

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS EN LA PIRÓLISIS DEL PINO CIPRÉS

Nancy Acelas Soto, Wilson Ruíz Machado y Diana López López*

Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Sede de Investigación Universitaria, Medellín, Colombia

Recebido em 9/10/09; aceito em 24/3/10; publicado na web em 13/8/10

DETERMINATION OF KINETICS PARAMETERS IN THE PYROLYSIS OF CYPRES PINE. The study of pyrolysis is gaining increasing importance, since it is the first step in the gasification or combustion process. In this study, pyrolysis experiments of cypress pine were carried out in a thermogravimetric analyzer at six different heating rates between 5 and 40 °C / min. Kinetics parameters of pine were determined from TGA by using the differential and the maximum speed methods. Additionally, the distribution of activation energies was also carried out finding the values of 113.57 and 157.32 kJ/mol, which are in the range of activation energies reported for hemicellulose and cellulose, respectively, main components of wood.

Keywords: pyrolysis; TGA; kinetics.

INTRODUCCIÓN

Dentro de las nuevas alternativas que se han implementado para tratar de disminuir la cantidad de emisiones de CO₂, SO_x, NO_x y material particulado producidas durante procesos de producción de energía, la biomasa surge como una fuente renovable que no solo permite reemplazar parcialmente los combustibles fósiles, sino también reducir las concentraciones de éstos gases contaminantes emitidas a la atmósfera.¹ La transformación termoquímica de la biomasa puede generar combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, los cuales pueden reemplazar parcialmente los combustibles fósiles para producir calor, electricidad o productos químicos. Dentro de los procesos de transformación termoquímica la pirólisis y la gasificación son los más usados comercialmente.²

La madera es un representante de la biomasa que contiene principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina. Su descomposición térmica revela dos regiones principales atribuidas a la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa. La primera descomposición con pérdidas de masa que se presenta a bajas temperaturas puede asociarse al proceso de pirólisis de la hemicelulosa y a temperaturas más elevadas la pérdida en masa se asocia con descomposición de celulosa. Por otro lado, pérdidas en masa para la descomposición de lignina no se observan en este rango de temperaturas. El conocimiento de la devolatilización de la madera es importante, porque la pirólisis es el primer paso en un proceso de gasificación o combustión.³

La variable composición de la biomasa, combinado con el diferente comportamiento de descomposición de cada componente, es el resultado de la diversidad del comportamiento de pirólisis para cada tipo de biomasa.⁴

En éste trabajo, los parámetros cinéticos tales como, energía de activación y factor pre-exponencial, fueron determinados para el pino ciprés usando el método termogravimétrico no-isotérmico y tratando los datos obtenidos bajo los modelos matemáticos del método diferencial y del método de la velocidad máxima, y adicionalmente realizando la distribución de energías de activación.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestra

Se utilizó pino ciprés con un tamaño de partícula aproximado de 40 µm; la humedad fue eliminada inicialmente a temperatura ambiente y luego en la estufa a 110 °C, para los dos casos anteriores se monitoreó hasta la obtención de un peso constante.

Caracterización del material

Los análisis próximo y elemental para la muestra se indican en la Tabla 1. Estos se realizaron usando un analizador termogravimétrico (TGA 2950) y un CHN (Perkin Elmer 2400), respectivamente. Los resultados de la composición del pino se encuentran en la Tabla 2, el análisis de lignina se realizó de acuerdo a la norma ASTM 1105 y la holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) contenida en la madera, libre de extractos se encuentra como el residuo que queda después de analizar la lignina.

Tabla 1. Análisis próximo y elemental para el pino ciprés

Análisis próximo			Análisis elemental		
*Materia Volátil	*Carbono fijo %	*Cenizas %	Carbono (C) %	Hidrógeno (H) %	**Oxígeno (O) %
82.0	17.1	0.9	40.0	5.3	54.7

*sobre base seca; **se obtuvo por diferencia

Tabla 2. Análisis de los componentes del pino ciprés

Componente	% Peso
Holocelulosa	74.2
Lignina	25.8

Método

Los análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico derivativo (DTG) fueron usados para éste estudio. El modelo no-isotérmico fue llevado a cabo en el TGA 2950 con una velocidad de calentamiento (β) hasta 120 °C, se deja en isoterma por 12 min y luego se lleva el sistema a una temperatura de 700 °C a la misma

velocidad de calentamiento para continuar con una isoterma durante 30 min. Se analizaron muestras entre 15-20 mg, con el fin de reducir los efectos de transferencia de masa y de transferencia de calor, ya que la presencia de gradientes de temperatura en el lecho del material y de las partículas ocasionan que la biomasa no reaccione de manera homogénea y se presenten diferencias en la secuencia de las reacciones, debidas a las condiciones de transporte de los productos primarios de las reacciones hacia el exterior de las partículas y a través del lecho del material. Estos procesos de transporte son responsables en gran parte de las reacciones secundarias, que se generan a partir de los productos primarios de la pirólisis de biomasa.⁵ Estos estudios de pirólisis se llevaron a cabo usando nitrógeno como gas de reacción y antes de iniciar cada experimento se realizó una purga en nitrógeno (N₂) durante 20 min a todas las muestras con un flujo de 100 mL/min.

La pirólisis de biomasa es un proceso complejo debido principalmente a 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 solo 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.⁵

MODELOS CINÉTICOS

Método diferencial

Los resultados experimentales termogravimétricos son expresados como función de la conversión, X , la cual se define como

$$X = \frac{[W_0 - W]}{[W_0 - W_\alpha]} \quad (1)$$

donde W_0 es la masa inicial de la muestra; W es la masa de la muestra a un tiempo (t) y W_α es la masa final del residuo.⁶

La velocidad de conversión dX/dt , en la descomposición térmica es expresada como,

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \quad (2)$$

La constante de la velocidad de reacción k , es expresada por la Ecuación de Arrhenius

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

La función de la conversión independiente de la temperatura $f(X)$, se expresa como,

$$f(X) = X^n \quad (4)$$

sustituyendo la Ecuación 3 y la Ecuación 4 en la Ecuación 2 y tomando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación se tiene,

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln A + n \ln X - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Para diferentes velocidades de calentamiento, la temperatura requerida para alcanzar la misma conversión X y la velocidad instantánea de reacción (dX/dt) difiere para la misma muestra.

La energía de activación y el factor pre-exponencial pueden ser determinados de la relación entre $\ln(dX/dt)$ y $1/RT$ para cada conversión.

Método de la velocidad máxima

Para una temperatura a la cual ocurre la máxima reacción de pirólisis, T_{max} , se tiene de acuerdo a Redhead que:⁷

$$\left(\frac{d^2 X}{dT^2}\right) = 0 \quad (6)$$

De acuerdo a la ecuación teórica, la ecuación cinética para la descomposición de un sólido es usualmente escrita como:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = k(1-x)^n \quad (7)$$

donde t es el tiempo de reacción, n es el orden de reacción y k es la constante de velocidad de la reacción. En la ecuación anterior de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, la expresión de la constante de velocidad de la reacción k , es la siguiente:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

donde A es el factor pre-exponencial, E es la energía de activación aparente y R es la constante de los gases ($R = 8.314$ J/mol).

La Ecuación 8 se puede reemplazar en la Ecuación 7 para obtener la Ecuación 9, la cual puede expresarse en función de la velocidad de calentamiento.

$$\frac{dX}{dt} = \left(\beta \frac{dX}{dT}\right) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-X)^n \quad (9)$$

Tomando a la Ecuación 6 como:

$$\left(\frac{d^2 X}{dT^2}\right) = \frac{d\left(-\beta \frac{dX}{dT}\right)}{dT} = 0 \quad (10)$$

Sustituyendo la Ecuación 9 en la Ecuación 10 se obtiene:

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_m^2 (1-X_m)^{n-1}}\right] = \ln \frac{nAR}{E} - \frac{E}{RT_m} \quad (11)$$

donde T_m es la temperatura a la velocidad máxima de reacción y X_m es la conversión a la velocidad de máxima reacción. Si $n = 1$ la Ecuación 11 se puede simplificar como:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_m} \quad (12)$$

Para la misma muestra, la temperatura máxima (T_m) puede ser calculada de la curva de la pérdida de peso, con diferentes velocidades de calentamiento. Al graficar $\ln(\beta/T_m^2)$ Vs $1/T_m$, la energía de activación aparente (E_a) y el factor pre-exponencial (A), pueden ser calculados de la pendiente y el intercepto, respectivamente.⁸

Ahora, para cada velocidad de calentamiento se pueden obtener los valores de máxima conversión ($1 - X_{max}$) a una T_m , los cuales se pueden relacionar aproximando la Ecuación 11 como:

$$\ln\left[\frac{(1 - \ln(1 - X_{max}))\beta}{T_m^2}\right] \approx \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_m} \quad (13)$$

donde del intercepto y la pendiente también se pueden calcular los parámetros cinéticos (E_a) y (A) de Arrhenius.

Función de distribución de energías de activación

Para los procesos de descomposición de biomasa generalmente se obtienen los parámetros cinéticos para un orden de reacción uno, en el cual para una masa inicial del material C^* tiene una dependencia en la energía de activación y por lo tanto la fracción de volátiles (dC^*) que evolucionan del material se puede asumir que satisface la siguiente distribución de energías,

$$dC = C^* f(E) dE \quad (14)$$

Luego podría plantearse la siguiente equivalencia entre la fracción de volátiles durante la descomposición del material y la probabilidad de distribución de energía del material pirolizado, la cual es lineal para la función $f(E)$ y no presenta una forma conocida o determinada, pero que puede satisfacer las condiciones generales de una función de densidad de probabilidad; esto es, que no sea negativa y que esta pueda ser normalizada a la unidad:

$$\int_0^1 d\Theta = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(E) dE = 1 \quad (15)$$

Teniendo presente que la fracción de volátiles con respecto a la masa total es $d\Theta = C/C_0$, esta se reemplaza en (15) y luego tomando la derivada con respecto al tiempo se obtiene la expresión:⁹⁻¹²

$$\frac{d\Theta}{dt} \cong \frac{dC}{dt} = C_0 f(E) \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad (16)$$

La Ecuación 16 puede emplearse para obtener a partir de los perfiles de descomposición la distribución de energías de activación. El término (dE/dt) puede calcularse mediante la aproximación propuesta por Du y otros:¹³

$$\left(\frac{dE}{dt} \right) \approx (k_0 RT) e^{(-E_a/RT)} \quad (17)$$

donde podemos emplear la siguiente aproximación para determinar la energía de activación:

$$y = u - v + \frac{v}{u} + \frac{v(v-2)}{2u^2} \quad (18)$$

definiendo $y = \frac{E^*}{RT_{\max}}$; haciendo $u = \ln(z)$ y $v = \ln(u)$; con $z = \left(\frac{k_0 T_{\max}}{\beta} \right)$

La Ecuación 18 es aplicable cuando se tiene una temperatura máxima de descomposición, T_{\max} , la cual está a su vez relacionada con el centro de la distribución de energías de activación (E^*) y el factor pre-exponencial A .

$$d(\ln A) = \frac{d(\Delta E^*)}{RT_{\max}} \quad (19)$$

Luego la función de distribución de energías puede calcularse como:

$$\frac{dC}{dt} = C_0 f(E) \left(\frac{dE}{dt} \right) = C_0 f(E) \left(k_0 RT e^{(-E/RT)} \right) \quad (20)$$

Por último si existen dos o más procesos de descomposición, se pueden emplear varias funciones $f(E)$ de distribución:

$$\frac{dC}{dt} = (1-\alpha) f(E_1) \left(\frac{dE_1}{dt} \right) + \alpha f(E_2) \left(\frac{dE_2}{dt} \right) \quad (21)$$

donde α es la fracción total de volátiles que desorben del material con diferentes energías de activación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características de la degradación térmica

Las curvas del TGA y DTG de la muestra bajo atmósfera de nitrógeno (atmósfera inerte) son dadas en las Figuras 1-2 y son usadas para determinar las características térmicas de la muestra de biomasa.

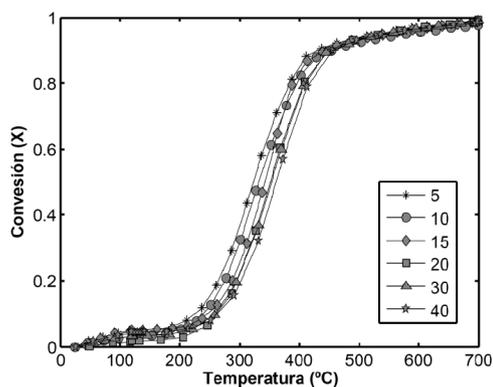


Figura 1. Curvas de TGA para la pirólisis del pino ciprés hasta 700 °C con un flujo de 100 mL/min de N_2 a las diferentes velocidades de calentamiento 5, 10, 15, 20, 30 y 40 °C/min

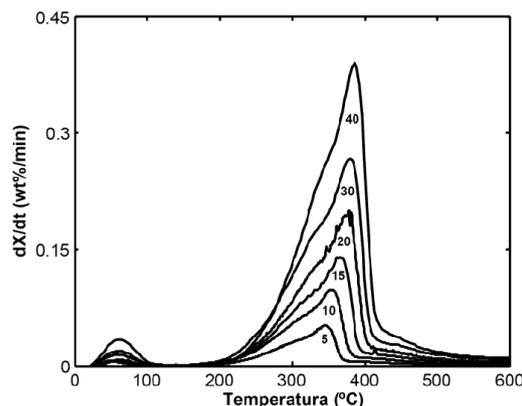


Figura 2. Curvas de DTG para la pirólisis del pino ciprés hasta 700 °C con un flujo de 10 0mL/min de N_2 a las diferentes velocidades de calentamiento 5, 10, 15, 20, 30 y 40 °C/min

El grado de conversión V_s la temperatura a las diferentes velocidades de calentamiento (β), entre 5 y 40 °C/min para el pino ciprés son mostrados en la Figura 1. A temperaturas menores que 200 °C hay un pequeño cambio en la conversión de la muestra y normalmente es atribuido la eliminación de la humedad que está ligada sobre la superficie de la muestra. El pino ciprés empieza su descomposición alrededor de 250 °C como se muestra en las Figuras 1 y 2. Además se observa el desplazamiento de las curvas hacia la derecha a medida que aumenta la velocidad de calentamiento. Las curvas del TGA muestran que la mayor descomposición ocurre entre 220 y 414 °C. Teniendo en cuenta que la biomasa contiene principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina se ha encontrado que la celulosa se descompone entre 277 y 427 °C, la hemicelulosa alrededor de 197 y 327 °C y la lignina entre 277 y 527 °C,¹³ se observó que la descomposición del pino después de 400 °C avanza más lentamente debido a las características de la lignina.⁴

La velocidad diferencial de conversión, dX/dt , fue obtenida de los análisis del DTG a diferentes velocidades de calentamiento, se observa un pico de máxima descomposición en el intervalo de temperatura entre 220 y 414 °C, el cuál es atribuido a la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa. Con el aumento de la velocidad de calentamiento se observa un desplazamiento hacia la derecha de los picos de máxima descomposición (Figura 2); éste desplazamiento se ve favorecido debido a que hay mayores tiempos de reacción a temperaturas mayores, además la máxima velocidad de descomposición tiende a incrementar a mayores velocidades de calentamiento porque se provee una mayor energía térmica que facilita la transferencia de calor alrededor y dentro de las muestras.⁵

Parámetros cinéticos del pino ciprés determinados por el método diferencial y el método de la velocidad máxima

Los análisis de los gráficos del TGA fueron usados para determinar los parámetros cinéticos del pino ciprés, tales como energía de activación (E_a) y factor de frecuencia de Arrhenius (A).

Basados en la Ecuación 5 la energía de activación (E_a) se determina por la relación entre $\ln(dX/dt)$ y $1/T$. La Figura 3 muestra la relación entre $\ln(dX/dt)$ y $1/T$, a la conversión del 70%, resultando una línea recta con la pendiente $-E/R$, del intercepto se determina el factor de frecuencia para una conversión dada cuando el orden de reacción (n) se asume que es 0, 1 o 2.

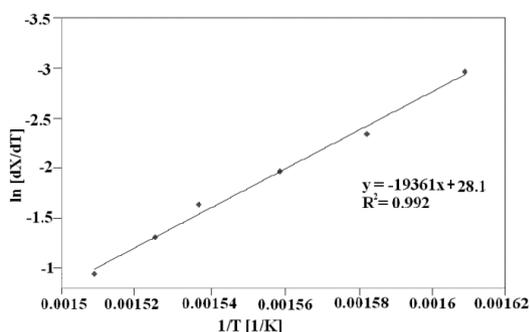


Figura 3. Aplicación de la Ecuación 5 a las velocidades de calentamiento entre 5 a 40 °C/min, usando la conversión del pino ciprés al 70%

Usando la Ecuación 5 se calculó la energía de activación a varias conversiones. La energía de activación para el pino ciprés va desde 73.86 hasta 289.15 kJ/mol dependiendo de la conversión (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros cinéticos para el pino ciprés por el método diferencial

Conversión (%)	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)		
		orden n(0)	orden n(1)	orden n(2)
5	73.86	6.17x10 ⁵	1.23x10 ⁷	2.47x10 ⁸
10	130.16	1.64x10 ¹¹	1.64x10 ¹²	1.64x10 ¹³
20	141.21	1.18x10 ¹²	5.90x10 ¹²	2.95x10 ¹³
30	154.26	4.23x10 ¹²	1.41x10 ¹³	4.70x10 ¹³
40	157.71	4.11x10 ¹²	1.03x10 ¹³	2.57x10 ¹³
50	160.73	4.17x10 ¹²	8.34x10 ¹²	1.67x10 ¹³
60	154.86	8.76x10 ¹¹	1.46x10 ¹²	2.43x10 ¹²
70	160.97	1.79x10 ¹²	2.56x10 ¹²	3.66x10 ¹²
80	178.08	1.56x10 ¹³	1.95x10 ¹³	2.44x10 ¹³
85	289.15	9.03x10 ²⁰	1.06x10 ²¹	1.25x10 ²¹

Puede observarse que aunque no hay una tendencia bien definida, los valores mayores de energía de activación se encuentran para las

conversiones de 60-85%, esto puede ser atribuido a otras reacciones de devolatilización después de la reacción principal.

Font y otros,¹⁴ determinaron energías de activación para los tres componentes principales de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) encontrando que, la hemicelulosa presenta una energía de activación entre 130 y 140 kJ/mol, la celulosa entre 200 y 240 kJ/mol y la lignina entre 190 y 200 kJ/mol. De acuerdo con éste reporte de la literatura, en nuestro caso la celulosa y la hemicelulosa iniciaron su descomposición desde la conversión del 10% aproximadamente, con un promedio de energía de activación de 174.62 kJ/mol. La Tabla 3 muestra los factores pre-exponenciales calculados con la Ecuación 5 para una conversión dada y asumiendo un orden de reacción de cero, uno y dos. Cuando la conversión llega al 85% hay un mayor incremento en el factor pre-exponencial, atribuido probablemente a las devolatilizaciones del carbonizado residual.

Usando los datos de (dX/dt) y T_{max} (Figura 2), se pudo determinar la temperatura máxima (T_m) de pirólisis a las diferentes velocidades de calentamiento (β). Como ejemplo se presenta la Figura 4, en la cual se muestra que para cada velocidad de calentamiento existe una temperatura máxima de descomposición relacionada con una conversión máxima. Estos datos a su vez son los que se utilizan para la determinación de la energía de activación y el factor pre-exponencial en los modelos matemáticos antes mencionados. Igualmente para obtener las curvas de distribución de energía de activación, la T_{max} se emplea para determinar el centro de la distribución de energía (E^*).

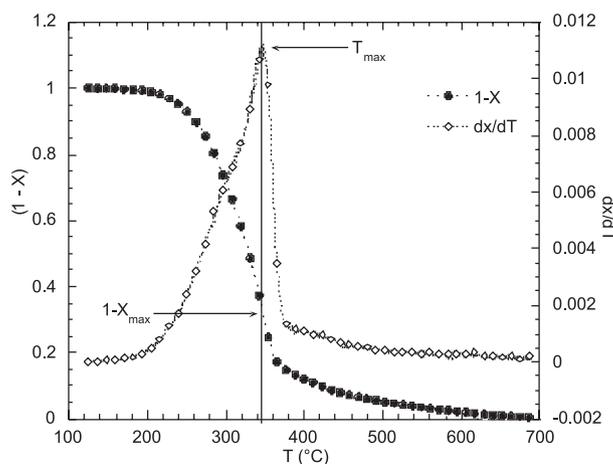


Figura 4. Curvas de TGA (círculos llenos) y DTG (rombos vacíos) para la pirólisis de pino ciprés a 5 °C/min

Empleando los datos obtenidos para cada velocidad de calentamiento, se usó la Ecuación 12, en la cual mediante la relación (β/T_m^2) Vs $1/T_m$, la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A) pueden ser determinados por la pendiente y el intercepto, respectivamente, de igual manera usando la Ecuación 13 con la relación $\ln\left[\frac{(1-\ln(1-X_{max}))\beta}{T_m^2}\right]$ Vs $1/T_m$ estos parámetros pueden ser determinados.

Los resultados se pueden ver en la Tabla 4 y en la Figura 5.

Tabla 4. Parámetros cinéticos para el pino ciprés empleando las Ecuaciones 12 y 13

β (°C/min)	$(1-X_{max})$	T_m (°C)	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
5.0	0.32040	346.820		
10.0	0.31085	356.150	155.88	3.64x10¹²
15.0	0.33041	360.520	Ecuación 12	Ecuación 12
20.0	0.33254	368.340	157.18	1.02 x10¹⁰
30.0	0.31577	381.340	Ecuación 13	Ecuación 13
40.0	0.30259	387.980		

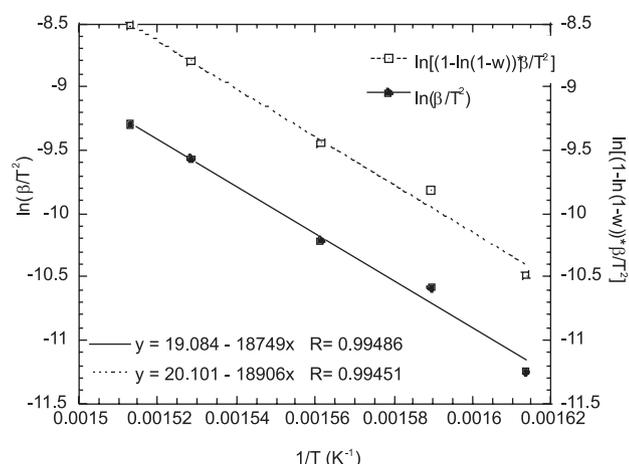


Figura 5. Aplicación de las Ecuaciones 12 (círculos llenos) y 13 (cuadros vacíos) a las velocidades de calentamiento entre 5-40 °C/min

En la Figura 5, puede observarse que las dos gráficas son casi paralelas entre sí, por lo que los valores de la pendiente e intercepto son parecidos y por tanto, la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A) para ambos modelos son similares (Tabla 4), lo que comprueba que éstos parámetros cinéticos son independientes de conversión.

Las energías de activación encontradas por el método de la velocidad máxima (Ecuaciones 12 y 13) son similares al valor dado por el método diferencial cuando se tiene una conversión del 10%. Durante el proceso de calentamiento, en primer lugar se darán las reacciones menos energéticas y luego con el aumento de la temperatura procederán las reacciones más energéticas, lo cual da como resultado una mayor energía de activación aparente.

Función de distribución de energías de activación

En éste modelo se asume que el material bajo descomposición está compuesto por diferentes fracciones cada una de ellas caracterizada por ser una reacción de descomposición de primer orden para los cuales la energía de activación es una función de distribución continua. Este método es conocido porque determina la energía de activación y su distribución, cuyos resultados concuerdan perfectamente los valores de E_a para varias velocidades de calentamiento con su T_{max} , a partir de los datos experimentales obtenidos en un TGA.¹⁵

Los parámetros cinéticos de la función de distribución de energía para la pirólisis del pino ciprés se determinaron empleando un método estocástico, en el cual se programan las Ecuaciones 18 a 21 y se utilizan funciones de distribución Gaussiana. El algoritmo utilizado es el de Levenberg-Marquardt,¹⁶ también llamado minimización Chi-square, el cual realiza el ajuste de los datos experimentales, (dx/dt) Vs. T , hasta encontrar los mejores parámetros de la función que minimizan la desviación con respecto a la curva teórica. En el presente caso se obtienen ocho parámetros que dan cuenta de dos funciones de distribución como son el factor pre-exponencial (A), la energía de activación (E_a), la varianza de la distribución (σ) y el factor de peso (α) que esta relacionado con la fracción de volátiles. De la Figura 6 también se puede observar el valor del cuadrado de las desviaciones, Chi-square, (Chisq=0.0005) y el coeficiente de correlación ($R=0.9985$) que dan cuenta de la buena aproximación que existe entre la curva teórica calculada con respecto a los datos experimentales.

En la Tabla 5 se listan los parámetros calculados mediante este algoritmo, donde la primera energía de activación y el primer factor pre-exponencial corresponderán probablemente a la descomposi-

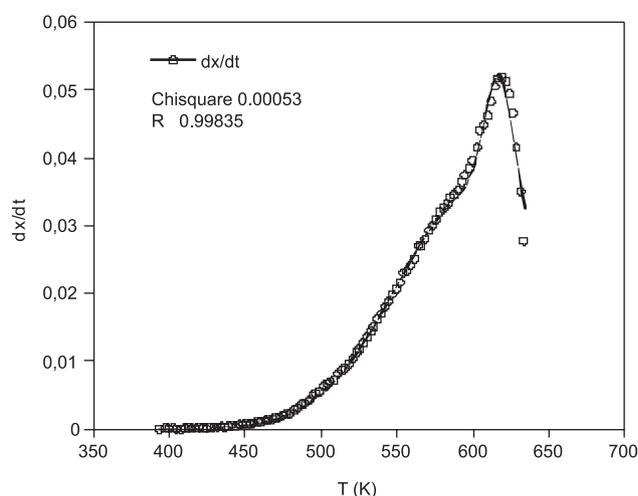


Figura 6. Determinación de los parámetros cinéticos de la función de distribución de energía para la pirólisis del pino ciprés a 700 °C y un flujo de 100 mL/min de N_2 . Los datos experimentales se indican por círculos y el ajuste de la curva se indica con la línea continua

ción de la hemicelulosa (T_{max} 315°C) y los segundos parámetros a la descomposición de la celulosa (T_{max} 347°C). Para la lignina no es posible diferenciar o calcular su energía de activación debido a que en el rango de temperaturas trabajadas ésta entra a formar parte del coque en el proceso de pirólisis por presentar estructuras muy estables.

Tabla 5. Parámetros cinéticos de la función de distribución de energía para la pirólisis del pino ciprés

Parámetros	Primera aproximación	Segunda aproximación
A (s^{-1})	7.0344×10^7	1.9739×10^{11}
E_a (kJ/mol)	113.77	157.32
σ (J/mol)	10331	2419.3
α	255.31	42.754

CONCLUSIONES

Los análisis termogravimétricos para la pirólisis del pino ciprés fueron utilizados para determinar los parámetros cinéticos, tales como, energía de activación y factor pre-exponencial. La energía de activación determinada por el método diferencial estuvo en el rango de 97.12-196.47 kJ/mol, las cuales dependen del grado de conversión. Los valores de los factores pre-exponenciales encontrados asumiendo un orden de reacción de cero, uno y dos para cada conversión, se encuentran en el rango de $6.17 \times 10^5 s^{-1}$ - $1.25 \times 10^{21} s^{-1}$.

Pudo comprobarse que los parámetros cinéticos tales como el factor pre-exponencial y la energía de activación de la pirólisis del pino ciprés son independientes de la conversión.

El pino ciprés se descompuso en el rango de temperaturas entre 220 y 414 °C, lo cual sugiere que éste tipo de biomasa contiene mayor cantidad de hemicelulosa y celulosa.

Con la función de distribución de energías de activación pudo identificarse principalmente dos energías de activación, 113.77 y 157.32 kJ/mol, las cuales están en el rango de energías de activación reportadas para la hemicelulosa y la celulosa, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con la energía de activación obtenida de 156 kJ/mol por el método de velocidad máxima. Estos valores de energías de activación y factores pre-exponenciales estarían asociados a la cinética de descomposición de la hemicelulosa y la celulosa del pino ciprés respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Al programa Sostenibilidad 2009-2010 de la Universidad de Antioquia. N. Acelas agradece al programa jóvenes investigadores de la Universidad de Antioquia por la ayuda económica suministrada.

REFERENCIAS

1. Tanga, L.; Huang, H.; *Fuel* **2005**, *85*, 2055.
2. Wanignon, F. F.; Laurent, V.; Siaka, T.; Ghislaine, V.; Philippe, G.; *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 17.
3. Muller, M.; Bockhorn, H.; Krebs, L.; Muller, U.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *68*, 231.
4. Xiaodong, Z.; Min, X.; Rongfeng, S.; Sun, I.; *J. Eng. Gas Turbines* **2006**, *128*, 493.
5. Alexander, G.; Wolfgang, K.; Sonia, R.; *Tesis de Doctorado*, Universidad Nacional de Colombia, Colombia y Universidad de Kassel, Alemania, 2008.
6. Young, H.; Young, P.; Jinsoo, K.; Seung, S.; Seung, K.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 400.
7. Masel, R.; *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, University of Illinois at Urbana Champaign: Illinois, 1951.
8. Shuyuan, L.; Changtao, Y.; *Fuel Process. Technol.* **2003**, *85*, 51.
9. Suuberg, E.; *Combust. Flame* **1983**, *50*, 243.
10. Du, Z. Y.; Sarofim, A. F.; Longwell, J. P.; *Energy Fuels* **1990**, *4*, 296.
11. Miura, K.; Maki, T.; *Energy Fuels* **1998**, *12*, 864.
12. Teng, H.; Hsieh, C. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 292.
13. Du, Z. Y.; Sarofim, A. F.; Longwell, J. P.; *Energy Fuels* **1990**, *4*, 296.
14. Font, R.; Conesa, J. A.; Molto, J.; Muñoz, M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2008**, *85*, 276.
15. Casajusa, C.; Abrego, J.; Marias, F.; Vaxelaire, J.; Sánchez, J.; Gonzalo, A.; *Chem. Eng. J.* **2009**, *145*, 412.
16. William, H.; Saul, A.; William, T.; Brian, P.; *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing*, Cambridge University: Cambridge, 1992.