con $\ln Z/\beta$ (10).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se escogieron trozos de marabú de diferentes zonas del municipio San Luis, provincia de Santiago de Cuba, donde abunda esta especie. La muestra fue transportada y debidamente empacada hasta el laboratorio BIOLAG, de la Universidad Carlos III, de Madrid. En dicho laboratorio se trituró la biomasa por separado, pero se unieron las zonas 1-3 y 2-4. Para la trituración se utilizó un molino de cuchillas Tipo MS 2000 marca ReTsch hasta lograr un tamaño de partícula de 4mm (medido con el tamiz interior del molino). Posteriormente, se mezclaron ambas porciones y se trituró dos veces más en dicho molino, hasta disminuir tamaño de partícula a 2 y 1 mm, respectivamente. A continuación, se secó el material en estufa universal marca Memmert, según Norma UNE-EN_14774-1:2010 (13). Finalmente, se tamizó en una máquina cribadora AS 200 marca ReTesch durante 15 minutos,

con una frecuencia de 180 vibraciones /min y se seleccionó la porción cuyo tamaño de partícula se encuentra comprendido entre 53-106 micras para la biomasa. La cantidad de sólido triturado, de esta especie forestal, fue reducida aplicando varias veces la técnica de cuarteo, hasta obtener 4 kg de muestra homogénea que se almacenó en recipiente de polietileno, en lugar fresco, no expuesta al sol y protegida de contaminación.

El análisis inmediato de la muestra se realizó con dos equipos: la humedad (Norma UNE-EN_14774-1:2010) (13) y materia volátil (Norma UNE-EN_15148:2010) (14), a través de un TGA Q500 TA Instruments., el poder calórico superior se efectuó en un calorímetro Parr 6300 y se utilizaron muestras de 1 ± 0.5 g por triplicado, para garantizar su repetitividad. El análisis elemental se llevó a cabo en el laboratorio de biomasa del INER (Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables), de acuerdo a la Norma EN_15104:2011 (15).

El análisis térmico simultáneo se efectuó en un equipo NETZSCH STA 449F3m, con técnicas TGA, ATD y DSC combinadas. Se utilizó la velocidad de calentamiento $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un flujo de nitrógeno de $60\text{ ml}/\text{min}$ para garantizar la atmósfera inerte con muestras de 0.5 mg. El procesamiento de los datos se realizó en el software Origin 6.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis elemental y el análisis inmediato determinan el comportamiento de la biomasa durante los procesos de transformación química y termoquímica. El primero es utilizado para la cuantificación de los elementos químicos fundamentales presentes en la biomasa, mientras que el segundo, básicamente, sirve para identificar la fracción de la biomasa en la que se encuentra almacenada su energía química (compuestos volátiles y carbón fijo) y la fracción inerte (humedad y cenizas) (1). En las tablas 2 y 3, se presentan los resultados de ambos análisis.

El alto contenido de carbón (tabla 2) y de volátiles (tabla 3) del marabú explican su alto poder calórico superior (tabla 3), que la convierte en muy atractiva para aplicaciones termoenergéticas. Algunos autores consideran que los valores máximos de poder calórico superior de las biomásas lignocelulósicas, se encuentran entre $12\text{--}19\text{ MJ}/\text{Kg}$ (1); por ello, deben estudiarse otros residuos existentes en Cuba como el bagazo de la caña de azúcar, dado su disponibilidad y mayor poder calórico. El contenido de humedad, menor al 5 %, justifica la aplicación del proceso de pirólisis para su termoconversión, así como el interés de obtener en trabajos futuros, carbón vegetal, para ser utilizado como fuente de energía. Esta madera no contamina significativamente el medio ambiente, debido a su pequeño contenido de nitrógeno y azufre, que caracteriza este tipo de material.

Tabla 2. Resultados del análisis elemental para la biomasa estudiada y su comparación con los valores reportados por otros autores

Biomasa	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Marabú	46.34	3.33	0.56	0.49	49.28
Teca Nigeriana (16)	49.6	6.3	0.4	-	43.7
Cardoon (17)	41.6	6.1	0.8	0.05	43.8
Bagazo de caña azúcar (17)	49.6	5.71	0.21	0.03	41.1

En cuanto a su comportamiento térmico se asume, de forma general, que la biomasa lignocelulósica es estable hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, con variaciones de masas despreciables, que en el mayor de los casos, están asociadas con pérdidas de humedad y de los productos más volátiles (17). Por esa razón en este trabajo, no se tiene en cuenta la primera variación de masa del registro térmico presentado en la figura 1. El perfil térmico de la biomasa lignocelulósica es aproximadamente la suma

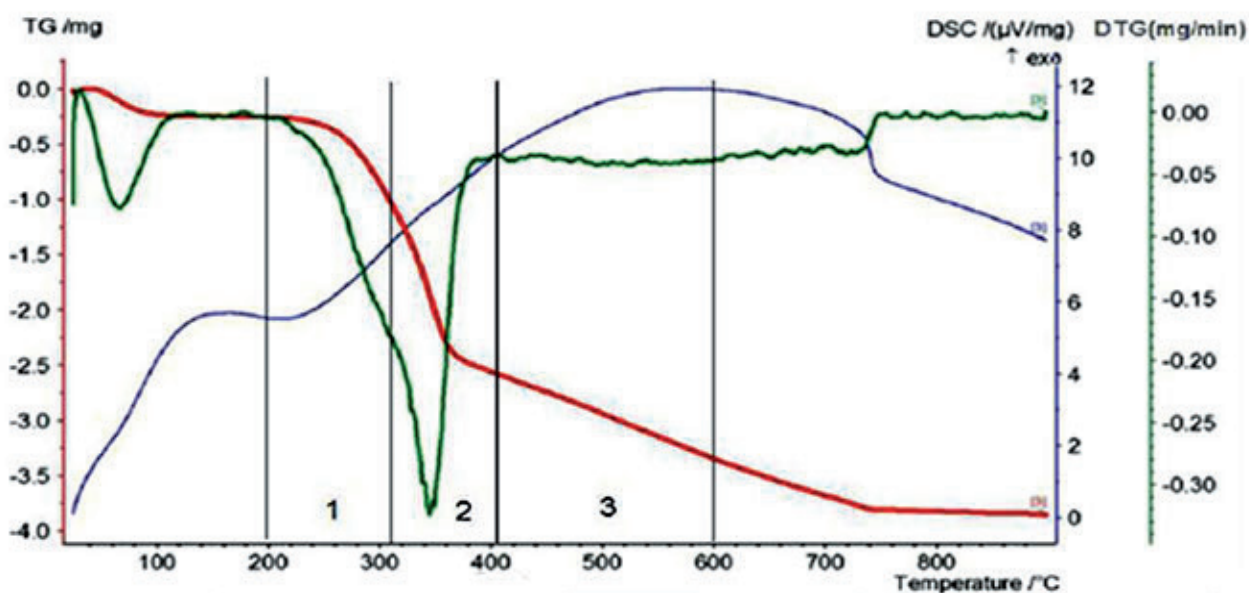
Tabla 3. Análisis inmediato de la madera estudiada

Biomasa	Humedad (%)	Volátiles (%)	HHV (MJ/kg)
Marabú	3.40	50.04	18.06
Teca Nigeriana (16)	-	-	19.8
Bagazo de caña azúcar (17)	-	-	18.9

HHV = Valor Calórico Superior

de las contribuciones de sus constituyentes fundamentales, hemicelulosa, celulosa y lignina y es característico de estos materiales (18). Algunos estudios por ATG han revelado, que la degradación de estos componentes tiene lugar en rangos de temperaturas muy concretos, e indican que etapas claves en el proceso de descomposición de la biomasa ocurren en intervalos de temperatura específicos (17).

Según lo anterior y el evidente cambio que experimenta la curva ATG y TGD, en el registro térmico simultáneo de la biomasa objeto de estudio, representado en la figura 1, se identifican 3 etapas involucradas en el craqueo pirolítico de este material, relacionadas con la desvolatilización de la hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente. Otros autores (10, 1,17) han considerado la existencia de estas. Estos intervalos de temperatura que identifican dichas etapas, constituyen la base para la realización del estudio cinético.

**Figura 1.** Curvas de análisis térmico simultáneo de Marabú

Estos datos de variación de masa, en función de la temperatura (Curva ATG), junto con los intervalos de temperaturas precisados en este trabajo para el marabú, fueron aprovechados para cuantificar el porcentaje de hemicelulosa, celulosa y lignina (18). Es bueno resaltar que, si bien éste resulta un método semicuantitativo, porque al ser un material natural presenta varios componentes y resulta muy práctico y rápido para cuantificar los componentes mayoritarios.

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos, que están en correspondencia con los valores teóricos propuestos para estos componentes mayoritarios por otros autores (2, 18).

El estudio cinético del craqueo pirolítico de la biomasa es importante porque aporta información que tributará a la selección o diseño de equipos para los escalados tecnológicos, que mejoren el aprovechamiento energético de estos materiales. A continuación, se discuten los resultados obtenidos.

Tabla 4. Composición de componentes mayoritarios de la madera marabú

Componentes	Marabú
Hemicelulosa	15.97 %
Celulosa	33.39 %
Lignina	10.25 %

dos al abordar la cinética de las 3 etapas involucradas en este proceso, cuando se aplican el método de ajuste de las funciones y, en particular, las ecuaciones de Coats (Integral) y Achar (Diferencial).

Las tablas 5, 6 y 7 muestran los resultados obtenidos al estudiar la cinética de la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina, contenida en la biomasa Marabú.

Tabla 5. Descomposición pirolítica de la hemicelulosa presente en marabú, parámetros cinéticos calculados al utilizar el método de ajuste de las funciones

Modelo cinético	Ecuación de Coats		Ecuación de Achar	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0.97	244.3	0.98	216.3
D2	0.98	258.2	0.99	236.3
D3	0.99	272.2	0.99	253.5
D4	0.98	260.4	0.26	47.7
F1	0.99	135.4	0.98	123.0
R1	0.97	117.8	0.97	89.7
R2	0.98	127.4	0.99	107.5
R3	0.99	131.7	0.99	112.6
A 0,5	0.97	245.5	0.99	270.2
A1	0.90	101.4	0.98	123.0
A2	0.49	29.4	0.89	54.2
A3	0.02	5.4	0.68	30.2
A4	0.01	6.6	0.41	18.1

De forma general, para la selección del modelo cinético se utiliza el criterio del coeficiente de correlación lineal cercano a uno, debido a que las ecuaciones cinéticas utilizadas responden a una línea recta. Cuando para una reacción o etapa del proceso en particular, varios modelos presentan valores de r, cercanos entre ellos y próximos a uno, se considera hasta un $\Delta r=0,06$ para distinguir los modelos más probables, dentro de una misma ecuación cinética, en este caso Coats o Achar. Luego de identificados los modelos más probables, se comparan los resultados obtenidos para ambas ecuaciones cinéticas y se escogen los modelos cinéticos que se repiten entre

los probables, como los que determinan la velocidad de la reacción para esa etapa del proceso de descomposición pirolítica.

A partir de estos criterios, se encontró que la etapa de descomposición pirolítica de la hemicelulosa contenida en la biomasa marabú (tabla 4), presenta una cinética compleja porque varios modelos muestran coeficientes de correlación muy cercanos a uno. Tanto para la ecuación de Coats, como para la de Achar, se distinguen varios modelos cinéticos entre los probables, de ellos se escogen D1, D2, D3, F1, R1, R2, R3 y A 0,5. Esta dificultad para escoger un modelo cinético único en esta etapa de descomposición de la hemicelulosa, fue reportada en otros trabajos donde se estudió la cinética de la descomposición pirolítica de la cáscara de naranja (10). En nuestra consideración, esta dificultad puede estar atribuida a que, aunque en este intervalo de temperatura (200-300 °C) prevalece, principalmente, la ecuación de descomposición de la hemicelulosa, por ser el constituyente más inestable, desde el punto de vista térmico, de la biomasa, debido a su estructura. A temperaturas cercanas a 300 °C puede iniciar también en menor proporción la descomposición de los fragmentos más volátiles de la lignina. Otros autores han simulado, teóricamente, estos procesos de descomposición pirolítica de los principales constituyentes de la biomasa, por separado y han propuesto intervalos para la lignina entre (200-500 °C) (18) y (200-600 °C) (18). Los valores de energía de activación se encuentran entre 117.8-258.2 kJ/mol para la ecuación de Coats, y entre 89.7-270.2 kJ/mol para la ecuación de Achar, y estos valores son comparables a los reportados por otros autores (10, 1,17).

Al iniciarse también el proceso de descomposición de la celulosa, así como de otras reacciones que ocurren al margen de la desvolatilización de los constituyentes principales, la diversidad de reacciones químicas que ocurren en mayor o menor medida, hacen de esta etapa la más compleja, y esa misma diversidad propicia que varios modelos cinéticos se ajusten a los datos experimentales. Aunque vale resaltar que en su mayoría corresponden a modelos difusivos y de avance de la interfase de la reacción, que son los

propuestos por otros autores (10) para esta etapa.

Tabla 6. Descomposición pirolítica de la celulosa presente en marabú, parámetros cinéticos calculados al utilizar el método de ajuste de las funciones

Modelo cinético	Ecuación de Coats		Ecuación de Achar	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0.75	159.3	0.06	4.1
D2	0.82	198.1	0.26	61.0
D3	0.88	232.4	0.77	146.5
D4	0.83	200.1	0.42	163.3
F1	0.92	139.4	0.81	77.9
R1	0.72	74.4	0.67	79.7
R2	0.83	99.2	0.06	0.4
R3	0.87	111.0	0.25	25.7
A 0,5	0.53	124.0	0.92	226.3
A1	0.06	25.9	0.81	77.9
A2	0.76	100.8	0.06	1.5
A3	0.86	125.8	0.23	23.5
A4	0.90	138.2	0.43	36.0

Tabla 7. Descomposición pirolítica de la lignina presente en marabú, parámetros cinéticos calculados al utilizar el método de ajuste de las funciones

Modelo cinético	Ecuación de Coats		Ecuación de Achar	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0.86	137.3	0.89	78.3
D2	0.90	155.1	0.96	108.3
D3	0.94	176.3	0.97	144.6
D4	0.91	160.3	0.57	58.5
F1	0.95	92.1	0.81	71.8
R1	0.84	62.2	0.36	3.1
R2	0.91	75.9	0.83	37.5
R3	0.92	81.7	0.82	49.0
A 0,5	0.80	126.1	0.96	179.2
A1	0.15	21.2	0.81	71.8
A2	0.36	31.3	0.22	21.8
A3	0.60	48.8	0.02	4.3
A4	0.68	57.6	0.02	4.4

En la tabla 6 aparecen los resultados del análisis cinético del craqueo pirolítico de la celulosa presente en las biomasa marabú. En el caso de Coats, se seleccionan los modelos D3, F1, R3, A3 y A4 y para Achar, un único modelo A0,5. En esta etapa se demuestra lo imprescindible de usar más de una ecuación cinética, sobre todo en lo que respecta a la selección de los modelos cinéticos. Para esta prevalecen los modelos relacionados con la etapa nucleación de la fase nueva, como los que determinan la velocidad de reacción. Las energías de activación para la ecuación de Coats se encuentran entre 111.0-232.4 kJ/mol y 226.3 kJ/mol, para la ecuación de Achar. Vuelve a suceder que estos valores son comparables a los reportados por otros autores (10, 1, 17).

En la tabla 7 se muestran los resultados relacionados con la desvolatilización de la lignina, constituyente más estable de la biomasa lignocelulósica marabú. Los modelos cinéticos seleccionados por ambas ecuaciones cinéticas fueron D2 y D3. Otra vez la aplicación de las dos ecuaciones cinéticas ayuda a disminuir el número de modelos cinéticos precisados. Los valores de energía de activación se encuentran entre 155.1-176.3 kJ/mol para la ecuación de Coats y 108.3-144.6 kJ/mol para la ecuación de Achar y estos resultados son similares a los reportados en las literaturas (10, 1, 17).

A modo de resumen, el estudio cinético del craqueo pirolítico de la biomasa marabú permitió precisar que:

- La descomposición de los constituyentes principales de la biomasa están determinadas por los siguientes modelos cinéticos: la hemicelulosa por modelos cinéticos difusivos y de avance de la interfase de reacción; la etapa de la celulosa por modelos de nucleación y, la lignina, por modelos difusivos. Estos resultados contradicen la suposición que, *a priori*, algunos autores hacen al considerar que los modelos cinéticos que determinan la degradación pirolítica de la biomasa son los F1 (16). Los valores de energía de activación precisados para cada etapa de esta biomasa, son comparables a los reportados por otros autores.
- A través de la ecuación de Achar, se identifica un menor número de modelos cinéticos como probables, con relación a Coats. Esta mayor precisión puede explicarse porque las ecuaciones diferenciales no necesitan aproximaciones matemáticas, debido a la no solución exacta de la integral de la temperatura. No obstante, en trabajos de cinética de procesos pirolíticos de biomasa lignocelulósicas, la ecuación de Coats, está entre las más utilizadas.

CONCLUSIONES

Las características químicas de la biomasa marabú, con altos contenidos de carbono y menores de nitrógeno, azufre y humedad, explican el alto valor de poder calórico y justifican su aprovechamiento termoenergético sostenible. La combinación de las ecuaciones de Coats (Integral) y Achar (Diferencial) en el estudio cinético realizado, contribuye a contrarrestar las limitaciones del método de ajuste de las funciones, en lo que respecta al modelo cinético y al cálculo de la energía de activación.

RECOMENDACIONES

- Estudiar otros residuos agroindustriales para su posible aprovechamiento termoenergético, por ejemplo, el bagazo de la caña de azúcar.
- Realizar estudio cinético para esta biomasa y aplicar el método de isoconversión.
- Obtener carbón vegetal a partir de los residuos lignocelulósicos, con un diseño de experimentos que permita optimizar los parámetros experimentales.
- Caracterizar los carbones obtenidos por métodos físicos, químicos y energéticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sebastián Nogués, F; García Galindo, D. y Rezeau, A. Energía Renovable. Energía de la Biomasa (I). Prensa Universitaria de Zaragoza, Zaragoza, 2010, ISBN 978-84-92774-91-3.
2. Urien Pinedo, A. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. Tesis (Maestría en Energética). Oviedo, España: Universidad de Oviedo, Instituto de Investigaciones Energéticas. 2013.
3. Álvarez Rodríguez, A. Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico. Tesis (Master Universitario en Ingeniería Energética). Oviedo, España: Universidad de Oviedo, Instituto de Investigaciones Energéticas, 2013.
4. Van Der Werf, G. R. *et al.* "CO₂ emissions from forest loss". Nature Geoscience. 2009, 2, 737–738.
5. Bahng, M. K.; Mukarakate, C.; Robichaud, D. J.; Nimlos, M. R. "Current technologies for analysis of biomass thermo chemical processing: A review". Analytica Chimica Acta. 2009, 651 (29), 117-138.

6. Demirbas, A. "Combustion Systems for Biomass Fuel. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects". *Energy Sources*. 2007, 29 (4), 303 - 312.
7. Acuña, J. B. *Plantas indeseables en los cultivos cubanos*. 1ra edición. Instituto de Investigaciones Tropicales. La Habana, Academia de Ciencias de Cuba, 1974.
8. Zhang, Q.; Chang, J. "Review of biomass pyrolysis oil properties". *Energy Conversion and Management*. 2007, 48 (1), 87 - 92.
9. 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 (2), 243 - 248.
10. Quesada, O.; Torres, E.; Alfonso, F. E. "Estudio de la degradación térmica del residuo de la naranja". *Revista Cubana de Química*. 2011, 23 (1), 25 - 33.
11. Janković, B. "Kinetic analysis of the non isothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods". *Chemical Engineering Journal*. 2007, 30, 12 - 22.
12. Galwey, A.; Brown, M. "Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?". *Thermochimica Acta*. 2002, 386, 91-98.
13. Norma UNE-EN_14774-1:2010. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 1: Humedad total. Método de referencia.
14. Norma UNE-EN_15148:2010. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido en materias volátiles.
15. Norma EN_15104:2011. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Métodos instrumentales.
16. Balogun, A.; Lasode, O.; McDonald, A. "Devolatilization kinetic and pyrolytic analyses of *Tectona grandis* (teak)". *Bioresource Technology*. 2014, 156, 57-62.
17. Damartzis, D.V.; Sfaotakis, S.; Zabaniotou, A. "Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)". *Bioresource Technology*. 2011, 102, 6230- 6238.
18. Nogales, S. Reducción de las emisiones asociadas a la combustión y pirólisis de la biomasa mediante diversos métodos. Tesis en opción al título de Doctor. Universidad de Extremadura, 2015.