

# Determinación de los parámetros cinéticos de degradación térmica de los subproductos de las plantas de beneficio mediante análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial

## Determination of Kinetic Parameters of Thermal Degradation of Palm Oil Mill By-Products Using Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry

### AUTORES

#### Jesús A. García N.

Investigador Titular. Director de la División de Procesos y Usos. Cenipalma. jgarcia@cenipalma.org

#### Manuel García P.

Profesor Asistente. Departamento de Ingeniería de Sistemas Biológicos, Universidad del Estado de Washington, Pullman, Washington.

#### Keshav C. Das

Ingeniero Miembro de Asabe. Profesor Asociado. Departamento de Ingeniería Biológica y Agrícola. Centro para la Refinación y Ciclaje de Carbono. Universidad de Georgia, Atenas (Georgia). kdas@engr.uga.edu

### Palabras CLAVE

Calorimetría diferencial de barrido (CDB), Racimos vacíos de fruta o tusas, Biomasa de palma de aceite, Fibra de palma de aceite, Cuesco de palma de aceite, Pirólisis, Análisis térmico, Termogravimétrico (TG).

Differential scanning calorimetry (DSC), Empty fruit bunches (EFB), Oil palm biomass, Oil palm fiber, Oil palm shell, Pyrolysis, Thermal analysis, Thermogravimetric (TG).

Recibido: 18 septiembre 2008

Aceptado: 28 enero 2009

Tomado y traducido de:  
Revista de la Sociedad Americana de Ingenieros Agrícolas y Biológicos (American Society of Agricultural and Biological Engineers, Asabe). 2008. Vol. 51(2): 547-557. Estados Unidos.

### Resumen

Los principales residuos sólidos producidos durante la extracción de aceite de la palma de aceite (*Elaeis guineensis* Jacq.) son los racimos vacíos de fruta o tusas, fibras y cuesco. Se realizaron análisis termogravimétrico (TG) y calorimétrico diferencial de barrido (CDB) de estos materiales en muestras tal como se recibieron y luego de la extracción con disolvente. La presencia de extractivos y cenizas tuvo un importante efecto en el comportamiento térmico de la tusa. El comportamiento de degradación térmica observado se describió mediante dos métodos analíticos. El primero consideró tres pasos consecutivos para la degradación térmica de la biomasa, mientras que el segundo método empleó tres reacciones independientes como modelo. Las formas de las curvas TG y CDB se usaron para identificar los pasos de degradación. La energía de activación (E) de la degradación térmica y el factor pre-exponencial (A) obtenidos mediante ambos métodos fueron muy similares.

### Summary

Empty fruit bunches (EFB), fiber, and shell are the main solid residues produced during extraction of oil from oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.). Thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetric (DSC) analyses of these materials were carried out on samples as received and after solvent extraction. Presence of extractives and ash had a strong effect on the thermal behavior of EFB. Observed thermal degradation behavior was described using two analytical approaches. The first approach considered that biomass thermal degradation occurs in three consecutive steps, while the second approach used three independent reactions as the model. The shapes of the TG and DSC curves were used to identify the degradation steps. The thermal degradation activation energy (E) and pre-exponential factor (A) obtained by both approaches were very similar.



## Introducción

La industria del aceite de palma es un importante negocio agrícola en países como Malasia, Indonesia, Tailandia, Nigeria y Colombia. El aceite de palma y sus fracciones se utilizan principalmente en productos alimenticios, tales como aceites para cocinar, productos de panadería, margarina y manteca vegetal (Corley y Tinker, 2003). Los usos no comestibles del aceite de palma incluyen la producción de compuestos oleoquímicos, tales como los ésteres metílicos sulfonados, polioles y poliuretanos. Entre los aceites vegetales, el aceite de palma es el de mayor producción a nivel mundial en la actualidad, seguido de cerca por el aceite de soya. En 2005, la producción mundial de aceite de palma fue de 33,6 millones de toneladas y la de aceite de soya de 33,5 millones de toneladas (Oil World Monthly, 2006).

Los principales productos de una planta de beneficio de aceite de palma son el aceite y el palmiste, que representan aproximadamente 20% y 4,5% (base masa húmeda) del racimo de fruta fresca (RFF), respectivamente. Los principales residuos sólidos producidos en una planta de beneficio son: tusa (20% de los RFF), fibra (13% de los RFF) y cuesco (4% de los RFF). Una sola planta de beneficio con capacidad promedio (60 toneladas RFF h<sup>-1</sup>) puede producir anualmente tanto como 54.000 toneladas de tusa, 35.100 toneladas de fibra y 10.800 toneladas de cuesco.

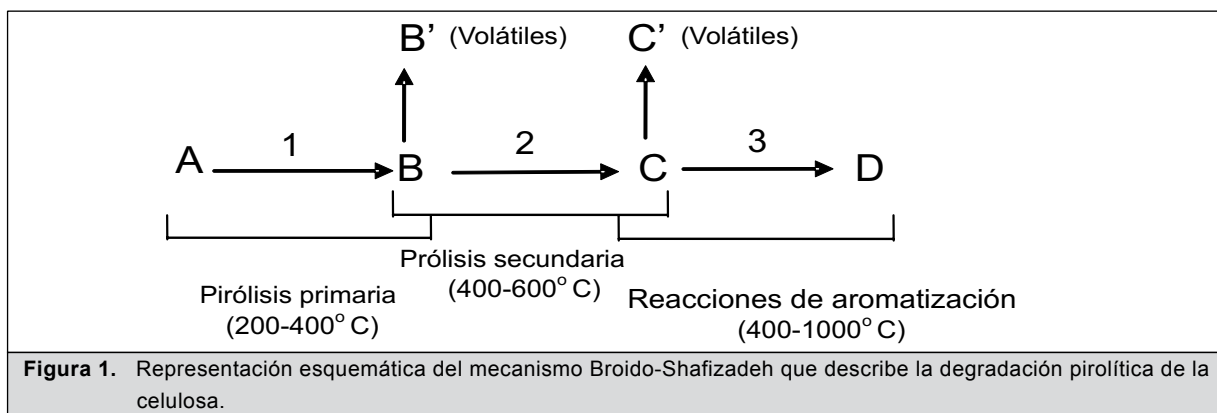
El uso convencional de las tusas como acondicionadores del suelo no es muy atractivo, debido al alto costo del transporte. Las fibras se utilizan como combustible en las calderas para producir vapor, y los cuescos como cobertura del suelo en los caminos internos de las plantaciones. Después de utilizar toda la fibra que se requiere para producir vapor, una planta de beneficio típica tiene todavía aproximadamente 30% de RFF como biomasa disponible que podría tener otros usos beneficiosos. La utilización de esta corriente de biomasa residual disponible en las plantas de beneficio y el potencial para aumentar sus ingresos mediante el procesamiento por pirólisis de la biomasa a productos, representa una oportunidad no explorada para la industria palmera.

La pirólisis es la degradación térmica de la biomasa en ausencia de un agente oxidante. Es un proceso

termoquímico importante, ya que es el paso previo para la gasificación y la combustión, y porque es, en sí mismo, una tecnología independiente para transformar la biomasa en char (residuo carbonoso), bioaceite y gas de síntesis (Guo y Lua, 2001; Chen *et al.*, 2003; Yaman, 2004; Islam *et al.*, 1999). El rendimiento de productos depende del tipo de materia prima utilizada y de las condiciones del proceso de reacción, tales como la velocidad de calentamiento, temperatura máxima y tiempo de residencia, entre otros factores.

La pirólisis de la celulosa ha sido generalmente descrita por el mecanismo Broido-Shafizadeh como se presenta en la Figura 1 (Broido y Weinstein, 1971; Bradbury *et al.*, 1979). Este esquema simplificado, que comprende reacciones consecutivas de pasos múltiples, puede también emplearse como una primera aproximación para describir la degradación térmica de otros componentes de la biomasa. Cuando la biomasa es calentada ocurre la escisión térmica de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Estas reacciones se denominan *reacciones primarias de pirólisis*. Las especies que se forman mediante este paso inicial de despolimerización pueden no ser lo suficientemente volátiles y podrían experimentar reacciones adicionales de ruptura de enlaces para formar productos volátiles entre 200° C y 400° C o podrían sufrir reacciones de condensación/polimerización para formar un producto sólido con una estructura poco aromática.

Una vez que la temperatura aumenta por encima de 400° C, los productos comienzan a desarrollarse lentamente a medida que algunos compuestos enlazados con residuos sólidos experimentan pirólisis secundaria (Fisher *et al.*, 2002). Existen por lo menos dos mecanismos competitivos para la formación de char: uno iniciado y catalizado por algunos metales, y el otro debido a las reacciones de condensación no catalíticas de los productos de la pirólisis. Las reacciones que llevan a la generación de volátiles son usualmente endotérmicas, mientras que las reacciones de aromatización que llevan a la formación de chars más condensados son usualmente exotérmicas. Como tal, el balance térmico global puede ser endotérmico, exotérmico o neutral térmico, dependiendo del balance entre las reacciones de pirólisis y de aromatización (Antal y Gronli, 2003).



La termogravimetría (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (CDB) generalmente se emplean para estudiar la degradación térmica de muestras pequeñas de biomasa (Szabo *et al.*, 1996; Statheropoulos *et al.*, 1997; Várhegyi *et al.*, 1997; Gaur y Reed, 1998; Gronli *et al.*, 1999; Orfao *et al.*, 1999; Heal, 2002; Laye, 2002; Yang *et al.*, 2006). El estudio de las reacciones primarias de pirólisis mediante estas técnicas requiere una cuidadosa selección de las condiciones experimentales, para limitar el efecto de la transferencia de calor y masa, y de las reacciones secundarias intrapartícula en los resultados obtenidos.

El empleo combinado del análisis termogravimétrico diferencial (TGD) (i.e., la primera derivada de las curvas TG) y los datos de la CDB pueden mejorar la exactitud en la identificación de las temperaturas iniciales y finales correspondientes a cada paso de la transformación, y ofrece información útil para estimar los parámetros pseudocinéticos de degradación térmica, tales como la energía de activación ( $E$ ), el factor de frecuencia ( $A$ ) y el orden de la reacción ( $n$ ). La CDB es útil como técnica auxiliar, debido a que ofrece información adicional acerca de algunos fenómenos que no conducen a pérdidas de masa (Heal, 2002; Laye, 2002).

Los estudios sobre mezclas modeladas que contienen hemicelulosa, celulosa y lignina han demostrado que los tres principales polímeros de biomasa no interactúan durante la pirólisis (Yang *et al.*, 2006). Los modelos que emplean tres reacciones paralelas independientes (Várhegyi *et al.*, 1997; Orfao *et al.*, 1999) han sido ampliamente utilizados para describir los picos superpuestos observados en estos estudios. Los dos primeros picos TGD entre 200° C y 400° C son normalmente asociados con la degradación de

hemicelulosa y celulosa. No es posible observar un pico que se deba a la degradación de lignina. En la literatura no existe consenso total acerca del significado del tercer paso (pico) que ocurre a temperaturas superiores a 400° C. La mayoría de las investigaciones que emplean modelos con tres reacciones independientes asocian este paso con la pirólisis de lignina (Várhegyi *et al.*, 1997; Orfao *et al.*, 1999). Sin embargo, los resultados experimentales reportados por Fischer *et al.* (2002) sugieren que este paso puede ser atribuido a las reacciones secundarias de pirólisis de todas las fracciones de biomasa.

El comportamiento de la biomasa natural es aún más complejo que las mezclas modeladas, debido a los efectos catalíticos de la materia mineral y de los extractivos. Inclusive, cantidades mínimas de sales de Na y S pueden bajar la temperatura de pirólisis de la celulosa, modificar los productos obtenidos y catalizar la formación de char adicional (Várhegyi *et al.*, 1997; Antal y Gronli, 2003). La presencia de extractivos disminuye el rendimiento de volátiles e inhibe la formación de levoglucosano (Roy *et al.*, 1990).

Todas las evidencias experimentales reportadas en la literatura llevan a la conclusión de que la degradación térmica de la biomasa natural ocurre por medio de un complejo mecanismo de reacciones catalizadas, algunas en serie y otras en paralelo. Sin embargo, la mayoría de los estudios de TG/CDB reportados para cientos de especies de biomasa (Statheropoulos *et al.*, 1997; Várhegyi *et al.*, 1997; Orfao *et al.*, 1999; Heal, 2002; Laye, 2002; Yang *et al.*, 2006) emplean reacciones simplificadas no catalizadas en serie o en paralelo, como suposición básica para estimar los parámetros pseudocinéticos.

Existen pocos reportes sobre la pirólisis de residuos de biomasa de las plantas de beneficio (Ani y Zailani, 1997; Islam *et al.*, 1999; Guo y Lua, 2000a, 2000b, 2000c, 2001). Las constantes cinéticas reportadas para los residuos de biomasa de las plantas de beneficio han sido generalmente obtenidas considerando tres pasos consecutivos (Guo y Lua, 2000c, 2001). Según lo que sabemos, nadie ha reportado constantes cinéticas que consideren tres reacciones independientes en paralelo para estos materiales. Además, aunque la tusa es una corriente grande de subproducto dentro de la planta de beneficio, en la literatura no se han reportado sus parámetros cinéticos, ni se han encontrado estudios que describan el comportamiento térmico de los extractivos de los residuos de biomasa de las plantas de beneficio.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la degradación térmica de los residuos sólidos de las plantas de beneficio de palma de aceite colombianas, empleando mediciones de TG y CDB, y comparar las constantes cinéticas obtenidas considerando la degradación térmica de biomasa como un sistema de reacciones en serie y en paralelo.

## Material y métodos

### *Adquisición y preparación de la biomasa*

El cuesco, la tusa y la fibra de la palma de aceite se obtuvieron de la planta de beneficio Manuelita, ubicada en el Meta, Colombia. Las muestras fueron despachadas de Colombia a Atenas, Georgia, donde se almacenaron en un enfriador a 4° C, hasta su posterior uso. Las muestras recibidas aún contenían pequeñas cantidades de otras fracciones (almendra y fibra), por lo que fue necesario limpiar manualmente las muestras de cuesco y fibra antes de realizar los experimentos. Las muestras limpias de cuesco, fibra y tusa se secaron a 105° C durante 24 horas (Método Astm E871-82, empleando un Horno Isotemp, Fisher Scientific, Pittsburgh Pa.). Las partículas mayores a 2 mm se molieron con un molino de laboratorio (Modelo 4, Thomas Scientific, Inc., Swedesboro N.J.). Se empleó un molino para muestras Tecator (Cyclotec 1093, Foss Tecator, Inc., Eden Prairie Minn.) para obtener partículas menores de 2 mm. Los cuescos, fibras y tusas del molino Tecator se tamizaron para obtener partículas con diámetros menores de 0,5 mm.

## Caracterización de la biomasa

Los extractivos se separaron empleando una versión modificada del método estándar Astm D1105 y cada muestra se analizó por duplicado. Se utilizó tolueno en lugar de benceno. Se extrajeron aproximadamente 7,5 gr de muestra con partículas de tamaños menores de 0,5 mm, durante 4 horas, en un aparato Soxhlet con una mezcla predestilada de etanol-tolueno, en una proporción de volumen de 1:2. Este paso fue seguido por una extracción similar, empleando solamente etanol y en otra extracción utilizando agua. Luego se midió el contenido de lignina, de celulosa y de hemicelulosa con un analizador de fibra Ankom 200/220 (Ankom Technologies, Inc., Macedon, N.Y.).

El contenido de C, N y S en la biomasa se midió empleando un analizador Leco CNS 2000 (Leco Corp., St. Joseph, Mich.) y la ceniza se midió siguiendo el método Astm D3174. El contenido de metales en la ceniza se determinó mediante espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS Elan 6000, Perkin-Elmer Co., Waltham Mass.), en una muestra de ceniza previamente digerida utilizando ácidos minerales. Todos los análisis elementales se realizaron por triplicado, y los promedios y las desviaciones estándar se reportan en este trabajo.

### Análisis TG y CDB

Las pruebas TG se realizaron con un analizador TG (modelo TGA/SDTA851e, Mettler-Toledo, Inc., Columbus, Ohio). Inicialmente se analizaron entre 4 y 36 mg de cuesco para estudiar el efecto de la masa inicial de la muestra en los resultados TG. Las demás pruebas se llevaron a cabo utilizando masas iniciales de aproximadamente 19 mg. Se logró una atmósfera inerte y la eliminación de gases y productos condensables mediante el empleo de 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. Se calentaron muestras de biomasa de 25° C a 600° C a una velocidad de calentamiento de 10° C min<sup>-1</sup>.

Las mediciones CDB se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido (modelo DSC821e, Mettler-Toledo, Inc., Columbus, Ohio). Se emplearon muestras de aproximadamente 13 mg y una velocidad de flujo de N<sub>2</sub> de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Las muestras se calentaron de 25° C a 600° C a una velocidad de calentamiento de 10° C min<sup>-1</sup>. El equipo se calibró utilizando los estándares de iridio proporcionados por el fabricante.



## Resultados y discusión

### Caracterización de la biomasa

La muestra húmeda de cuesco bruto presentó un promedio de 95,7% de cuesco y de 4,3% de almendra y fibra como contaminantes (todos los valores reportados en % corresponden a % de masa, a menos que se indique otra cosa). La fibra bruta presentó un promedio de 0,3% de almendra, 0,7% de nueces enteras y 0,4% de cuesco partido. El contenido promedio de humedad (CH) del cuesco bruto, la tusa y la fibra fue de 12,3%, 69,0% y 38,1%, respectivamente. Probablemente, debido al alto contenido de humedad en las tusas, se presentaron hongos en la muestra, cuando se recibió. En estas muestras se notó un ligero olor a alcohol, como resultado de la fermentación de azúcares libres. Debido a que es normal la presencia de hongos en la tusa después de dos o más días de cosechada, se decidió utilizar la materia prima recibida y considerar este crecimiento de hongos como una característica típica de esta clase de biomasa. Con el fin de preservar las muestras, fueron inmediatamente almacenadas a 4° Chasta el momento de utilizarlas en los experimentos. Después del secado y la molienda, éstas adquirieron humedad para alcanzar el equilibrio con el contenido de humedad del aire. En todos los casos, el CH de los materiales fue menor a un 6%.

Las Tablas 1 y 2 muestran las cantidades de extractivos, celulosa, hemicelulosa y lignina que se midieron en las muestras. Los cuescos presentaron el menor

contenido de extractivos (6,1%), mientras que la fibra presentó el más alto (21,2%). Los compuestos solubles en estos disolventes usualmente son los ácidos grasos, los terpenos, los esteroides de las plantas, los ácidos de resinas, los aldehídos y los alcoholes. Puede observarse que los extractivos representaron una fracción importante en todas las muestras estudiadas, por tanto los extractivos, como los compuestos inorgánicos, no pueden ser ignorados cuando se trata de entender el comportamiento térmico de los materiales vegetales.

La Tabla 2 presenta el contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos de todas las muestras estudiadas. El contenido de lignina del cuesco fue de 49,8%, valor significativamente más alto que el de la fibra (24,0%) y de la tusa (10,8%). Sólo pocos materiales de biomasa como el cuesco de algodón (Caglar y Demirbas, 2001) y el hueso de la aceituna (Blanco López *et al.*, 2002) tienen un contenido de lignina tan alto como el cuesco de aceite de palma. La lignina es la principal precursora para la formación de char y es la fuente de los compuestos fenólicos que se observan en el bioaceite. La tusa presentó el contenido más alto tanto de celulosa (47,7%) como de hemicelulosa (21,1%). El cuesco fue el más rico en lignina (49,8%), mientras que la fibra presentó el contenido más alto de extractivos (21,2%). La composición química de cada una de las muestras que aquí se reportan es dependiente de sus funciones estructurales y metabólicas en la palma de aceite.

Los contenidos de C, N y S de las muestras estudiadas se presentan en la Tabla 3. Como se esperaba, el contenido de C siguió la misma tendencia que la de lignina (cuesco > fibra > tusa; ver la Tabla 2). El alcohol coniferil ( $C_{10}H_{12}O_3$ ) que conforma la lignina contiene más carbón que los azúcares que integran la celulosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) y la hemicelulosa ( $C_5H_{10}O_5$ ). La mayor parte de N y S que se observó fue debido a pequeñas cantidades de proteína en las muestras estudiadas.

**Tabla 1.** Extractivos totales presentes en la biomasa analizada

	<b>Etanol-Tolueno (%)</b>	<b>Etanol (%)</b>	<b>Agua (%)</b>	<b>Total</b>
Cuesco	4,1	0,7	1,3	6,1
Tusa	12,5	1,3	6,6	20,4
Fibra	14,9	0,9	5,4	21,2

**Tabla 2.** Lignina, celulosa, hemicelulosa y extractivos en la biomasa analizada (% da<sup>f[a]</sup>)

	<b>Lignina (%)</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>
Cuesco	49,8 ± 0,15	30,4 ± 0,14	12,7 ± 0,05
Tusa	10,8 ± 0,08	47,7 ± 0,44	21,1 ± 0,40
Fibra	24,0 ± 0,01	36,6 ± 0,02	18,2 ± 0,06

[a] Base seca y libre de cenizas (*dry and ash free*, da<sup>f</sup>, por su sigla en inglés).

**Tabla 3.** Concentración de C, N y S en las muestras de biomasa analizadas<sup>[a]</sup>

	<b>Cuesco</b>	<b>Tusa</b>	<b>Fibra</b>
C (%)	49,61 ± 0,59	40,88 ± 2,47	43,35 ± 2,28
N (%)	0,42 ± 0,03	0,87 ± 0,09	1,21 ± 0,08
S (%)	0,06 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,18 ± 0,02

[a] Base seca.



La Tabla 4 muestra el contenido de ceniza y metales en cada muestra. Es interesante observar el alto contenido de ceniza en la tusa (7,9%) y en la fibra (8,4%). La tusa presentó la más alta concentración de K (2,2%) en comparación con 0,5% y 0,1% para la fibra y el cuesco, respectivamente. La tusa también presentó la más alta concentración de Na. Se sabe que tanto las sales de K como las de Na actúan como catalizadores en la degradación térmica de la celulosa. Estos catalizadores reducen la temperatura por la cual ocurre la degradación térmica de la celulosa, disminuyendo, por tanto, el rendimiento de levoglucosano y aumentando tanto la velocidad global de reacción como el rendimiento de char (Zaror *et al.*, 1985; Szabo *et al.*, 1996). La ceniza de la fibra presentó un alto contenido de Mg, Al, Ca, K, y Fe. Ca es un conocido catalizador de la pirólisis de hemicelulosa.

## Análisis TG y CDB

### Efecto del tamaño de la muestra

Varios autores (Szabo *et al.*, 1996; Várhegyi *et al.*, 1997; Gronli *et al.*, 1999; Stenseng *et al.*, 2001) reportaron diferencias en la cinética TG, debido a la variación entre la temperatura medida de la muestra y la real. Estas diferencias, también conocidas como retardo térmico, son atribuidas a la resistencia a la

transferencia de calor y masa, así como a las características endotérmicas de las reacciones de pirólisis. Para limitar este fenómeno, generalmente se recomienda el empleo de muestras pequeñas y de bajas velocidades de calentamiento (Szabo *et al.*, 1996; Várhegyi *et al.*, 1997; Gronli *et al.*, 1999).

Se llevaron a cabo ensayos preliminares utilizando masas iniciales diferentes de cuesco, para identificar el error experimental esperado y asociado con el retardo térmico en las muestras estudiadas. La Figura 2 muestra las curvas TG y TGD para el cuesco con masas iniciales de la muestra entre 4,2 y 35,9 mg. Las temperaturas de pico TGD no revelan ninguna tendencia específica basada en la masa de la muestra. La pequeña variabilidad que se observa puede explicarse por la heterogeneidad del material estudiado y puede considerarse como una buena representación de error experimental.

Stenseng *et al.* (2001) observaron y explicaron por primera vez la ausencia de efecto de la masa inicial sobre el retardo térmico en muchas biomásas naturales. Ellos demostraron que este fenómeno se debe al efecto endotérmico reducido, ocasionado por diferentes compuestos que reaccionan en un intervalo de temperaturas relativamente amplio, y al efecto térmico neutralizante de las reacciones exotérmicas catalizadas por cenizas.

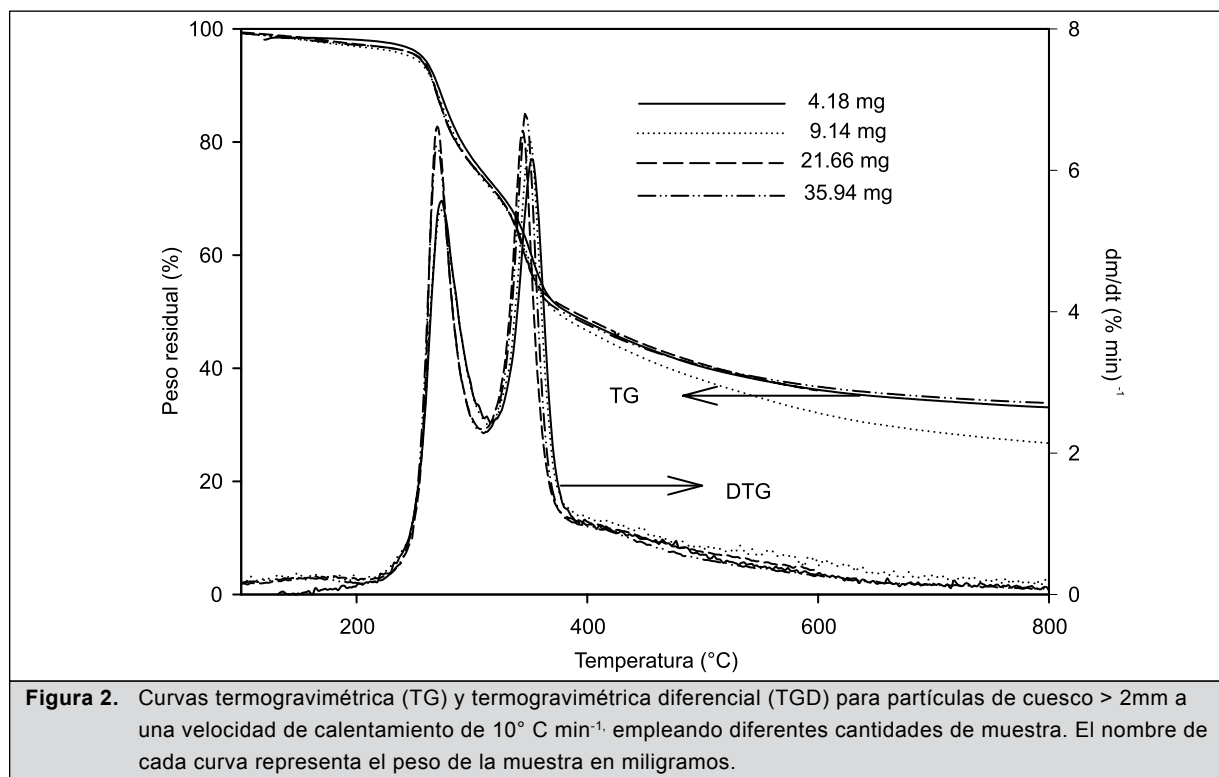
### Efectos de los extractivos y las cenizas

La presencia de extractivos y metales en la biomasa puede modificar considerablemente el comportamiento térmico de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Várhegyi *et al.* (1997) reportaron que los métodos empleados para eliminar extractivos, tales como Astm D1105, son también eficaces para lixiviar metales que catalizan la pirólisis de celulosa. Las curvas TG, TGD y CDB, para todas las muestras estudiadas, tal como se recibieron y después de extracción, se muestran en la Figura 3.

Las curvas TGD obtenidas fueron muy parecidas a las reportadas por Guo y Lua (2001, 2000c) para la fibra y el cuesco de palma de aceite de Malasia. En general, hubo una buena concordancia entre las formas de las curvas TGD y CDB. Las curvas TGD presentaron dos picos y un hombro para todas las muestras, excepto para la tusa antes de extracción. La mayoría de las curvas CDB presentan un pico endotérmico aplanado

**Tabla 4.** Composición elemental (mg kg<sup>-1</sup>) de la biomasa de las plantas de beneficio

	Cuesco	Tusa	Fibra
Ceniza (%)	1,82 ±0,34	7,87 ±0,30	8,44 ±0,22
B	13,45 ±2,55	15,79 ±4,48	26,78 ±3,45
Na	10,78 ±3,02	102,29 ±16,02	32,87 ±19,72
Mg	262,69 ±10,29	913,12 ±264,97	1509,53 ±180,22
Al	31,65 ±9,02	802,08 ±263,65	1216,33 ±133,75
P	115,04 ±4,35	572,70 ±226,44	594,91 ±68,08
K	1477,70 ±58,84	22289,15 ±2022,18	5188,26 ±368,07
Ca	173,72 ±10,77	889,34 ±290,96	1771,62 ±104,34
Cr	1,52 ±0,05	2,68 ±0,34	3,48 ±0,14
Mn	15,82 ±0,81	83,67 ±34,49	97,03 ±9,72
Fe	56,25 ±3,90	812,35 ±310,20	1239,39 ±128,21
Ni	0,45 ±0,15	4,64 ±1,78	2,76 ±1,03
Cu	6,07 ±0,52	29,22 ±10,61	37,31 ±4,42
Zn	12,58 ±3,60	39,77 ±20,80	27,18 ±5,67
Se	0,14 ±0,03	0,30 ±0,02	0,21 ±0,03
Mo	0,09 ±0,01	0,10 ±0,03	0,25 ±0,01
Cd	0,01 ±0,02	0,09 ±0,05	0,07 ±0,05
Pb	17,31 ±3,90	9,78 ±5,17	2,26 ±0,13



adicional a temperaturas superiores a  $400^{\circ}\text{C}$  (Figura 3). Los primeros dos picos endotérmicos se deben principalmente a la descomposición de hemicelulosa y celulosa (Szabo *et al.*, 1996; Guo y Lua, 1998, 2000c, 2001; Gronli *et al.*, 1999; Stenseng *et al.*, 2001; Heal, 2002; Laye, 2002).

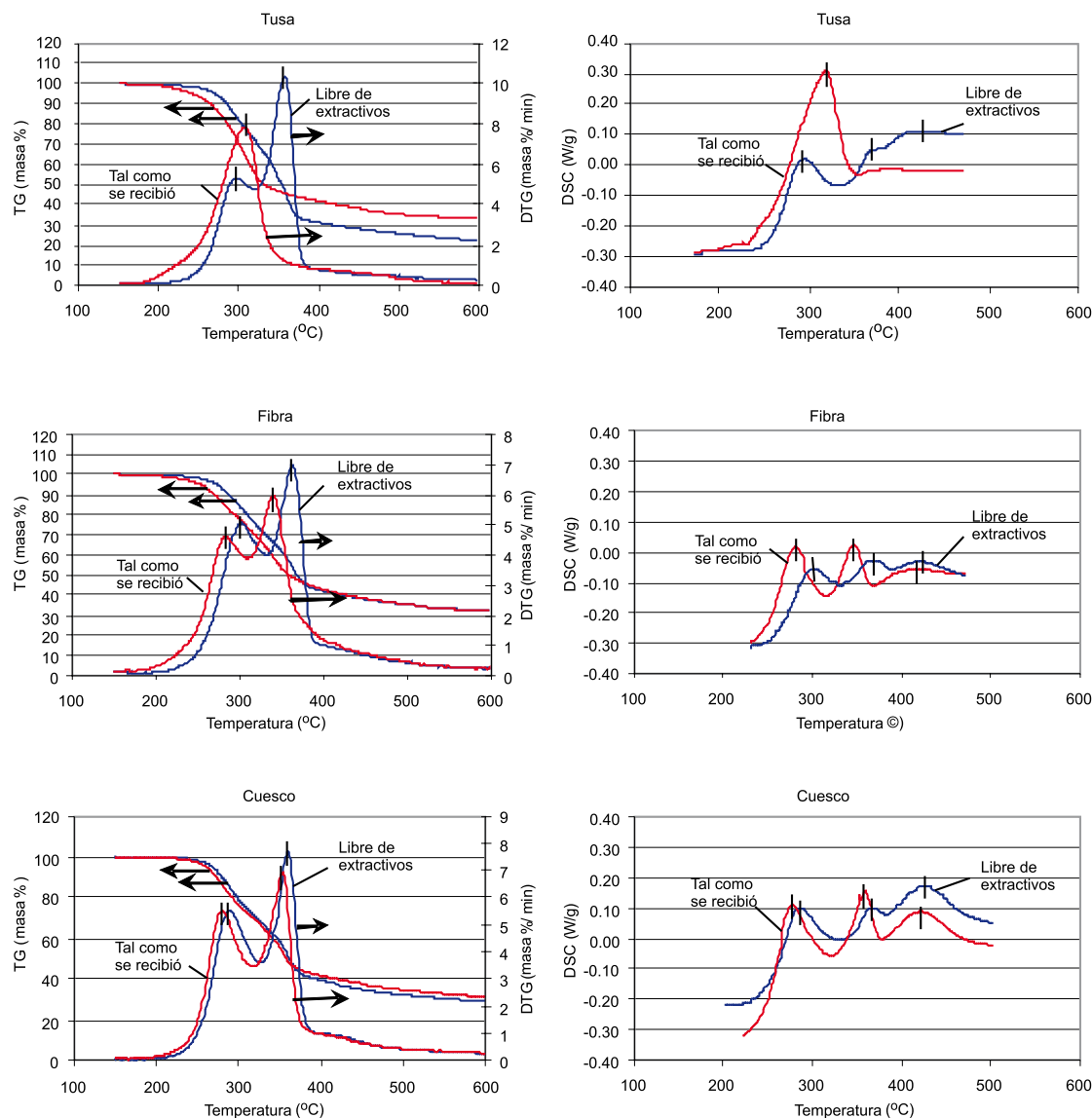
La presencia de un solo pico en las curvas TGD de la tusa tal como se recibió, puede ser explicada por el alto contenido de K y Na, y, tal vez, debido a la presencia de grandes cantidades de extractivos en esta muestra (Várhegyi *et al.*, 1997; Stenseng *et al.*, 2001; Fisher *et al.*, 2002). Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos por Meszaros *et al.* (2007) sugieren que la vía de descomposición térmica de los polisacáridos y de la lignina no se altera por los compuestos extractivos.

Los picos TGD de la celulosa y hemicelulosa se superponen considerablemente, ya que K y Na trasladan la descomposición de celulosa a temperaturas más bajas y modifican los productos de degradación. Se observó un efecto casi neutral, después de los  $400^{\circ}\text{C}$ , a pesar de la existencia de reacciones secundarias de pirólisis, como lo indican las pérdidas de masa en las curvas TG. Estas reacciones, por lo general,

son endotérmicas. Un incremento en las reacciones exotérmicas catalizadas por metales que producen más char, puede explicar el efecto térmico neutral observado. Estas reacciones son responsables del alto rendimiento de char que se observa en la tusa, a pesar de contener la mayor cantidad de celulosa.

Las reacciones en estado sólido son relativamente lentas en comparación con las reacciones en fase gaseosa o en disolución, debido a que el movimiento molecular y la colisión usualmente no controlan las reacciones en el estado sólido. Las reacciones representadas en los análisis TG y CDB ocupan un amplio intervalo de temperaturas (Heal, 2002; Laye, 2002). En la Tabla 5 se reportan las temperaturas a la cual cada paso empieza y termina ( $T_j$ ), así como las temperaturas con una velocidad de reacción máxima ( $T_{max}$ ) y el rendimiento de char ( $R_s$ ).

Los dos picos endotérmicos en las muestras libres de extractivos (Figura 3 y Tabla 5) siempre fueron desplazadas a temperaturas más altas. El desplazamiento del pico atribuido a la hemicelulosa se debe principalmente a la eliminación de extractivos orgánicos. La eliminación de Na y K durante la extracción puede explicar el desplazamiento del pico de la celulosa.



**Figura 3.** Curvas típicas de termogravimetría (TG), termogravimetría diferencial (TGD) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) para tusa, fibra y cuesco a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

### Comportamiento térmico de los extractivos

La aplicación de modelos con tres reacciones independientes para describir el comportamiento térmico de las biomazas naturales requiere del conocimiento del comportamiento de los extractivos. Las curvas TGD de las fracciones obtenidas, empleando etanol-tolueno, etanol y agua, y las muestras libres de extractivos, se presentan en la Figura 4. No es posible describir el comportamiento térmico de los extractivos mediante un patrón de degradación generalizado, debido a la composición química diversa de esta fracción.

La degradación térmica y la evaporación de los extractivos se superpusieron a la de la hemicelulosa, celulosa y lignina. Las curvas TGD de esta fracción, por lo general, mostraron dos picos claramente definidos (zonas A y B). El primer pico generalmente ocurrió entre  $130^{\circ}\text{C}$  y  $250^{\circ}\text{C}$ , superponiéndose parcialmente con la degradación térmica de la hemicelulosa. La segunda zona normalmente estuvo localizada entre  $250^{\circ}\text{C}$  y  $550^{\circ}\text{C}$  a temperaturas similares a las de los componentes poliméricos de la biomasa. Esta zona es especialmente importante para los extractivos etanol-tolueno obtenidos de las fibras y tusas.





**Tabla 5.** Intervalo de temperaturas y de temperaturas de máxima pérdida de masa para la biomasa de las plantas de beneficio durante los análisis TG/CDB

			T1 (°C)	Tmax 1 (°C)	T2 (°C)	Tmax 2 (°C)	T3 (°C)	Tmax 3 (°C)	T4 (°C)	Rs (%)
Tal como se recibió	Cuesco	TGD CDB	218	280	316	349	380			31,3
			228	282	326	362	380	423	479	
	Fibra	TGD CDB	222	283	310	341	375			32
			230	286	315	350	369	419	457	
	Tusa	TGD CDB	172	301	361					33
			233	322	355					
Libre de extractivos	Cuesco	TGD CDB	224	293	327	359	394			28,9
			228	291	334	366	383	427	486	
	Fibra	TGD CDB	244	302	332	362	390			32
			230	304	336	372	393	423	465	
	Tusa	TGD CDB	239	297	320	357	393			22
			238	298	338	367	385	433	460	

Meszaros *et al.* (2007) encontraron un comportamiento semejante para los extractivos *Robinia pseudoacacia*, empleando termogravimetría-espectrometría de masas (TG/MS), pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Py-GC/MS) e hidrólisis y metilación térmicamente asistidas-cromatografía de gases-espectrometría de masas (THM-GC/MS). Ellos sugieren que la relación de los dos picos depende del tiempo de extracción y del tipo de disolvente. El primer pico podría estar asociado con la evaporación de pequeños monofenoles, o con la descomposición de lignina y polisacáridos que llevan a la formación de productos como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y ácido acético. El segundo pico parece ser la pirólisis o evaporación de grandes moléculas como ácidos grasos, hidrocarburos, fitosteroides y derivados de fitosteroides.

Para nuestra sorpresa, la zona B no pareció contribuir con la formación de ningún pico visible en las curvas TGD de los materiales antes de la extracción. Esta discrepancia podría explicarse si los compuestos pesados (oligómeros), responsables de la segunda zona, realmente se formaran después de la extracción, o si el comportamiento térmico de los extractivos se modificara por las interacciones con otros polímeros de biomasa o con ceniza.

#### Estudios cinéticos considerando reacciones en serie

La identificación de las temperaturas en las cuales los compuestos empiezan descomponerse (Ti) y en las que la reacción es completa (Tf), es un paso necesario para obtener los parámetros cinéticos, considerando las reacciones en serie (Guar y Reed, 1998; Laye,

2002). Los valores promedio entre los resultados obtenidos mediante TGD y CDB se emplearon para determinar las constantes seudocinéticas.

La velocidad de descomposición de la reacción térmica se expresa generalmente como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Kf(\alpha) \quad (1)$$

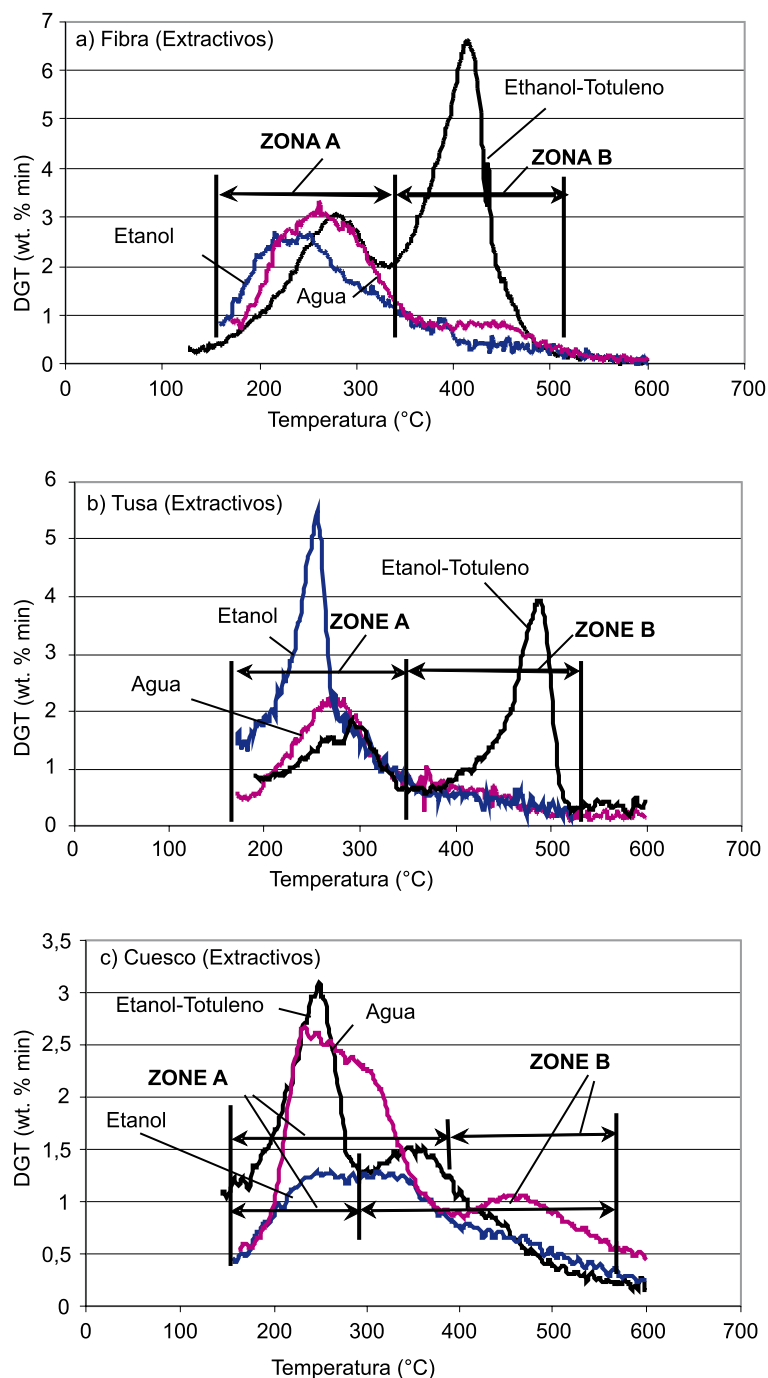
Donde  $\alpha$  es la reacción fraccionada en el tiempo  $t$ . La reacción fraccionada  $\alpha$ , expresada en términos de variación en la masa de muestra, está dada por la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{(m_o - m)}{(m_o - m_f)} \quad (2)$$

Donde  $m_o$ ,  $m$ , y  $m_f$  son la masa inicial, actual y final de la muestra durante un experimento, respectivamente;  $f(\alpha)$  es una función característica de la manera como la interfaz de reacción ocurre por medio de la muestra; y  $K$  es la constante de velocidad de la reacción (Guar y Reed, 1998; Laye, 2002). Por analogía con la ley de Arrhenius, aplicada a la fase gaseosa mediante la teoría de colisión de la velocidad de reacción (Guar y Reed, 1998; Laye, 2002),  $K$  se expresa de la siguiente manera:

$$K = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

Donde  $E$ , la energía de activación (kJ mol<sup>-1</sup>), es la barrera que debe ser superada durante la transformación de los reactivos en productos;  $A$  es el factor de frecuencia (s<sup>-1</sup>);  $R$  es la constante de los gases (8,314 kJ kmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>); y  $T$  es la temperatura absoluta (K) (Guar y Reed, 1998; Laye, 2002).

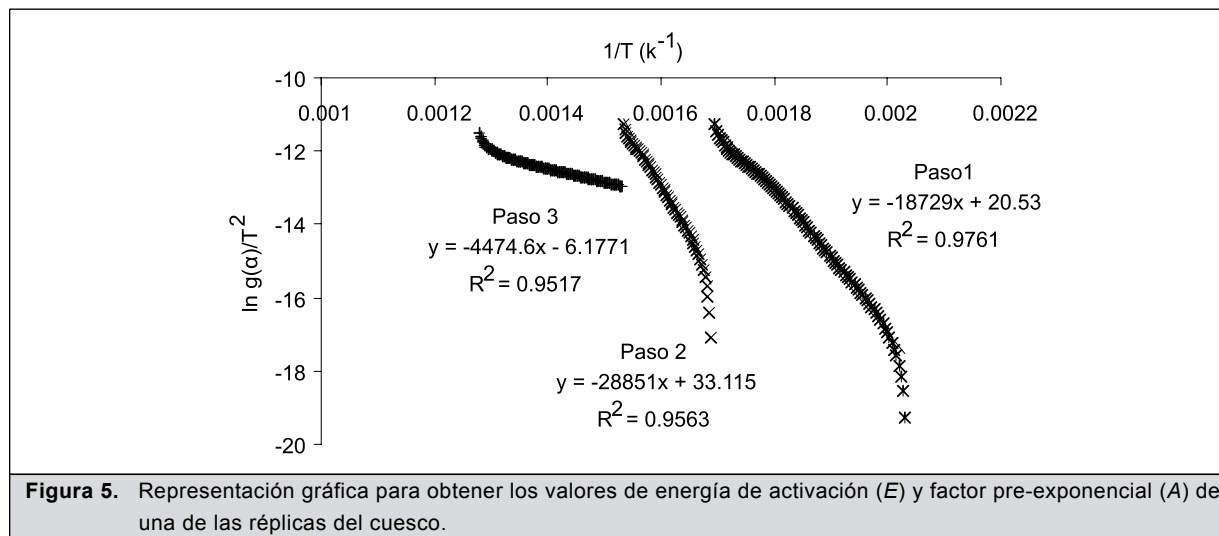


**Figura 4.** Comportamiento térmico de los extractivos.

Debido a la ausencia de justificación teórica en la aplicación de la ley de Arrhenius en la descomposición sólida térmica, algunos autores (Guar y Reed, 1998; Laye, 2002) recomiendan el uso de los términos “factor pre-exponencial” y “término exponente” para  $A$  y  $E$ , respectivamente. Al combinar las ecuaciones 1 y 3

para las condiciones no isotérmicas con una velocidad de calentamiento constante ( $\beta$ ), se obtuvo la siguiente ecuación integrada:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{(-E/RT)} dT \quad (4)$$



El lado derecho de la ecuación 4 puede expresarse como una serie asintótica, como se muestra en la ecuación 5:

$$g(\alpha) = ART^2 \cdot (1 - 2RT/E) \cdot e^{(-E/RT)} / \beta E \quad (5)$$

Doce funciones alfa con sus correspondientes funciones  $g(\alpha)$ , empleadas en los estudios de descomposición de biomasa, han sido reportadas en la literatura (Reading *et al.*, 1991; Guo y Lua, 2001). Gaur y Reed (1998) presentaron varios métodos matemáticos para determinar los parámetros cinéticos a partir de los datos experimentales TG. En este artículo se empleó el método reportado por Guo y Lua (2000c), teniendo en cuenta las funciones alfa dadas por Reading *et al.* (1991).

Para estimar los parámetros cinéticos se graficó  $\ln g(\alpha)/T^2$  versus  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) (ecuación 5) para obtener una curva de función lineal con una pendiente de  $-E/R$  y un punto de intersección de  $\ln AR/\beta E$  (Figura 5). Los valores de  $E$  y  $A$  obtenidos con este método se compararon con diferentes  $f(\alpha)$  para determinar el mejor coeficiente de correlación lineal. Las doce funciones alfa que se reportan en la literatura (Reading *et al.*, 1991; Gaur y Reed, 1998; Guo y Lua, 2001) se probaron para adaptarlas a nuestros resultados experimentales. Los mejores ajustes para los pasos 1 y 2 fueron obtenidos cuando se consideró una reacción de primer orden:  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ . El modelo que mejor se ajustó al tercer paso (pico) fue un modelo bidimensional:  $f(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$ . La Tabla 6 muestra los valores obtenidos de la energía de activación ( $E$ ) y del factor pre-exponencial ( $A$ ).

Las energías de activación ( $E$ ) que se obtuvieron para el primer paso oscilaron entre 100 y 185  $\text{kJ mol}^{-1}$ , cerca de los valores reportados (Várhegyi *et al.*, 1997) para la hemicelulosa pura (entre 81 y 193  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Para el segundo paso se estimaron valores más altos de  $E$ , entre 228 y 275  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Tabla 6). Estos valores son muy cercanos a la energía de activación reportada para la celulosa cristalina, la cual oscila entre 200 y 260  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Antal *et al.*, 1998; Guar y Reed, 1998; Gronli *et al.*, 1999). Un valor  $E$  de 100  $\text{kJ mol}^{-1}$  se obtuvo para el primer pico de tusa tal como se recibió. Este valor refleja el efecto combinado de las reacciones de hemicelulosa, extractivos y celulosa catalizada por cenizas.

La  $E$  obtenida para el tercer paso (pico) mediante un modelo bidimensional osciló entre 22 y 59  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Estos valores son muy cercanos a los reportados por Fisher *et al.* (2002) para la degradación de productos sólidos a partir de las reacciones primarias de degradación de celulosa, hemicelulosa y lignina (50 a 60  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Fisher *et al.* (2002) reportaron un orden de la reacción mayor a 2 para las reacciones secundarias. Los valores de  $E$  obtenidos también estuvieron muy cercanos a los valores reportados para la pirólisis de lignina (entre 34 y 65  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) (Jakab *et al.*, 1997; Várhegyi *et al.*, 1997).

#### Análisis cinético empleando tres reacciones independientes

Las curvas TGD obtenidas de las biomásas naturales también pueden describirse mediante un modelo con

**Tabla 6.** Parámetros cinéticos de pirólisis de la pirólisis no isotérmica de biomasa de palma de aceite a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , considerando reacciones en serie

		Paso 1 (Modelo de primer orden)		Paso 2 (Modelo de primer orden)		Paso 3 (Modelo bidimensional)	
	Nombre de la muestra	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A (min <sup>-1</sup> )	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A (min <sup>-1</sup> )	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A (min <sup>-1</sup> )
Tal como se recibe	Cuesco	157	14,4	228	19,5	49	3
	Fibra	147	13,6	229	19,6	53	3,5
	Tusa	100	7,9			22	0,6
Libre de extractivos	Cuesco	161	14,5	275	22,6	49	3
	Fibra	166	14,7	264	21,5	59	3,9
	Tusa	185	16,7	243	20	41	2,3

tres reacciones independientes. La velocidad de degradación térmica total de la biomasa se supuso como la suma de las velocidades de degradación térmica de sus componentes. Las ecuaciones que generalmente se utilizan para describir la descomposición térmica de las especies individuales son:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{j=1}^N z_{jo} \frac{d\alpha_j}{dt} \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha_j}{dt} = A_j \exp\left[-\frac{E_j}{R \times T}\right] \cdot (1 - \alpha_j)^{n_j} \quad (7)$$

$$z_{jo} = \frac{(m_{jo} - m_{j\infty})}{(m_o - m_{\infty})} \quad (8)$$

Donde,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \text{velocidad de reacción}$$

$$\frac{d\alpha_j}{dt} = \text{velocidad de reacción del componente } j$$

$$\alpha_j = \text{grado de conversión del componente } j$$

$$z_{jo} = \text{fracción de masa de materiales volátiles para el componente } j$$

$$A_j = \text{factor pre-exponencial correspondiente a la degradación térmica del componente } j$$

$$E_j = \text{energía de activación correspondiente a la degradación térmica del componente } j$$

$$m = \text{masa de residuo sólido}$$

$$n_j = \text{orden de la reacción.}$$

Los parámetros cinéticos ( $E_j$ ,  $A_j$ ,  $n_j$ ) y  $z_{jo}$  que describen las curvas TGD, pueden estimarse empleando los métodos de regresión de mínimos cuadrados.

Sin embargo, el empleo de enfoques matemáticos “a ciegas” (*blinded*) puede llevar a muchas combinaciones de parámetros ajustados que describen bien las curvas TGD dentro del error experimental esperado, pero sin ningún significado físico. Los valores de  $E_j$  obtenidos, teniendo en cuenta las reacciones en serie, se emplearon como un primer estimativo para describir las curvas TGD con un modelo de tres reacciones independientes.

La Tabla 7 resume los parámetros pseudocinéticos finales para el mejor ajuste de las curvas TGD. En todos los casos se mantuvieron los valores de  $E_j$ , que consideran las reacciones en serie (Tabla 6). Se adaptaron nuevos valores de  $A$  y  $n$  para ajustarlos a las curvas TGD. Los valores de  $A$  se escogieron de tal manera que la temperatura de los picos TGD simulados correspondieran a los valores experimentales. Solamente fueron necesarios pequeños cambios en los valores de  $A$  para obtener ajustes aceptables dentro del error experimental esperado. Luego, los valores de  $n$  y  $z_{jo}$  se adaptaron para obtener un buen ajuste de las curvas. El primer pico atribuido a la hemicelulosa no fue simétrico. Como tal, se describió mejor mediante una reacción de segundo orden.

El segundo paso, correspondiente a la celulosa así como el primer paso híbrido observado en la tusa tal como se recibió, se describió mejor empleando reacciones de primer orden ( $n = 1$ ). El tercer paso (pico) se describió mejor empleando modelos de reacción de segundo orden, excepto por la tusa tal como se recibió, en la cual el modelo de primer orden se ajusta mejor a los resultados experimentales. La Figura 6 presenta un ejemplo típico de los tres picos superpuestos ajustados.


**Tabla 7.** Parámetros cinéticos de pirólisis de la pirólisis no isotérmica de biomasa de palma de aceite a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , considerando reacciones en paralelo

		Paso 1		Paso 2		Paso 3	
	Nombre de la muestra	$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\text{Log } A$ ( $\text{min}^{-1}$ ) y ( $z_{jo/n}$ )	$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\text{Log } A$ ( $\text{min}^{-1}$ ) y ( $z_{jo/n}$ )	$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\text{Log } A$ ( $\text{min}^{-1}$ ) y ( $z_{jo/n}$ )
Tal como se recibió	Cuesco	157	14,6 (0,4/2)	228	18,9 (0,29/1)	49	3 (0,31/2)
	Fibra	147	13,4 (0,34/2)	229	19,3 (0,22/1)	53	3,5 (0,44/2)
	Tusa	100	8,6 (0,67/1)	--	--	22	0,6 (0,33/1)
Libre de extractivos	Cuesco	161	14,7 (0,41/2)	275	22,7 (0,28/1)	49	3 (0,31/2)
	Fibra	166	14,8 (0,39/2)	264	21,6 (0,28/1)	59	3,9 (0,33/2)
	Tusa	185	16,8 (0,33/2)	243	20 (0,41/1)	41	2,3 (0,26/2)

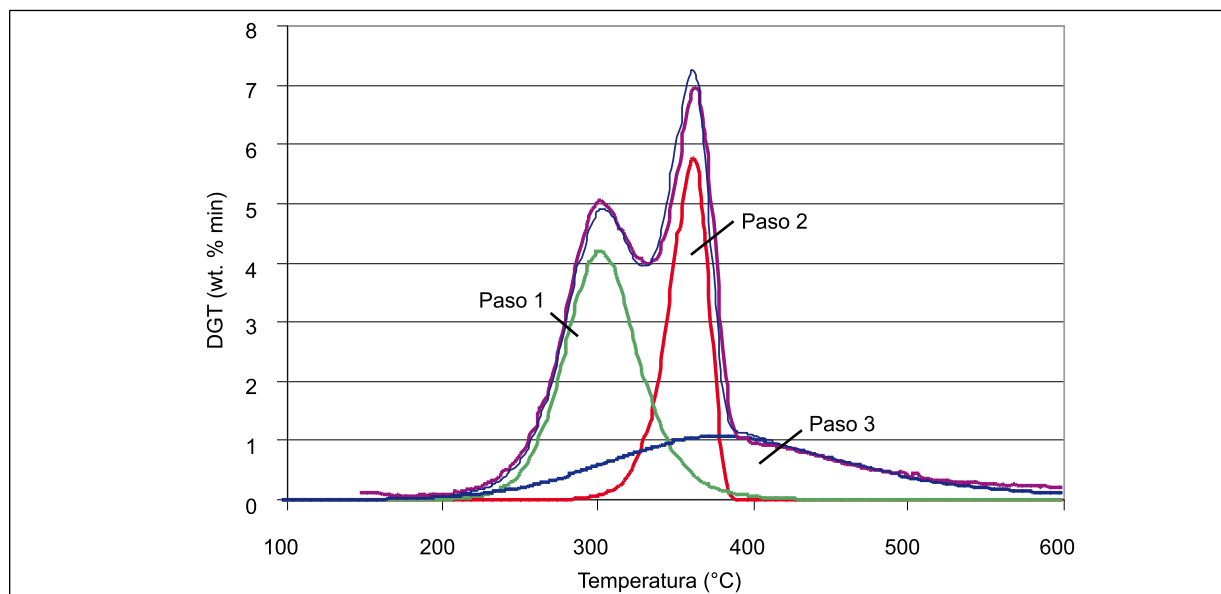
### Comparación con otros parámetros cinéticos reportados en la literatura

Chornet y Roy (1980) primero llamaron la atención sobre las discrepancias brutas en los valores de los parámetros cinéticos de la degradación térmica de la biomasa ( $E$  y  $A$ ), reportados en la literatura. A pesar de estas discrepancias, Chornet y Roy (1980) observaron una correlación clara y universal entre los valores de  $E$  y el logaritmo de factor exponencial ( $\log A$ ) (Figura 7).

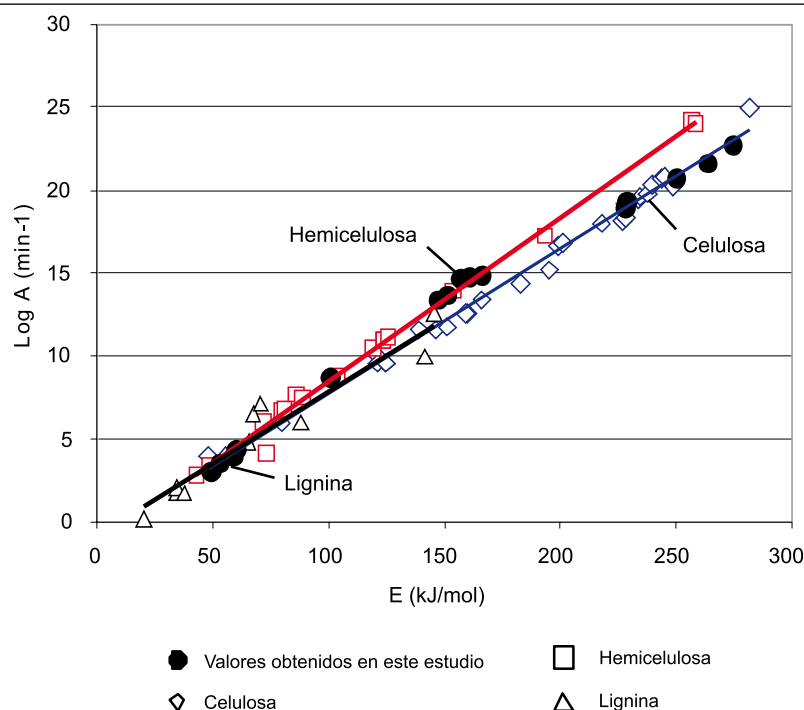
El llamado efecto de compensación con frecuencia se ha relacionado con el retardo térmico en las mediciones TG (Gronli *et al.*, 1999). Los parámetros cinéticos reportados en este artículo se trazaron en

un gráfico similar. Nuestros valores siguen la misma correlación, lo cual confirma la validez de nuestros enfoques analíticos.

La comprobación de las correlaciones entre los valores  $z_{jo}$  y otros parámetros pseudocinéticos obtenidos mediante TG y CDB, y la composición química real de las biomásas naturales (como se reportan en las Tabla 1 hasta la 4), siempre ha sido una meta para los investigadores que trabajan en este campo. Se ha logrado cierto grado de éxito mediante el uso de mezclas modeladas de celulosa, hemicelulosa y lignina (Yang *et al.*, 2006). Sin embargo, las biomásas vegetales presentan muchas diferencias, además de la que existe simplemente en la cantidad de estas macro-fracciones.


**Figura 6.** Curva TGD de fibra después de extracción, empleando un modelo de tres reacciones independientes (paso 1: principalmente hemicelulosa, paso 2: principalmente celulosa, y paso 3: lignina + reacciones secundarias de pirólisis).





**Figura 7.** Comparación entre los parámetros cinéticos de degradación térmica reportados en la literatura y los obtenidos en esta investigación.

La estructura química y la composición real tanto de la lignina como de la hemicelulosa pueden variar considerablemente entre las plantas. Así pues, no es posible hablar de un comportamiento térmico único para estas dos fracciones. Muchas plantas también contienen grandes cantidades de proteínas que con frecuencia son olvidadas en las mezclas modeladas.

La composición química de los extractivos y cenizas así como la cantidad presente varían mucho entre las plantas. Se necesitan avances científicos adicionales para lograr una correlación significativa entre la composición química de la biomasa natural y los parámetros pseudocinéticos obtenidos mediante estudios TG/CDB.

## Conclusiones

Se determinaron las composiciones químicas de tres residuos de biomasa de plantas de beneficio de aceite de palma empleando métodos analíticos de química húmeda y plasma acoplado por inducción (ICP). La tusa fue la fracción que presentó el mayor contenido de celulosa, Na y K. Tanto Na como K catalizan la degradación térmica de la celulosa. Entre las muestras, el cuesco presentó el mayor contenido de lignina.

Las curvas TGD de cuesco no mostraron ninguna tendencia específica que relacionen el comportamiento térmico de este material y la cantidad de muestras empleadas. Este resultado estuvo de acuerdo con el efecto endotérmico reducido observado en muchas biomásas naturales.

El empleo combinado de TGD y CDB resultó muy útil para visualizar la existencia de tres pasos claros en la degradación térmica de los materiales estudiados. El primer y segundo paso se asociaron con la degradación térmica de hemicelulosa y celulosa, respectivamente. El tercer pico fue el resultado del efecto combinado de la pirólisis de lignina y las reacciones secundarias de pirólisis de todos los componentes de la biomasa.

Los estudios TGD de los extractivos sugieren que su contribución a la degradación térmica de biomásas naturales no puede limitarse al pico atribuido a la hemicelulosa, como normalmente se reporta en la mayoría de los estudios TG. Los extractivos que se evaporan o degradan en la zona B también se superponen con el pico asociado con las reacciones secundarias de craqueo y, en menor medida, con el pico que generalmente se atribuye a la celulosa. De hecho, la degradación térmica y la volatilización de los



extractivos se superponen con la degradación térmica de todos los componentes poliméricos.

Los valores de  $E$  y  $A$  obtenidos cuando se considera la degradación térmica de biomasa como reacciones en serie, pueden también emplearse como un buen

primer estimativo en modelos que tienen tres reacciones independientes. Sólo fueron necesarias pequeñas modificaciones en el orden de las reacciones, para describir completamente la degradación térmica de las muestras estudiadas.



## Bibliografía

- Ani, F. N.; R. Zailani. 1997. Characteristics of Pyrolysis Oil and Char from Oil Palm Shells. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, 425-432. A. V. Bridgwater and D. G. B. Boocock, eds. Oxford, U.K.: Blackwell Science.
- Antal, M. J., y M. Gronli. 2003. The Art, Science, and technology of Char Production. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 42(8): 1619-1640.
- Antal, M. J.; G. Várhegyi; E. Jakab. 1998. Cellulose Pyrolysis Kinetics Revisited. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 37(4): 1267-1275.
- Blanco López, M. C.; Blanco, C. G.; Martínez-Alonso, A.; J. M. D. Tasconet. 2002. Composition of Gases Released During Olive Stones Pyrolysis. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 65(2): 313-322.
- Bradbury, A. G. W.; Sakai, Y.; Shafizadeh, F. A. 1979. A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose. *J. Applied Polymer Sci.* 23(11): 3271-3280.
- Broido, A.; Weinstein, M. 1971. Kinetics of Solid-phase Cellulose Pyrolysis. In *Proc. 3rd Intl. Conf. Thermal Analysis*, 285-296. Basilea, Suiza: Birkhauser Verlag.
- Caglar, A.; Demirbas, A. 2001. Conversion of Cotton Cocoon Shell to Hydrogen-rich Gaseous Products by Pyrolysis. *Energy Conversion and Mgmt.* 43(4): 489-497.
- Chen, G.; Andries, J.; Spliethoff, H. 2003. Catalytic Pyrolysis of Biomass for Hydrogen-rich fuel Gas Production. *Energy Conversion and Mgmt.* 44(14): 2289-2296.
- Corley, R. H. V.; Tinker, P. B. 2003. *The Oil Palm*. 4th ed. World Agriculture Series. Malden, Mass.: Blackwell Science.
- Fisher, T.; Hajaligol, M.; Waymack, B.; Kellogg, D. 2002. Pyrolysis Behavior and Kinetics of Biomass-derived Materials. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 62(2): 331-349.
- Gaur, S.; Reed, T. B. 1998. *Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels*. Nueva York, N.Y.: Marcel Dekker.
- Gronli, M.; Antal, M.; Várhegyi, G. 1999. A Round-robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 38(6): 2238-2244.
- Guo, J.; Lua, A. C. 1998. Characterization of Chars Pyrolysed from Oil Palm Stones for the Preparation of Activated carbons. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 46(2): 113-125.
- Guo, J.; Lua, A. C. 2000a. Preparation of Activated Carbons From Oil-palm-stone chars by Microwave-induced carbon Dioxide Activation. *Carbon* 38(14): 1985-1993.
- Guo, J.; Lua, A. C. 2000b. Preparation and Characterization of Adsorbents from Oil Palm Fruit Solid Wastes. *J. Oil Palm Res.* 12(1): 64-70.
- Guo, J.; Lua, A. C. 2000c. Kinetic Study on Pyrolysis of Extracted Oil Palm fiber: Isothermal and Non-isothermal Conditions. *J. Thermal Analysis and Calorimetry* 59(3): 763-774.
- Guo, J.; Lua, A. C. 2001. Kinetic Study on Pyrolytic Process of Oil-palm Solid Waste Using two-step Consecutive Reaction Model. *Biomass and Bioenergy* 20(3): 223-233.
- Heal, G. R. 2002. Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry. In *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, 52. P. J. Haines, ed. Cambridge, U.K.: Royal Society of Chemistry.
- Islam, M. N.; Zailani, R.; Ani, F. N. 1999. Pyrolytic Oil From fluidized Bed Pyrolysis of Oil Palm Shell and its Characterization. *Renewable Energy* 17(1): 73-84.
- Jakab, E.; Faix, O.; Till, F. 1997. Thermal Decomposition of Milled Wood Lignins Studied by Thermogravimetry/mass Spectrometry. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41: 171-186.
- Laye, P. G. 2002. Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry. In *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, 52. P. J. Haines, ed. Cambridge, U.K.: Royal Society of Chemistry.
- Meszaros, E.; Jakab, E.; Várhegyi, G. 2007. TG/MS, Py-GC/MS y THM-GC/MS Study of the Composition and Thermal Behavior of Extractive Components of *Robinia pseudoacacia*. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 79(1-2): 61-70.
- Oil World Monthly. 2006. Oil World Database. Hamburgo, Alemania: ISTA Mielke.
- Orfao, J. J. M.; Antunes, F. J. A.; Figueiredo, J. L. 1999. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials: Three Independent Reactions Model. *Fuel* 78(3): 349-358.
- Reading, M.; Dollimore, D.; Whitehead, R. 1991. The Measurement of Meaningful Kinetic Parameters for Solid State Decomposition Reactions. *J. Thermal Analysis* 37(9): 2165-2188.
- Roy, C.; Pakdel, H.; Brouillard, D. 1990. The Role of Extractives During Vacuum Pyrolysis of Wood. *J. Analytical and Applied Polymer Sci.* 41(1-2): 337-348.
- Statheropoulos, M.; Lioudakis, S.; Tzamtzis, N.; Pappa, A.; Kyriakou, S. 1997. Thermal Degradation of *Pinus halepensis* Pine Needles Using Various Analytical Methods. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 43(2): 115-123.

- Stenseng, M.; Jenses, A.; Dam-Johansen, K. 2001. Investigation of Biomass Pyrolysis by Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59: 765-780.
- Szabo, P.; Várhegyi G.; Till, F.; Faix, O. 1996. Thermogravimetric/mass Spectrometric characterization of Two Energy Crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 36(2): 179-190.
- Várhegyi, G.; Antal, M. J.; Jakab, E.; Szabó, P. 1997. Kinetic Modeling of Biomass Pyrolysis. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* 42(1): 73-87.
- Yaman, S. 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion and Mgmt.* 45(5): 651-671.
- Yang, H. Y.; Yan, R.; Chen, H.; Zheng, C.; Lee, D. H.; Liang, D. T. 2006. In-depth Investigation of Biomass Bases on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Energy and Fuels* 20(1): 388-393.
- Zaror, C. A.; Hutching, I. S.; Pyle, D. L.; Stiles, H. N.; Kandiyoti, R. 1985. Secondary Char Formation in the Catalytic Pyrolysis of Biomass. *Fuel* 64(7): 990-994.

# PAUTA BANAGRARIO 1/2 HORIZONTAL