

**Efecto catalítico del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sobre la pirólisis de los residuos del sorgo  
(*Sorghum bicolor* L. Moench)**

**Catalytic effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on pyrolysis of sorghum residues (*Sorghum bicolor*  
L. Moench)**

**Alberto Albis Arrieta<sup>1</sup>, Mariusy Colón Castro<sup>2</sup>, Mary Quintero Parra<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Doctor en Ciencias – Química. Grupo de Investigación Bioprocesos. Facultad de Ingeniería. Universidad del Atlántico. Barranquilla-Colombia.*

<sup>2</sup> *Ingeniera Química. Grupo de Investigación Bioprocesos. Facultad de Ingeniería. Universidad del Atlántico. Barranquilla-Colombia.*

*E-mail: [albertoalbis@uniatlantico.edu.co](mailto:albertoalbis@uniatlantico.edu.co)*

**Recibido: 03/02/2020**

**Aceptado: 11/12/2020**

*Cite this article as: A. R. Albis Arrieta, M. Colón Castro, M. Quintero Parra “Efecto catalítico del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sobre la pirólisis de los residuos del sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench)”, *Prospectiva*, Vol 19, N° 1, 2021.*

<http://doi.org/10.15665/rp.v19i1.2160>

**RESUMEN**

*En el presente estudio se evaluó el efecto catalítico del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sobre la pirólisis de las hojas y tallos de sorgo en el rango de temperaturas de 20 a 800 °C a tres velocidades de calentamiento usando el análisis termogravimétrico acoplado a espectroscopía infrarroja (TGA-FTIR). Los resultados fueron ajustados con el modelo de orden de reacción n, método isoconversional y modelo de distribución de energías de activación. Este último modelo se ajustó adecuadamente con tres pseudocomponentes a las derivadas de las curvas de termogravimetría experimentales. Los parámetros cinéticos calculados para la energía de activación y factor pre-exponencial se encuentran en un rango de 159 a 195 kJ/mol y 5.16E+13 a 5.13E+14 s<sup>-1</sup>, respectivamente. El análisis de los espectros IR permitió identificar los compuestos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, HCN, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O, HCOOH y CH<sub>3</sub>COOH como los gases evolucionados durante la descomposición térmica. Por otra parte, en las curvas termogravimétricas se evidencia que la adición del carbonato de sodio como catalizador disminuye las temperaturas pico del proceso de pirólisis de los residuos del sorgo y disminuye la energía de activación asociada a los procesos de pirólisis de lignina y hemicelulosa en las hojas y tallos de sorgo.*

**Palabras clave:** Carbonato de sodio, Modelo DAEM, Pirólisis catalítica, Sorgo, TGA-FTIR.

## ABSTRACT

*In the present study, the catalytic effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on the pyrolysis of sorghum leaves and stalks was evaluated in the temperature range of 20 to 800 °C at three heating rates using thermogravimetric analysis coupled to Fourier transform infrared spectroscopy (TGA-FTIR). The results were adjusted with the nth-order reaction model, the isoconversional method, and the distributed activation energy model (DAEM). The latter model fits properly with three pseudo components to the first derivative thermogravimetry curves. The kinetic parameters calculated for the activation energy and pre-exponential factor are in the range of 159 to 195 kJ/mol, and  $5.16\text{E}+13$  to  $5.13\text{E}+14$  s<sup>-1</sup>, respectively. The analysis of the IR spectra allowed us to identify compounds such as,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ , and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  as the gases evolved during thermal decomposition. Moreover, the thermogravimetric curves show that the addition of sodium carbonate as a catalyst decreases the peak temperatures of the pyrolysis process of sorghum residues, and reduces the activation energy associated with the lignin and hemicellulose pyrolysis processes of the sorghum leaves and stems.*

**Keywords:** Sodium carbonate, DAEM model, Catalytic pyrolysis, Sorghum, TGA-FTIR.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los residuos agroindustriales son actualmente uno de los principales problemas de la agricultura desde el punto de vista ambiental, por lo que el uso de esta biomasa para generar energía es cada vez más importante. Aproximadamente 9.7 millones de toneladas de residuos sólidos se pierden cada año en Colombia [1]. Este material de desecho representa tanto una amenaza para el ambiente como una alternativa para reemplazar el uso de los combustibles fósiles en fuentes de energía renovable que contribuyan a la reducción de la contaminación atmosférica y el calentamiento global.

El sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) es uno de los cereales que por sus características agronómicas y nutricionales puede aportar grandes beneficios en la alimentación, tanto humana como animal, a nivel nacional y mundial [2]. Según los datos reportados por el Ministerio de Agricultura, la superficie sembrada de sorgo en Colombia para el año 2017 fue de 2625 hectáreas [3] lo que conlleva la coproducción de residuos agroindustriales de interés, tales como las hojas, tallo y bagazo de sorgo dulce, los cuales podrían emplearse para la generación de energía. Una de las tecnologías termoquímicas más prometedoras para convertir este tipo de biomasa lignocelulósica barata, local y abundante, en productos de mayor valor, es la pirólisis [4].

La pirólisis catalítica permite que los productos de las reacciones de conversión térmica entren en contacto con un catalizador para cambiar la composición de los vapores, mejorando la fracción de bio-aceite [5]. Varios parámetros como la composición de la biomasa, los tipos y propiedades del catalizador, y las condiciones de proceso, afectan las reacciones de este tipo de pirólisis, lo que conduce a diferentes rendimientos, composiciones y propiedades de los productos [6].

Las técnicas termoanalíticas como el análisis termogravimétrico (TGA) y la termogravimetría derivada (DTG) son comúnmente utilizadas para investigar las características pirolíticas y cinéticas de materias primas sólidas [7]. A su vez, se han desarrollado numerosos modelos cinéticos para la interpretación de los resultados experimentales, como el modelo de reacción global de un solo paso, el modelo de múltiples pasos, el modelo semi-global y el modelo de energías de activación distribuida (DAEM) [8].

En vista de los aspectos descritos anteriormente, el objetivo principal de este trabajo fue evaluar el efecto catalítico del carbonato de sodio sobre la cinética de reacción de la pirólisis de los residuos del sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) mediante la técnica TGA-FTIR. En este estudio, se utiliza el modelo de orden

de reacción  $n$ , el método isoconvensional y el modelo DAEM para simular la cinética de desvolatilización de las hojas y tallos de sorgo.

## 2. METODOLOGÍA

El trabajo se dividió en tres etapas: en la primera se adecuó y caracterizó la biomasa; en la segunda, se realizaron los ensayos experimentales de TGA-FTIR según el diseño experimental; y finalmente, se analizaron los datos obtenidos con diferentes modelos.

### 2.1 Pre-tratamiento de la materia prima

Los residuos del procesamiento agroindustrial del sorgo (hojas y tallos), utilizados en el proyecto se obtuvieron de fincas ubicadas en el municipio de Piojó en el Departamento del Atlántico. Estas se secaron en un horno de laboratorio de convección forzada Isotherm® ESCO a 105 °C por 2 horas. Seguidamente, se redujo el tamaño de partícula en un molino de martillos, y se secó nuevamente en el horno a 105 °C por 24 horas. La materia prima se tamizó y se seleccionó la fracción pasante de 180  $\mu\text{m}$ , la cual se almacenó en un desecador hasta su posterior uso.

### 2.2 Caracterización de la materia prima

Inicialmente, la biomasa se distribuyó en tres partes iguales para realizar los análisis próximos, últimos y de composición de los residuos del sorgo; estas se conservaron en bolsas resellables. El análisis próximo incluyó el porcentaje másico de humedad residual, ceniza, material volátil, carbono fijo (por diferencia), azufre y poder calorífico. Por otra parte, el análisis último se realizó de acuerdo a los estándares de la norma ASTM D-5373-16. Asimismo, se realizó la determinación del contenido de los componentes (extractivos, lignina, holocelulosa,  $\alpha$ -celulosa y hemicelulosa) presentes en las muestras siguiendo el método experimental a pequeña escala propuesto por Ona *et al* [9].

### 2.3 Preparación de las muestras

Se utilizó como catalizador carbonato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), marca Merck® de pureza 99.9%. Se procedió a preparar 3 soluciones acuosas, cada una con 1.00 g de la biomasa y 14 mL de agua destilada. A la primera solución no se le añadió catalizador, a la segunda muestra se le agregó lo correspondiente al 1% del catalizador (23.05 mg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y a la tercera lo que corresponde al 2% (46.1 mg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); cada solución fue agitada durante 2 horas en un agitador digital orbital Heathrow Scientific®. Después de este tiempo, la muestra se secó en el horno a 105°C por otras dos horas.

### 2.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico acoplado a espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier se realizó en una balanza termogravimétrica SETSYS – 1750 CS Evol (SETARAM) acoplada a espectrómetro FTIR IRAffinity-1 (Shimadzu), en el cual se analizaron las especies evolucionadas. La pirólisis se realizó bajo un flujo de gas de arrastre de nitrógeno a 40 mL/min, con una muestra definida entre un rango de 13 a 16 mg, que se calentó hasta 800 °C a velocidades de calentamiento de 10, 30 y 50 °C/min, de acuerdo al diseño experimental.

### 2.5 Modelos cinéticos

#### 2.5.1 Modelo de orden de reacción $n$

El proceso de pirólisis puede ser descrito como el producto de una función de una constante de velocidad dependiente de la temperatura y una función de un modelo de reacción dependiente de la conversión. La función dependiente de la temperatura se puede describir mediante la ecuación de Arrhenius, mientras que el modelo de reacción se describe con el modelo de orden de reacción  $n$ , por consiguiente, la ecuación que describe la reacción de pirólisis es [10]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

En la ecuación (1) se expresa la reacción en función de la temperatura, donde  $\alpha$  es la conversión,  $A$  es el factor pre-exponencial,  $E$  es la energía de activación y  $n$  es el orden de reacción. En la ecuación (2) se introduce otro parámetro, la velocidad de calentamiento  $\beta$ , y se re-escibe como se muestra a continuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - n \ln(1 - \alpha) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

Para obtener el valor apropiado del orden de reacción  $n$ , se grafica  $\ln(d\alpha/dT) - n \ln(1 - \alpha)$  de la ecuación (2) frente a  $(1/T)$ , cuyo gráfico debe dar como resultado una línea recta, la pendiente de esta será la energía de activación y la intersección con el eje de las ordenadas corresponderá al factor pre-exponencial [11].

### 2.5.2 Método isoconversional

El método isoconversional calcula los valores de la energía de activación aparente (efectiva) en los valores de la fracción de conversión progresiva ( $\alpha$ ) sin ninguna suposición modelística (enfoque "sin modelo") [12].

El método de Ozawa, Flynn y Wall (OFW) no requiere del conocimiento de mecanismo de reacción para calcular la energía de activación. Por esta razón, se denomina método libre de modelo y constituye una técnica isoconversional integral, en la cual la energía de activación está relacionada con la velocidad de calentamiento y la temperatura a una conversión constante [7, 11]. La ecuación correspondiente es:

$$\ln\beta = C_1 - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Siguiendo la ecuación (3), la energía de activación puede calcularse a partir de la pendiente  $\ln \beta$  versus  $1/T$ , donde  $C_1$  corresponde a un término constante.

### 2.5.3 Modelo de distribución de energías de activación [11] [13]

El modelo de distribución de energías de activación (DAEM) fue desarrollado originalmente por Vand (1943) [14]. Este modelo asume que el mecanismo de descomposición toma un gran número de reacciones independientes, paralelas, de primer-orden o reacciones de orden  $n$  con diferentes energías de activación, que pueden ser representadas mediante una función de distribución [15]; dicho modelo expresa los procesos de pirólisis con la fracción del material sin reaccionar en el tiempo,  $x_j(t)$ , con la ecuación (4):

$$x_j(t) = \int_0^{\infty} D_j(E)X_j(t, E)dE \quad (4)$$

En este modelo la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG) se calcula con la siguiente ecuación:

$$Y^{calc}(t) = - \sum_{j=1}^M c_j \frac{dx_j}{dt} \quad (5)$$

Para poder evaluar la integral numéricamente, se hace un cambio en el límite de integración inferior en las ecuación (4), de 0 a  $-\infty$ . En este mismo sentido se asume un modelo cinético de primer orden, una dependencia de Arrhenius para la constante cinética y se aplica una función de distribución Gaussiana,  $D_j(E)$  con una energía de activación promedio aparente ( $E_0$ ) y una desviación estándar ( $\sigma$ ) como parámetros. Si se introduce cambio de variable, propuesto por Várhegyi (2002) [13] y se considera  $X_j(t, E)$ , la solución de la ecuación cinética de primer orden a una energía de activación dada, las funciones  $x_j$  pueden ser calculadas a partir de la ecuación (6):

$$x_j(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp[-\epsilon_j^2] d\epsilon_j X_j(t, \epsilon) \quad (6)$$

Para resolver la anterior expresión se emplea la regla de cuadratura de Gauss-Hermite, utilizando un valor de  $N=80$  sugerido en la literatura por Várhegyi (2002) [13] y se introduce la variable  $\mu_j$  junto a los resultados de cambio de escala propuesto por Donskoi y McElwain (2000) [16]:

$$x_j(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N w_i \exp[0.75\mu_{ij}^2] X_j(t, \mu_{ij}) \quad (7)$$

Seguidamente, para realizar el ajuste de la curva con el método de mínimos cuadrados no lineales se busca minimizar el valor de la siguiente expresión:

$$S = \sum_{k=1}^{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_k} \frac{[Y_k^{obs}(t_i) - Y_k^{calc}(t_i)]^2}{N_k \max(Y_{ik}^{obs})^2} \quad (8)$$

Con la ecuación (10) se calcula el ajuste obtenido para cada curva:

$$Ajuste (\%) = 100 \left( \frac{[Y_k^{obs}(t_i) - Y_k^{calc}(t_i)]^2}{N_k \max(Y_{ik}^{obs})^2} \right)^{0.5} \quad (9)$$

En este modelo se evalúa la integral de la ecuación (7) con la regla de cuadratura de Gauss-Hermite, teniendo como criterio de aceptación la minimización del valor de la ecuación (8). Estos cálculos se realizaron mediante códigos de programación en Matlab R2017b®.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de la materia prima

En la tabla 1 se muestran los análisis próximos, últimos y de componentes de los residuos del sorgo, los resultados obtenidos son similares a los reportados en la literatura para este tipo de biomasa [17]. En este estudio se obtuvo un valor poder calorífico superior (PCS) de 17.9 MJ/kg, el cual se encuentra en el rango de 14.7 a 20.5 MJ/kg recopilados por Dhyani y Bhaskar (2017) [18] para diferentes residuos agroindustriales.

Las hojas y tallos del sorgo muestran un mayor porcentaje de material volátil y un bajo contenido de carbono fijo lo cual podría favorecer una mayor producción de biocarburante en comparación con la de biocarbonizado [19]. Con respecto a la cantidad de extractivos, el valor obtenido fue mayor al reportado en estudios previos, esto puede ser atribuido a la presencia de carbohidratos y otros compuestos orgánicos solubles en agua [20].

**Tabla 1.** Resultados de análisis próximo, último y de componentes, base seca.

**Table 1.** Results of proximate, ultimate and component analysis, dry basis.

Análisis próximo % masa		Análisis último % masa	
Humedad residual <sup>a</sup>	2.64	Carbono	42.1
Ceniza	13.96	Hidrógeno	5.47
Material volátil	68.02	Nitrógeno	2.31
Carbono fijo <sup>b</sup>	18.03	Oxígeno <sup>b</sup>	35.96
Azufre	0.17	Análisis de componentes % masa	
Poder calorífico bruto, BTU/Lb	7641	Extractivos	19
Poder calorífico bruto, kJ/kg	17761	Lignina	23.12
		$\alpha$ -celulosa	51.13
		Hemicelulosa	5.18

<sup>a</sup> Se calcula en función de la pérdida de peso del producto durante el ciclo de secado

<sup>b</sup> Calculado por diferencia.

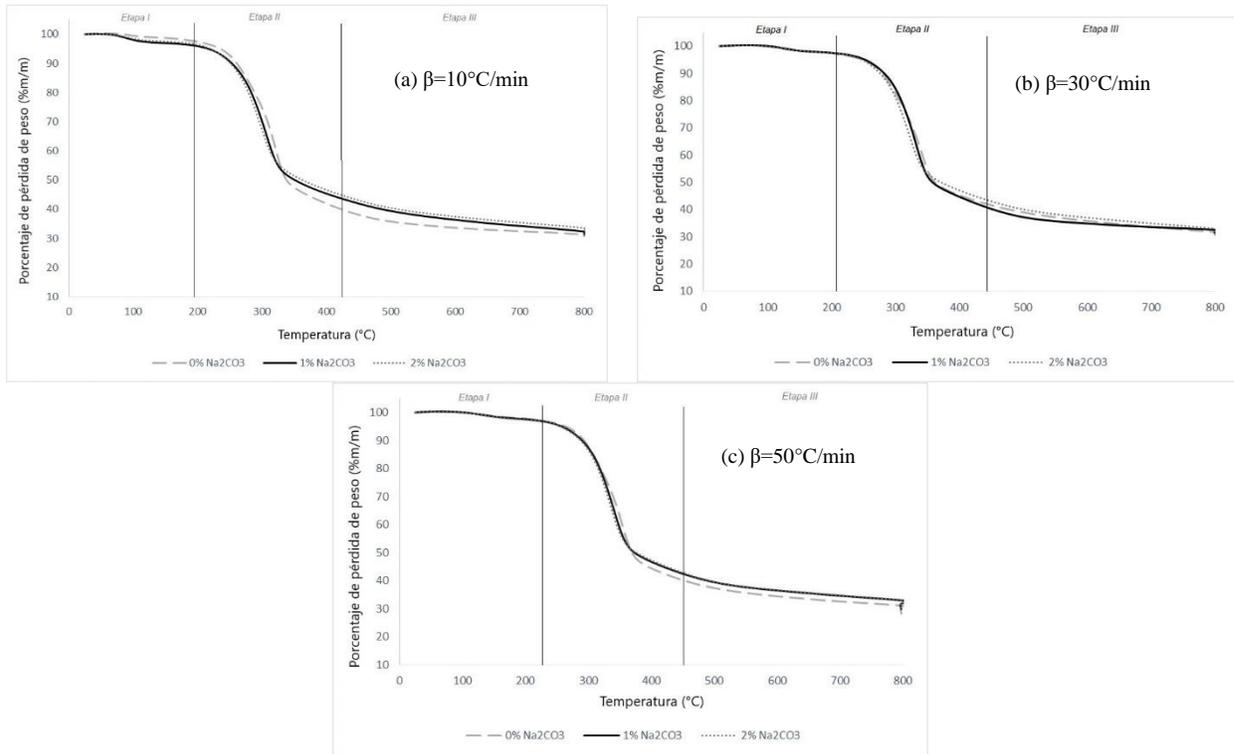
#### 3.2 Análisis Termogravimétrico

La figura 1 muestra el comportamiento de la descomposición de los residuos en la pirólisis a las velocidades de calentamientos de 10, 30 y 50 °C/min, el cual se puede representar en tres etapas, donde cada cambio de dirección de la pendiente en una curva TGA indica el comienzo de una nueva etapa. La primera etapa, conocida como deshidratación, puede atribuirse a la eliminación de humedad y la liberación de compuestos volátiles ligeros [19]. En la figura 2, esta etapa corresponde al pico que se observa a temperaturas por debajo de 200 °C. En la figura 1, la sección de la curva TGA similar a una rampa corresponde a la segunda etapa conocida como pirólisis activa. Esta segunda etapa, en la curva DTG (figura 2) está representada por la aparición de picos asociados a la descomposición de celulosa y la degradación de hemicelulosa [21]. La tercera etapa se puede apreciar en las colas remanentes de las curvas TG y DTG (figuras 1, 2) y se puede identificar como pirólisis pasiva.

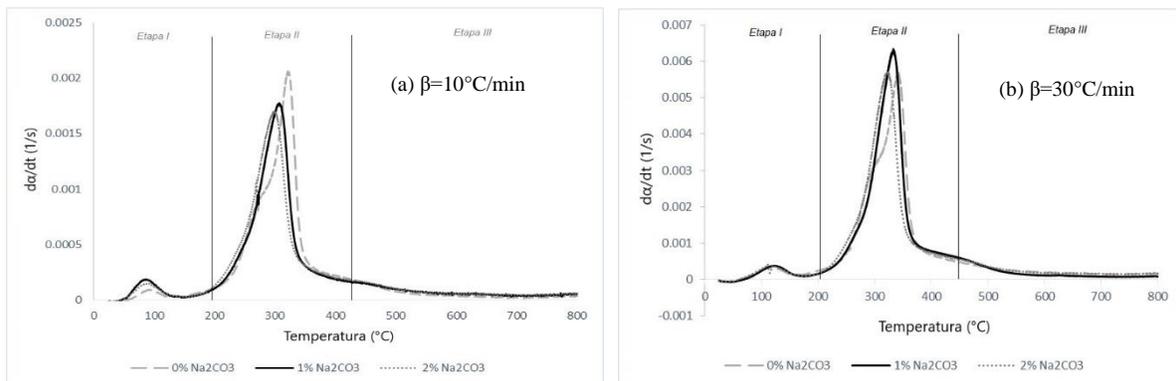
Considerando las pérdidas de masa observadas en las tres etapas y el comportamiento de la pirólisis de material tipo lignocelulósico en estudios previos, las similitudes pueden explicarse por los componentes principales de los residuos del sorgo: hemicelulosa, celulosa y lignina. El comportamiento de degradación

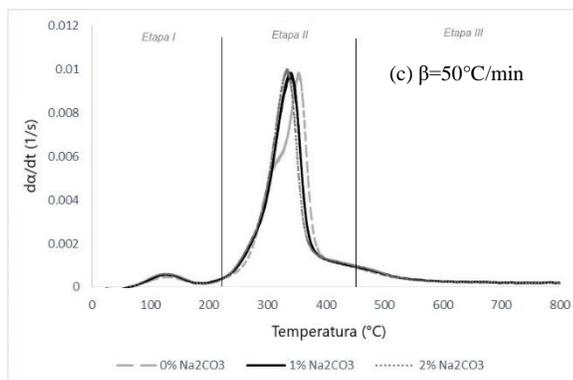
térmica de estos componentes se puede apreciar a intervalos de temperatura de 210 - 325, 310 - 400 y 160 - 900 °C, respectivamente [22].

**Figura 1.** Termograma de la pirólisis de los residuos de sorgo  
**Figure 1.** Thermogram of the pyrolysis of sorghum residues



**Figura 2.** Termograma DTG de la pirólisis de residuos de sorgo.  
**Figure 2.** Thermogram DTG of the pyrolysis of sorghum residues.





En la tabla 2 se relacionan las características térmicas del proceso de pirólisis de residuos de sorgo obtenidas para las velocidades de calentamiento de 10, 30 y 50 °C/min. En esta se observa que la presencia de carbonato de sodio causa una reducción en la temperatura de pirólisis y aumenta la cantidad de carbonizado formado para una misma velocidad de calentamiento, estos efectos pueden ser causados por el rol catalítico del carbonato de sodio durante la pirólisis [23]. Además, las tasas de pérdida de peso tienden a disminuir con cantidades crecientes del catalizador a velocidades de calentamiento constante.

Con relación al efecto del incremento de las velocidades de calentamiento sobre el proceso de pirólisis, se puede inferir que, para un mismo porcentaje de catalizador, las pérdidas de masa y las temperaturas pico aumentan significativamente, lo cual se atribuye generalmente a efectos de transferencia de calor y masa [24] durante el calentamiento.

**Tabla 2.** Características térmicas para el proceso de pirólisis de los residuos de sorgo.

**Table 2.** Thermal characteristics for the pyrolysis process of sorghum residues.

Velocidad de calentamiento (°C/min)	Porcentaje de catalizador (% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Pérdida de peso (%)	Carbonizado (%)	Temperatura pico (°C)
10	0	69.2	30.8	323.7
	1	68.6	31.4	308.1
	2	67.3	32.7	292.3
30	0	70.9	29.1	332.2
	1	69.6	30.4	332.1
	2	69.4	30.6	312.6
50	0	71.7	28.3	353.8
	1	70.1	29.9	333.4
	2	70.0	30.0	331.8

### 3. 3 Ajuste a los modelos cinéticos

A continuación, se muestran los resultados pertinentes generados con las herramientas de análisis de datos Microsoft Excel® y MATLAB R2017b® para cada modelo.

### 3.3.1. Modelo de orden de reacción $n$

Como se observa en la tabla 3, el coeficiente de correlación del ajuste de los datos experimentales de la pirólisis de los residuos del sorgo en ausencia y presencia de catalizador a diferentes velocidades de calentamiento, resulta en todos los casos superior a 0.9. Por otra parte, las velocidades de calentamiento no deberían afectar el orden de reacción.

**Tabla 3.** Resultados del ajuste del modelo de orden de reacción  $n$ .

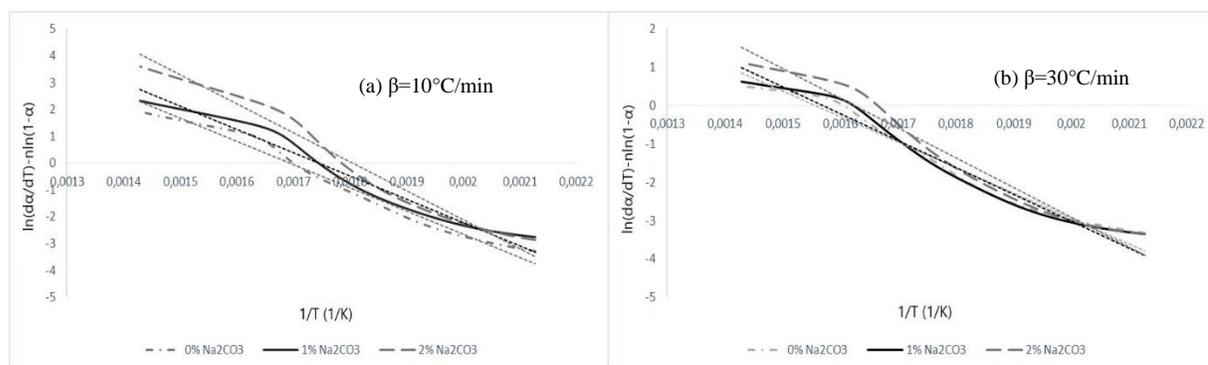
**Table 3.** Results of the adjustment of the reaction order model  $n$ .

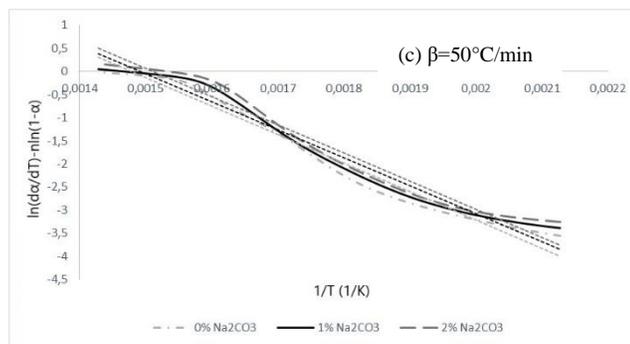
% Catalizador	$\beta$ (°C/min)	E (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$
0	10	43.12	2.44E+04	1.0097	0.9455
0	30	55.40	9.71E+05	0.4509	0.9751
0	50	51.19	4.47E+05	0.1201	0.9747
1	10	72.31	3.91E+07	1.4478	0.9719
1	30	58.12	1.75E+06	0.4338	0.9709
1	50	50.36	4.21E+05	0.1773	0.9719
2	10	89.99	3.04E+09	2.2023	0.9769
2	30	64.74	9.41E+06	0.8517	0.9724
2	50	50.63	4.95E+05	0.2584	0.9684

En la figura 3 se muestra claramente la ausencia de un comportamiento lineal de los datos, utilizando el modelo de orden de reacción  $n$ , para todos los tratamientos realizados, aun cuando el valor obtenido para el coeficiente de correlación  $R^2$  resulta cercano a 1. La falta de ajuste puede atribuirse a que el proceso de pirólisis de materias primas de tipo lignocelulósico conlleva una serie de reacciones paralelas que no pueden ser ajustadas por un modelo sencillo como el de reacción de orden  $n$ . De tal forma, se concluye los resultados obtenidos no se pueden utilizar para modelar el proceso de pirólisis y pirólisis catalítica de los residuos de sorgo.

**Figura 3.** Curvas ajustadas de la pirólisis de los residuos del sorgo de acuerdo al modelo de orden de reacción  $n$  a diferentes velocidades de calentamiento.

**Figure 3.** Adjusted curves of the pyrolysis of sorghum residues according to the  $n$ th reaction order model at different heating rates.





### 3.3.2 Método isoconversional

En este modelo se graficó el logaritmo natural de la velocidad de calentamiento en función del inverso de las temperaturas para las conversiones desde 0.1 hasta 1 (Figura 4). En la tabla 4 se observa que este método presentó de forma general un buen ajuste para la pirólisis de los residuos de sorgo, con valores de coeficiente de correlación superiores a 0.9 para conversiones de 0.1 a 0.7 con los diferentes porcentajes de catalizador.

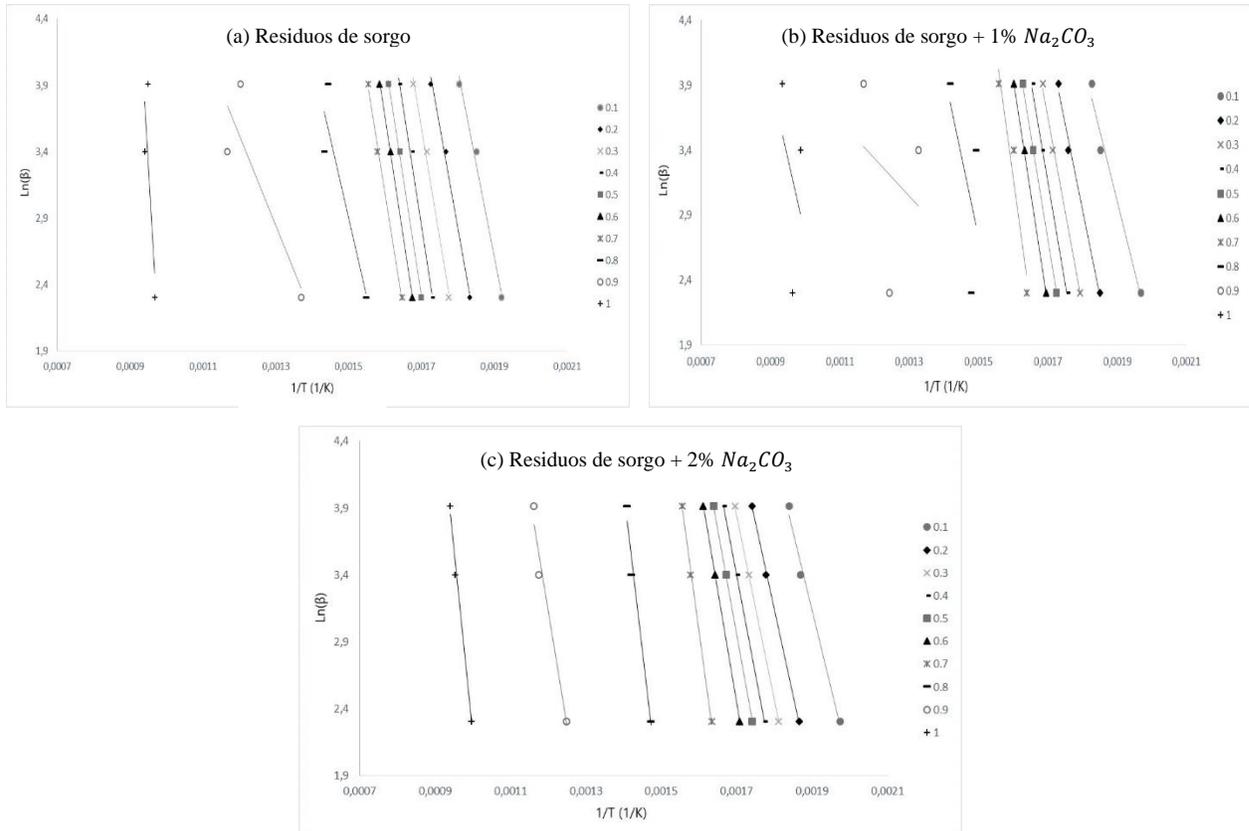
Sin embargo, el valor promedio de las energías de activación calculado para conversiones de 0.3 a 0.7 fue de 145.4, 139.5 y 135.5 kJ/mol, con desviaciones estándares de 12.5, 24.0 y 24.3 kJ/mol, respectivamente; las energías de activación para 1 y 2% del catalizador alcanzadas en esta investigación con el uso de este método no se encuentran en los rangos propuestos por la literatura para distintos tipos de biomasa, el cual normalmente está entre 140 y 200 kJ/mol [25].

**Tabla 4.** Resultados del ajuste del método isoconversional.

**Table 4.** Results of adjustment of the isoconversional method.

Conversión	Residuos de sorgo		Residuos de sorgo + 1% $Na_2CO_3$		Residuos de sorgo + 2% $Na_2CO_3$	
	E (kJ/mol)	$R^2$	E (kJ/mol)	$R^2$	E (kJ/mol)	$R^2$
0.1	116.95	0.9883	89.74	0.9779	96.26	0.9917
0.2	126.58	0.9926	109.74	0.9910	106.71	0.9996
0.3	138.39	0.9924	122.04	0.9964	115.24	1
0.4	148.64	0.9943	130.30	0.9981	123.01	1
0.5	148.72	0.9981	137.16	0.9997	130.08	0.9999
0.6	148.55	0.996	144.20	0.9992	138.72	0.9998
0.7	142.74	0.9956	163.77	0.9325	170.48	0.9983
0.8	99.34	0.8489	104.72	0.3711	201.37	0.9787
0.9	56.00	0.7811	24.07	0.0778	143.42	0.9679
1	393.20	0.6412	95.31	0.1348	231.94	0.9929

**Figura 4.** Curvas ajustadas de la pirólisis de la biomasa de acuerdo al método isoconversional.  
**Figure 4.** Adjusted curves of biomass pyrolysis according to the isoconversional method.



Además, la baja linealidad del ajuste para conversiones de 0.8 a 1 observada en la figura 4 posiblemente se deba al error inherente asociado a un proceso más complejo en la degradación final, es decir, el mecanismo de reacción es complejo y no puede ser descrito por un solo tipo de degradación para todo el proceso [26].

### 3.3.3 Modelo de distribución de energías de activación (DAEM)

Los parámetros cinéticos del proceso de pirólisis de hojas y tallos de sorgo se determinaron mediante el modelo de distribución de energías de activación (DAEM). Se seleccionaron tres pseudocomponentes para modelar todas las corridas experimentales realizadas a las distintas velocidades de calentamiento y porcentajes de catalizador. Adicionalmente, se considera que el conjunto de reacciones DAEM coincide con los principales componentes de las biomásas: hemicelulosa, celulosa y lignina [22].

En la tabla 5 se relacionan los parámetros cinéticos obtenidos para la pirólisis de los residuos del sorgo utilizando tres conjuntos de reacciones DAEM a velocidades de calentamiento 10, 30 y 50 K/min, respectivamente. En estas tablas se incluyen los valores obtenidos para energía de activación ( $E$ ), factor pre-exponencial ( $A$ ), constante de proporcionalidad ( $c$ ), desviación estándar ( $\sigma$ ) y el error estándar del ajuste (SE).

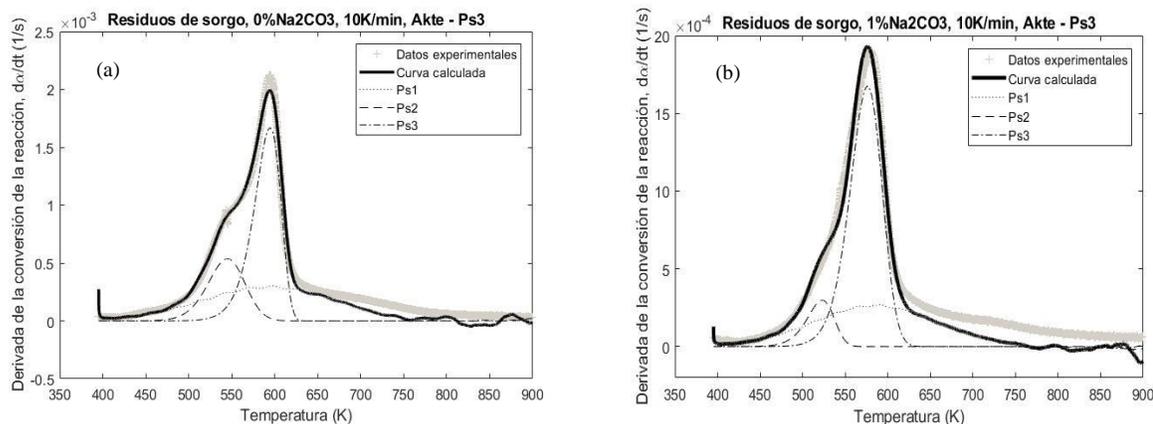
**Tabla 5.** Parámetros cinéticos usando el modelo DAEM con tres conjuntos de reacciones.  
**Table 5.** Kinetic parameters using the DAEM model with three sets of reactions.

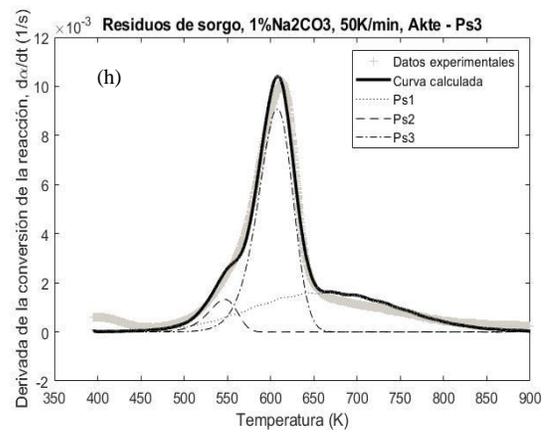
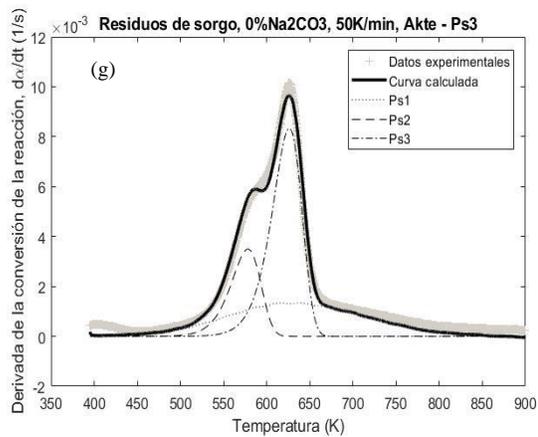
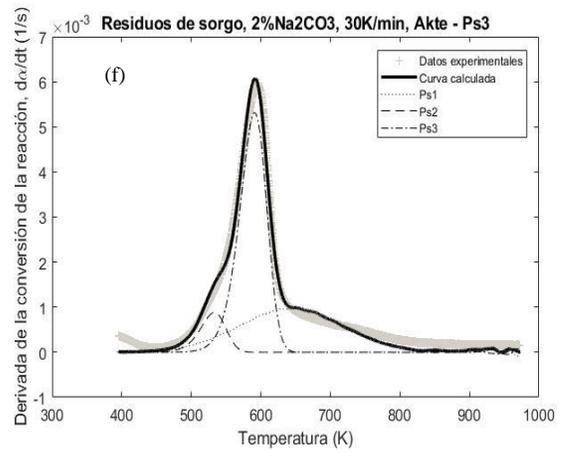
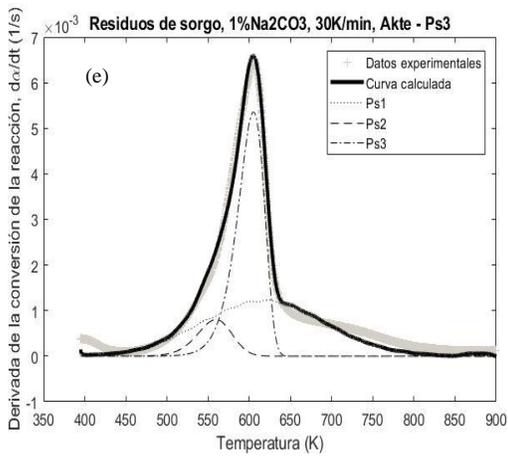
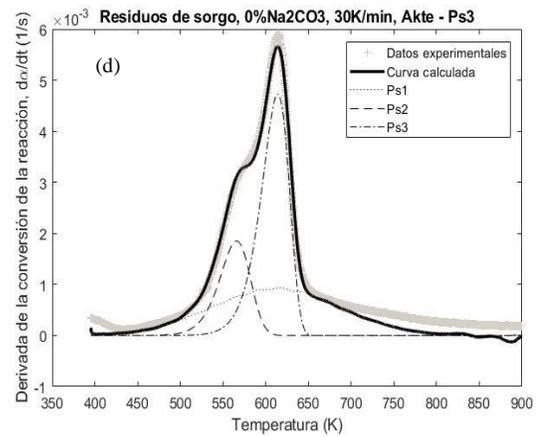
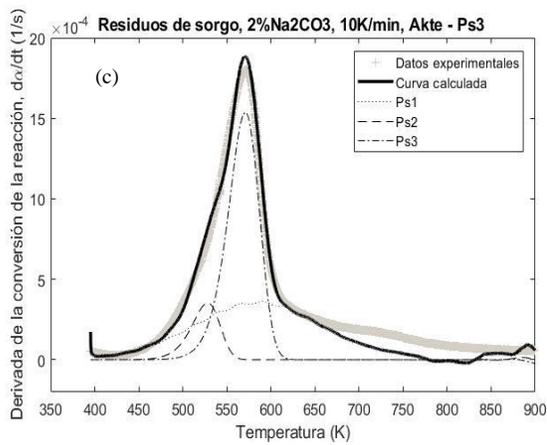
Parámetros	Residuos de sorgo	Residuos de sorgo + 1%	Residuos de sorgo + 2%	Residuos de sorgo	Residuos de sorgo + 1%	Residuos de sorgo + 2%	Residuos de sorgo	Residuos de sorgo + 1%	Residuos de sorgo + 2%
		$Na_2CO_3$ $\beta = 10 K/min$	$Na_2CO_3$		$Na_2CO_3$ $\beta = 30 K/min$	$Na_2CO_3$		$Na_2CO_3$ $\beta = 50 K/min$	$Na_2CO_3$
c1	7.71E-01	9.30E-01	7.98E-01	7.45E-01	8.38E-01	9.77E-01	8.37E-01	1.02E+00	1.02E+00
$A_1$ (1/s)	5.13E+14	5.13E+14	5.13E+14	5.13E+14	5.13E+14	5.13E+14	5.13E+14	5.13E+14	5.13E+14
$E_{01}$ (kJ/mol)	1.90E+02	1.84E+02	1.83E+02	1.90E+02	1.88E+02	1.84E+02	1.92E+02	1.87E+02	1.85E+02
$\sigma_1$ (kJ/mol)	1.42E+01	7.09E+00	5.81E+00	3.39E+00	9.07E+00	6.65E+00	2.73E+00	7.14E+00	7.13E+00
c2	3.35E-01	1.39E-01	1.66E-01	3.18E-01	1.58E-01	1.48E-01	3.32E-01	1.23E-01	1.19E-01
$A_2$ (1/s)	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14
$E_{02}$ (kJ/mol)	1.68E+02	1.61E+02	1.62E+02	1.69E+02	1.68E+02	1.59E+02	1.70E+02	1.61E+02	1.61E+02
$\sigma_2$ (kJ/mol)	9.51E+00	4.44E+00	4.44E+00	5.07E+00	8.24E+00	6.29E+00	3.41E+00	3.42E+00	3.42E+00
c3	6.61E-01	5.48E-01	7.39E-01	6.36E-01	8.48E-01	6.80E-01	5.91E-01	7.51E-01	7.06E-01
$A_3$ (1/s)	5.16E+13	5.16E+13	5.16E+13	5.16E+13	5.16E+13	5.16E+13	5.16E+13	5.16E+13	5.16E+13
$E_{03}$ (kJ/mol)	1.81E+02	1.79E+02	1.79E+02	1.81E+02	1.83E+02	1.91E+02	1.86E+02	1.95E+02	1.95E+02
$\sigma_3$ (kJ/mol)	4.80E+01	4.40E+01	4.40E+01	4.40E+01	4.40E+01	4.40E+01	4.66E+01	4.80E+01	4.80E+01
SE	8.31E-02	2.16E-03	2.91E-03	1.39E-03	1.08E-03	1.60E-04	4.49E-03	1.90E-03	1.78E-03

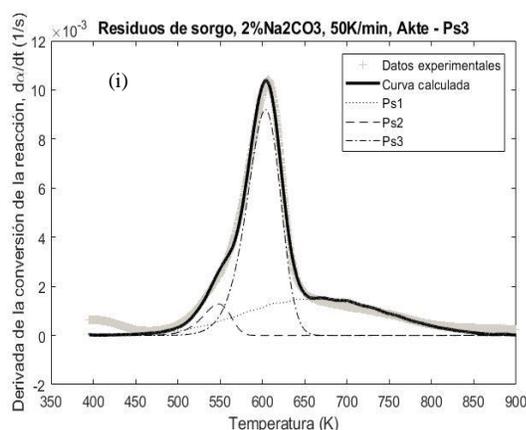
Los valores de energía de activación presentados en un rango de 159-195 kJ/mol y el factor de frecuencia calculados en esta investigación, concuerdan con los datos obtenidos con diferentes tipos de biomazas previamente estudiadas utilizando el modelo DAEM. El rango característico para el factor pre-exponencial correspondiente es de  $10^4$  a  $10^{30} s^{-1}$  mientras que para la energía de activación se encuentra en un rango de 50 a 350 kJ/mol [27, 28]. En la figura 5 se evalúan las curvas DTG de la pirólisis de residuos de sorgo utilizando tres pseudocomponentes para diferentes porcentajes de catalizador y velocidades de calentamiento.

**Figura 5.** Evaluación de las curvas DTG de la pirólisis de residuos de sorgo utilizando tres conjuntos de reacciones DAEM.

**Figure 5.** Evaluation of the DTG curves of the pyrolysis of sorghum residues using three sets of DAEM reactions.







Los resultados del modelo DAEM muestran que la presencia de carbonato de sodio afecta principalmente al primer y segundo pseudocomponente, lo anterior se puede evidenciar en la reducción de la energía de activación en todas las corridas experimentales realizadas. De acuerdo con los intervalos de temperatura en los que ocurre la devolatilización de los diferentes componentes, se podría identificar al pseudocomponente 1, el cual se devolatiliza entre 433 K y 1173 K, como lignina, mientras que el pseudocomponente que se pirolisa de 483 a 598 K como hemicelulosa.

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran un efecto catalítico de la sal sobre la pirólisis de las hojas y tallos del sorgo. Esto se hizo evidente en el cambio de la forma de los termogramas con la adición de carbonato de sodio, así como la disminución de las temperaturas pico y la energía de activación, efecto que coincide con el comportamiento de compuestos de sodio sobre tipos de biomásas similares [23]. Estos efectos del catalizador se observaron principalmente sobre el segundo pseudocomponente (véase tabla 5).

### 3.4 Análisis FTIR para la identificación de especies evolucionadas

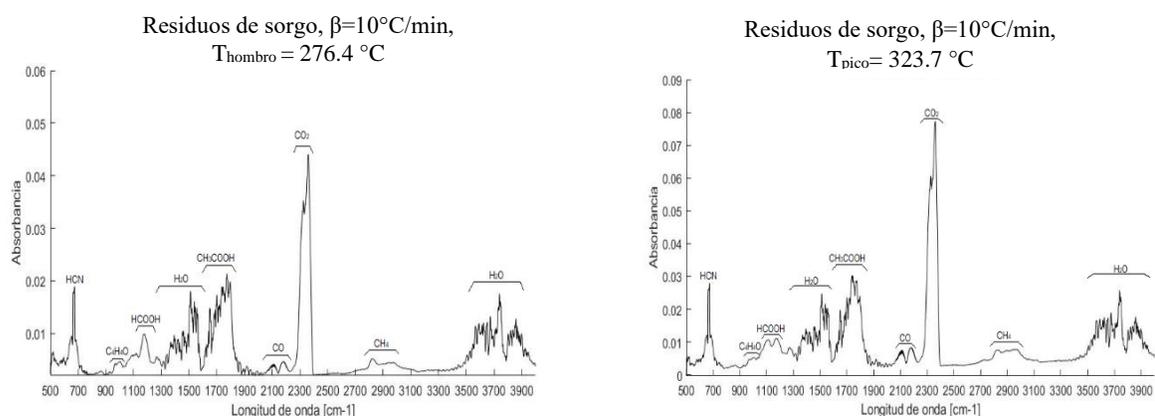
La evolución de las especies y productos gaseosos de la pirólisis de los residuos del sorgo fue monitoreada simultáneamente por TGA-FTIR. En los espectros infrarrojos de la figura 6, se puede observar que los principales productos gaseosos obtenidos en la pirólisis de esta biomasa son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , y además se presentan compuestos orgánicos como ácidos ( $\text{R-COOH}$ ) y alcanos ( $\text{C-C}$ ).

El espectro FTIR de gases generados a partir de la pirólisis de los residuos del sorgo indica que la señal de los gases evolucionados para las bandas características en el rango de  $3750\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  y  $1700\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la liberación de agua debido a las vibraciones en el enlace OH [29]. El único compuesto observado para bandas de  $2500\text{ a }2250\text{ cm}^{-1}$  es  $\text{CO}_2$ , como consecuencia del craqueo y reforma de los grupos funcionales carboxilos ( $\text{C=O}$ ). Además, aparecen bandas intensas de  $2250\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{CO}$  debido al craqueo de grupos carbonilo ( $\text{C-O-C}$ ) [30] y otros compuestos con enlaces CH causado por el craqueo del grupo metoxilo y el grupo metileno ( $\text{CH}_3$ ) [31]. Finalmente, se muestran compuestos nitrilos ( $\text{HCN}$ ) con bandas entre  $786\text{--}638\text{ cm}^{-1}$ , compuesto  $\text{R-COOH}$  presenta longitudes de onda de  $1900\text{--}1603\text{ cm}^{-1}$ , y el  $\text{C-O(H)}$  de  $1200\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ .

En esta investigación, se seleccionaron dos temperaturas específicas (temperatura pico y temperatura “hombro”) como representantes de la etapa de pirólisis activa. Los espectros a estas temperaturas muestran las mismas longitudes de ondas características, mientras que hay algunas diferencias en las señales de absorbancia. A través de la figura 6 se puede deducir que los productos de gas de pirólisis varían principalmente en cantidad, en lugar de especies, similar a lo concluido en estudios previos [32]. Este comportamiento se evidenció en todas las corridas experimentales para las diferentes velocidades de calentamiento y porcentaje de catalizador.

**Figura 6.** Espectros IR de gases evolucionados durante la pirólisis.

**Figure 6.** IR spectra of gases evolved during pyrolysis.



### 3.5 Análisis estadístico

Se realizó un análisis de varianza multifactorial mediante el uso del software estadístico Statgraphics Centurion XVI®. En la tabla 6 se puede observar que los valores P correspondientes a catalizador y velocidad de calentamiento son menores que 0.05. En consecuencia, estos dos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre las temperaturas pico de la pirólisis de residuos del sorgo con un 95.0% de nivel de confianza. En ambos casos, los efectos son esperados: en el caso del catalizador se espera un corrimiento del proceso hacia temperaturas menores, mientras que, en el caso de la velocidad de calentamiento, es común el corrimiento hacia temperaturas mayores con el aumento de la rampa de calentamiento.

**Tabla 6.** Análisis de varianza de las temperaturas pico en la pirólisis de los residuos del sorgo.

**Table 6.** Analysis of variance of peak temperatures in the pyrolysis of sorghum residues.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales					
A: Catalizador	884.578	2	442.289	10.91	0.0240
B: Velocidad de Calentamiento	1504.35	2	752.177	18.55	0.0095
Residuos	162.206	4	40.5514		
Total (Corregido)	2551.14	8			

### 4. CONCLUSIONES

- En esta investigación se evaluó el efecto catalítico del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sobre la cinética de reacción de la pirólisis de las hojas y tallos del sorgo en el rango de temperaturas de 20 a 800 °C a tres velocidades de calentamiento (10, 30 y 50 K/min) en atmósfera de nitrógeno usando el análisis termogravimétrico TG-FTIR. La presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  causa una reducción en la temperatura de pirólisis y en las tasas de pérdidas de masa mientras que aumenta la cantidad de carbonizado para una misma velocidad de calentamiento.
- Los resultados obtenidos para el modelo DAEM con tres conjuntos de reacciones se ajustan satisfactoriamente con las curvas DTG de los ensayos experimentales en ausencia y presencia del catalizador, los parámetros cinéticos calculados para la energía de activación y factor pre-exponencial se encuentran en un rango de 159 a 195 kJ/mol y  $5.16\text{E}+13$  a  $5.13\text{E}+14$  s<sup>-1</sup>,

respectivamente. El análisis de estos resultados, muestra que la presencia del carbonato de sodio disminuye la energía de activación asociada a los procesos de pirólisis de lignina y hemicelulosa en las hojas y tallos de sorgo.

- El análisis TG-FTIR indicó que los principales gases liberados de la descomposición térmica fueron los compuestos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, HCN, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O, HCOOH y CH<sub>3</sub>COOH. Los espectros IR revelan el efecto catalítico del carbonato de sodio sobre los productos de pirólisis variando principalmente las cantidades en lugar de las especies. Estos resultados podrían ser aprovechados para la mejora de los bioaceites obtenidos para su uso como combustibles o en bio-refinerías que utilicen como materia prima residuos agroindustriales de sorgo, permitiendo la potencial valorización de estos recursos.

## REFERENCIAS

- [1] DNP, (2016) Pérdida y desperdicio de alimentos en Colombia [Internet], Bogotá. Disponible desde <[https://mrv.dnp.gov.co/Documentos%20de%20Interes/Perdida\\_y\\_Desperdicio\\_de\\_Alimentos\\_en\\_colombia.pdf](https://mrv.dnp.gov.co/Documentos%20de%20Interes/Perdida_y_Desperdicio_de_Alimentos_en_colombia.pdf)> [Acceso 22 de octubre 2019]
- [2] A. Pérez, O. Saucedo, J. Iglesias, H. Wencomo, F. Reyes, G. Oquendo, I. Milián. (2010). Caracterización y potencialidades del grano de sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench)", Pastos y Forrajes [on line], 33 (1). Disponible desde <[http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0864-03942010000100001&lng=es&nrm=iso](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0864-03942010000100001&lng=es&nrm=iso)> [Acceso 22 de octubre 2019]
- [3] MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL, (2017) Sorgo, Evaluaciones agropecuarias municipales. Disponible desde <[https://www.agronet.gov.co/Documents/25-SORGO\\_2017.pdf](https://www.agronet.gov.co/Documents/25-SORGO_2017.pdf)> [Acceso 22 de octubre 2019]
- [4] T. Dickerson, J. Soria, "Catalytic Fast Pyrolysis: A Review", *Energies*, (6), 514-538, 2013.
- [5] J. Feroso, J.M. Coronado, D.P. Serrano, P. Pizarro, "Pyrolysis of microalgae for fuel production". En: *Microalgae-based biofuels and bioproducts*, C. Gonzalez-Fernandez, R. Muñoz, Woodhead Publishing, 2017, pp. 259-281.
- [6] A. Pattiya, "Catalytic pyrolysis". En: *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*, L. Rosendahl, Woodhead Publishing, 2018, pp. 29-64.
- [7] K. Acıkalın, "Pyrolytic characteristics and kinetics of pistachio shell by thermogravimetric analysis", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (1), 227-235, 2012.
- [8] A. Soria-Verdugo, N. García-Hernando, L. M. García-Gutiérrez, U. Ruiz-Rivas, "Analysis of biomass and sewage sludge devolatilization using the distributed activation energy model", *Energy Conversion and Management*, 65, 239-244, 2013.
- [9] T. Ona, T. Sonoda, M. Shibata, K. Fukazawa, "Small-scale method to determine the content of wood components from multiple eucalypt samples. *Tappi Journal*, 78 (3), 121-126, 1995.
- [10] S. Hu, A. Jess, M. Xu, "Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: comparison of different kinetic models", *Fuel*, 86 (17), 2778-2788, 2007.
- [11] A. Albis, C. Ariza, E. Ortiz, I. Piñeres, A. Santander, "Estudio TG-MS de la gasificación del carbonizado de la cáscara de Copoazú (*Theobroma Glandiflorum*)", *INGE CUC*, 15 (1), 25-35, 2019,

- [12] B. Janković, “The pyrolysis process of wood biomass samples under isothermal experimental conditions—energy density considerations: application of the distributed apparent activation energy model with a mixture of distribution functions”, *Cellulose*, 21, 2285-2314, 2014.
- [13] G. Várhegyi, P. Szabó, and M. J. Antal, “Kinetics of charcoal devolatilization”, *Energy & Fuels*, 16 (3), 274-731, 2002.
- [14] V. Vand, “A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum”, *Proceedings of the Physical Society*, 55 (3), 222-246, 1943.
- [15] Z. Cheng, W.Wu, P. Ji, X. Zhou, R. Liu, J. Cai, “Applicability of Fraser–Suzuki function in kinetic analysis of DAEM processes and lignocellulosic biomass pyrolysis processes”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2), 1429-1438, 2014.
- [16] E. Donskoi, D. I. S. McElwain, “Optimization of coal pyrolysis modeling”, *Combustion and flame*, 122 (3), 359–367, 2000.
- [17] A. Carroll, C. Somerville, “Cellulosic Biofuels”, *Annual review of plant biology*. Stanford University, 60 (1), 165-182, 2009.
- [18] V. Dhyani, T. Bhaskar, “A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass”, *Renewable Energy*, 129, 695-716, 2017.
- [19] A. Saffe, A. Fernández, M. Echegaray, G. Mazza, R. Rodriguez, “Pyrolysis kinetics of regional agro-industrial wastes using isoconversional methods”, *Biofuels*, 1-13, 2017.
- [20] W. Carvalho, T. Oliveira, C. Cardoso, C. Ataíde, “Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum”, *Chemical Engineering Research and Design*, 9, 337-345, 2014.
- [21] A. García, J. Ariza, J. Martín, J. Díaz, “Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86 (1), 108-114, 2009.
- [22] K. Acikalin, “Thermogravimetric analysis of walnut shell a pyrolysis feedstock”, *J Therm Anal Calorim*, 105 (1), 145-150, 2011.
- [23] J. Wang, M. Zhang, M. Chen, F. Min, S. Zhang, Z. Ren, Y. Yan, “Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass”, *Thermochimica Acta*, 144 (1), 110- 114, 2006.
- [24] D. Chen, J. Zhou, Q. Zhang, Qisheng. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource Technology*, 169, 313-319, 2014.
- [25] Y. Rueda-Ordoñez, K. Tannous, “Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes”, *Bioresource Technology*, 196, 136-144, 2015.
- [26] M. Martín-Lara, G. Blázquez, M. Zamora, M. Calero, “Kinetic modelling of torrefaction of olive tree pruning”, *Applied Thermal Engineering*, 113, 1410-1418, 2016.
- [27] J. Cai, L. Ji, “Pattern search method for determination of DAEM kinetic parameters from non-isothermal TGA data of biomass”, *J. Math. Chem*, 42 (3), 547-553, 2007.

- [28] J. Cai, W. Wu, R. Liu, “An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass”, *Renew. Sustain. Energy Rev*, 36, 236-246, 2014.
- [29] B. Baruah, P. Tiwari, P. Thakur, R. Kataki, “TGA-FTIR analysis of upper assam oil shale, optimization of lab-scale pyrolysis process parameters using RSM”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 135, 397-405, 2018.
- [30] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. Ho Lee, C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”, *Fuel*, 86, 1781-1788, 2007.
- [31] T. Suzuki, T. Yamada, N. Okazaki, A. Tada, M. Nakanishi, M. Futamata, H.T. Chen, “Electromagnetic shielding capacity of wood char loaded with nickel”, *Materials Science Research International*, 7 (3), 206-212, 2001.
- [32] D. Guo, S. Wua, B. Liu, X. Yin, Q. Yang, “Catalytic effects of NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additives on alkali lignin pyrolysis and gasification”, *Applied Energy*, 95, 22-30, 2012.