

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/353054902>

# Un acercamiento al análisis termocinético a través de la dependencia de la energía de activación con la conversión y la temperatura

Research Proposal · July 2021

DOI: 10.13140/RG.2.2.24359.27040

CITATIONS

0

READS

646

1 author:



E. Torres-García

Instituto Mexicano del Petroleo

85 PUBLICATIONS 2,289 CITATIONS

SEE PROFILE

# **Un acercamiento al análisis termocinético a través de la dependencia de la energía de activación con la conversión y la temperatura**

**Dr. Enelio Torres-García**

*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte # 152, C.P. 07730,  
Ciudad de México, México*

## **Resumen**

Uno de los principales problemas de la cinética heterogénea o en estado sólido (isotérmica o no isotérmica) es que los modelos matemáticos usualmente empleados se basan en la determinación experimental indirecta de la tasa de reacción. Así, en muchos casos los modelos utilizados, no consiguen establecer una clara relación entre la tasa medida y la teórica predicha. Por lo tanto, la fiabilidad de los métodos térmicos basados en enfoques cinéticos clásicos, diseñados para sistemas homogéneos es ampliamente cuestionado. Como consecuencia, el análisis cinético en sistemas heterogéneos o en estado sólido, es útil y ampliamente utilizado para describir el comportamiento termocinético fenomenológico de procesos térmicamente estimulados, pero en muy pocos casos para describir el mecanismo químico de reacción. De ahí la importancia de revelar la dependencia de los parámetros cinéticos con el grado de conversión, la temperatura y, en consecuencia, la influencia del programa de calentamiento en la cinética global. Por lo tanto, el objetivo de este ejercicio es proporcionar información útil (formal) y práctica (experimental) para la toma de decisiones en el diseño y optimización de procesos de transformación termoquímica de cualquier material.

***Palabras Clave:*** *Procesos termoquímicos; Cinética libre de modelos; Análisis térmico; Materiales, Análisis isoconversional.*

## 1. Introducción

Los cambios de temperatura en una sustancia o material pueden provocar drásticas modificaciones en su estado de agregación. Estos cambios pueden ser de naturaleza intermolecular (física) o intramolecular (química). Los cambios físicos ocurren sin la ruptura de enlaces intramoleculares y conducen a transiciones entre las principales fases de la materia (sólido, líquido y gas). Por el contrario, los cambios químicos se originan al romper enlaces intramoleculares lo que conduce a modificaciones estructurales y atómicas [1]. Sin embargo, aunque las transiciones de fases, así como las reacciones químicas, se producen a velocidades finitas, el principal desafío de cualquier estudio cinético, en sistemas heterogéneos o en estado sólido (isotérmico o no), está en discernir la contribución o influencia de los fenómenos físicos (inter- o intrapartículas) sobre los fenómenos químicos (intramoleculares) en función de las condiciones experimentales [2,3]. Por lo tanto, medir la tasa de una reacción o proceso y su dependencia con la temperatura es vital para comprender y predecir su comportamiento bajo un programa de temperatura [4].

La cinética de los procesos térmicamente estimulados se mide de forma rutinaria mediante técnicas termoanalíticas y su uso depende del objetivo de la aplicación. En general, un estudio cinético puede tener dos enfoques o retos [5]:

- i) *Encontrar el grado de conversión para condiciones de temperatura dadas, cuando el mecanismo de reacción es complejo, desconocido o no es importante,*
- ii) *Determinar y describir el mecanismo cinético, cuando el mecanismo químico de reacción es desconocido o parcialmente desconocido.*

El primero de estos enfoques, es una tarea que puede desarrollarse experimentalmente si el equipo de medición permite una reproducibilidad robusta tanto al medir y controlar el programa de temperatura, como al seguir la propiedad física elegida. En este caso el análisis se realiza a través de la extrapolación de métodos cinéticos sin la descripción detallada del mecanismo reacción (proceso químico), y el alcance se reduce a establecer o estudiar la dependencia del grado de conversión con la temperatura en el tiempo (enfoque fenomenológico).

El segundo de estos enfoques representa un verdadero reto y se centra en describir de manera lógica el mecanismo químico de una reacción, a través de la secuencia de reacciones elementales que ocurren y la formación de intermediarios que se producen durante la

transformación de los reactantes a productos, y que permiten explicar o describir las características del proceso en términos cualitativos y cuantitativos.

Por otro lado, las mediciones termoanalíticas experimentales para el análisis cinético deben contener la señal (propiedad física) medida en función del tiempo y la temperatura, y debe reflejar los cambios en la señal (propiedad física) causados por los procesos físicos y químicos en la muestra. Las señales más comunes para este propósito son la variación de masa a través del Análisis Termogravimétrico (*TGA*), la detección del flujo de calor desde y hacia la muestra por medio de la Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*), así como el Análisis Térmico Diferencial (*DTA*), que mide la diferencia de temperaturas entre muestra y referencia. Otros tipos de señales también utilizadas para estudios cinéticos son; el Análisis Termomecánico (*DMA*), la Reducción a Temperatura Programada (*TPR*), la Termodesorción Programada (*TPD*), entre muchas otras. Sin embargo, estas técnicas por sí solas, no aportan información alguna sobre la naturaleza de la reacción o proceso químico. Por esta razón, las técnicas termoanalíticas son muchas veces combinadas con métodos de detección química, como son, la Espectroscopia Infrarroja (*FTIR*), Espectrometría de Masas (*MS*) y la Cromatografía de Gases (*GC*), entre otras, cuando se quiere identificar de forma específica los productos gaseosos generados [6].

Del mismo modo, para seguir los cambios experimentados en el sólido residual suelen utilizarse otras técnicas de detección estructural o morfológicas, tales como; la Difracción de Rayos X (*DRX*), la Resonancia Paramagnética Electrónica (*EPR*), la Espectroscopía Raman, la Microscopía Electrónica (*SEM* y *TEM*), etc. De esta forma, mientras que las técnicas termoanalíticas convencionales macroscópicas pueden aportar importantes determinaciones a la cinética global, las técnicas complementarias permiten profundizar en el análisis del mecanismo de reacción para alcanzar conclusiones coherentes y bien sustentadas del o los fenómenos (tanto físicos como químicos) que limitan la tasa del proceso estudiado [7].

Usualmente dos enfoques formales son utilizados para el procesamiento y análisis cinético de los datos obtenidos mediante técnicas termoanalíticas [8]:

- i) *Análisis sin modelos o métodos de cinética libre y,*
- ii) *análisis basado en modelos o método de ajuste de modelos.*

Ambos enfoques necesitan varias medidas termoanalíticas a diferentes condiciones de temperatura bajo un programa de calentamiento en el tiempo. Por lo general, esto se logra al

realizar un conjunto de experimentos a diferentes tasas de calentamiento o un conjunto de mediciones isotérmicas a diferentes temperaturas. En este ejercicio consideraremos un conjunto de experimentos a diferentes tasas de calentamiento, ya que los datos experimentales pueden ser analizados por todos los métodos con y sin modelo.

## 2. Consideraciones básicas

El desarrollo alcanzado en el estudio y comprensión de la cinética homogénea, no se corresponde con el que muestra este campo para reacciones heterogéneas o en estado sólido. El principal obstáculo radica en que no todos los éxitos de un área pueden ser extrapolados a la otra. Por ejemplo; en reacciones heterogéneas o en estado sólido, la conocida definición de tasa de reacción utilizada para cinética homogénea.

$$\left[ \pm \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \right] \quad (1)$$

donde,  $N$ , es el número de moles de un reaccionante o producto que existe a un tiempo,  $t$ , y  $V$  es el volumen del sistema considerado. Aquí no tiene un significado claro, debido a que los procesos heterogéneos o en estado sólido no tienen lugar en el volumen del sólido. Por esta razón, la tasa o velocidad de la reacción se define como la rapidez de cambio del grado de conversión,  $\alpha$ , con el tiempo,  $t$ , es decir, está vendrá dada por [3]:

$$tasa\ de\ reacción = \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

Como magnitud asociada al avance de la reacción,  $\alpha$ , es numéricamente igual a la fracción de reaccionante que se ha transformado hasta el instante  $t$  [9].

$$\alpha = \frac{w_0 - w_i}{w_0 - w_f} \quad (3)$$

donde  $w$  se asocia a una propiedad medida al inicio  $w_0$ , a un instante  $w_i$ , y al final  $w_f$ , del proceso o etapa.

De este modo, todo parámetro fisicoquímico, que varíe de forma lineal con el avance de la reacción bajo un programa de temperatura en el tiempo, puede ser utilizado para calcular,  $\alpha$ . En otras palabras,  $\alpha$  representa un parámetro global determinado experimentalmente en función del cambio de una propiedad física que acompaña o describe el proceso en cuestión.

Si usamos la variable,  $\alpha$ , definida en la Ec. (3) para denotar el grado de conversión, entonces la ecuación cinética básica para expresar la tasa de reacción en un proceso térmicamente activado puede ser escrita como:

$$tasa = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

siendo  $k(T)$  la dependencia de la constante de tasa con la temperatura, dada por la expresión de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5)$$

De la combinación de las Ecs. (4) y (5) podemos llegar a:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

donde,  $t$  representa el tiempo (min o s),  $T$  es la temperatura absoluta (K),  $A$  el factor pre-exponencial ( $\text{min}^{-1}$  o  $\text{s}^{-1}$ ),  $E$  la energía de activación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  la constante molar de los gases ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) y,  $f(\alpha)$  representa la función del llamado modelo de reacción [10], el cual describe la dependencia de la tasa de reacción con el grado de avance de la reacción. En medios fluidos (gases y líquidos),  $f(\alpha)$  describe la dependencia de la conversión con la concentración de los reaccionantes y/o productos, por lo tanto puede relacionarse directamente con el mecanismo de la reacción. Sin embargo, en sólidos, donde el movimiento molecular es altamente restringido y las reacciones dependen de la estructura local y la actividad, el concepto de concentración es mucho menos empleado y carece de un significado físico claro y, en lugar de “*mecanismo de reacción*”, en este caso se habla del “*modelo de reacción*” que mejor se ajuste o describa, el avance de la reacción medido experimentalmente a través de una propiedad física [7,8]. Así, varias funciones basadas en modelos matemáticos simples (integrales o diferenciales) son usadas comúnmente en muchos estudios, algunas de los cuales se muestran en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Funciones diferenciales  $f(\alpha)$  e integrales  $g(\alpha)$  más empleadas para estudios cinéticos de reacciones heterogéneas o en estado sólido [1,2,3].

Modelo	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Difusión Uni-dimensional	D1	$\frac{1}{2}\alpha$	$\alpha^2$
Difusión Bí-dimensional	D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Difusión Trí-dimensional (Jander)	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Difusión Trí-dimensional (Ginstring-Brounshtein)	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
Primer Orden	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Segundo Orden	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Tercer Orden	F3	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$
Controlado por la frontera de fase (geométricos)	$R_n(1 \leq n \leq 3)$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$	$1-(1-\alpha)^{1/n}$
Nucleación y Crecimiento (Avrami-Erofeev)	$A_m(0.5 \leq m \leq 4)$	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$

Estos modelos están concebidos mediante consideraciones teóricas acerca del paso limitante de la reacción, e involucran aspectos como la difusión de los productos de descomposición a través de una interfase o capa creciente de productos, y consideraciones sobre la geometría y avance del frente de reacción, así como del tamaño y morfología de grano o partícula [7,8]. Del mismo modo, muchos de estos modelos, (*ej.*; los de orden de reacción F1, F2 y F3), son sugestivos de la dependencia del modelo de reacción con la concentración, pero se debe tener cuidado, ya que estos modelos no suministran información aislada o específica de una reacción elemental o proceso, por lo que su interpretación podría ser cuestionable al tener carácter global o aparente. De este modo, queda al investigador la tarea de seleccionar entre los tipos de modelos que mejor ajuste matemático muestren, el que con mayor probabilidad describa la realidad física del proceso en correspondencia con la fenomenología y las características particulares del material estudiado, mediante la utilización de procedimientos, métodos y técnicas experimentales adecuadas para este fin.

Otra dificultad para la aplicación de estos modelos matemáticos es cuando el proceso ocurre en múltiples etapas y pasos. En este caso la contribución relativa de estas reacciones a la transformación global varía con la temperatura. Esto significa que la energía de activación evaluada para la reacción global podría ser diferente en diferentes regiones de temperaturas, por lo tanto, dependiente del grado de transformación o avance de la reacción e influenciada por el programa de calentamiento y las condiciones experimentales utilizadas. De esta forma, valores consistentes de los parámetros de Arrhenius pueden ser obtenidos únicamente, cuando las variables experimentales son estrictamente controladas y los experimentos se realizan en estrechos intervalos de temperatura. En otras palabras, cuando los parámetros cinéticos son independientes del grado de transformación y la constante de velocidad solo depende de la temperatura, es decir cuando  $k(T)$  y  $f(\alpha)$  son independientes.

### 3. Cinética no isotérmica

Las consideraciones según el tipo de estudio cinético, isotérmico o no isotérmico se deben hacer a partir de la Ec. (6) [11]. De este modo para condiciones no isotérmicas, podemos remplazar la dependencia explícita del tiempo de la ecuación de velocidad, para usar el programa de calentamiento, es decir, la relación temperatura-tiempo,  $T(t)$ . En el caso de un calentamiento constante (lineal), donde  $\beta = dT/dt$ , podemos hacer la siguiente transformación:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (7)$$

al combinar las Ecs. (6) y (7), la expresión de tasa en su forma diferencial nos queda:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

y en su forma integral como:

$$g(\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \stackrel{\text{def}}{=} \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad (9)$$

Aquí,  $g(\alpha)$  representa la forma integrada del modelo de reacción  $f(\alpha)$ , mientras que  $I(E, T)$  es la denominada integral de temperatura que no tiene solución analítica exacta y normalmente se resuelve mediante aproximaciones o integración numérica [12].

Las Ecs. (8) y (9), expresan la dependencia de la tasa de reacción, con la temperatura y el grado de conversión y representan las ecuaciones básicas para todos los métodos de



cálculo, tanto diferenciales como integrales utilizados en este ejercicio. A partir de estas ecuaciones la cinética global de una reacción o proceso queda completamente especificada a través de tres aspectos básicos; el modelo de reacción  $f(\alpha)$  y los parámetros de Arrhenius ( $E$  y  $A$ ) [7,9].

#### 4. Consideraciones a la hora de realizar evaluaciones cinéticas

De acuerdo con la Ec. (6), para procesos isotérmicos de un solo paso,  $k(T)$  debe ser constante, ya que la variación de la tasa en función de la conversión está definida por el modelo de reacción  $f(\alpha)$ , es decir,  $(f'(\alpha) = df(\alpha)/d\alpha)$ . Esto significa que la tasa o velocidad de la reacción  $(da/dt)$  es independiente del grado de conversión,  $\alpha$ , y que solo depende de la temperatura [13]. Por el contrario, en ensayos no isotérmicos, Ecs. (8) y (9), por lo general,  $\alpha$  depende de  $T$ , por lo tanto,  $k(T)$  y  $f(\alpha)$  son mutuamente dependientes, porque en general dependen del programa de calentamiento,  $\beta$  [14]. El principal problema es que, a menudo, el progreso de la reacción se sigue mediante mediciones experimentales indirectas, es decir, a través de una propiedad física elegida, asumiendo que los parámetros cinéticos son independientes de la conversión y que la relación entre la temperatura y el tiempo se da a través del programa de calentamiento. Este enfoque es realmente confuso y representa uno de los aspectos formales más cuestionados a la hora de realizar un estudio cinético utilizando técnicas termoanalíticas, ya que, en muchos casos,  $k$  no es solo una función de  $T$ , sino también de la conversión y el tiempo. Esto representa un verdadero desafío, ya que se supone que la gráfica de Arrhenius,  $\ln k$  vs.  $T^{-1}$  ( $K^{-1}$ ), es lineal en todo el intervalo de temperatura, por lo que al conocer la tasa de reacción a una temperatura determinada podríamos predecir el alcance o grado de extensión de la reacción a otras temperaturas, lo cual se conoce como “*comportamiento Arrheniano*” [15]. Sin embargo, dado que esta condición no siempre se cumple, se necesita un enfoque más robusto e integral, en particular, cuando los parámetros cinéticos (energía de activación y factor pre-exponencial) depende de la temperatura, es decir se definen a un valor específico de temperatura, lo que se conoce como “*comportamiento no Arrheniano*” [15]. Tenga en cuenta que un gráfico de Arrhenius no lineal inevitablemente conduce a valores de los parámetros cinéticos que varían con la temperatura, es decir, no constantes, lo que significa que  $\alpha$  depende de  $T$  y, por tanto, de  $\beta$ . Este escenario es particularmente complicado para procesos que involucran múltiples fases y componentes, es decir que ocurren en varias etapas y pasos, donde cada uno tiene su contribución específica

a la tasa global del proceso a una temperatura determinada. Por lo tanto, para estos casos, la constante de tasa o constante de proporcionalidad depende tanto de la temperatura,  $T$ , como del grado de conversión,  $\alpha$ , es decir,  $k(T,\alpha)$ , por lo que a su vez estará influenciada por el programa de calentamiento [16].

## 5. Cinética libre de modelos

A partir de las Ecs. (8) y (9), hay dos enfoques para afrontar la tarea de evaluar parámetros cinéticos en procesos térmicamente activados. El primero se basa en el uso de los llamados “*métodos sin modelo*”, mientras que el segundo se conoce como “*método de ajuste de modelos*” [17]. Este último depende de la adopción de diferentes modelos de reacción disponibles en la literatura pertinente, ver **Tabla 1**.

Para el presente ejercicio se adopta un enfoque libre modelos, el cual se basa en el uso de algoritmos, tanto diferenciales como integrales (isoconversionales o no), con el propósito de contrastar y validar resultados. Esta elección se sustenta en el hecho de que los procedimientos de ajuste de modelos, cuando se aplican a datos experimentales no isotérmicos, producen parámetros de Arrhenius que dependen en gran medida del modelo de reacción adoptado. Estos enfoques, en muchos casos no solo son incapaces de distinguir o diferenciar entre diferentes tipos modelos, sino también dentro de una misma familia o tipo. Por tanto, son tan inciertos y variables que no se deberían emplear de forma recurrente y rutinaria, a menos que se puedan validar mediante otros enfoques o métodos de análisis complementarios [18]. Por el contrario, los métodos sin modelo (cinética libre) no requieren ningún supuesto de la probable ruta o modelo de reacción que limita la tasa del proceso, evitando así errores asociados con dicha elección [19]. Estos enfoques permiten obtener parámetros cinéticos a lo largo de toda la gama de conversiones y temperaturas de interés experimental, lo que facilita identificar o describir la complejidad del proceso, así como tomar decisiones relevantes sobre el diseño y control de cualquier proceso térmicamente activado, que implique múltiples etapas y pasos con diferentes energías de activación [20].

### 5.1. Método de Kissinger

El método de Kissinger [21] es uno de los enfoques libre de modelos más populares para obtener parámetros cinéticos mediante análisis térmico. Este método se basa en la

aplicación de la ecuación de velocidad a la tasa de reacción máxima  $(d\alpha/dt)_{max}$ . En este punto,  $d^2\alpha/dt^2$  es igual a cero y la expresión podría expresarse como:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[ \frac{E\beta_p}{RT_p^2} + Af'(\alpha_p)\exp^{-E/RT} \right] \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{max} = 0 \quad (10)$$

donde  $f'(\alpha_p) = df(\alpha)/d\alpha$ ,  $T_p$  es la temperatura de pico,  $\alpha_p$  la fracción transformada a la temperatura de pico y,  $(d\alpha/dt)_{max}$  la tasa de reacción en el valor máximo. Mientras que  $\beta_p$  es el valor de  $dT/dt$  en el punto en el que se alcanza la tasa o velocidad de reacción máxima.  $\beta_p$  sería constante e igual a  $\beta$ , solo para el caso de que los experimentos se realicen a una tasa de calentamiento constante (lineal). Si es así, la Ec. (10) nos quedaría como:

$$\frac{E\beta_p}{RT_p^2} = -Af'(\alpha_p)\exp^{-E/RT_p} \quad (11)$$

Al reordenar y aplicar logaritmo a la Ec. (11), podemos obtener:

$$\ln\left(\frac{\beta_p}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}f'(\alpha_p)\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (12)$$

Para el caso de una reacción de primer orden (**Tabla 1**, modelo *FI*), la Ec. (12) se convierte en:

$$\ln\left(\frac{\beta_p}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (13)$$

La Ec. (13) representa la ecuación básica del método de Kissinger y permite concluir que, siempre que se trate de una reacción de “*primer orden*” y  $\beta_p > 0$ , la gráfica del  $\ln\left(\frac{\beta_p}{T_p^2}\right)$  vs.  $T_p^{-1}$  nos llevaría a una línea recta, cuya pendiente se relaciona con la energía de activación ( $E$ ), independientemente del programa de calentamiento utilizado para alcanzar la tasa de reacción máxima y el valor de la fracción transformada,  $\alpha_p$ , en este punto. Sin embargo, para que dicha gráfica sea lineal, el intercepto en la Ec. (13) debe ser una constante e independiente de  $\beta$ . Esto, a su vez, significa que  $f'(\alpha)$  tiene que ser independiente de  $\alpha$ , siendo esta última comúnmente dependiente de  $\beta$  en procesos no isotérmicos [22]. Dado que esta condición no siempre se cumple, antes de aplicar este enfoque cinético, es recomendable asegurarse de que no existan variaciones significativas de  $\alpha_p$  con la  $\beta_p$  instantánea, para evitar imprecisiones en la estimación del valor de  $E$ . Una variación significativa de  $\alpha_p$  con  $\beta_p$  da como resultado un cambio en la forma del pico con la tasa de calentamiento y puede detectarse mediante una simple inspección visual de las curvas de  $\alpha_p$  vs.  $T_p$  registradas a diferentes tasas de calentamiento. Esta es la causa más común de errores e inconsistencia al

aplicar este enfoque y, la razón por la que el método de Kissinger no se clasifica como un método isoconversional.

Si la reacción no sigue un modelo cinético de primer orden, la pendiente de la gráfica de  $\ln\left(\frac{\beta_p}{T_p^2}\right)$  vs.  $T_p^{-1}$ , de acuerdo con la Ec. (13), conduciría a la energía de activación, solo en el caso de que  $\alpha_p$  fuera independiente del programa de calentamiento utilizado. Se ha demostrado que si las gráficas  $\alpha$  vs.  $T$  se obtienen a una velocidad de calentamiento constante  $\beta$  (es decir,  $\beta_p = \beta$ ), el valor de  $\alpha_p$  es casi independiente del valor de la velocidad o tasa de calentamiento. En resumen, el método de Kissinger es un método libre de modelos, rápido y fácil de usar, pero solo es aplicable cuando se cumple una ley cinética de primer orden [23].

## 5.2. Enfoque isoconversional

Los métodos de cinética libre pueden ser isoconversionales o no, y establecen que la constante de tasa o constante de velocidad,  $k$ , a un grado de conversión fijo, es solo función de la temperatura, es decir  $k(T)$ , y que la función  $f(\alpha)$  que describe el modelo de reacción es independiente del programa de calentamiento,  $\beta$ , y la temperatura,  $T$  a la cual un grado de conversión,  $\alpha$ , es alcanzado [8]. Este enfoque permite el cálculo de los parámetros cinéticos de forma continua, por lo que revela el comportamiento termocinético del proceso en función del tiempo, la temperatura y el grado de conversión, sin hacer suposición alguna acerca del mecanismo o modelo de reacción. Esto se puede demostrar a partir de la derivada logarítmica de la tasa de reacción, Ec. (6) para valores de  $\alpha = \text{constante}$ :

$$\left[\frac{d\ln(d\alpha/dt)}{dT^{-1}}\right]_{\alpha} = \left[\frac{d\ln k(T)}{dT^{-1}}\right]_{\alpha} + \left[\frac{d\ln f(\alpha)}{dT^{-1}}\right]_{\alpha} \quad (14)$$

En la Ec. (14), la derivada del término que contiene  $f(\alpha)$  es cero, porque cada cálculo se realiza para valores de isoconversión, es decir  $\alpha_{iso}$ . Por lo tanto, la expresión se reduce a:

$$\left[\frac{d\ln(d\alpha/dt)}{dT^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (15)$$

La Ec. (15) permite el cálculo de la energía de activación efectiva,  $E_{\alpha}$ , de forma directa como función de la conversión,  $\alpha_{iso}$ , y la temperatura,  $T_{\alpha}$ . Sin embargo, es importante resaltar que, aunque estos métodos no necesitan identificar el modelo de reacción, sí suponen que la dependencia de la conversión con la tasa de reacción obedece a algún modelo [24].

La aplicación de estos métodos es ampliamente recomendada por el Comité de Cinética de la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (Comité de

Cinética ICTAC, por sus siglas en inglés). Para validar esta recomendación, el ICTAC realizó un extenso estudio de comparación entre diferentes métodos y estableció que los métodos de cinética libre y de múltiples calentamientos son particularmente exitosos para describir o predecir procesos cinéticos de múltiples etapas y pasos [7,8].

### 5.3. Método diferencial de Friedman (Fr)

De acuerdo con Friedman [25], el uso de la Ec. (6) se reduce a encontrar los parámetros de una línea recta, cuya pendiente es  $-E/R$  y el intercepto  $f(\alpha)A$ .

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[f(\alpha)A] - \frac{E}{RT} \quad (16)$$

El uso de múltiples valores de  $\alpha$ , da como resultado un conjunto de valores de  $f(\alpha)A$  determinados para diferentes valores de  $\alpha_{iso}$ . Al suponer que el modelo es de orden de reacción, es decir,  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ . Entonces:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln A - \left( \frac{E}{RT} \right) + \ln(1 - \alpha)^n \quad (17)$$

Por lo tanto, para una reacción de primer orden, la Ec. (17), se puede expresar como:

$$\ln \left[ \frac{1}{(1 - \alpha)^n} \right] = \left( -\frac{E}{RT} \right) + \ln A - \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (18)$$

Esta expresión permite obtener la energía de activación efectiva a partir de la pendiente del gráfico de  $\ln(1/(1 - \alpha)^n)$  vs.  $T^{-1}$  para cada valor de  $\alpha_{iso}$ , donde la pendiente es  $-E_{\alpha}/R$ . Tenga en cuenta que este enfoque se puede expandir fácilmente a otros modelos matemáticos por lo que resulta útil para encontrar el posible modelo de reacción que mejor describe el comportamiento experimental. La ventaja del método diferencial de *Friedman* es que no utiliza aproximaciones y se puede aplicar a cualquier programa de temperatura. Su desventaja radica en que es muy sensible al ruido o error de la variable experimental elegida para describir la dependencia del grado de reacción con la temperatura [5].

### 5.4. Método integral de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Otra elección o algoritmo de cinética libre es el método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [26], el cual consiste simplemente en extender el método de Kissinger [21]. El método KAS requiere del conocimiento de las temperaturas  $T_{\alpha}(\beta)$ , a las que se produce un grado equivalente de conversión para diversas tasas de calentamiento,  $\beta$ . La transformación

equivalente se define como la etapa en la que se transforma una cantidad fija o como la etapa en la que se transforma una fracción fija de la cantidad total, es decir  $\alpha = \text{constante}$ . Tal que:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_\alpha} \exp^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{R\beta} \cdot p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (19)$$

Como la integral  $p$  en la Ec. (19) no tiene solución analítica, puede resolverse teniendo en cuenta la siguiente aproximación en la función  $p$  [27]:

$$p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \approx \frac{\exp^{-\frac{E_a}{RT}}}{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2} \quad (20)$$

Aplicando logaritmo a la Ec. (19) obtendremos:

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_{jk}^2}\right) = \left[ \ln\left(\frac{A(\alpha_k) \cdot R}{E_a(\alpha_k)}\right) - \ln g(\alpha_k) \right] - \frac{E_a(\alpha_k)}{RT_{jk}} \quad (21)$$

donde la energía de activación efectiva  $E_a(\alpha_k)$ , y el factor pre-exponencial  $A(\alpha_k)$ , se expresan para un grado de conversión dado  $\alpha_k$  y las temperaturas  $T_{jk}$  son las temperaturas para las que se alcanza la conversión  $\alpha_k$ , a una tasa de calentamiento  $\beta_j$ . Durante una serie de ensayos, a diferentes tasas de calentamiento  $\beta = \beta_1, \dots, \beta_j$ . La energía de activación se puede obtener de la pendiente del gráfico de  $\ln(\beta_j/T_{jk}^2)$  vs.  $T_{jk}^{-1}$  para cada valor de isoconversión,  $\alpha_k$ , donde la pendiente es igual a  $-E_a(\alpha_k)/R$ . La desventaja de este método es que las aproximaciones de la integral de temperatura se obtienen bajo el supuesto de que la energía de activación no depende del grado de conversión.

### 5.5. Método isoconversional integral de Flynn-Ozawa-Wall (FOW)

El método de Flynn-Ozawa-Wall (FOW) [28,29] es un método isoconversional integral que pertenece a la categoría de los métodos integrales rígidos, es decir, métodos que utilizan una ecuación aproximada para resolver la integral de temperatura  $I(E,T)$  en la Ec. (9), [30]. Específicamente, la aplicación de la aproximación de Doyle [29] conduce a la Ec. (22) que es la base del método FOW utilizado en el presente estudio:

$$\ln(\beta_i)_\alpha = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (22)$$

donde  $g(\alpha)$  es constante a un valor de conversión dado,  $\alpha_{iso}$ , bajo la  $i$ -énima tasa de calentamiento,  $\beta_i$ . A través de la Ec. (22), este método permite obtener el valor de la energía de activación efectiva  $E_\alpha$  a un valor de conversión fijo, es decir  $\alpha_{iso}$ , a partir de la pendiente  $(-1.052 E_\alpha/R)$  de la recta generada al graficar el  $\ln(\beta_i)$  vs.  $T_{\alpha,i}^{-1}$ , para un número  $n$  de

experimentos a diferentes  $\beta_i$ . Similar al método de KAS, la principal desventaja radica en que asume que los parámetros de Arrhenius son independientes del grado de conversión en el intervalo de temperatura integral [5].

## **6. Aspectos experimentales**

### *6.1. Análisis y procesamiento de datos*

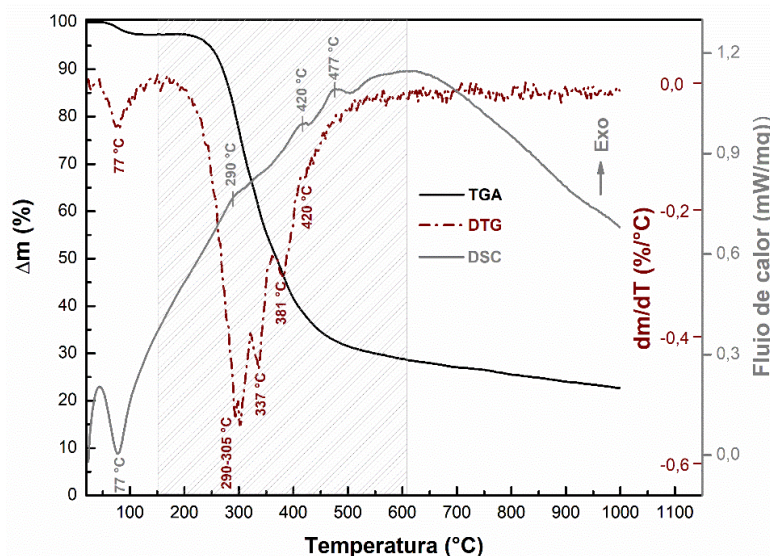
Este punto, se centra en los aspectos experimentales que deben cumplirse para describir el comportamiento térmico y cinético de materiales a través de algoritmos de cinética libre y técnicas termoanalíticas (TGA-DTG/DSC). A grandes rasgos el segmento describe una guía para abordar estos enfoques de forma rápida, sencilla y confiable cuando se pretende describir o predecir el comportamiento termocinético de algún material o compuesto a través de las variables que definen las características del proceso. Para alcanzar tal objetivo, hemos centrado nuestros esfuerzos en los materiales lignocelulósicos como caso de estudio.

En la actualidad los residuos o desechos lignocelulósicos (agroindustriales o forestales) han suscitado gran interés, ya que se describen como una materia prima de alta disponibilidad y de fácil acceso para la producción de energía y/o energéticos. Sin embargo, su valorización y aprovechamiento mediante métodos termoquímicos, tiene grandes retos debido a su origen, diversidad y naturaleza química. El principal problema radica en identificar las variables que definen el control y la eficiencia de estos procesos, lo cual necesariamente pasa por un análisis cinético integral, ya que su degradación térmica revela las características típicas de un sistema complejo de múltiples etapa y pasos que involucra varias fases y componentes [5,16].

### *6.2. Perfil térmico del material*

El primer paso de este recorrido está relacionado con la evaluación del perfil térmico de cualquier material o compuesto, el cual está dirigido a identificar las principales modificaciones que sufre el material bajo un programa de calentamiento (isotérmico o no). Este ensayo comúnmente se realiza en un amplio intervalo de temperaturas y depende del interés particulares de la investigación. En lo general, este análisis permite identificar de forma rápida y sencilla, zonas de temperatura crítica dentro del proceso global (*ej.*, temperaturas de inicio,  $T_0$ , de pico,  $T_p$ , y final,  $T_f$ ), así como evaluar de forma cualitativa y

cuantitativa la magnitud y extensión de cada paso o etapa donde el material sufre cambios sustantivos, relacionados con la o las propiedades físicas elegidas (*ej.*; flujo de calor,  $\Delta H$ , cambio de masa,  $\Delta m$ , etc.), bajo un programa de calentamiento predeterminado [31,32]. Como ejemplo, en la **Figura 1** se muestra el comportamiento térmico de una biomasa lignocelulósica entre 25 y 1000 °C. Los resultados indican que la degradación ocurre en varias etapas a lo largo de todo el proceso.



**Figura 1.** Curvas simultaneas de TGA-DTG/DSC de la descomposición térmica de una biomasa lignocelulósica en atmosfera de N<sub>2</sub> a 5 °C min<sup>-1</sup>.

El resultado revela que la zona de degradación térmica más prominente y representativa se encuentra en el intervalo de temperaturas entre 150-600 °C. Esta zona se caracteriza por incluir varios procesos simultáneos, consecutivos y superpuestos, ligados con la degradación térmica de los componentes mayoritarios (hemicelulosa, celulosa y lignina) presentes en la matriz lignocelulósica de esta biomasa. Este comportamiento muestra la complejidad del proceso y revela las limitaciones para la interpretación del o los fenómenos que caracterizan la degradación intrínseca de esta matriz polimérica bajo un programa de temperatura.

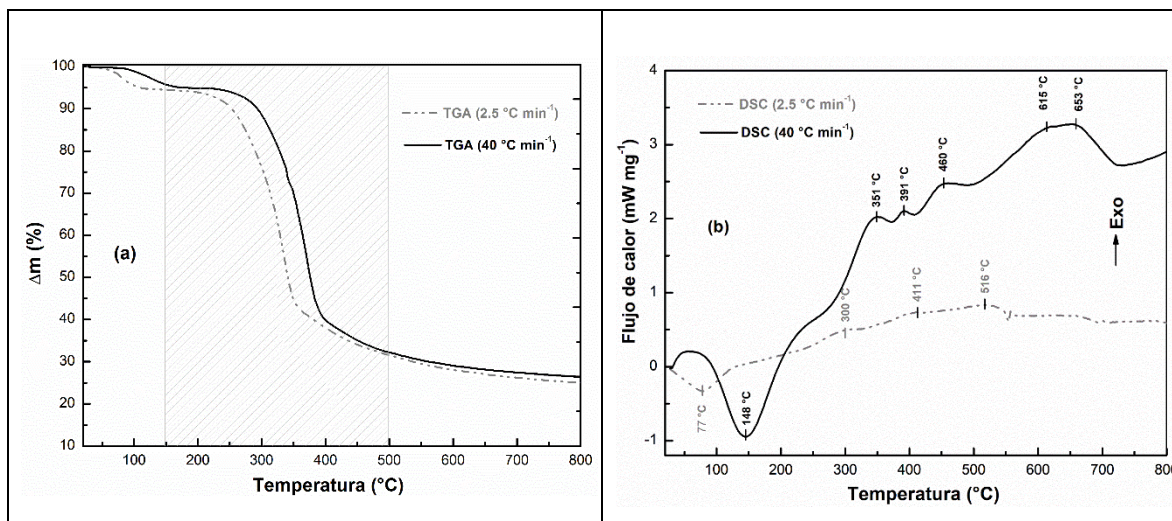
### 6.3. Elección de la propiedad física

Generalmente, cualquier propiedad física cuyo cambio se mide en función del tiempo bajo un programa de temperatura, puede ser una fuente de datos cinéticos [5,16]. Por lo tanto, la elección del parámetro de referencia correcto es vital para describir adecuadamente el



grado de conversión a través de una propiedad experimental observable (*ej.*; pérdida de masa, flujo de calor o formación de un producto de reacción específico, etc.) [7,8]. Sin embargo, para validar este enfoque se necesita conocer la influencia de las variables experimentales, *ej.*; masa de muestra, tasa de calentamiento, tamaño de partícula, atmosfera o flujo de gas, etc., en la relación de dependencia entre conversión, temperatura y tiempo. Esto por lo general en procesos no isotérmicos se logra al mantener la mayoría de los parámetros experimentales constantes y variar la tasa de calentamiento, para simplificar el estudio.

Para visualizar este enfoque, en la **Figura 2**, se muestra el comportamiento de dos propiedades físicas, la pérdida de masa, **Fig. 2a**, y el flujo de calor, **Fig. 2b**, a través de las cuales es posible describir el grado de conversión, al usar técnicas termoanalíticas convencionales. Para obtener una respuesta rápida, se recomienda realizar ensayos a tasas de calentamiento diferentes, en orden de identificar el efecto del programa de calentamiento ( $\beta = dT/dt$ ) sobre la o las propiedades físicas a elegir.



**Figura 2.** Curvas de TGA (a) y DSC (b) a 5 y 50 °C min<sup>-1</sup> en flujo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup>.

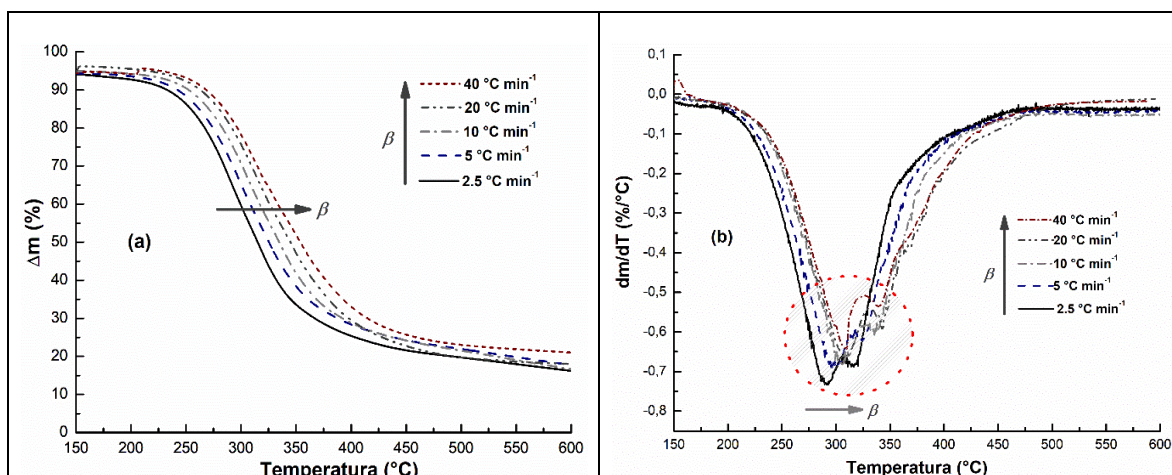
En este caso el resultado indica que la propiedad física adecuada para describir el comportamiento termocinético es la pérdida de masa. Esta elección se sustenta en el hecho de que el perfil de pérdida de masa ( $\Delta m$ ) en función de la temperatura ( $T$ ) a dos tasas de calentamiento,  $\beta$  (2.5 y 40 °C min<sup>-1</sup>) no sufre modificaciones sustanciales, lo que sugiere que no depende de  $\beta$ , ver **Fig. 2a**. Esto significa que esta propiedad podría describir la formación y liberación de productos primarios durante el proceso de degradación. Tenga en cuenta que esta condición no siempre se cumple, y el perfil de pérdida de masa puede ser susceptible al programa de calentamiento, debido a la influencia de otros fenómenos (simultáneos,

paralelos y secuenciales) que pueden incidir en la magnitud, forma y simetría de los eventos térmicos del proceso y su interpretación puede conducir a diferentes argumentos relacionados con la ruta de degradación del material pero no con la formación de sus productos primarios [5].

Por otro lado, las curvas de DSC, **Fig. 2b**, representan el caso típico de una propiedad física que cambia al cambiar  $\beta$ . Además, la naturaleza exotérmica, contrario al carácter endotérmico esperado para un proceso de rompimiento o craqueo, indica que la señal de DSC o flujo de calor en este ejemplo, no representa una propiedad adecuada para revelar o describir la dependencia de la tasa de reacción en función de la temperatura, ya que depende de una variable experimental impuesta,  $\beta$ , por lo tanto, no describe las características cinéticas intrínsecas del proceso. En este caso, se ha documentado que la propiedad describe la energía liberada ( $\Delta H < 0$ ) asociada a los procesos de recombinación química secundaria, pero con la demanda de calor ( $\Delta H > 0$ ) ligada a la formación de productos primarios, por lo que su respuesta está influenciada por fenómenos de transporte [33,34].

#### *6.4. Efecto del programa de calentamiento sobre la propiedad física elegida*

De acuerdo con las recomendaciones del Comité de Cinética del ICTAC [7,8], realizar cálculos cinéticos mediante datos de análisis térmico no garantiza buenos resultados cinéticos. En muchos casos, eso depende tanto de la propiedad física elegida como del procesamiento y análisis de los datos, cuando se pretende revelar la dependencia de los parámetros cinéticos en función de la conversión y la temperatura. Para enfrentar esta tarea, usualmente se realizan varias corridas experimentales a diferentes tasas de calentamiento en el intervalo de temperatura de interés. Como ejemplo de este procedimiento, en la **Figura 3** se muestran las curvas de pérdida de masa, TGA, **Fig. 3a**, y sus correspondientes derivadas, DTG, **Fig. 3b**, a cinco tasas de calentamiento.



**Figura 3.** Comparación de las curvas TGA-DTG de la degradación térmica de una biomasa lignocelulósica a diferentes tasas de calentamiento (2.5, 5, 10, 20, 40 °C min<sup>-1</sup>) en atmósfera de N<sub>2</sub>.

Para el análisis de estos resultados se recomienda prestar atención a:

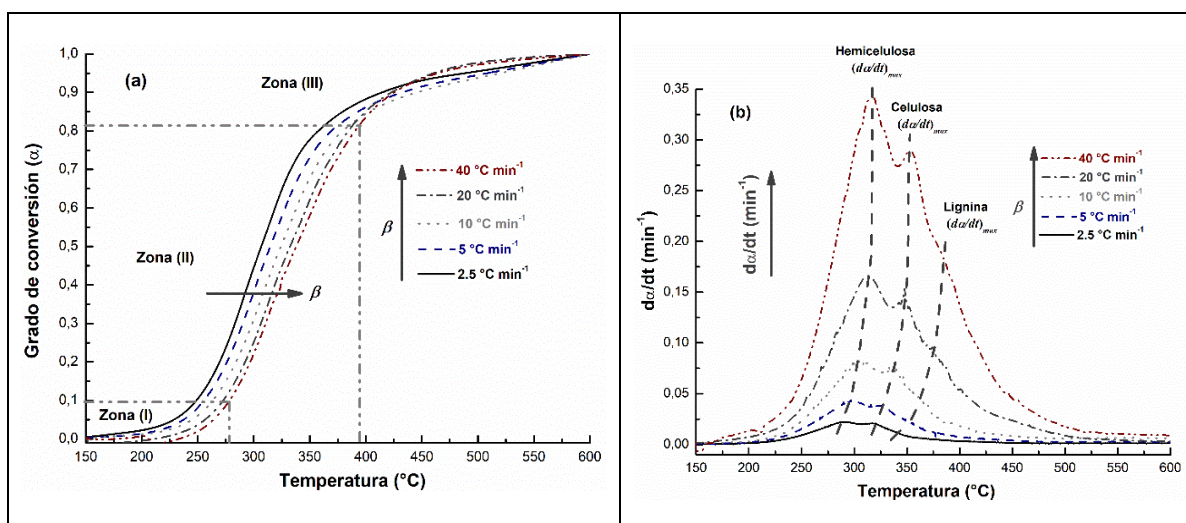
- i) *El efecto del programa de calentamiento sobre el perfil térmico de la propiedad elegida y,*
- ii) *la influencia de la tasa de calentamiento sobre la rapidez o velocidad de pérdida de masa (% peso °C<sup>-1</sup>).*

Estos aspectos definen el efecto de la temperatura sobre la tasa global del proceso y revelan la dependencia de la propiedad física elegida con el programa de calentamiento. Así, la respuesta esperada debe mostrar un desplazamiento de los eventos térmicos y sus temperaturas de pico a valores más altos conforme aumenta  $\beta$ , mientras que la rapidez de la pérdida de masa por lo general disminuye. Tenga en cuenta que esto último no siempre se cumple, y su comportamiento dependerá de las características del material o proceso [5,16]. A menudo una disminución en la rapidez de pérdida de masa (% peso °C<sup>-1</sup>) se relaciona con los gradientes térmicos que promueve el programa de calentamiento, **Fig. 3b**, ver zona dentro del círculo. Esto en principio se debe a que cuando la temperatura se eleva a una  $\beta$  constante (lineal), cuanto más rápido es este cambio, menor es el tiempo que la muestra pasa en cada temperatura, lo que resulta en una menor pérdida de peso y por lo tanto una mayor masa residual [35,36,37]. En consecuencia, la misma pérdida de masa se alcanza a una temperatura mayor al incrementar la rampa de calentamiento,  $\beta$ .

Es importante señalar que existen otros fenómenos que podrían explicar el efecto de la rampa de calentamiento sobre el perfil térmico de las curvas TG y DTG y las temperaturas características. El primero, es el llamado retardo térmico, que consiste en una desviación de la temperatura de la muestra (proceso) respecto a la temperatura de referencia (horno) causada por una velocidad insuficiente de transferencia de calor, entre muestra y entorno. Se sabe que estas desviaciones aumentan al aumentar la masa de muestra y la rampa de calentamiento en los ensayos [8]. Mientras que el segundo es cuando se presentan mecanismos competitivos, entre las reacciones endotérmicas de la descomposición primaria que conduce a la formación de volátiles y las interacciones exotérmicas promovidas por la recombinación química secundaria, siendo esta última favorecida a tasas de calentamiento bajas o lentas. Específicamente, estos efectos se reducen drásticamente al emplear masas de la muestra pequeñas y tasas de calentamiento bajas [36,37].

#### 6.5. Programa de calentamiento ( $\beta$ ), conversión ( $\alpha$ ) y tasa de reacción ( $da/dt$ ).

En este punto se busca describir la relación entre grado de conversión,  $\alpha$ , tasa de reacción aparente,  $da/dt$ , y temperatura,  $T$ , y su dependencia con el programa de calentamiento,  $\beta$ .



**Figura 4.** (a): Dependencia del grado de conversión,  $\alpha$ , y (b): la tasa de reacción aparente,  $da/dt$ , con la temperatura,  $T$ , a diferentes rampas de calentamiento,  $\beta$ .

Los resultados muestran que un aumento en  $\beta$ , promueve el desplazamiento paralelo de las curvas  $\alpha$  vs.  $T$  hacia temperaturas más altas, sin desviaciones significativas en el perfil térmico, **Fig. 4a**. En general, las curvas  $\alpha$  vs.  $T$  se pueden dividir en tres regiones o

zonas principales: I) período de inducción, para  $\alpha < 0.10$  y  $T < 260$  °C, seguido de II) una sección en el intervalo de temperatura de 240-400 °C, y valores de conversión ( $0.10 \leq \alpha \leq 0.82$ ). Etapa que muestra un marcado aumento en la tasa de degradación global a medida que aumenta  $\beta$ . Para valores de  $\alpha > 0.82$  y  $T > 400$  °C, región III, el proceso muestra la superposición de las curvas  $\alpha$  vs.  $T$ , cuando  $\beta$  excede los 10 °C min<sup>-1</sup>. Este comportamiento expone la dependencia del parámetro de conversión con la temperatura y, por lo tanto, la influencia del programa de calentamiento en la etapa.

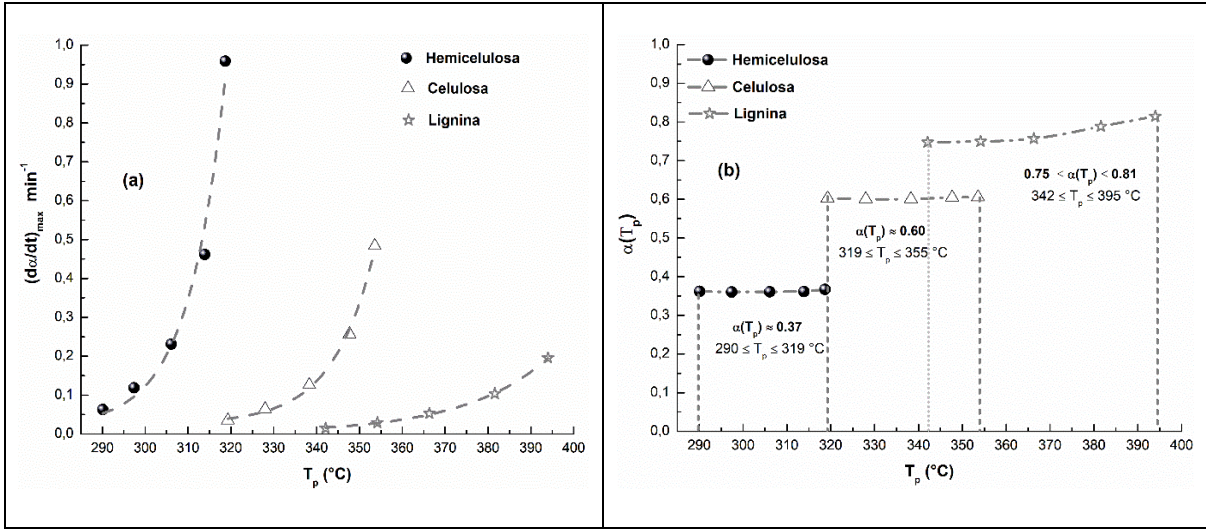
Por otro lado, en la **Fig. 4b**, se observa que la tasa de reacción,  $d\alpha/dt$ , aumenta, al aumentar  $\beta$ , lo que se asocia a un efecto directo de la temperatura sobre la velocidad global de proceso. Además, se observa que la velocidad al valor máximo de tasa describe el comportamiento típico de una amplia variedad de procesos químicos, es decir, la tasa responde exponencialmente a los cambios de temperatura [38].

En términos generales, los resultados de las **Figs. 4a y 4b** indican que el proceso sigue una ruta de descomposición, independiente del programa de calentamiento utilizado. Por lo tanto, la tasa de reacción se definir como la consecuencia directa de: i) *la velocidad de formación de los productos primarios de la descomposición* y, ii) *el efecto directo de la temperatura sobre dicha tasa o velocidad*.

#### 6.6. Relación entre tasa de reacción máxima $(d\alpha/dt)_{max}$ , y temperatura de pico ( $T_p$ ).

El efecto de la temperatura sobre la tasa de reacción es otro de los aspectos experimentales que deben revelarse antes de realizar cualquier análisis cinético en reacciones o procesos térmicamente activados. Para ilustrar este procedimiento la **Figura 5**, muestra la dependencia de la tasa de degradación máxima,  $(d\alpha/dt)_{max}$ , y el grado de conversión a la temperatura de tasa máxima,  $\alpha(T_p)$ , como función de la temperatura de pico,  $T_p$ .





**Figura 5.** (a): Tasa de conversión máxima  $(da/dt)_{max}$  y, (b): Grado de conversión a la temperatura de tasa máxima  $\alpha(T_p)$  en función de la temperatura de pico,  $T_p$ .

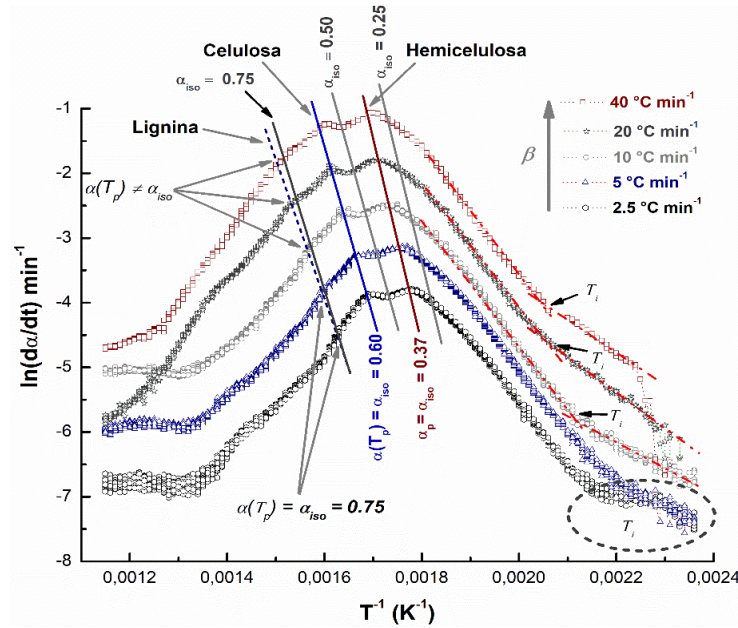
Tenga en cuenta que nuestro caso de estudio es una biomasa lignocelulósica, por lo que, la etapa que se describe involucra la degradación de sus principales pseudocomponentes. Como había mencionado antes, la tasa de degradación individual de cada pseudocomponente, a la temperatura de tasa máxima, muestra una respuesta exponencial en función de la temperatura, ver **Fig. 5a**, lo que se conoce como comportamiento tipo Arrhenius, es decir,  $tasa = \exp(-kt)$ . Esta respuesta indica que la señal de  $(da/dt)_{max}$  a la  $T_p$  corresponde inequívocamente a una especie química en particular, lo que soporta la asignación o relación con los pseudocomponentes en la matriz polimérica.

Por otro lado, en la **Fig. 5b**, se observa que la fracción transformada  $\alpha(T_p)$  a la tasa máxima, tanto en la hemicelulosa como para la celulosa, siempre alcanzan un valor de conversión similar  $\sim 0.37$  y  $\sim 0.60$ , respectivamente, es decir, a una  $\alpha(T_p) \approx const.$  Este resultado prueba el carácter independiente de ambos procesos e indica que la tasa de reacción de ambos componentes sigue una ley cinética individual, independientemente del programa de calentamiento y la temperatura a la que se alcanza el grado de conversión máximo [16]. En otras palabras,  $\alpha(T_p)$  y  $(da/dt)_{max}$ , son independientes de  $\beta$ , a la tasa de reacción máxima. Por el contrario, durante la degradación de la lignina, la conversión a la tasa máxima varía entre  $0.75 \leq \alpha(T_p) \leq 0.81$ , es decir,  $\Delta\alpha(T_p) \leq 0.06$  unidades, conforme aumenta  $\beta$ . Este

comportamiento describe la dependencia del parámetro  $\alpha$  con la temperatura y, por tanto, su dependencia con el programa de calentamiento,  $\beta$ .

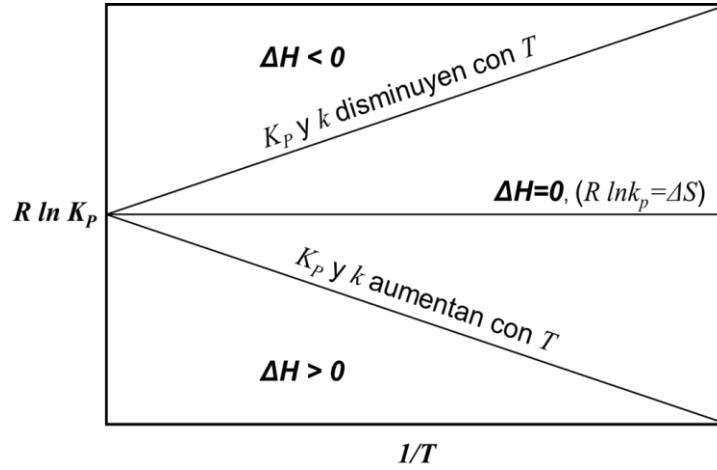
#### 6.7. Implicaciones del programa de calentamiento ( $\beta$ ) en la tasa de reacción global ( $da/dt$ ).

Otra forma de revelar la influencia del programa de calentamiento sobre la tasa global del proceso se representa en la **Figura 6**, a través del llamado grafico de Friedman [16]. Los resultados de la **Fig. 6**, prueban que la vía de degradación térmica en la biomasa se produce en varias etapas y confirma que la tasa de reacción aparente se incrementa a medida que aumenta  $\beta$ , lo que se considera una respuesta directa de la temperatura sobre velocidad del proceso.



**Figura 6.** Gráfico de Friedman a cinco tasas de calentamiento en atmósfera de  $N_2$ .

Esta relación o dependencia entre la velocidad y el programa de calentamiento, o sea la temperatura, tiene su origen en la relación inversa entre la constante de tasa,  $k$ , y la constante de equilibrio,  $K$ , con la temperatura [39]. Para mejor entendimiento la **Figura 7** muestra un esquema de esta generalización.



**Figura 7.** Dependencia de  $\ln k$  o  $\ln K$  vs.  $T^{-1}$  ( $K^{-1}$ ) en reacciones endotérmicas ( $\Delta H > 0$ ) y exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ).

Esta regla termodinámica no tiene excepciones y establece que la velocidad de todas las reacciones endotérmicas ( $\Delta H > 0$ ) aumentan al aumentar la temperatura, mientras que para las reacciones exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ) disminuye [16,39].

En la **Figura 6**, se observan dos comportamientos, al comienzo del proceso,  $T < 240$  °C. El primero, para  $\beta \leq 5$  °C min<sup>-1</sup> (zona circular), donde las curvas se superponen y convergen a una misma temperatura de inicio ( $T_i$ ), mientras que el segundo se manifiesta, para  $\beta > 5$  °C min<sup>-1</sup>, mostrando un aumento en la  $T_i$ , a medida que aumenta  $\beta$ . Este comportamiento se asocia a los gradientes de temperatura ( $\Delta T$ ) y presión ( $\Delta P$ ) promovidos por el programa de calentamiento, es decir, la temperatura y la presión dentro de la masa sólida son altamente dependientes de  $\beta$ . Esto significa que para una  $\beta$  baja o más lenta, los gradientes disminuyen y el proceso de degradación ocurre a temperaturas más bajas. En términos de presión, significa que la presión de saturación de los productos gaseosos ( $P$ ) se acerca a la presión de vapor de equilibrio ( $P_0$ ). Por el contrario, para  $\beta$  altas o rápidas,  $T_i$  se desplaza a valores más altos, porque  $P_0$  supera de forma significativa a  $P$ , es decir  $P_0 \gg P$ . Este comportamiento se replica a todas las etapas del proceso y se sustenta en la siguiente expresión [39,40].

$$E_{\alpha} = E_D + R \left[ \frac{\partial \ln(P/P_0)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = E_D + \Delta H^0 \left( \frac{P}{P_0 - P} \right) \quad (23)$$



Aquí,  $E_a$  representa el valor de la energía de activación (efectiva, global, aparente o compuesta),  $E_D$  es el valor de la energía de activación de la reacción directa,  $P$  la presión de saturación,  $P_0$  la presión de vapor de equilibrio y  $\Delta H^0$  el calor de reacción.

En términos generales, la **Fig. 6**, proporciona información sobre el número y la naturaleza de los eventos térmicos, al comparar las pendientes de los datos obtenidos en diferentes rampas de calentamiento. Por ejemplo, todos los ensayos experimentales muestran un número similar de etapas, con pendientes de magnitud equivalente, pero en diferentes intervalos de temperatura. Este comportamiento revela que la ruta de descomposición de esta biomasa es independiente de  $\beta$ . Esto significa que podremos obtener la misma conversión a temperaturas mayores, por lo que se considera un efecto directo de la temperatura sobre la tasa del proceso. En otras palabras, un aumento en la rapidez de calentamiento solo desplaza los procesos a temperatura mayores, sin cambios en el mecanismo de degradación, pero con un marcado incremento en la tasa de descomposición global. Este enfoque tiene importantes implicaciones experimentales, ya permite controlar o modular la influencia de los fenómenos de transporte, al disminuir el tiempo de residencia de los productos gaseosos primarios de la descomposición.

Otro aspecto relevante de este análisis, **Fig. 6**, se da al comparar la magnitud de las pendientes de las líneas de isoconversión,  $\alpha_{iso}$ , a la derecha de cada pico, con la magnitud de la pendiente en el máximo de los picos,  $\alpha(T_p)$ . Estas magnitudes, definen las características cinéticas del proceso, antes y durante la etapa de degradación máxima y revela el carácter independiente o competitivo de los procesos, según sea el caso. Por ejemplo, esta comparación confirma que la degradación térmica de la hemicelulosa y la celulosa siguen una ley cinética individual, independiente de la temperatura y el programa de calentamiento a la que se alcanza el valor de tasa máxima. Por el contrario, la etapa de degradación de la lignina ( $T > 390$  °C), muestra ligeras desviaciones ( $\Delta\alpha$ ), al comparar la magnitud de las pendientes de las líneas de isoconversión,  $\alpha_{iso} = 0.75$  (más empinada), con respecto a la magnitud de la pendiente de la línea en el máximo de los picos,  $\alpha(T_p)$  (más suave), ver detalles en la **Fig. 6**. Además, se observa que la conversión en el máximo de los picos,  $\alpha(T_p)$ , varía entre  $0.75 \leq \alpha(T_p) \leq 0.81$ , por lo tanto,  $\alpha(T_p) \neq \alpha_{iso}$  en esta etapa, cuando  $\beta > 5$  °C min<sup>-1</sup>, diferencia que se acentúa a medida que aumenta  $\beta$ , hasta alcanzar un valor de desviación máximo ( $\Delta\alpha \approx 0.06$ ) para  $\beta = 40$  °C min<sup>-1</sup>, ver resultados **Fig. 5b**. Este comportamiento es

consistente con el carácter competitivo de la etapa e indica que la degradación está controlada por múltiples pasos, donde  $\alpha$  depende de  $T$  y, por lo tanto, de  $\beta$ , lo que se denomina “comportamiento anti-Arrhenius” [16].

## 7. Cálculos cinéticos

### 7.1. Análisis libre de modelos

De forma simplificada, el cálculo experimental de  $E$  se puede hacer usando la derivada logarítmica de la ecuación de velocidad:

$$E_{ef} = -R \left( \frac{d \ln k_{max}}{dT_p^{-1}} \right) \quad (24)$$

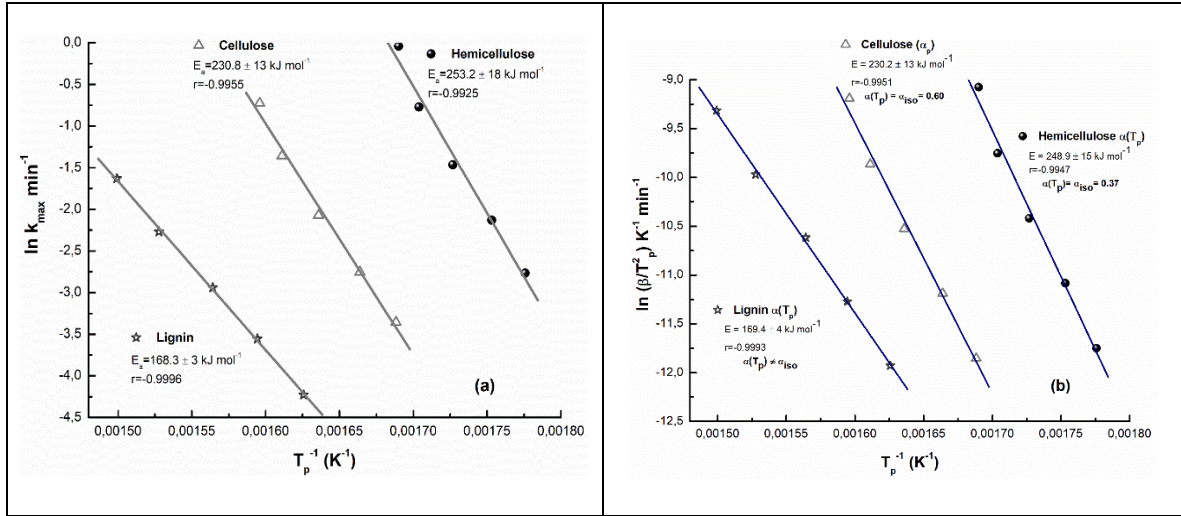
Aquí, la energía de activación efectiva,  $E_{ef}$ , a la temperatura de tasa máxima,  $T_p$ , se puede estimar a partir de la pendiente del gráfico de Arrhenius,  $\ln k_{max}$  vs.  $T_p^{-1}$ , que se supone es lineal (es decir, se supone que  $E$  es constante), por lo tanto,  $f(\alpha)A$  son constantes para el intervalo de temperatura especificado. Para el propósito particular de este trabajo, la constante de velocidad  $k_{max}$  se define como la razón de tasa y grado de conversión o fracción transformada a la tasa máxima. Por tanto, a la tasa máxima, la constante de tasa se puede expresar como  $k_{max} = (da/dt)_{max} / \alpha(T_p)$  [16].

Alternativamente, la energía de activación se puede estimar mediante el método Kissinger, Ec. (13), *sección 5.1*. La cual en forma simplificada permite estimar la energía de activación de acuerdo con la Ec. (25).

$$E_{ef} = -R \left( \frac{d \ln \frac{\beta}{T_p^2}}{dT_p^{-1}} \right) \quad (25)$$

A través de la Ec. (25), que se origina en la ecuación cinética básica de un solo paso, Eq. (8), es posible obtener el valor de la energía de activación efectiva,  $E_{ef}$ , a partir de la pendiente del gráfico del  $\ln(\beta/T_p^2)$  vs.  $T_p^{-1}$ , para un número  $n$  de experimentos de TGA a diferentes rampas de calentamiento,  $\beta$ . Recuerde (*sección 5.1*), que para que esta gráfica sea lineal, la intersección de la Ec. (13) debe ser una constante independiente de  $\beta$ . Esto, a su vez, significa que  $f'(\alpha)$  es independiente de  $\alpha$ , lo cual solo se cumple para el caso de modelos de reacciones de primer orden. Los resultados de ambos procedimientos se muestran en la

**Figura 8.**



**Figura 8.** Gráficos de Arrhenius (a) y Kissinger (b) para cada pseudocomponente.

Los resultados de la **Fig. 8a**, revelan que la tasa,  $(da/dt)_{\max}$ , de cada pseudocomponente, a la temperatura de pico,  $T_p$ , satisface inequívocamente que,  $f(\alpha)$  es independiente de  $\beta$ , por lo que  $f(\alpha)$  en este punto, es independiente de  $\alpha$  [14,40]. Esta condición también satisface los requerimientos de Kissinger **Fig. 8b**, lo cual solo se cumple para el caso de un modelo de reacción de primer orden, es decir,  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ , para el cual  $f'(\alpha) = -1$  [23]. Esto implica que la degradación, en el intervalo de temperatura a tasa máxima, ver **Fig. 5b**, solo depende del contenido (cantidad) de estos pseudocomponentes en la matriz lignocelulósica, es decir la magnitud de la velocidad dependerá de la concentración de cada pseudocomponente. Mientras que, el comportamiento termocinético global es independiente de la abundancia relativa de cada pseudocomponente o de la mezcla de ellos en la matriz, es decir la constante de tasa solo depende de la temperatura [5]. En otras palabras, la velocidad  $(da/dt)$  responde a la cantidad o concentración de cada componente, mientras que la constante de tasa representa el factor de proporcionalidad de la velocidad con respecto a la temperatura.

En resumen, la cinética de cada pseudocomponente en la biomasa tiene carácter independiente y su comportamiento se puede describir a través de una simple ley cinética de primer orden. Esto significa que la formación de los productos primarios de cualquiera de ellos se puede predecir a través del comportamiento típico de un sistema de reacciones simultáneas e independientes de características únicas. Aun cuando, diferentes

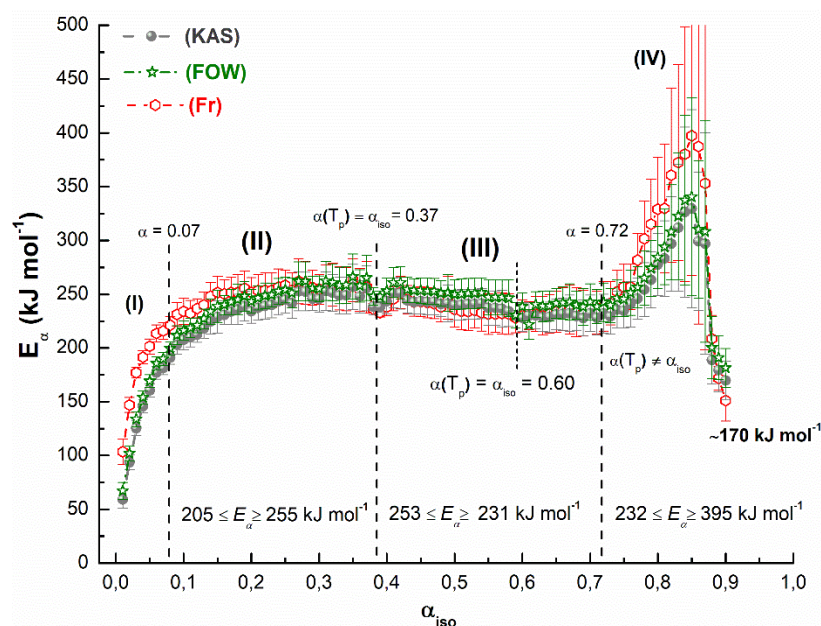
etapas y pasos críticos están involucrados en este complejo sistema de reacciones de múltiples fases y componente [5,16].

## 7.2. Análisis isoconversional

El análisis isoconversional en lo general es una herramienta que facilita la comprensión y entendimiento de procesos complejos de múltiples etapas y pasos. Este enfoque (*sección 5.2.*) nos permite revelar dependencia de la energía de activación efectiva,  $E_a$ , en función del grado de conversión,  $\alpha_{iso}$ , y la temperatura,  $T_a$ , en procesos térmicamente activados, sin conocimiento o valoración alguna sobre el modelo de reacción [12]. Además, los cambios en la dependencia de  $E_a$  vs.  $\alpha_{iso}$  en general se pueden asociar a cambios en la etapa que limita la velocidad del proceso (paso de control), mientras que las tendencias podrían revelar la influencia de otros procesos o fenómenos competitivos, simultáneos, paralelos y secuenciales [5,16,32].

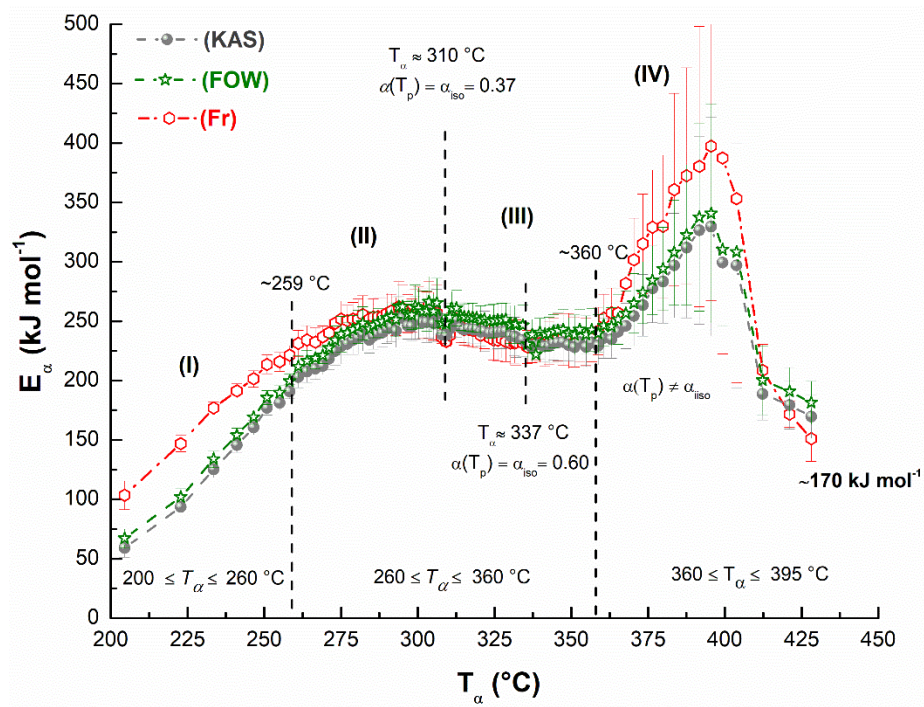
Para mostrar las ventajas de este enfoque y contrastar resultados respecto a los métodos libre de modelos (*sección 7.1.* y, resultados de las **Figs. 8a y b**), en este ejercicio se emplean tres algoritmos isoconversionales de cálculo; el diferencial de Friedman (*Fr*) y los integrales de Kissinger-Akahira-Sunose (*KAS*) y Flynn-Ozawa-Wall (*FWO*).

Del análisis realizado a lo largo de este ejercicio, queda claro que la ruta de degradación (ruptura de enlaces intramoleculares) de los principales pseudocomponentes en la biomasa son independientes del programa de calentamiento  $\beta$ , y que la tasa global del proceso  $k(T)$  se puede expresar mediante un conjunto de reacciones simples e independientes de primer orden, aun cuando diferentes etapas y pasos concurren de forma simultánea. Esta conclusión permite la aplicación del enfoque isoconversional para describir la dependencia de la energía de activación efectiva  $E_a$  con el grado de conversión  $\alpha_{iso}$ . Los resultados de dicho análisis se muestran en la **Figura 9**.



**Figura 9.** Dependencia de la energía de activación efectiva,  $E_\alpha$ , en función del grado de conversión,  $\alpha_{iso}$ .

Otra de las ventajas de la aplicación de los métodos isoconversionales a experimentos no isotérmicos, es la posibilidad de expresar la dependencia de la energía de activación con la temperatura. Esto se logra al convertir la dependencia isoconversional de la energía de activación,  $E_\alpha$  vs.  $\alpha_{iso}$  en una dependencia de  $E_\alpha$  en  $T_\alpha$ . Como se ha mencionado antes, para el análisis cinético isoconversional se requiere de un conjunto de datos de  $\alpha$  vs.  $T$  a diferentes rampas de calentamiento,  $\beta$ , es decir,  $dT/dt$ . Este enfoque asume que, al aumentar la velocidad de calentamiento, un mismo valor de conversión se alcanza a una temperatura mayor,  $T_\alpha$ , pero en un tiempo más corto, siempre y cuando la ruta de degradación no cambie. Así, el conjunto de valores de  $T_\alpha$  obtenidos a diferentes  $\beta$ , se utiliza para estimar la temperatura media (promedio) para cada juego de datos de  $\alpha_{iso}$ . Por lo tanto, al reemplazar los valores de  $\alpha_{iso}$  con las respectivas temperaturas promedio, es posible convertir la dependencia de  $E_\alpha$  vs.  $\alpha_{iso}$ , **Fig.9** en una dependencia de  $E_\alpha$  vs.  $T_\alpha$ , **Fig. 10**. Por lo tanto, las dependencias de  $E_\alpha$  vs.  $\alpha_{iso}$  y  $E_\alpha$  vs.  $T_\alpha$  son equivalentes entre sí, de modo que el razonamiento utilizado para explicar la dependencia de la energía de activación con la conversión se puede utilizar para describir la correspondiente dependencia con la temperatura y por tanto para predecir el grado de conversión a una temperatura dada.



**Figura 10.** Dependencia de la energía de activación efectiva,  $E_\alpha$  en función de la temperatura promedio,  $T_\alpha$ , para cada valor de  $\alpha_{iso}$ .

De los perfiles de  $E_\alpha$  vs.  $\alpha_{iso}$ , y  $T_\alpha$ , se identifican varias etapas (simultáneas y superpuestas), dentro del intervalo de temperatura de interés. Por ejemplo, la etapa I (período de iniciación), para valores  $\alpha < 0.07$  y  $T < 260$  °C, muestra un aumento progresivo en los valores de  $E_\alpha$ , desde  $\sim 60$  hasta  $\sim 200$  kJ mol<sup>-1</sup>, conforme aumenta la conversión y la temperatura. El aspecto por resaltar de este segmento es que el proceso aún no alcanza sus características cinéticas intrínsecas, por lo que el aumento de  $E_\alpha$  en  $\alpha$  y  $T$ , podría atribuirse a un simple mecanismo de migración [41,42]. Sin embargo, de acuerdo con los resultados experimentales, ver **Fig 4a**, esta etapa se caracteriza por una baja conversión, es decir pequeñas modificaciones de masa, por lo que el sólido aún no ha sufrido cambios composicionales y estructurales importantes. De modo que, lo más probable es que otros fenómenos físicos ocurran de forma simultánea, *ej.*, un aumento de la energía almacenada en el sólido (energía potencial) por efecto del calentamiento, que puede alcanzar un estado crítico, donde se convierte en energía cinética (proceso químico). Por lo tanto, la etapa control del proceso podría estar limitada por fenómenos de transporte, es decir transferencia de masa y de calor, que en gran medida dependen de las propiedades físicas de la muestra (densidad, conductividad térmica y capacidad calorífica), así como de sus propiedades texturales y

morfológicas. Cabe señalar que esta etapa es clave en el diseño del proceso, en lo que respecta a la demanda de energía, y probablemente en el control y rendimiento de los productos deseados. Por lo que el diseño experimental y la preparación de la muestra son decisivos.

Una vez superado el período de iniciación (inducción), se identifican dos etapas contiguas (II y III), las cuales se extienden entre  $0.07 \leq \alpha \leq 0.72$ , y  $260 \leq T \leq 360$  °C, ver **Figs. 9 y 10**. Estas etapas, atribuidas a la degradación térmica de hemicelulosa y celulosa, muestran cambios de pendiente a valores de conversión  $\sim 0.37$  y  $\sim 0.60$ , lo que sugiere modificaciones en la etapa de control de la velocidad del proceso. El primero de estos segmentos (etapa II), muestra un monótono incremento en los valores de  $E_a$ , desde  $\sim 200$  hasta  $\sim 255$  kJ mol<sup>-1</sup> entre  $0.07 \leq \alpha \leq 0.37$ , alcanzando un valor promedio relativamente constante de  $\sim 255$  kJ mol<sup>-1</sup> a partir de  $\alpha \geq 0.30$ . Este aumento ( $\sim 55$  kJ mol<sup>-1</sup>) revela la contribución relativa de otros procesos, por lo tanto, el carácter competitivo de la etapa. Desde el punto de vista cinético podría decirse que la ruta de degradación térmica de la hemicelulosa (polímero ramificado [43]), se produce a través de la ruptura aleatoria de enlaces energéticamente no equivalentes. Tenga en cuenta que antes y durante este proceso también ocurre la ruptura y liberación de especies orgánicas ligeras y grupos funcionales débilmente enlazados, por lo que no se deben descartar modificaciones texturales y morfológicas en la muestra (contracción de volumen o compactación). A efectos prácticos, esto significa que para valores de  $\alpha < 0.30$  o  $T < 300$  °C, la barrera de energía (energía de activación) podría no ser suficiente para alcanzar la completa conversión o degradación de la hemicelulosa [44]. Esto significa que, en esta etapa, el parámetro conversión depende de la temperatura, es decir,  $\alpha \neq \text{constante}$ . Por lo tanto, lo más probable es que solo para valores de  $\alpha \geq 0.30$  o, al alcanzar la temperatura de tasa máxima  $T_p$ , la conversión será independiente de la temperatura y, por lo tanto, del programa de calentamiento.

El segundo de estos segmentos (etapa III) muestra una ligera disminución de los valores de  $E_a$  en  $\alpha_{iso}$  y  $T_a$ , de  $\sim 253$  a  $\sim 231$  kJ mol<sup>-1</sup>, hasta alcanzar un valor de conversión  $\sim 0.60$ . Este segmento involucra la etapa final de degradación de la hemicelulosa y el inicio del proceso de descomposición de la celulosa, e indica la presencia de fenómenos cooperativos, ligado al decremento en los valores de  $E_a$ . Esta disminución ( $\sim 22$  kJ mol<sup>-1</sup>), describe la incidencia de fenómenos secundarios sobre la tasa global del proceso, lo cual probablemente se deba a fenómenos difusivos, debido a la magnitud del cambio en los



valores de energía de activación, el cual es del orden de los típicamente reportado ( $2\text{-}25 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) para procesos controlados por difusión [41,45]). En otras palabras, en este intervalo la constante de tasa,  $k(T)$ , no solo depende de la temperatura, sino que además está influenciada por fenómenos secundarios. Esto significa que la relación entre temperatura y tiempo,  $T(t)$ , juega un papel importante y que dicha relación no se da únicamente a través del programa de calentamiento,  $\beta$ , por lo tanto,  $k$  depende tanto de la temperatura como del tiempo, es decir,  $k(T, t)$  [16]. En términos prácticos, este comportamiento podría relacionarse a la difusión de productos gaseosos generados en la degradación, lo cual comúnmente se refleja por disminución en los valores de energía de activación conforme aumenta la temperatura [32]. Tenga en cuenta que este efecto podría aumentar conforme aumenta el tiempo de residencia de los productos primarios en el volumen del sólido, por lo que las condiciones experimentales son decisivas para palear o controlar este comportamiento secundario [5,16,44].

Para valores de conversión entre  $0.60 \leq \alpha \leq 0.72$ ,  $E_\alpha$  muestra valores promedio relativamente constantes ( $\sim 231 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Esta tendencia describe el comportamiento típico, donde el paso de control de la velocidad tiene características únicas, es decir, la ruta de degradación se produce en sitios o enlaces energéticamente equivalentes (ruptura de enlaces intramoleculares). La validez de este enfoque se asocia con las características estructurales de la celulosa, la cual contiene cadenas poliméricas linealmente ordenadas [46,47], y a la excelente concordancia entre los valores de  $E_\alpha$  (análisis isoconversional) respecto a los valores de  $E$  (análisis libre de modelos) reportados en la **Fig. 8**. En términos cinéticos, un valor de energía de activación constante significa que  $\alpha$  es independiente de  $T$ , por lo que  $k(T)$  y  $f(\alpha)$  son independientes de la temperatura y el grado de conversión, respectivamente. Esto implica que la razón (proporción) de todas las tasas de reacción individuales presentes en este segmento no cambian conforme la conversión y la temperatura aumentan [5,44]. Para propósitos prácticos, significa que, para alcanzar la degradación total de la celulosa, basta con alcanzar valores de conversión  $\alpha \geq 0.37$  o  $T \geq 310 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo que equivale a conversiones bajas y temperatura moderada dentro de la etapa.

Finalmente, en la etapa IV, los valores de  $E_\alpha$  aumentan desde  $\sim 231$  hasta  $\sim 395 \text{ kJ mol}^{-1}$ , cuando  $\alpha$  y  $T$  aumentan entre  $0.72 \leq \alpha \leq 0.85$  y  $360 \leq T \leq 395 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Para luego alcanzar un valor mínimo de  $\sim 170 \text{ kJ mol}^{-1}$  para el final del proceso, ver **Figs. 9 y 10**.



Adicionalmente se observa que, junto con el aumento en los valores de energía de activación, también aumenta la dispersión y el error de los datos obtenidos, manteniendo magnitudes y tendencias similares a lo reportado [5,31,32]. Esta etapa, asignada a la degradación térmica de la lignina, muestra conversiones de  $\alpha(T_p)$ , entre  $0.75 \leq \alpha \leq 0.81$ , y temperaturas de pico,  $T_p$ , en el intervalo de  $342 \leq T \leq 395$  °C, ver **Fig. 5b**. Sin embargo, aún cuando estos intervalos son fáciles de identificar experimentalmente, el análisis cinético de la etapa es complicado, porque la degradación de la lignina ocurre en presencia de una mezcla de subproductos generados por descomposición de la biomasa (alquitranes, residuos carbonosos, cenizas y gases). Claramente, esta observación presupone que la degradación de la lignina ocurre dentro de un sistema de múltiples fases y componentes. Esto significa que la etapa incluye múltiples reacciones químicas (despolimerización, degradación por ruptura y liberación de grupos funcionales, etc.) y diferentes fenómenos físicos (transferencia de masa y calor), donde cada uno tiene una contribución específica al valor de conversión alcanzado a una temperatura determinada [5,16]. Por lo tanto, el paso de control de la velocidad tiene una barrera de energía alta y variable, es decir, una cinética lenta [44]. Este comportamiento corresponde a un esquema cinético, donde los valores de  $E_a$  (235-245 kJ mol<sup>-1</sup>) al inicio de la etapa (bajas conversiones), describen un carácter competitivo [48], fundamentalmente debido a la presencia de productos generados antes y durante la etapa (sólidos, líquidos y gaseosos), cuyo impacto en los valores de  $E_a$  aumenta a medida que aumenta su cantidad (concentración) en el medio. Mientras que los valores de  $E_a$  (160-180 kJ mol<sup>-1</sup>), para el final del proceso, altas conversiones ( $\alpha > 0.85$ ) y temperaturas ( $T > 395$  °C), se consideran valores cercanos al valor real de la degradación térmica de la lignina [44]. Por lo tanto, se espera que la reacción de formación de productos primarios (reacción directa) se favorezca, al incrementar la velocidad de calentamiento y disminuir el tiempo de residencia de los productos liberados. Esto define muchos aspectos del diseño experimental cuando se pretende controlar o modular la naturaleza y rendimiento de los productos (sólidos, líquidos o gaseosos) en un proceso de valorización termoquímica de una biomasa lignocelulósica.

Desde el punto de vista cinético, la etapa IV, tiene un carácter global o aparente, cuyo comportamiento, depende de la contribución relativa de los fenómenos simultáneos y secuenciales (etapas y pasos) a la constante de velocidad global  $k(T)$ . Así, en esta etapa,  $\alpha(T_p) \neq \alpha_{iso}$ , lo que implica que  $\alpha$  depende de  $T$  y, por tanto, de  $\beta$ . Este problema puede ser superado

siempre y cuando  $\alpha$ ,  $(d\alpha/dt)$  y  $f(\alpha)$ , sean independientes de  $\beta$ . Condición que solo se alcanza, cuando el análisis se realiza a la tasa de conversión máxima,  $(d\alpha/dt)_{max}$ . Esto queda claro, al comparar los resultados obtenidos por ambos enfoques, el libre de modelos, **Figs. 8a y b**, y los isoconversionales, **Figs. 9 y 10**. Los resultados muestran desviaciones significativas en cuanto a los valores de energía de activación encontrados experimentalmente durante la degradación de la lignina. La existencia de estas desviaciones es un signo de la complejidad de la etapa y confirma la marcada dependencia de la velocidad de reacción,  $da/dt$ , con la temperatura,  $T$ , y la conversión,  $\alpha$ . Esta dependencia provoca que incluso pequeñas desviaciones en los valores de conversión ( $\Delta\alpha < 0.06$ ), conlleven a errores sistemáticos en los valores de energía de activación, ~40% para el caso particular de la lignina. Esta diferencia sugiere que el análisis isoconversional tradicional en general sobreestima los valores de energía de activación, particularmente para conversiones bajas. Esto probablemente se deba a que el análisis isoconversional, asume que  $E_\alpha$  es solo función de  $\alpha$ , y que la única conexión relevante entre la temperatura y el tiempo se da a través del programa de calentamiento. De modo que no es capaz de separar la interdependencia entre  $k(T)$  y  $f(\alpha)$ , particularmente en procesos donde intervienen varios componentes y múltiples fases. En consecuencia, la recomendación práctica, es que antes de realizar cualquier estudio cinético (isoconversional o no), es necesario revelar la dependencia del parámetro de conversión con la temperatura, y por lo tanto el efecto del programa de calentamiento, para obtener resultados cinéticos confiables.

Para términos comparativos, la **Tabla 2** muestra un resumen global de los valores de energía de activación efectiva obtenida en este ejercicio. En la **Tabla 2**, particularmente interesante resulta la similitud o convergencia entre los valores de energía de activación de cada pseudocomponente para altas conversiones dentro de cada etapa, independiente del método o algoritmo de cálculo cinético utilizado. Desde el punto de vista práctico, esta consistencia, indica que al modular la tasa de calentamiento podemos evitar o acentuar etapas críticas que definen la naturaleza y rendimiento del o los productos deseados.

**Tabla 2.** Energías de activación para la degradación térmica de la hemicelulosa, celulosa y lignina en una matriz lignocelulósica natural.

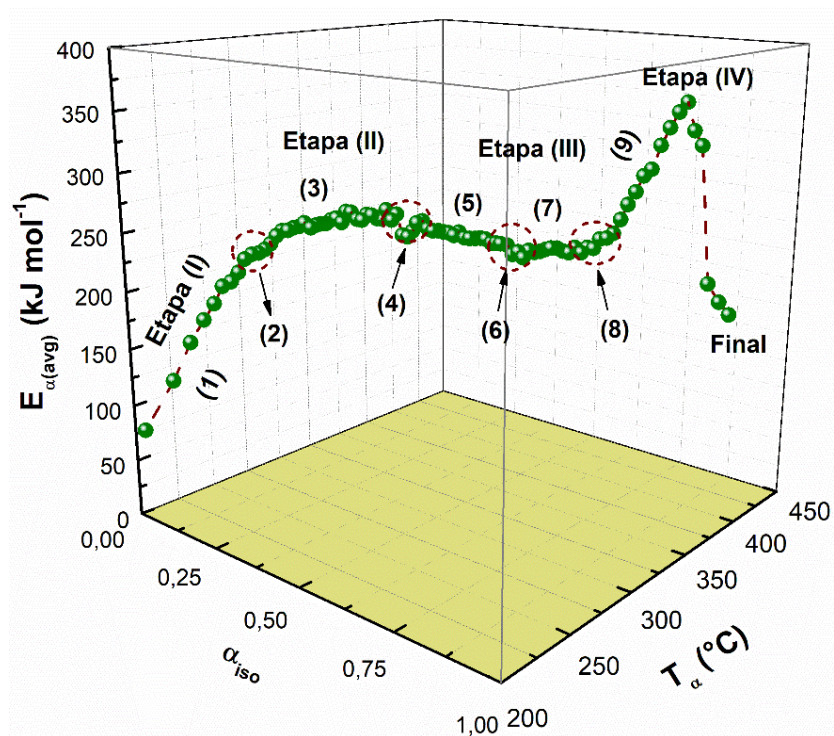
Métodos	Energía de activación (kJ mol <sup>-1</sup> )		
	Hemicelulosa Etapa II	Celulosa Etapa III	Lignina Etapa IV
Libre de modelos			
<b>Arrhenius</b> $\ln k_{max}$ vs $T_p^{-1}$	253.2 ± 18	230.8 ± 13	168.3 ± 3
<b>Kissinger (K)</b> $\ln (\beta/T_p^2)$ vs $T_p^{-1}$	248.9 ± 15	230.2 ± 13	169.4 ± 4
Isoconversionales			
<b>Friedman (Fr)</b> $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ vs $T_\alpha^{-1}$	207* - <b>255</b> <sup>‡</sup>	245* - <b>232</b> <sup>‡</sup>	244* - <b>158</b> <sup>‡</sup>
<b>KAS</b> $\ln(\beta_i/T_\alpha^2)$ vs $T_\alpha^{-1}$	206* - <b>251</b> <sup>‡</sup>	243* - <b>231</b> <sup>‡</sup>	235* - <b>169</b> <sup>‡</sup>
<b>FOW</b> $\ln(\beta_i)_\alpha$ vs $T_\alpha^{-1}$	210* - <b>259</b> <sup>‡</sup>	253* - <b>239</b> <sup>‡</sup>	242* - <b>181</b> <sup>‡</sup>

\*energía de activación promedio para bajas conversiones; <sup>‡</sup>energía de activación promedio para altas conversiones.

En resumen, la validez de estos enfoques se respalda en los valores de energía de activación, los cuales son consistentes con los reportados en la literatura para otras biomásas [49,50,51,52]. Esta concordancia no solo valida el enfoque, sino también la confiabilidad de los cálculos realizados y confirma la capacidad predictiva de estos métodos como herramienta en la toma de decisiones para el diseño experimental de un proceso.

## 8. Consideraciones globales

Finalmente, y en orden de facilitar el entendimiento en la **Figura 11**, se describen las etapas y pasos más relevantes y representativos de la degradación térmica de una biomasa a través de la dependencia de la energía de activación efectiva promedio  $E_{\alpha(avg)}$  en función de  $\alpha_{iso}$ , y la temperatura promedio,  $T_\alpha$ .



**Figura 11.** Dependencia de la energía de activación efectiva promediada,  $E_{\alpha}$ , en función del grado de conversión,  $\alpha_{iso}$ , y la temperatura promedio,  $T_{\alpha}$  para cada valor de  $\alpha_{iso}$ . **Etapa (I):** (1)- Describe el carácter competitivo del proceso, controlado por fenómenos de transporte. (2)- La energía potencial se transforma en energía cinética. **Etapa (II):** (3)- Procesos competitivos, ruptura aleatoria de enlaces térmicamente no equivalentes. (4)- Máxima tasa de degradación de la hemicelulosa,  $\alpha(T_p)=\alpha_{iso}$ . **Etapa (III):** (5)- Fenómenos cooperativos, proceso controlado por difusión. (6)- Máxima tasa de degradación de la celulosa,  $\alpha(T_p)=\alpha_{iso}$ . (7)- Proceso cinéticamente independiente, ruptura de enlaces energéticamente equivalentes. **Etapa (IV):** (8)- Zona de degradación máxima de la lignina,  $\alpha(T_p)\neq\alpha_{iso}$ . (9)- Fenómenos competitivos, varias fases y múltiples componentes.

En términos generales, se puede asegurar que, durante la degradación térmica de una biomasa, coexisten y compiten varios procesos y fenómenos ligados a:

- i) *La transferencia de calor,*
- ii) *los procesos químicos (ruptura de enlaces) y,*
- iii) *la transferencia de masa.*

El primero se relaciona con las propiedades físicas de la muestra, (densidad, conductividad térmica y calor específico), que también dependen del tamaño, textura y

morfología de las partículas, así como del diseño experimental utilizado. El segundo, está relacionado con la cinética química del proceso, que se centra en las vías de degradación de la muestra (pasos y etapas), mediante la ruptura de enlaces intramoleculares, es decir, la formación de productos primarios. En esta etapa, los parámetros cinéticos efectivos son funciones de los parámetros cinéticos intrínsecos de las etapas y pasos individuales del proceso. Mientras que el tercero depende de la cantidad de componentes y fases presentes, que podrían jugar un papel clave en los procesos liberación-adsorción-desorción, difusión, así como en la recombinación química de especies (fenómenos secundarios, inter e intrapartículas). Por tanto, la concurrencia (simultánea y secuencial) de estos fenómenos es el principal factor de ruptura aleatoria no selectiva de enlaces en una matriz polimérica lignocelulósica natural y por tanto del rendimiento y control a los productos deseados (sólidos, líquidos o gaseosos) en un proceso de degradación pirolítica.

## Bibliografía

- 
- [1] Vyazovkin S. Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes, 2015, Springer: Berlin, Germany. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14175-6>.
  - [2] Brown ME, Dollimore D, Galwey AK. Reactions in the Solid State. Compressive Chemical Kinetics, 1980, Vol. 22, Elsevier, Amsterdam. <https://doi.org/9780080868165>.
  - [3] Haines PJ. Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems, 1995, Ed. Chapman & Hall. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1324-3>.
  - [4] Moukhina E. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments, J. Therm. Anal. Calorim. 2012;109:1203-1214. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2406-3>.
  - [5] Torres-García E, Ramírez-Verduzco LF, Aburto J. Pyrolytic degradation of peanut shell: Activation energy dependence on the conversion, Waste Management., 2020;106:203-212. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.021>.
  - [6] Vyazovkin S, Wight CA. Kinetics in solids, Annu. Rev. Phys. Chem. 1997;48:125-149. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.125>.
  - [7] Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Perez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, Thermochim. Acta 2011;520:1-19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
  - [8] Vyazovkin S, Chrissafis K, Di Lorenzo ML, Koga N, Pijolat M, Roduit B, Sbirrazzuoli N, Suñol JJ. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, Thermochim. Acta 2014;590:1-23. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>.

- 
- [9] Brown ME, Maciejewski M, Vyazovkin S, Nomen R, Sempere J, Burnham A, Opfermann J, Strey R, Anderson HL, Kemmler A, Keuleers R, Janssens J, Desseyn HO, Li CR, Tang TB, Roduit B, Malek J, Mitsuhashi T. Computational aspects of kinetic analysis: Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results, *Thermochim. Acta* 2000;355:125-143. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00443-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00443-3)
- [10] Vyazovkin S, Wight CA, Kinetics in solids, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1997;48:125. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.125>.
- [11] Atkins P, de Paula J. *Physical chemistry: thermodynamics, structure, and change*, 10th ed., Freeman W. H, New York, NY, USA, 2014. ISBN-13: 978-1-4292-9019-7.
- [12] Vyazovkin S. Modern isoconversional kinetics: From Misconceptions to Advances. In the *Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry*, Vol.6: Recent Advances, Techniques and Applications, 2nd ed.; Vyazovkin S, Koga N, Schick C, Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 131-172.
- [13] Vyazovkin S. in *The Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry*, Vol.6: Recent Advances, Techniques and Applications, 2nd ed., edited by Vyazovkin S, Koga N. and C. Schick, (Elsevier, Amsterdam, 2018).
- [14] Vyazovkin S. Kinetic effects of pressure on decomposition of solids. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2020;39:35-66. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2019.1691319>.
- [15] Skrdla PJ. Can we trust kinetic methods of thermal analysis? *Analyst*, 2020;145:745-749. <https://doi.org/10.1039/C9AN01477B>.
- [16] Brachi P, Santes V, Torres-Garcia E. Pyrolytic degradation of spent coffee ground: A thermokinetic analysis through of activation energy dependence on conversion and temperature, *Fuel*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120995>.
- [17] Vyazovkin S, Wight CA. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochim. Acta* 1999;340-341:53-68. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1).
- [18] Vyazovkin S, Wight CA. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids *International Reviews in Physical Chemistry*, 1998;17:407-433. <https://doi.org/10.1080/014423598230108>.
- [19] Aboyade AO, Hugo TJ, Carrier M, Meyer EL, Stahl R, Knoetze JH, Gorgens JF. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere *Thermochimica Acta*, 2011;51:81-89. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.035>.
- [20] Brachi P, Miccio F, Miccio M, Ruoppolo G. Isoconversional kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operating conditions, *Fuel Processing Technology*, 2015;130:147-154. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.043>.
- [21] Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.*, 1957;29:1702-1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>.
- [22] Tang TB, Chaudhri MM. Analysis of dynamic kinetic data from solid-state reactions. *J. Therm. Anal.*, 1980;18:247-261. <https://doi.org/10.1007/BF02055808>.

- 
- [23] Blaine RL, Kissinger HE. Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochim Acta* 2012;540:1-6. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.008>.
- [24] Sbirrazzuoli N. Advanced Isoconversional Kinetic Analysis for the Elucidation of Complex Reaction Mechanisms: A New Method for the Identification of Rate-Limiting Steps, *Molecules*, 2019;24:1683. <https://doi.org/10.3390/molecules24091683>.
- [25] Friedman HL. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C.*, 1964;6:183-195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>.
- [26] Akahira T, Sunose T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, *Res. Report, Chiba Inst. Technol. (Sci Technol)* 1971;16:22-31.
- [27] Coats AW, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature*, 1964;201:68-69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>.
- [28] Flynn JH, Wall LA. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part C Polymer Letters*, 1966;4(5):323-328. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.070a.043>.
- [29] Takeo O. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull Chem. Soc Japan.*, 1965;38:1881-1886. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.
- [30] Vyazovkin S. Sbirrazzuoli N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromol. Rapid Commun* 2006;27:1515-1532. <https://doi.org/10.1002/marc.200600404>.
- [31] Torres-Garcia E, Brachi P. Non-isothermal pyrolysis of grape marc: Thermal behavior, kinetics and evolved gas analysis. *J Therm Anal Calorim.*, 2020;139:1463-78. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08530-z>.
- [32] Lopez-Velazquez MA, Santes V, Balmaseda J, Torres-Garcia E. Pyrolysis of orange waste: a thermo-kinetic study. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2013;99:170-177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.016>.
- [33] Brachi P, Miccio M, Miccio F, Ruoppolo G. Torrefaction of tomato peel residues in a fluidized bed of inert Particles and a fixed-bed reactor. *Energy Fuels.*, 2016;30:4858-4868. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00328>.
- [34] Aburto J, Moran M, Galano A, Torres-García E. Non-isothermal pyrolysis of pectin: a thermochemical and kinetic approach, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015;112:94-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.012>.
- [35] Brachi P, Miccio F, Miccio M, Ruoppolo G. Isoconversional kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operating conditions, *Fuel Processing Technology*, 2015;130:147-154. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.043>.
- [36] Strezov V, Lucas JA, Evans TJ, Strezov L. Effect of heating rate on the thermal properties and devolatilisation of coal. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2004;78:385-397. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000046105.01273.61>.



- 
- [37] Gomez C, Velo E, Barontini F, Cozzani V. Influence of secondary reactions on the heat of pyrolysis of biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009;48:10222-10233. <https://doi.org/10.1021/ie9007985>.
- [38] Vyazovkin S. Activation Energies and Temperature Dependencies of the Rates of Crystallization and Melting of Polymers, *Polymers* 2020;12:1070. <https://doi.org/10.3390/polym12051070>.
- [39] L'vov BV, Galwey AK. Interpretation of the kinetic compensation effect in heterogeneous reaction: thermochemical approach, *Int. Rev. in Phys. Chem.* 2013;32:515-557. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2013.802109>.
- [40] Vyazovkin S. Kinetic effects of pressure on decomposition of solids. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2020;39:35-66. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2019.1691319>.
- [41] Fogler HS. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood cliffs, NJ, 1992 (Chapter 11). ISBN-13:978-0-13-388751-8.
- [42] Valente JS, Rodriguez-Gattorno G, Valle-Orta M, Torres-Garcia E. Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides, *Mat. Chem. Phys.*, 2012;133:621-629. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.026>.
- [43] Arai T, Biely P, Uhliaríková I, Sato N, Makishima S, Mizuno M, Nozaki K, Kaneko S, Amano Y. Structural characterization of hemicellulose released from corn cob in continuous flow type hydrothermal reactor, *J. Bioscience and Bioengineering.*, 2019;127:222-230. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.07.016>.
- [44] Galano A, Aburto J, Sadhukhan J, Torres-García E. A combined theoretical/experimental investigation on the mechanism of lignin pyrolysis: Role of heating rates and residence times. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2017;128:208-216. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.009>.
- [45] Cherdhirankorn, T., Harmandaris, V., Juhari, A., Voudouris, P., Fytas, G., Kremer, K., et al., 2009. Fluorescence correlation spectroscopy study of molecular probe diffusion in polymer melts. *Macromolecules* 42, 4858–4866. <https://doi.org/10.1021/ma900605z>.
- [46] Yang H, Yan R, Chen H, Ho Lee D, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 2007;86:1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- [47] Tavakolian M, Jafari SM, van de Ven TGM. A Review on Surface Functionalized Cellulosic Nanostructures as Biocompatible Antibacterial Materials, *Nano-Micro Lett.*, 2020;12:73. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0408-4>.
- [48] Worzakowska M, Torres-Garcia E, Grochowicz M. Kinetics of the oxidative decomposition of potato-starch-gpoly(phenyl methacrylate) copolymers, *Polymer Degradation and Stability*. 2015;120:384-391. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.023>.
- [49] Mishra RK, Lu Q, Mohanty K. Thermal behaviour, kinetics and fast pyrolysis of Cynodon dactylon grass using Py-GC/MS and Py-FTIR analyser. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2020;150:104887. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104887>.
- [50] Gogoi M, Konwar K, Bhuyan N, Chandra Borah R, Chandra Kalita A, Prasad Nath H, Saikia N, Assessments of pyrolysis kinetics and mechanisms of biomass residues using



---

thermogravimetry. Bioresource Technol. Rep., 2018;4:40-49.  
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.08.016>.

[51] Nyombi A, Williams M, Wessling R. Determination of kinetic parameters and thermodynamic properties for ash (Fraxinus) wood sawdust slow pyrolysis by thermogravimetric analysis. J. Energy Sources, A: Recovery, Utilization, Environ. Effects., 2018;40:2660-2670. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1502846>.

[52] Mian I, Li X, Jian Y, Dacres OD, Zhong M, Liu J, Ma, F., Rahman, N. Kinetic study of biomass pellet pyrolysis by using distributed activation energy model and Coats Redfern methods and their comparison. Bioresour. Technol., 2019;294:122099. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122099>.