

# Análisis de gases desprendidos de residuos industriales de yuca (Manihot esculenta)


## Evolved gas analysis of cassava (Manihot esculenta) industrial waste

DOI: <http://dx.doi.org/10.17981/ingecuc.14.1.2018.10>

Artículo de investigación científica. Fecha de recepción: 18/11/2017. Fecha de aceptación: 28/04/2018.

**Alberto R. Albis A.** 

Universidad del Atlántico. Puerto Colombia (Colombia).  
albertoalbis@uniatlantico.edu.co

**Ever Ortiz Muñoz** 

Universidad del Atlántico. Puerto Colombia (Colombia).  
everortiz@uniatlantico.edu.co

**Ismael Enrique Piñeres Ariza** 

Universidad del Atlántico. Puerto Colombia (Colombia).  
ismaelpineros@mail.uniatlantico.edu.co

**Cindy Skarlett Ariza Barraza** 

Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica INCAPE. Santa Fe (Argentina).  
cindyskarlett@gmail.com

**Ana Katherine Díaz-Durán** 

Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires (Argentina).  
diaz@cnea.gov.ar

Para citar este artículo:

A. R. Albis Arrieta, E. Ortiz Muñoz, I. E. Piñeres Ariza, C. S. Ariza Barraza y A. K. Díaz-Durán, "Análisis de gases desprendidos de residuos industriales de yuca (Manihot esculenta)", *INGE CUC*, vol. 14, no. 1, pp. 113-121, 2018. DOI: <http://doi.org/10.17981/ingecuc.14.1.2018.10>

### Resumen

**Introducción**– La pirólisis de residuos agroindustriales es una alternativa para generar combustibles líquidos de segunda generación.

**Objetivo**– Determinar la cinética de la pirólisis de residuos industriales de yuca y de formación de productos.

**Metodología**– Se estudió la pirólisis de residuos provenientes de la industria del almidón de yuca utilizando termogravimetría acoplada a espectrometría de masas. Los datos termogravimétricos fueron ajustados al modelo cinético de distribución de energías de activación, siendo necesario el uso de solo un pseudocomponente.

**Resultados**– La pirólisis de las muestras calentadas a velocidades inferiores a 30 K/min mostró valores de los parámetros cinéticos diferentes a los de la pirólisis de las muestras calentadas a velocidades superiores a 50 K/min, lo cual sugiere un cambio de mecanismo con la velocidad de calentamiento. Los valores obtenidos de los parámetros cinéticos de la pirólisis de los residuos estudiados se encuentran en el rango reportado por la literatura para otros tipos de biomasa. Se identificaron 23 relaciones m/z en los gases desprendidos de la muestra con suficiente relación señal/ruido. Las señales de espectrometría de masas seleccionadas fueron ajustadas con el modelo DAEM utilizando los parámetros cinéticos obtenidos con los datos termogravimétricos.

**Conclusiones**– Se lograron buenos resultados de ajuste con el modelo DAEM de un solo pseudocomponente para la mayoría de las relaciones m/z. La falta de ajuste para algunas relaciones m/z se puede atribuir a reacciones secundarias en fase gaseosa.

**Palabras clave**– Análisis termogravimétrico; cinética; espectrometría de masas; pirólisis; biomasa

### Abstract

**Introduction**– The pyrolysis of agro-industrial waste is an alternative to produce second generation liquid fuels.

**Objective**– Determine the kinetics in the pyrolysis process of cassava industrial waste as well as of evolved product formation.

**Methodology**– Pyrolysis of waste from cassava starch processing was studied via thermogravimetric analysis coupled to mass spectrometry. Thermogravimetric data were adjusted to the distributed activation energy model with one pseudocomponent.

**Results**– Pyrolysis of samples heated at ramps below 30 K/min showed kinetics parameters with different values from the ones obtained for the samples heated at ramps above 50 K/min. This suggests a change in the pyrolysis reaction mechanism linked to heating rate. The kinetics parameters obtained in this work are in agreement with values reported for other biomass in literature. From the evolved gases, 23 m/z signals were identified with enough signal/noise ratio. Mass spectrometry signals were also adjusted with the distributed activation energy model using the kinetics parameters obtained from thermogravimetric data.

**Conclusions**– Satisfactory results were achieved with the DAEM model with one pseudocomponent for most of m/z ratio. The lack of adjustment in some m/z ratio can be attributed to secondary reactions in the gas phase.

**Keywords**– Thermogravimetric analysis; kinetics; mass spectroscopy; pyrolysis; biomass

## I. INTRODUCCIÓN

Después del arroz, el trigo y el maíz, la yuca es el producto agrícola básico más importante a nivel mundial, especialmente en las regiones tropicales donde constituye una significativa fuente calórica para la alimentación humana y animal. Adicionalmente, el almidón de yuca es materia prima para varios sectores de la industria alimenticia [1]. En el contexto del calentamiento global y el aumento de la población mundial debido a la alta eficiencia de producción, este tubérculo se perfila como un cultivo que contribuiría significativamente a la seguridad alimentaria mundial [2]. Con el aumento de su consumo se genera incremento de residuos generados durante su procesamiento. El más masivo de estos corresponde a la cáscara, cuya producción anual se estima en catorce millones de toneladas [3].

Diferentes estrategias se han propuesto para el aprovechamiento de este residuo, incluyendo su uso en alimentación animal, utilización como adsorbente y precursor de adsorbentes, aprovechamiento energético a partir de procesos de pirólisis, gasificación y producción de bioetanol [2], [3], [4], [5], [6], [7]. Entre estos, la pirólisis es una excelente opción para la producción de combustibles líquidos [8], [9].

## II. REVISIÓN LITERARIA

Para el estudio de la cinética de pirólisis, una de las técnicas más ampliamente usadas es la termogravimetría. El comportamiento termogravimétrico de diferentes tipos de biomasa se ha descrito extensamente, sin embargo, hay pocos estudios detallados sobre la distribución de productos específicos en función del tiempo y la temperatura de reacción. Esta clase de investigación requiere la identificación y cuantificación de los productos de devolatilización simultáneamente con la descomposición térmica. La técnica simultánea de análisis termogravimétrico-espectrometría de masas, TG-MS, cumple con estos requerimientos. Ciertamente, esta combinación ha sido identificada como una de las herramientas más versátiles y eficientes para este tipo de estudios [10], [11], [12]. El análisis termogravimétrico permite estimar los parámetros cinéticos del proceso, mientras que la espectrometría de masas permite identificar la evolución de los productos en función del tiempo y la temperatura.

Usando la técnica TG/MS, la literatura reporta la cinética de pirólisis y la formación de productos de residuos de semillas de uva, semillas de cereza y cáscara de almendras [12], tallos de tabaco [13], aserrín de pino [14] y cáscara de maní [15], entre otros [16]. Varios estudios de la pirólisis de residuos industriales de yuca se han publicado, incluyendo el uso de reactores tubulares de lecho fijo [9], [17], reactores de lecho fluidizado [18], [19], reactores de caída libre [20] y balanza termogravimétrica [7],

[21]; sin embargo, se cuenta con muy poca información que analice los gases producidos en la pirólisis de los residuos industriales de yuca.

En este trabajo se estudió la pirólisis de residuos de la industria del almidón de yuca (RIY) usando la técnica TG-MS a diferentes velocidades constantes de calentamiento y programas isotérmicos por pasos para determinar la cinética de reacción. Los parámetros cinéticos de la reacción de pirólisis fueron obtenidos a partir de los datos termogravimétricos, los cuales se usaron para modelar la cinética de las relaciones asociadas a señales masa/carga que mostraron mayor variación en su comportamiento. La cinética de la pirólisis de los RIY se estimó usando el modelo de distribución de energías de activación, DAEM.

## III. METODOLOGÍA

### A. Materiales

Los RIY se obtuvieron de procesadoras de almidón del municipio de San Juan de Betulia, departamento de Sucre, Colombia. Los residuos fueron lavados inicialmente con agua de acueducto para remover impurezas de tierra. Posteriormente, se lavaron con agua destilada, se secaron a 378 K y se trituraron. Las muestras con tamaño de partícula entre 200 y 400  $\mu\text{m}$  se almacenaron en desecador hasta su análisis.

### B. Caracterización de los residuos

El análisis próximo de los residuos de estudio se determinó así: contenido de ceniza con la norma ASTM D3172 - 89(02), materia volátil con la norma ASTM D3175 - 89(02), la humedad residual con la norma ASTM D3173 - 87 y el poder calorífico bajo la norma ASTM D2015 - 89(00). El análisis elemental determinó el contenido de: azufre con la norma ASTM D3177, carbono e hidrógeno con la norma ASTM D3178, ISO 609 y UNE 32112 y nitrógeno con la norma ASTM D3179. El contenido de oxígeno se midió por diferencia una vez obtenido el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre.

### C. Análisis de gases desprendidos

Los análisis de gases desprendidos (AGD) se ejecutaron usando una balanza termogravimétrica (TA Instruments, TGA 2920) acoplada a un espectrómetro de masas (QMS BALZER, ThermoStar™) usando un capilar de silicio, el cual se mantiene termalizado a 473 K con el objeto de evitar la condensación de los gases de evolución. El límite de detección de la balanza y del espectrómetro de masas es menor a 0.1  $\mu\text{g}$  y 1 ppm, respectivamente. El control y adquisición de datos de la balanza y del espectrómetro de masas se implementó con los programas Universal Analysis y Quadstar, respectivamente.

Se usaron programas de calentamiento lineal (10, 30, 50 y 100 K/min) y un programa de calentamiento usando procesos de calentamiento lineal intercalados con procesos isotérmicos (programa tipo escalera). En todos los experimentos se usó helio de ultra alta pureza (grado 5) como atmósfera inerte y gas de purga. Las masas seleccionadas para ser analizadas se determinaron usando un experimento preliminar de sondeo que corresponde a monitorear en forma continua y cíclicamente la variable masa/carga en el rango de 1 a 120, en tanto la muestra se calienta linealmente a 10 K/min. A partir de este experimento se seleccionaron aquellos canales de masa/carga que presentaron señal por encima de la línea base.

*D. Modelo de distribución de energías de activación*

En este modelo, la velocidad de conversión másica se expresa en función de un número de conjuntos de reacciones que comparten el mismo valor de factor de frecuencia ( $A_j$ ), y cuyos valores de energías de activación se encuentran distribuidos de forma normal con una energía de activación promedio  $E_{0j}$  y desviación estándar de la energía de activación  $s_j$  [22].

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

Donde  $Y^{calc}$  representa la velocidad de conversión de la muestra o la intensidad de señal de una relación masa/carga,  $m/z$ ;  $M$  es el número de conjuntos de reacciones necesarias pseudocomponentes de la muestra;  $c_j$  es una constante de proporcionalidad para la  $j$ -ésima reacción; y  $dx_j/dt$  es la velocidad de aparición o desaparición del componente o pseudocomponente  $j$  [23], [24], [25], la cual se calcula como:

$$\frac{dx_j}{dt}(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[\mu_j^2] \exp[0,75\mu_j^2] \frac{dX_j(t, \mu_j)}{dt} d\mu_j \tag{2}$$

en donde  $\mu_j = 2(E - E_{0j})/(\sqrt{2} s_j)$  y es la solución de  $dx_j/dt$  para el tiempo  $t$  y el valor de la energía de activación  $E$ .

En este trabajo, las relaciones de intensidad de señal  $m/z$  fueron normalizadas con respecto a la intensidad de señal de la relación  $m/z = 3$ . La solución de la ecuación (2) se codificó en Matlab con las aproximaciones descritas en [26].

IV. RESULTADOS

*A. Caracterización de los residuos de yuca*

Los análisis próximo y último de los RIY se muestran en la Tabla 1. Estos coinciden con los reportados en la literatura para este tipo de biomasa [7], [27]. Igualmente, el valor del poder calorífico se encuentra dentro del rango reportado [7], [17]. El contenido de ceniza y el poder calorífico superior muestran que los RIY son apropiados para su uso como materia prima para procesos de pirólisis, gasificación y combustión.

TABLA 1. ANÁLISIS PRÓXIMO Y ÚLTIMO DE LOS RESIDUOS INDUSTRIALES DE YUCA UTILIZADOS EN ESTE ESTUDIO.

Análisis próximo	
Humedad residual (%)	13,74
Ceniza (% base seca)	2,53
Material volátil (%)	87,48
Carbono fijo (%)	9,99
Poder calorífico (BTU/lb)	7403
Análisis último	
C (%)	43,21
H (%)	6,01
N (%)	ND
S (%)	0,06
O (%)	50,72

Fuente: Autores

*B. Análisis termogravimétrico*

Los termogramas de las muestras de RIY a las velocidades de calentamiento 10, 30, 50 y 100 K/min se muestran en la figura 1a. Se aprecia que para las velocidades de calentamiento 10 y 30 K/min el porcentaje de carbonizado a 873 K es 21,3 % y 22,4 %, respectivamente; mientras que para las velocidades de calentamiento más altas 50 y 100 K/min, el porcentaje de carbonizado es 15,6 % y 15,9 %, respectivamente. Esto muestra una reducción de 5 puntos porcentuales de carbonizado cuando la muestra se somete a velocidades de calentamiento elevadas.

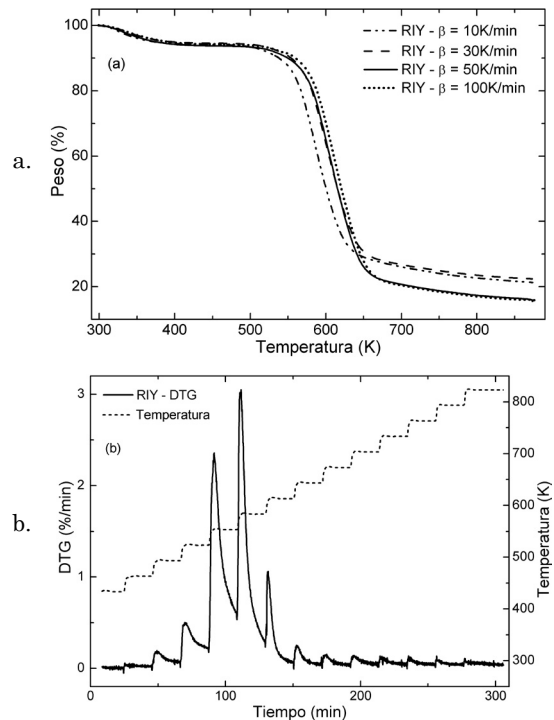


Fig. 1. Termogramas de los RIY a) usando calentamiento lineal de 10, 30, 50 y 100 K/min y b) calentamiento escalonado.

Fuente: Autores

En la figura 1b se muestra el termograma DTG de la muestra de RIY que se calentó con el programa de temperatura tipo escalera que se observa en la misma figura. La presencia de numerosos picos corresponde a cada uno de los procesos isotérmicos del programa de calentamiento. La forma de los termogramas coincide con los reportados para el mismo tipo de residuos en la literatura [7], [17], [28], en los cuales se observa un primer evento de pérdida de peso que se atribuye a la pérdida de humedad y el evento principal de pirólisis, que, en el termograma DTG, corresponde a un solo pico bien definido (Fig. 2).

En la Tabla 2, se muestran los resultados del ajuste de los datos de velocidad de conversión al modelo DAEM con un solo pseudocomponente. Los resultados permiten inferir que se presentan dos regímenes de calentamiento que ocasionan variación en el valor de los parámetros del modelo, específicamente en el valor del factor de frecuencia A: un régimen de calentamiento lento que corresponde a las velocidades de calentamiento 10, 30 y escalonado isotérmico, y un régimen de calentamiento rápido correspondiente a velocidades de calentamiento de 50 y 100 K/min. Los valores de los parámetros obtenidos fueron promediados para cada régimen y las curvas de velocidades de conversión se modelaron como se muestra en la figura 2. A pesar de que para el modelado de la pirólisis de la biomasa la literatura sugiere el uso de tres pseudocomponentes en la ecuación (1) [29], en este trabajo se encontró que, para la pirólisis de los RIY, el uso de un número mayor de pseudocomponentes en el modelo DAEM no mejora apreciablemente el ajuste de los datos (medido como el error estándar de la regresión), pero sí introduce parámetros adicionales innecesarios. Por esta razón, se decidió trabajar con sólo un pseudocomponente. En la Fig. 2 se observa un muy buen ajuste de los datos experimentales al modelo DAEM con un pseudocomponente. El buen ajuste del modelo con sólo un pseudocomponente se

debe, probablemente, a que la curva de velocidad de conversión no presenta varios picos, sino la forma característica de un evento de descomposición directa (sin procesos intermedios) y de un solo componente. Sin embargo, no se espera que éste sea el mecanismo real de la pirólisis de los RIY debido a que esta muestra está constituida por los componentes típicos de la biomasa, celulosa, hemicelulosa y lignina, que probablemente presentan mecanismos de descomposición complejos [30], [31]. Si bien este comportamiento no es de esperarse, sí simplifica el comportamiento de la descomposición del residuo en los reactores de pirólisis, permitiendo un control más sencillo de la reacción al presentarse un solo rango de descomposición.

Los valores obtenidos de la energía de activación y el factor de frecuencia con este modelo se encuentran en el rango reportado en la literatura para otras biomásas que también usaron el modelo DAEM, aunque en la mayoría de los casos dichos trabajos usan más de un pseudocomponente [14], [29], [32]. Pero aun es más importante resaltar que los valores de la energía de activación obtenidos en este trabajo se encuentran dentro del rango reportado para biomásas de residuos de raíces de yuca obtenidos utilizando otros modelos [7], [21], ratificando la aplicación de modelos DAEM a procesos de pirólisis y su potencial aplicación para el modelado de reactores de pirólisis.

C. Espectrometría de masas

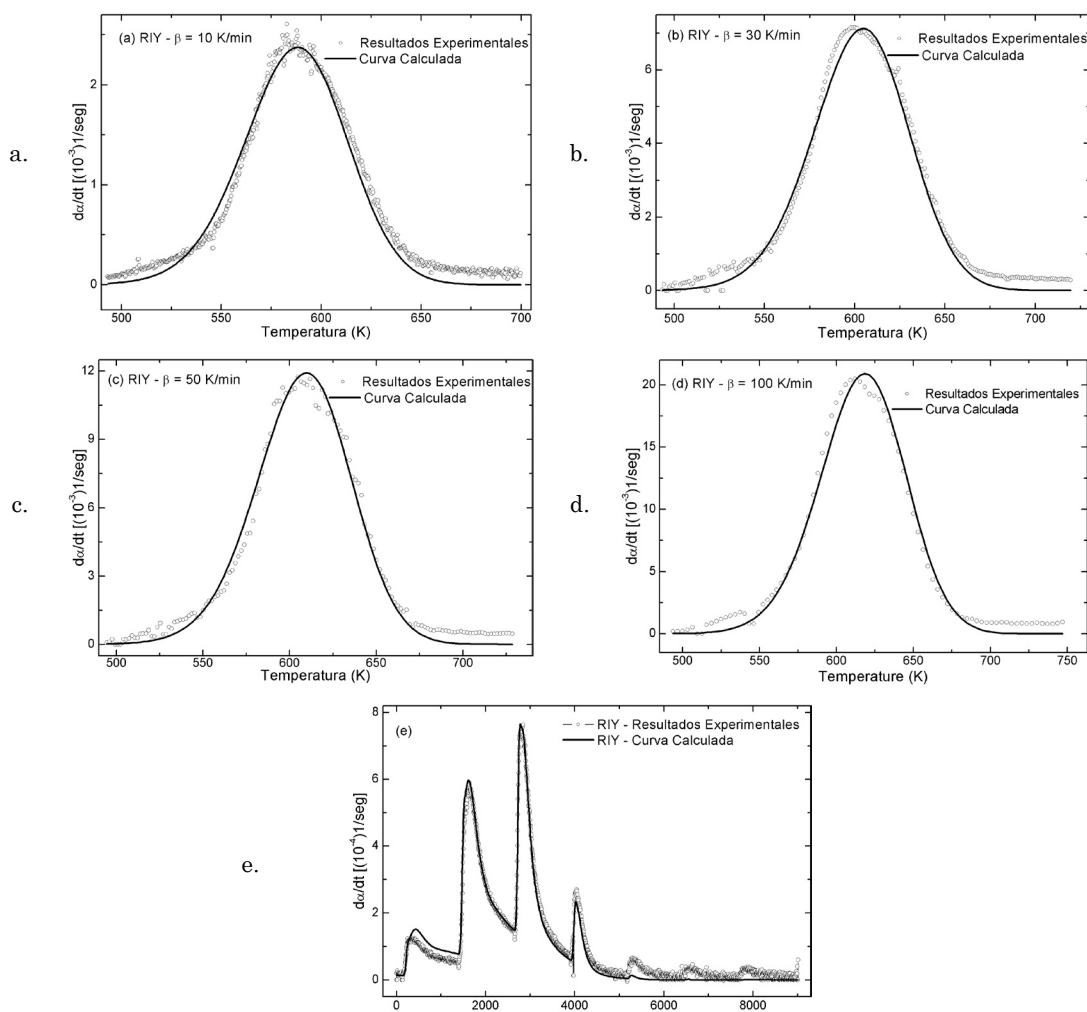
Durante la pirólisis de los RIY se detectan cantidades significativas de agua, las cuales corresponden a las señales  $m/z = 17$  y  $18$ . Ésta aparece como producto de reacciones de deshidratación de la celulosa y hemicelulosa [16]. De forma similar, se detecta la formación de  $CO_2$  ( $m/z = 22$  y  $44$ ) producto de la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina; este es uno de los productos que presenta un perfil de

TABLA 2. PARÁMETROS ESTIMADOS CON EL MODELO DAEM CON 1 PSEUDOCOMPONENTE.

Velocidad de calentamiento (K/min)	Parámetro				
	c	A (1/s)	$E_0$ (kJ/mol)	$\sigma(\kappa\theta/\mu\text{ol})$	SE*
10	1,82E+00	2,18E+15	1,97E+05	1,37E+04	1,02E-04
30	1,87E+00	3,56E+15	1,99E+05	1,42E+04	2,67E-04
Escalones isotérmicos	1,75E+00	3,56E+15	1,99E+05	1,42E+04	2,16E-05
Promedio	1,81E+00	3,10E+15	1,98E+05	1,40E+04	1,30E-04
Desviación estándar	6,00E-02	8,00E+14	1,00E+03	3,00E+02	1,00E-04
50	1,87E+00	6,11E+15	2,01E+05	1,43E+04	4,52E-04
100	1,87E+00	7,72E+15	2,01E+05	1,45E+04	6,60E-04
Promedio	1,87E+00	6,90E+15	2,01E+05	1,44E+04	5,56E-04
Desviación estándar	3,00E-04	1,00E+15	2,00E+02	1,00E+02	1,00E-04

\* Error estándar de la regresión del modelo.

Fuente: Autores.



**Fig. 2.** Ajuste de los datos de velocidad de conversión al modelo DAEM con un pseudocomponente.  
Fuente: Autores

intensidad de señal  $m/z$  más complejo en la pirólisis de los RIY. La producción de  $\text{CO}_2$  se presenta también por las reacciones de descarboxilación de la lignina a altas temperaturas y por las reacciones secundarias que ocurren en la fase gaseosa por el rompimiento de enlaces alifáticos débiles [33]. Es bien conocido que el gas de síntesis, además de contener  $\text{CO}_2$ , también contiene metano ( $m/z = 14$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) e hidrógeno [14], sin embargo, este último no se observó durante la pirólisis de RIY, probablemente debido a las bajas temperaturas en las que se lleva a cabo la pirólisis de esta biomasa. En la primera etapa de la pirólisis a bajas temperaturas, estos gases son esencialmente resultado del proceso de descomposición térmica de la hemicelulosa; a mayores temperaturas los picos de producción corresponden principalmente a la descomposición térmica de la celulosa, mientras que la lignina aporta a la producción de todos estos

gases a lo largo de todo el rango de temperatura de la pirólisis, siendo este aporte más significativo a temperaturas elevadas [15]. La relación  $m/z = 30$  se asocia principalmente a la presencia de formaldehído y la relación  $m/z = 58$  a un conjunto de compuestos entre los cuales se encuentran isobutano, propanal, acetona y propanol; estos se deben principalmente a la degradación de la celulosa [16]. El grupo metoxi ( $m/z = 31$ ) se presenta debido a la producción de una gran cantidad de compuestos volátiles oxigenados provenientes de la descomposición de la celulosa y hemicelulosa [13].

En la Tabla 3, se muestran las relaciones masa/carga de las especies desprendidas que presentaron suficiente relación intensidad/ruido durante el calentamiento de las muestras, que fueron ajustadas al modelo DAEM, y se indica la posible molécula que origina la relación masa/carga, incluyendo la

bondad del ajuste de cada  $m/z$  para cada una de las velocidades de calentamiento en los experimentos TG/MS, según estudios previos [13], [14], [17]. El ajuste del modelo DAEM con un pseudocomponente se muestra en la Fig. 3 para algunas relaciones  $m/z$  y velocidades de calentamiento. En el material suplementario se encuentra el ajuste para todas las relaciones  $m/z$  y velocidades de calentamiento. El ajuste se ejecutó con los valores promedios de  $A$ ,  $E_0$  y  $\sigma$  mostrados en la Tabla 2, usando como parámetro de ajuste el valor  $c$  para cada  $m/z$ . El rango de temperatura en el cual evolucionan las especies responsables de las diferentes relaciones  $m/z$  coincide con el respectivo rango de temperatura en el cual aparece el pico DTG asociado al evento principal de pirólisis.

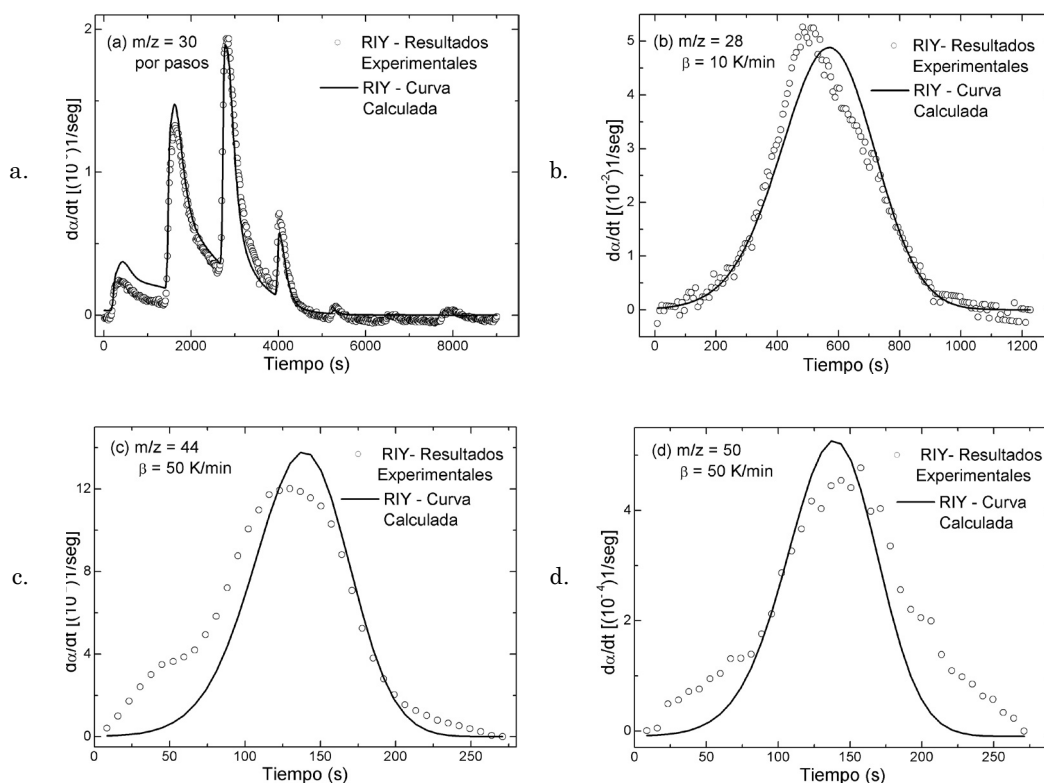
En la Fig. 3a se muestra el ajuste para la relación  $m/z = 30$  para el programa de calentamiento por escalones isotérmicos; se observa un muy buen ajuste del modelo con todos los programas de calentamiento para esta relación  $m/z$ . Para las relaciones  $m/z$  que se ajustan al modelo DAEM utilizando los parámetros obtenidos con el ajuste de los datos ter-

mogravimétricos, se puede concluir que las especies que originan dichos fragmentos son el resultado de las reacciones de la descomposición de la biomasa y no participan en reacciones en fase gaseosa. En la Fig. 3b, se comparan los datos experimentales para la relación  $m/z = 28$  a la velocidad de calentamiento 10 K/min. Nuevamente se observa un buen ajuste al modelo DAEM, sin embargo, para esta relación  $m/z$ , el modelo no ajusta bien para el programa por escalones isotérmicos, posiblemente porque las moléculas que originan esta relación  $m/z$  se empiezan a producir antes de la temperatura que se seleccionó como inicio de la pirólisis. En la Fig. 3c se muestra el ajuste al modelo de la relación  $m/z = 44$  cuando la muestra se calienta a 50 K/min. Se observa un hombro a temperaturas por debajo del pico de mayor intensidad que no puede ser ajustado con el modelo DAEM con un pseudocomponente. Finalmente, en la Fig. 3d se observa un ajuste muy pobre para la relación  $m/z = 50$  cuando la muestra se calienta a 50 K/min, posiblemente debido a reacciones en fase gaseosa entre las especies evolucionadas de la biomasa.

TABLA 3. RELACIONES  $m/z$  IDENTIFICADAS EN LOS GASES DESPRENDIDOS DURANTE LA PIRÓLISIS DE RIY Y BONDAD DEL AJUSTE DEL MODELO DAEM A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO.

Velocidad de calentamiento (K/min)		10	50	100	Isotérmica escalonada
$m/z$	Fragmento/molécula	Bondad del ajuste al modelo DAEM			
12	C	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno
14	metano	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	No Ajusta
17	H <sub>2</sub> O	Muy bueno	Bueno	Muy bueno	Bueno
18	H <sub>2</sub> O	Muy bueno	Bueno	Muy bueno	Bueno
22	CO <sub>2</sub>	Bueno	Bueno	Bueno	No Ajusta
26	furfural, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CN	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno
28	CO	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	No Ajusta
30	formaldehido	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno
31	CH <sub>3</sub> O+	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno
32	metanol	Muy bueno	Bueno	Muy bueno	No Ajusta
40	furfural	Muy bueno	Bueno	Bueno	Bueno
44	CO <sub>2</sub>	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
46	NO <sub>2</sub>	Bueno	Muy bueno	Bueno	Bueno
50	furfural	Bueno	No Ajusta	No Ajusta	Muy bueno
51	furfural, benceno	Bueno	Bueno	Bueno	Muy bueno
55	ciclohexanona, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, 3-etil 2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona, 1,4-dimetilciclohexano, C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O+	Bueno	Bueno	Bueno	Muy bueno
56	No identificada	Muy bueno	Muy bueno	Bueno	Muy bueno
58	isobutano, propanal, acetona, propanol	Muy bueno	Muy bueno	Bueno	Muy bueno
60	ácido acético, ácido dodecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico	Muy bueno	Muy bueno	Bueno	Muy bueno
69	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	Muy bueno	Bueno	Bueno	Muy bueno
81	2-furanmetanol acetato	Bueno	Bueno	No Ajusta	Bueno
84	2-metil-(E)-2-butenal, 2(5H)-furanona	Muy bueno	Bueno	Bueno	Muy bueno
98	1,2-ciclopentanediona, 4-metil-5H-furan-2-ona, 3-furanmetanol, ciclohexanona, 2-furanmetanol acetato	Bueno	No Ajusta	No Ajusta	Muy bueno

Fuente: Autores



**Fig. 3.** Ajuste del modelo DAEM con un pseudocomponente para relaciones  $m/z$  obtenidas a velocidades de calentamiento seleccionadas.  
Fuente: Autores

#### IV. CONCLUSIONES

Se estudió el proceso de pirólisis de residuos provenientes de la industria del almidón de yuca a través de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas. El análisis cinético se realizó utilizando el modelo de distribución de energías de activación y sólo fue necesario el uso de un conjunto de reacciones para el ajuste de los datos termogravimétricos. Los resultados muestran valores diferentes de los parámetros cinéticos para velocidades de calentamiento inferiores a 30 K/min y velocidades de calentamiento superiores a 50 K/min. Esto sugiere un cambio de mecanismo con la velocidad de calentamiento.

Se identificaron 23 relaciones  $m/z$  con suficiente relación señal/ruido en los gases desprendidos durante la pirólisis de los RIY. Para cada señal  $m/z$  se modelaron los datos obtenidos con los parámetros cinéticos ajustados de los respectivos termogramas y se obtuvieron buenos resultados de ajuste con el modelo DAEM de un solo pseudocomponente para la mayoría de las relaciones  $m/z$ . La falta de ajuste al modelo DAEM para algunas relaciones  $m/z$  se puede atribuir a que estas especies se producen no sólo a partir de la descomposición de la biomasa sino también en reacciones secundarias en la fase gaseosa.

#### V. FINANCIAMIENTO

Este trabajo es derivado del proyecto de investigación titulado “Obtención de bio-oil mejorado y evaluación de la potencialidad de obtención de insumos de mayor valor agregado a través de la pirólisis catalítica de la biomasa subproducto de procesos agroindustriales”, financiado por COLCIENCIAS y la Universidad del Atlántico, bajo el contrato No 44842-281-2015. Fecha de inicio: 03-06-2015. Fecha de finalización: 03-06-2017.

#### REFERENCIAS

- [1] N. J. Tonukari, “Cassava and the future of starch,” *Electron. J. Biotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 5-8, 2004. <http://dx.doi.org/10.2225/vol7-issue1-fulltext-i02>
- [2] S. Mombo, C. Dumat, M. Shahid y E. Schreck, “A socio-scientific analysis of the environmental and health benefits as well as potential risks of cassava production and consumption,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 1-15, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8190-z>
- [3] A. Adekunle, V. Orsat y V. Raghavan, “Lignocellulosic bioethanol: A review and design conceptualization study of production from cassava peels,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 64, pp. 518-530, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.064>

- [4] H. A. Acosta Arguello, C. A. Barraza Yance y A. R. Albis Arrieta, "Adsorción de cromo (VI) utilizando cáscara de yuca (Manihot esculenta) como biosorbente: Estudio cinético," *Ingeniería y Desarrollo*, vol. 35, no. 1, 2017. <http://dx.doi.org/10.14482/inde.33.2.6368>
- [5] A. R. Albis Arrieta, J. Martínez y P. Santiago, "Remoción de Zinc (II) de soluciones acuosas usando cáscara de yuca (Manihot esculenta): Experimentos en columna/ Removal of zinc (II) from aqueous solutions using cassava peel (Manihot esculenta): column experiments," *Prospectiva*, vol. 15, no. 1, pp. 16-28, 2017.
- [6] A. R. Albis Arrieta, J. D. Ortiz Toro y J. E. Martínez De la Rosa, "Remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas usando cáscara de yuca (Manihot esculenta): Experimentos en columna," *INGE CUC*, vol. 13, no. 1, pp. 42-52, 2017.
- [7] E. R. Zanatta et al., "Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 125, no. 1, pp. 437-445, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5378-x>
- [8] J. Corton et al., "Expanding the biomass resource: sustainable oil production via fast pyrolysis of low input high diversity biomass and the potential integration of thermochemical and biological conversion routes," *Appl Energy*, vol. 177, pp. 852-862, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.088>
- [9] O. L. Ki, A. Kurniawan, C. X. Lin, Y.-H. Ju y S. Ismadji, "Bio-oil from cassava peel: a potential renewable energy source," *Bioresour. Technol.*, vol. 145, pp. 157-161, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.122>
- [10] K. Jayaraman, M. V. Kok y I. Gokalp, "Combustion properties and kinetics of different biomass samples using TG-MS technique," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 127, no. 2, pp. 1361-1370, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6042-1>
- [11] W. Groenewoud y W. De Jong, "The thermogravimetric analyser-coupled-Fourier transform infrared/mass spectrometry technique," *Thermochim. Acta*, vol. 286, no. 2, pp. 341-354, 1996. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(96\)02940-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(96)02940-1)
- [12] G. Özsin y A. E. Pütün, "Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR," *Waste Manag.*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.020>
- [13] S. Polat, E. Apaydin-Varol y A. E. Pütün, "Thermal decomposition behavior of tobacco stem Part I: TGA-FTIR-MS analysis," *Energy Sourc. A Recov. Util. Environ. Effects*, vol. 38, no. 20, pp. 3065-3072, 2016. <https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1129373>
- [14] T. Chen, J. Zhang y J. Wu, "Kinetic and energy production analysis of pyrolysis of lignocellulosic biomass using a three-parallel Gaussian reaction model," *Biore-sour. Technol.*, vol. 211, pp. 502-508, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.091>
- [15] X. Yao, K. Xu y Y. Liang, "Analytical Pyrolysis Study of Peanut Shells using TG-MS Technique and Characterization for the Waste Peanut Shell Ash," *J. Residuals Sci. Technol.*, vol. 13, no. 4, 2016.
- [16] A. Malika, N. Jacques, B. Fatima y A. Mohammed, "Pyrolysis investigation of food wastes by TG-MS-DSC technique," *Biomass Convers. Biorefin.*, vol. 6, no. 2, pp. 161-172, 2016. <https://doi.org/10.1007/s13399-015-0171-9>
- [17] P. Weerachanchai, C. Tangsathitkulchai y M. Tangsathitkulchai, "Characterization of products from slow pyrolysis of palm kernel cake and cassava pulp residue," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 12, pp. 2262-2274, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0116-3>
- [18] A. Pattiya y S. Suttibak, "Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 95, pp. 227-235, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.010>
- [19] A. Pattiya, J. O. Titiloye y A. V. Bridgwater, "Fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantation for bio-oil production," *Carbon*, vol. 51, p. 51.59, 2009.
- [20] A. Pattiya, S. Sukkasi y V. Goodwin, "Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor," *Energy*, vol. 44, no. 1, pp. 1067-1077, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.035>
- [21] P. Weerachanchai, C. Tangsathitkulchai y M. Tangsathitkulchai, "Comparison of pyrolysis kinetic models for thermogravimetric analysis of biomass," *Suranaree J. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 4, 2010.
- [22] G. Várhegyi, P. Szabó y M. J. Antal, "Kinetics of charcoal devolatilization," *Energy fuels*, vol. 16, no. 3, pp. 724-731, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00971-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00971-0)
- [23] G. Várhegyi, M. J. Antal Jr, E. Jakab y P. Szabó, "Kinetic modeling of biomass pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 42, no. 1, pp. 73-87, 1997.
- [24] G. Várhegyi, Z. Czégény, E. Jakab, K. McAdam y C. Liu, "Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, no. 2, pp. 310-322, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.08.008>
- [25] G. Várhegyi, P. Szabó, F. Till, B. Zelei, M. J. Antal y X. Dai, "TG, TG-MS, and FTIR characterization of high-yield biomass charcoals," *Energy fuels*, vol. 12, no. 5, pp. 969-974, 1998. <https://doi.org/10.1021/ef9800359>
- [26] A. Albis, E. Ortiz, A. Suárez y I. Piñeres, "TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (*Theobroma grandiflorum*)," *J. Therm. Anal. Calorim.*, pp. 1-9, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3227-8>
- [27] J. P. S. Veiga, T. L. Valle, J. C. Feltran y W. A. Bizzo, "Characterization and productivity of cassava waste and its use as an energy source," *Renew. energy*, vol. 93, pp. 691-699, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.078>
- [28] J. Yue y C. Zuo, "Study on pyrolysis of cassava residues in N<sub>2</sub> atmosphere," *Kezhaisheng Nengyuan/Renew. Energy Resour.*, vol. 27, no. 4, pp. 47-50, 2009.
- [29] J. Cai, W. Wu y R. Liu, "An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 36, no. 0, pp. 236-246, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.052>
- [30] F.-X. Collard y J. Blin, "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, no. 0, pp. 594-608, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- [31] X. Cao et al., "Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: Characterization and overall distribution of their biochars and volatiles," *Bioresour. Technol.*, vol. 155, pp. 21-27, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.006>
- [32] J. Cai y L. Ji, "Pattern search method for determination of DAEM kinetic parameters from nonisothermal TGA data of biomass," *J. Math. Chem.*, vol. 42, no. 3, pp. 547-553, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10910-006-9130-9>
- [33] A. Meng, H. Zhou, L. Qin, Y. Zhang y Q. Li, "Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 28-37, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.013>



**Alberto R. Albis A.** recibió su título en Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia en 2004 y de la misma universidad, como Doctor en Ciencias – Química en 2010. Actualmente se desempeña como profesor asociado en la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Atlántico donde también lidera el grupo Bioprocesos. Sus intereses de investigación incluyen la remoción de contaminantes y pirólisis. <http://orcid.org/0000-0003-1758-1385>

**Ever Ortiz Muñoz** es licenciado en Física y Matemáticas de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Asimismo, magíster y doctor en Ciencias-Física de la Universidad del Valle. Su área de estudio se encuentra en la caracterización térmica, eléctrica y estructural de materiales con énfasis en conductores iónicos y/o superiónicos. Es docente asociado de tiempo completo de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad del Atlántico. <http://orcid.org/0000-0002-3320-1111>

**Ismael Enrique Piñeres Ariza** es licenciado en Matemáticas y Física de la Universidad del Atlántico y doctor en Ciencias Físicas de la Universidad del Atlántico. Sus investigaciones se centran en el estudio de transiciones de fases estructurales, cambios de estados, la conductividad iónica en estado sólido y la superconductividad. <http://orcid.org/0000-0003-4871-6211>

**Cindy Skarlett Ariza Barraza** recibió su título de ingeniería química en el 2013 de la Universidad del Atlántico (Barranquilla, Colombia). Sus investigaciones abarcan áreas relacionadas con procesos termoquímicos, petroquímica, reología, química analítica instrumental e ingeniería ambiental. Se desempeñó como docente universitaria en la Universidad del Atlántico y actualmente se encuentra en el tercer año de doctorado en Ingeniería Química en la Universidad Nacional del Litoral (Santa Fe, Argentina). Es investigadora doctoral en el Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica INCAPE (Santa Fe, Argentina). <https://orcid.org/0000-0002-9326-2223>

**Ana Katherine Díaz-Durán** es licenciada en Química egresada de la Universidad del Atlántico en el año 2012. Desarrolló su trabajo de grado en la UNAM (México) en el área de electroquímica y fue becaria joven investigadora en el año 2014 en el Departamento de Física de la Universidad del Atlántico. Actualmente realiza el doctorado en Química Inorgánica, Analítica y Fisicoquímica en la Universidad de Buenos Aires (Argentina) y trabaja en la Comisión Nacional de Energía Atómica de la Argentina por medio de una beca latinoamericana del CONICET. <https://orcid.org/0000-0002-3513-1495>