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

# Evolved gas analysis of cassava industrial wastes (*Manihot esculenta*)

Alberto Ricardo Albis Arrieta, Universidad del Atlántico, Facultad de Ingeniería, Doctor en Ciencias Química, albertoalbis@uniatlantico.edu.co, Barranquilla, Colombia

Ever Ortiz Muñoz, Universidad del Atlántico, Facultad de Ciencias Básicas, Doctor en Ciencias – Física, física de materiales,everortiz@uniatlantico.edu.co, Barranquilla, Colombia

Ismael Enrique Piñeres Ariza, Universidad del Atlántico, Facultad de Ciencias Básicas, Magister en Ciencias Físicas, física de materiales,ismaelpineres@uniatlantico.edu.co, Barranquilla, Colombia

Cindy Skarlett Ariza Barraza, Universidad Nacional del Litoral, Instituto de Investigación de catálisis y petroquímica INCAPE de la Facultad de Ingeniería Química, Argentina, Ingeniera Química,química orgánica,skarlett@fiq.unl.edu.ar, Santafé, Argentina

Ana Katherine Díaz-Durán, Universidad del Atlántico, Facultad de Ciencias Básicas, Químico, quimicokathe@gmail.com, Barranquilla, Colombia

Autor de Correspondencia: Alberto Ricardo Albis Arrieta, tel: 3008055015, Dir: km. 7 antigua vía a Puerto Colombia, Facultad de Ingeniería, Bloque H, Cuarto Piso.

Origen de subvenciones o apoyos recibidos: Este trabajo fue financiado por COLCIENCIAS bajo contrato No 44842-281-2015.

## RESUMEN

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

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

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

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

**Conclusiones:** Se obtuvieron buenos resultados de ajuste con el modelo DAEM de un solo pseudocomponente para la mayoría de las relaciones *m/z*. La falta de ajuste para las relaciones *m/z* que no ajustaron se puede atribuir a reacciones secundarias en fase gaseosa.

*Palabras clave: Análisis de gases desprendidos, cinética, espectrometría de masas, pirólisis, residuos industriales de yuca.*

## ABSTRACT

**Introduction**: Pyrolysis of agro-industrial wastes is an alternative to produce second generation liquid fuels.

**Objective**: Determinate the pyrolysis kinetics of cassava industrial wastes and evolved products formation kinetics.

**Methodology**: Pyrolysis of wastes from cassava starch processing was studied via thermogravimetric analysis coupled to mass spectrometry.Thermogravimetric data were fitted to distributed activation energy model with one pseudocomponent. Pyrolysis of samples heated at ramps below 30 K/min showed kinetics parameters with different values from the ones obtained for the samples heated at ramps above 50 K/min.This suggests a change of pyrolysis reaction mechanism with heating rate. From the evolved gases were identified 23 m/z signals with enough signal/noise ratio. Mass spectrometry signals were also adjusted with the distributed activation energy model using the kinetics parameters obtained from thermogravimetric data.

**Conclusions**: Satisfactory results were achieved with the DAEM model with one pseudomponent for most of *m/z* ratio. The lack of fit of the no-adjusting *m/z* ratio can be attributed to secondary reactions in gas phase.

*Key words: Evolved gas analysis, kinetics, mass spectroscopy, pyrolysis, cassava industrial waste.*

## I. INTRODUCCIÓN

Después del arroz, el trigo y el maíz, la yuca es el producto agrícola básico más importante a nivel mundial, especialmente en las regiones tropicales donde constituye una significativa fuente calórica para la alimentación humana y animal. Adicionalmente, el almidón de yuca es materia prima para varios sectores de la industria alimenticia [[1](#_ENREF_1)]. En el contexto del calentamiento global y el aumento de la población mundial, debido a la alta eficiencia de producción, la yuca se perfila como un cultivo que contribuiría significativamente a la seguridad alimentaria mundial [[2](#_ENREF_2)]. Con el aumento del consumo de yuca se genera incremento de residuos generados durante su procesamiento. El más masivo de estos corresponde a la cáscara, cuya producción anual se estima en catorce millones de toneladas [[3](#_ENREF_3)].

Diferentes estrategias se han propuesto para el aprovechamiento de este residuo, incluyendo uso en alimentación animal, utilización como adsorbente y precursor de adsorbentes, aprovechamiento energético a partir de procesos de pirólisis, gasificación y producción de bioetanol [[2](#_ENREF_2)] - [[3](#_ENREF_3)], [[4](#_ENREF_4)], [[5](#_ENREF_5)], [[6](#_ENREF_6)], [[7](#_ENREF_7)]. Entre estos, la pirólisis es una excelente opción para la producción de combustibles líquidos [[8](#_ENREF_8)],[[9](#_ENREF_9)].

Para el estudio de la cinética de pirólisis, una de las técnicas más ampliamente usadas es la termogravimetría. El comportamiento termogravimétrico de diferentes tipos de biomasa se ha descrito extensamente, sin embargo hay pocos estudios detallados sobre la distribución de productos específicos en función del tiempo y temperatura de reacción. Esta clase de investigación requiere la identificación y cuantificación de los productos de devolatización simultáneamente con la descomposición térmica. La técnica simultánea análisis termogravimétrico-espectrometría de masas, TG-MS, cumple con estos requerimientos. Ciertamente, esta combinación ha sido identificada como una de las herramientas más versátiles y eficientes para este tipo de estudios [[10](#_ENREF_10)] - [[11](#_ENREF_11)], [[12](#_ENREF_12)]. El análisis termogravimétrico permite estimar los parámetros cinéticos del proceso, mientras que la espectrometría de masas permite identificar la evolución de los productos en función del tiempo y la temperatura.

Usando la técnica TG/MS la literatura reporta la cinética de pirólisis y la formación de productos de residuos de semillas de uva, semillas de cereza y cáscara de almendras [[12](#_ENREF_12)], tallos de tabaco [[13](#_ENREF_13)], aserrín de pino [[14](#_ENREF_14)] y cáscara de maní [[15](#_ENREF_15)], entre otros [[16](#_ENREF_16)]. Varios estudio de la pirólisis de residuos industriales de yuca se han publicado, incluyendo el uso de reactores tubulares de lecho fijo [[9](#_ENREF_9)], [[17](#_ENREF_17)], reactores de lecho fluidizado [[18](#_ENREF_18)], [[19](#_ENREF_19)], reactores de caída libre [[20](#_ENREF_20)] y balanza termogravimétrica [[7](#_ENREF_7)], [[21](#_ENREF_21)]. Sin embargo, de acuerdo al conocimiento de los autores del presente trabajo no hay o es muy escasa la investigación que recurra al uso del análisis de gases desprendidos para el estudio de la pirólisis de los residuos industriales de yuca.

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

## II. METODOLOGÍA

## A. Materiales

Los residuos industriales de yuca (RIY) se obtuvieron de procesadoras de almidón del municipio de San Juan de Betulia, Departamento de Sucre, Colombia. Los residuos fueron lavados inicialmente con agua de acueducto para remover impurezas de tierra; posteriormente se lavaron con agua destilada, se secaron a 378 K y se trituraron. Las muestras con tamaño de partícula entre 200 y 400 μm se almacenaron en desecador hasta su análisis.

## B. Caracterización de los residuos

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

## C. Análisis de gases desprendidos

Los análisis de gases desprendidos (AGD) se ejecutaron usando una balanza termogravimétrica (TA Instruments,TGA 2920) acoplada a un espectrómetro de masas (QMS BALZER, ThermoStarTM) usando un capilar de silicio, el cual se mantiene termalizado a 473 K con el objeto de evitar la condensación de los gases de evolución. El límite de detección de la balanza y del espectrómetro de masas es menor de 0.1 *μ*g y 1 ppm, respectivamente. El control y adquisición de datos de la balanza y del espectrómetro de masas se implementó con los programas Universal Analysis y Quadstar, respectivamente. Se usaron programas de calentamiento lineal (10, 30, 50 y 100 K/min) y un programa de calentamiento usando procesos de calentamiento lineal intercalados con procesos isotérmicos (programa tipo escalera). En todos los experimentos se usó helio de ultra alta pureza (grado 5) como atmósfera inerte y gas de purga. Las masas seleccionadas para ser analizadas se determinaron usando un experimento preliminar de sondeo que corresponde a monitorear en forma continua y cíclicamente la variable masa/carga en el rango 1 a 120, en tanto la muestra se calienta linealmente a 10 K/min. A partir de este experimento se seleccionaron aquellos canales masa/carga que presentaron señal por encima de la línea base.

## D. Modelo de distribución de energías de activación

En este modelo la velocidad de conversión másica se expresa en función de un número de conjuntos de reacciones que comparten el mismo valor de factor de frecuencia (*Aj*) y cuyos valores de energías de activación se encuentran distribuidos de forma normal, con una energía de activación promedio *E0j* y desviación estándar de la energía de activación *σj* [[22](#_ENREF_22)].

 (1)

Donde representa la velocidad de conversión de la muestra o la intensidad de señal de una relación masa/carga, *m*/*z*; *M* es el número de conjuntos de reacciones necesarias pseudocomponentes de la muestra; es una constante de proporcionalidad para la *j*-ésima reacción y es la velocidad de aparición o desaparición del componente o pseudocomponente *j* [[23](#_ENREF_23)],[[24](#_ENREF_24)], [[25](#_ENREF_25)], la cual se calcula como:

 (2)

en donde y es la solución de para el tiempo *t* y el valor de la energía de activación *E*.

En este trabajo las relaciones de intensidad de señal m/z fueron normalizadas con respecto a la intensidad de señal de la relación *m*/*z*= 3. La solución de la ecuación (2) se codificó en Matlab con las aproximaciones descritas en [[26](#_ENREF_26)].

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## A. Caracterización de los residuos de yuca

Los análisis próximo y último de los RIY se muestran en la Tabla 1. Estos coinciden con los reportados en la literatura para este tipo de biomasa [[7](#_ENREF_7)], [[27](#_ENREF_27)]. Igualmente, el valor del poder calorífico se encuentra dentro del rango reportado [[7](#_ENREF_7)], [[17](#_ENREF_17)].

**Tabla 1**. Análisis próximo y último de los residuos industriales de yuca (RIY) utilizados en este estudio.

|  |
| --- |
| **Análisis Próximo** |
| **Propiedad** | Humedad residual (%) | Ceniza (% Base seca) | Material volátil (%) | Carbono fijo (%) | Poder calorífico (BTU/lb) |
| **valor** | 13.74 | 2.53 | 87.48 | 9.99 | 7403 |
| **Análisis Último** |
| C (%) | H (%) | N (%) | S (%) | O (%) |
| 43.21 | 6.01 | ND | 0.06 | 50.72 |

## B. Análisis Termogravimétrico

Los termogramas de las muestras de RIY a las velocidades de calentamiento 10, 30, 50 y 100 K/min se muestran en la Fig. 1a. Se aprecia que para las velocidades de calentamiento 10 y 30 K/min el porcentaje de carbonizado a 873 K es 21.3 % y 22.4 %, respectivamente; mientras que para las velocidades de calentamiento más altas 50 y 100 K/min, el porcentaje de carbonizado es 15.6 % y 15.9 %, respectivamente. Esto muestra una reducción de 5 puntos porcentuales de carbonizado cuando la muestra se somete a velocidades de calentamiento elevadas. En la Fig. 1b se muestra el termograma DTG de la muestra de RIY que se calentó con el programa de temperatura tipo escalera que se observa en la misma figura. La presencia de numerosos picos corresponde a cada uno de los procesos isotérmicos del programa de calentamiento. La forma de los termogramas coincide con los reportados para el mismo tipo de residuos en la literatura [[7](#_ENREF_7)], [[17](#_ENREF_17)], [[28](#_ENREF_28)], en los cuales se observa un primer evento de pérdida de peso que se atribuye a la pérdida de humedad y el evento principal de pirólisis que en el termograma DTG corresponde a un solo pico bien definido (Fig. 2).



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

En la Tabla 2 se muestran los resultados del ajuste de los datos de velocidad de conversión al modelo DAEM con un solo pseudocomponente. Los resultados permiten inferir que se presentan dos regímenes de calentamiento que ocasionan variación en el valor de los parámetros del modelo, específicamente en el valor del factor de frecuencia *A*: un régimen de calentamiento lento que corresponde a las velocidades de calentamiento 10, 30 y escalonado isotérmico, y un régimen de calentamiento rápido correspondiente a velocidades de calentamiento de 50 y 100 K/min. Los valores de los parámetros obtenidos fueron promediados para cada régimen y las curvas de velocidades de conversión se modelaron como se muestra en la Fig. 2. A pesar que el modelado de la pirólisis de la biomasa la literatura sugiere el uso de tres psudocomponentes en la ecuación (1) [[29](#_ENREF_29)], en este trabajo se encontró que para la pirólisis de los RIY, el uso de un número mayor de pseudocomponentes en el modelo DAEM no mejora apreciablemente el ajuste de los datos (medido como el error estándar de la regresión), pero si introduce parámetros adicionales innecesarios. Por esta razón, se decidió trabajar con sólo un pseudocomponente. En la Fig. 2 se observa un muy buen ajuste de los datos experimentales al modelo DAEM con un pseudocomponente. El buen ajuste del modelo con sólo un pseudocomponente se debe, probablemente, a que la curva de velocidad de conversión no presenta varios picos, sino la forma característica de un evento de descomposición directa (sin proceso intermedios) y de un solo componente, si bien no se espera que este sea el mecanismo real de la pirólisis de los RIY debido a que esta muestra está constituida por los componentes típicos de la biomasa, celulosa, hemicelulosa y lignina, que probablemente presentan mecanismos de descomposición complejos [[30](#_ENREF_30)], [[31](#_ENREF_31)].

**Tabla 2**. Parámetros estimados con el modelo DAEM con 1 pseudocomponente.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Parámetro** |
| Velocidad de calentamiento (K/min) | c | A (1/s) | E0 (kJ/mol) | σ(kJ/mol) | SE\* |
| 10 | 1.82E+00 | 2.18E+15 | 1.97E+05 | 1.37E+04 | 1.02E-04 |
| 30 | 1.87E+00 | 3.56E+15 | 1.99E+05 | 1.42E+04 | 2.67E-04 |
| Escalones isotérmicos | 1.75E+00 | 3.56E+15 | 1.99E+05 | 1.42E+04 | 2.16E-05 |
| Promedio  | 1.81E+00 | 3.1E+15 | 1.98E+05 | 1.40E+04 | 1.30E-04 |
| Desviación estándar | 6E-02 | 8E+14 | 1E+03 | 3E+02 | 1E-04 |
| 50 | 1.87E+00 | 6.11E+15 | 2.01E+05 | 1.43E+04 | 4.52E-04 |
| 100 | 1.87E+00 | 7.72E+15 | 2.01E+05 | 1.45E+04 | 6.60E-04 |
| Promedio  | 1.87E+00 | 6.9E+15 | 2.01E+05 | 1.44E+04 | 5.56E-04 |
| Desviación estándar | 3E-04 | 1E+15 | 2E+02 | 1E+02 | 1E-04 |

\*Error estándar de la regresión del modelo.

Los valores obtenidos de la energía de activación y el factor de frecuencia con este modelo se encuentran en el rango reportado en la literatura para otras biomasas que también usaron el modelo DAEM, aunque en la mayoría de los casos dichos trabajos usan más de un pseudocomponente [[14](#_ENREF_14)], [[29](#_ENREF_29)], [[32](#_ENREF_32)]. Pero aun es más importante resaltar que los valores de la energía de activación obtenidos en este trabajo se encuentran dentro del rango reportado para biomasas de residuos de raíces de yuca obtenidos utilizando otros modelos [[7](#_ENREF_7)], [[21](#_ENREF_21)] .







**Figura 2**. Ajuste de los datos de velocidad de conversión al modelo DAEM con un pseudocomponente.

## C. Espectrometría de masas

Durante la pirólisis de los RIY se detectan cantidades significativas de agua las cuales corresponden a las señales *m*/*z* =17 y 18. Esta aparece como producto de reacciones de deshidratación de la celulosa y hemicelulosa [[16](#_ENREF_16)]. De forma similar, se detecta la formación de CO2 (*m*/*z*= 22 y 44) producto de la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina; este es uno de los productos que presenta un perfil de intensidad de señal *m*/*z* más complejo en la pirólisis de los RIY. La producción de CO2 se presenta también por las reacciones de descarboxilación de la lignina a altas temperaturas y por las reacciones secundarias que ocurren en fase gaseosa por el rompimiento de enlaces alifáticos débiles [[33](#_ENREF_33)]. Es bien conocido el gas de síntesis además de contener CO2 también contiene metano (*m*/*z*= 14), CO (*m*/*z*= 28) e hidrógeno[[14](#_ENREF_14)], sin embargo este último no se observó durante la pirólisis de RIY. En la primera etapa de la pirolisis a bajas temperaturas, estos gases son esencialmente resultado del proceso de descomposición térmica de la hemicelulosa; a mayores temperaturas los picos de producción corresponden principalmente a la descomposición térmica de la celulosa, mientras que la lignina aporta a la producción de todos estos gases a lo largo de todo el rango de temperatura de la pirólisis, siendo este aporte más significativo a temperaturas elevadas [[15](#_ENREF_15)]. La relación *m*/*z*=30 se asocia principalmente a la presencia de formaldehído y la relación *m*/*z*= 58 a un conjunto de compuestos entre los cuales se encuentran isobutano, propanal, acetona y propanol; estos se deben principalmente a la degradación de la celulosa [[16](#_ENREF_16)]. El grupo metoxi (*m*/*z*=31) se presenta debido a la producción de una gran cantidad de compuestos volátiles oxigenados provenientes de la descomposición de la celulosa y hemicelulosa [[13](#_ENREF_13)].

En la Tabla 3 se muestran las relaciones masa/carga de las especies desprendidas que presentaron suficiente relación intensidad/ruido, durante el calentamiento de las muestras, que fueron ajustadas al modelo DAEM. En la Tabla 3, se indica la posible molécula que origina la relación masa/carga según estudios previos [[13](#_ENREF_13)], [[14](#_ENREF_14)], [[17](#_ENREF_17)], incluyendo la bondad del ajuste de cada *m*/*z* para cada una de las velocidades de calentamiento en los experimentos TG/MS. El ajuste del modelo DAEM con un pseudocomponente se muestra en la Fig. 3, para algunas relaciones *m*/*z* y velocidades de calentamiento. En el material suplementario se encuentra el ajuste para todas las relaciones *m*/*z* y velocidades de calentamiento. El ajuste se ejecutó con los valores promedios de A, E0 y σ mostrados en la Tabla 2. El parámetro de ajuste usado fue el valor *c* para cada *m*/*z*. El rango de temperatura en el cual evolucionan las especies responsables de las diferentes relaciones *m*/*z* coincide con el respectivo rango de temperatura en el cual aparece el pico DTG asociado al evento principal de pirólisis.

En la Fig. 3a se muestra el ajuste para la relación *m*/*z* = 30 para el programa de calentamiento por escalones isotérmicos; se observa un muy buen ajuste del modelo con todos los programas de calentamiento para esta relación *m*/*z*. En la Fig. 3b, se comparan los datos experimentales para la relación *m*/*z*= 28 a la velocidad de calentamiento 10 K/min. Nuevamente se observa un buen ajuste al modelo DAEM, sin embargo, para esta relación *m*/*z* el modelo no ajusta bien para el programa por escalones isotérmicos, posiblemente porque las moléculas que originan esta relación *m*/*z* se empiezan a producir antes de la temperatura que se seleccionó como inicio de la pirólisis. En la Fig. 3b se muestra el ajuste al modelo de la relación *m*/*z*= 44, cuando la muestra se calienta a 50 K/min. Se observa un hombro a temperaturas por debajo del pico de mayor intensidad que no puede ser ajustado con el modelo DAEM con un pseudocomponente. Finalmente, en la Fig. 3d se observa un ajuste muy pobre para la relación *m*/*z*= 50 cuando la muestra se calienta a 50 K/min, posiblemente debido a reacciones en fase gaseosa entre las especies evolucionadas de la biomasa.

**Tabla 3**. Relaciones m/z identificadas en los gases desprendidos en la pirólisis de RIY y bondad del ajuste del modelo DAEM a diferentes velocidades de calentamiento.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Velocidad de calentamiento (K/min) | 10 | 50 | 100 | Isotérmica escalonada |
| m/z | Fragmento/molécula | Bondad del ajuste al modelo DAEM |
| 12 | C | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno |
| 14 | Metano | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno | No Ajusta |
| 17 | H2O | Muy bueno | Bueno | Muy bueno | Bueno |
| 18 | H2O | Muy bueno | Bueno | Muy bueno | Bueno |
| 22 | CO2 | Bueno | Bueno | Bueno | No Ajusta |
| 26 | Furfural, C2H2, CN | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno |
| 28 | CO | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno | No Ajusta |
| 30 | formaldehido | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno |
| 31 | CH3O+ | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno |
| 32 | Metanol | Muy bueno | Bueno | Muy bueno | No Ajusta |
| 40 | Furfural | Muy bueno | Bueno | Bueno | Bueno |
| 44 | CO2 | Bueno | Bueno | Bueno | Bueno |
| 46 | NO2 | Bueno | Muy bueno | Bueno | Bueno |
| 50 | Furfural | Bueno | No Ajusta | No Ajusta | Muy bueno |
| 51 | Furfural, benceno | Bueno | Bueno | Bueno | Muy bueno |
| 55 | Ciclohexanona, 2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, 3-Etil 2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona, 1,4-Dimetilciclohexano,C3H3O+ | Bueno | Bueno | Bueno | Muy bueno |
| 56 | No identificada | Muy bueno | Muy bueno | Bueno | Muy bueno |
| 58 | Isobutano, propanal, acetona, propanol | Muy bueno | Muy bueno | Bueno | Muy bueno |
| 60 | Ácido acético, ácido dodecanoico, ácido hexadecanoico,ácido octadecanoico | Muy bueno | Muy bueno | Bueno | Muy bueno |
| 69 | 2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona | Muy bueno | Bueno | Bueno | Muy bueno |
| 81 | 2-Furanmetanol acetato | Bueno | Bueno | No Ajusta | Bueno |
| 84 | 2-Metil-(E)-2-butenal, 2(5H)-Furanona | Muy bueno | Bueno | Bueno | Muy bueno |
| 98 | 1,2-Ciclopentanediona, 4-Metil-5H-furan-2-ona, 3-Furanmetanol, ciclohexanona, 2-Furanmetanol acetato | Bueno | No Ajusta | No Ajusta | Muy bueno |





**Figura 3.**Ajuste del modelo DAEM con un pseudocomponente para relaciones *m/z* obtenidas a velocidades de calentamiento seleccionadas.

## IV. CONCLUSIONES

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

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

## REFERENCIAS

[1] N. J. Tonukari, "Cassava and the future of starch," *Electronic journal of biotechnology,* vol. 7, no. 1, pp. 5-8, 2004.

[2] S. Mombo, C. Dumat, M. Shahid, and E. Schreck, "A socio-scientific analysis of the environmental and health benefits as well as potential risks of cassava production and consumption," *Environmental Science and Pollution Research,* pp. 1-15, 2016.

[3] A. Adekunle, V. Orsat, and V. Raghavan, "Lignocellulosic bioethanol: A review and design conceptualization study of production from cassava peels," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 64, pp. 518-530, 2016.

[4] H. A. Acosta Arguello, C. A. Barraza Yance, and A. R. Albis Arrieta, "Adsorción de cromo (VI) utilizando cáscara de yuca (Manihot esculenta) como biosorbente: Estudio cinético," *Ingeniería y Desarrollo,* vol. 35, no. 1, 2017.

[5] A. R. Albis Arrieta, J. Martínez, and P. Santiago, "Remoción de Zinc (II) de soluciones acuosas usando cáscara de yuca (Manihot esculenta): Experimentos en columna/Removal of zinc (II) from aqueous solutions using cassava peel (Manihot esculenta): column experiments," *Prospectiva,* vol. 15, no. 1, pp. 16-28, 2017.

[6] A. R. Albis Arrieta, J. D. Ortiz Toro, and J. E. Martínez De la Rosa, "Remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas usando cáscara de yuca (Manihot esculenta): Experimentos en columna," *INGE CUC,* vol. 13, no. 1, pp. 42-52, 2017.

[7] E. R. Zanatta *et al.*, "Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* vol. 125, no. 1, pp. 437-445, 2016.

[8] J. Corton *et al.*, "Expanding the biomass resource: sustainable oil production via fast pyrolysis of low input high diversity biomass and the potential integration of thermochemical and biological conversion routes," *Applied energy,* vol. 177, pp. 852-862, 2016.

[9] O. L. Ki, A. Kurniawan, C. X. Lin, Y.-H. Ju, and S. Ismadji, "Bio-oil from cassava peel: a potential renewable energy source," *Bioresource Technology,* vol. 145, pp. 157-161, 2013.

[10] K. Jayaraman, M. V. Kok, and I. Gokalp, "Combustion properties and kinetics of different biomass samples using TG–MS technique," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* vol. 127, no. 2, pp. 1361-1370, 2017.

[11] W. Groenewoud and W. De Jong, "The thermogravimetric analyser-coupled-Fourier transform infrared/mass spectrometry technique," *Thermochimica Acta,* vol. 286, no. 2, pp. 341-354, 1996.

[12] G. Özsin and A. E. Pütün, "Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR," *Waste Management,* 2017.

[13] S. Polat, E. Apaydin-Varol, and A. E. Pütün, "Thermal decomposition behavior of tobacco stem Part I: TGA–FTIR–MS analysis," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects,* vol. 38, no. 20, pp. 3065-3072, 2016.

[14] T. Chen, J. Zhang, and J. Wu, "Kinetic and energy production analysis of pyrolysis of lignocellulosic biomass using a three-parallel Gaussian reaction model," *Bioresource Technology,* vol. 211, pp. 502-508, 2016.

[15] X. Yao, K. Xu, and Y. Liang, "Analytical Pyrolysis Study of Peanut Shells using TG-MS Technique and Characterization for the Waste Peanut Shell Ash," *Journal of Residuals Science & Technology,* vol. 13, no. 4, 2016.

[16] A. Malika, N. Jacques, B. Fatima, and A. Mohammed, "Pyrolysis investigation of food wastes by TG-MS-DSC technique," *Biomass Conversion and Biorefinery,* vol. 6, no. 2, pp. 161-172, 2016.

[17] P. Weerachanchai, C. Tangsathitkulchai, and M. Tangsathitkulchai, "Characterization of products from slow pyrolysis of palm kernel cake and cassava pulp residue," *Korean Journal of Chemical Engineering,* vol. 28, no. 12, pp. 2262-2274, 2011.

[18] A. Pattiya and S. Suttibak, "Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 95, pp. 227-235, 2012.

[19] A. Pattiya, J. O. Titiloye, and A. V. Bridgwater, "Fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantation for bio-oil production," *Carbon,* vol. 51, p. 51.59, 2009.

[20] A. Pattiya, S. Sukkasi, and V. Goodwin, "Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor," *Energy,* vol. 44, no. 1, pp. 1067-1077, 2012.

[21] P. Weerachanchai, C. Tangsathitkulchai, and M. Tangsathitkulchai, "Comparison of pyrolysis kinetic models for thermogravimetric analysis of biomass," *Suranaree Journal of Science & Technology,* vol. 17, no. 4, 2010.

[22] G. Várhegyi, P. Szabó, and M. J. Antal, "Kinetics of charcoal devolatilization," *Energy & fuels,* vol. 16, no. 3, pp. 724-731, 2002.

[23] G. Varhegyi, M. J. Antal Jr, E. Jakab, and P. Szabó, "Kinetic modeling of biomass pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 42, no. 1, pp. 73-87, 1997.

[24] G. Várhegyi, Z. Czégény, E. Jakab, K. McAdam, and C. Liu, "Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric–mass spectrometric experiments," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 86, no. 2, pp. 310-322, 2009.

[25] G. Várhegyi, P. Szabó, F. Till, B. Zelei, M. J. Antal, and X. Dai, "TG, TG-MS, and FTIR characterization of high-yield biomass charcoals," *Energy & fuels,* vol. 12, no. 5, pp. 969-974, 1998.

[26] A. Albis, E. Ortiz, A. Suárez, and I. Piñeres, "TG/MS study of the thermal devolatization of Copoazú peels (Theobroma grandiflorum)," *Journal of thermal analysis and calorimetry,* pp. 1-9, 2013.

[27] J. P. S. Veiga, T. L. Valle, J. C. Feltran, and W. A. Bizzo, "Characterization and productivity of cassava waste and its use as an energy source," *Renewable energy,* vol. 93, pp. 691-699, 2016.

[28] J. Yue and C. Zuo, "Study on pyrolysis of cassava residues in N2 atmosphere," *Kezaisheng Nengyuan/Renewable Energy Resources,* vol. 27, no. 4, pp. 47-50, 2009.

[29] J. Cai, W. Wu, and R. Liu, "An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 36, no. 0, pp. 236-246, 2014.<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.052>

[30] F.-X. Collard and J. Blin, "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 38, no. 0, pp. 594-608, 2014.<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>

[31] X. Cao *et al.*, "Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: Characterization and overall distribution of their biochars and volatiles," *Bioresource technology,* vol. 155, pp. 21-27, 2014.

[32] J. Cai and L. Ji, "Pattern search method for determination of DAEM kinetic parameters from nonisothermal TGA data of biomass," *Journal of Mathematical Chemistry,* vol. 42, no. 3, pp. 547-553, 2007.

[33] A. Meng, H. Zhou, L. Qin, Y. Zhang, and Q. Li, "Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 104, pp. 28-37, 2013.